

Диэлектрические и оптические свойства жидкого кристалла 5-пропил-2-(*p*-цианфенил)-пиридин

© 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 17 июля 2002 г.)

Вблизи фазового перехода из нематического в изотропное состояние исследованы температурные зависимости диэлектрических и оптических характеристик жидкого кристалла 5-пропил-2-(*p*-цианфенил)-пиридин. В диапазоне частот 1–1000 МГц для твердой кристаллической, нематической и изотропной фаз измерены диэлектрические спектры, а также проведены их дебаевские аппроксимации. По зависимости статической диэлектрической проницаемости от направления директора относительно электрического поля накачки установлено, что дипольный момент молекулы отклонен от ее продольной оси на угол $\sim 15^\circ$.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (грант № 00-03-32206).

Как известно, частотная дисперсия диэлектрической проницаемости является одним из основных свойств жидких кристаллов (ЖК). Изучение характера дисперсии и особенно ее изменения под воздействием различных факторов — важная задача не только прикладной, но и фундаментальной физики. Как правило, область дисперсии, обусловленная релаксацией молекул ЖК, ограничивается частотами метрового диапазона длин волн и в настоящее время для многих жидкокристаллических сред достаточно хорошо изучена. Однако существует ряд ЖК, для которых высокочастотные диэлектрические свойства почти не изучены, так как их частоты релаксации попадают в дециметровый диапазон длин волн, где диэлектрические измерения с требуемой точностью связаны с большими трудностями. К таким материалам, в частности, относится нематический ЖК 5-пропил-2-(*p*-цианфенил)-пиридин (ЗСР), структурная формула молекулы которого приведена на рис. 1. Исследования оптических и диэлектрических свойств этого нематика представляют большой интерес в связи с тем, что его молекулы близки по структуре к молекулам хорошо известных и подробно изученных ЖК из серии алкилцианофенилов *n*-СВ ($n = 5-9$) [1–5]. Отличие состоит лишь в том, что в жестком остоле молекулы ЗСР в одном из двух бензольных колец атом углерода замещен азотом. Кроме того, молекула ЗСР имеет низкое для ЖК число метиленовых секторов в алкильном „хвосте“ ($n = 3$). Температура фазового перехода этого соединения из твердого кристаллического состояния в жидкую нематическую фазу $t_0 = 43.5^\circ\text{C}$, а температура перехода из нематической фазы в неупорядоченную изотропную жидкость $t_c = 47.4^\circ\text{C}$.

Целью данной работы является экспериментальное исследование температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости, определение коэффициентов оптического преломления, а также проведение численных аппроксимаций диэлектрических спектров, полученных для различных фазовых состояний ЖК

5-пропил-2-(*p*-цианфенил)-пиридин в диапазоне частот $f = 1-1000$ МГц.

Измерение диэлектрических проницаемостей в области частот 1–30 МГц проводилось на стандартном измерителе добротности фирмы „Tesla“ ВМ560 с использованием измерительной ячейки в виде плоского конденсатора. В метровом и дециметровом диапазонах длин волн применялись резонансные высокочувствительные микрополосковые датчики кольцевого типа [6]. Дискретная перестройка датчиков с малым шагом осуществлялась с помощью калиброванных индуктивностей и электрически управляемых емкостей (варакторов), подключаемых в разрыв полоскового проводника в области пучности сверхвысокочастотного (СВЧ) магнитного поля для первой моды колебаний микрополоскового резонатора [7]. В пучности СВЧ-электрического поля резонатора располагалась емкостная измерительная ячейка, изготовленная в виде встречно-штыревой структуры с зазором между штырями $150\ \mu\text{m}$. Образец ЖК толщиной $200\ \mu\text{m}$ помещался непосредственно на встречно-штыревую структуру, ограниченную стеклянным бордюром, и защищался от загрязнения фторопластовой пленкой. Такие датчики позволяют снимать диэлектрические спектры с высокой точностью, несмотря на сравнительно малый объем исследуемого образца.

Измерение действительной компоненты диэлектрической проницаемости ϵ' осуществлялось стандартным способом путем регистрации сдвига частоты датчика с образцом относительно частоты пустого датчика, а мнимая компонента диэлектрической проницаемости ϵ'' вычислялась по изменению нагруженной доброт-

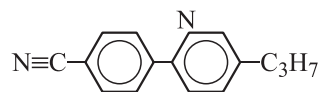


Рис. 1. Структурная формула жидкого кристалла 5-пропил-2-(*p*-цианфенил)-пиридин.

ности резонатора после размещения в нем образца ЖК. Амплитудно-частотные характеристики микрополосковых датчиков регистрировались автоматическим измерителем комплексных коэффициентов передачи Р4-37. При этом абсолютная точность определения диэлектрических характеристик была не хуже $\delta\epsilon' \sim 0.05$ и $\delta\epsilon'' \sim 0.1$. Требуемый угол φ наклона длинных осей молекул образца ЗСР относительно направления СВЧ-электрического поля в измерительной ячейке устанавливался ориентацией постоянного магнитного поля $H = 2500$ Ое. Измерения проводились в термостате в температурном интервале от $0-50^\circ\text{C}$. Точность стабилизации температуры была не хуже 0.1°C .

Измерения температурных зависимостей оптических показателей преломления для обыкновенного n_0 и необыкновенного n_e лучей проводились на длине волны света $\lambda = 0.589 \mu\text{m}$ с использованием рефрактометра ИРФ-454 Б при гомеотропной ориентации директора в измерительной ячейке.

На рис. 2 представлены результаты измерений температурных зависимостей показателей оптического преломления (темные символы) для обыкновенного n_0 (1) и необыкновенного n_e (2) лучей. Здесь же показаны зависимости от температуры действительных компонент диэлектрических проницаемостей (светлые символы): продольной ϵ'_{\parallel} (3) и поперечной ϵ'_{\perp} (4), снятых соответственно при параллельной и перпендикулярной ориентации директора молекул ЖК относительно электрического поля накачки. Скорость нагрева исследуемого образца задавалась $\sim 4^\circ\text{C}/\text{h}$. Измерение диэлектрических констант проводилось на частоте накачки $f = 1$ МГц, где частотная дисперсия еще практически не проявляется. Поэтому полученные диэлектрические характеристики близки к соответствующим статическим значениям $\epsilon'_{\parallel 0}$ и $\epsilon'_{\perp 0}$. Как и следовало ожидать, при температуре перехода ЖК из нематической в изотропную фазу ($t_c - t = 0$) оптические и диэлектрические константы изменяются скачком. При этом как в нематической фазе (кривые 1–4), так и в изотропном состоянии (5, 6)

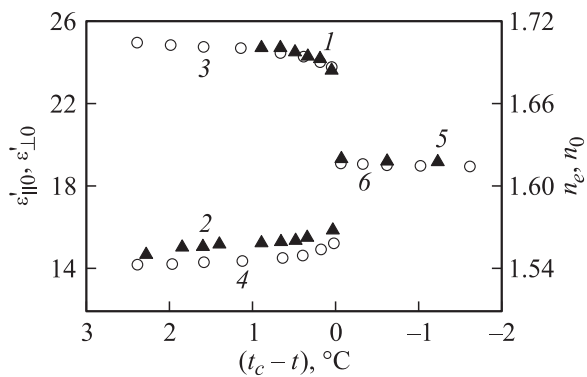


Рис. 2. Температурные зависимости оптических (темные символы) и диэлектрических (светлые символы) характеристик жидкого кристалла ЗСР в области фазового перехода нематик–изотропная жидкость.

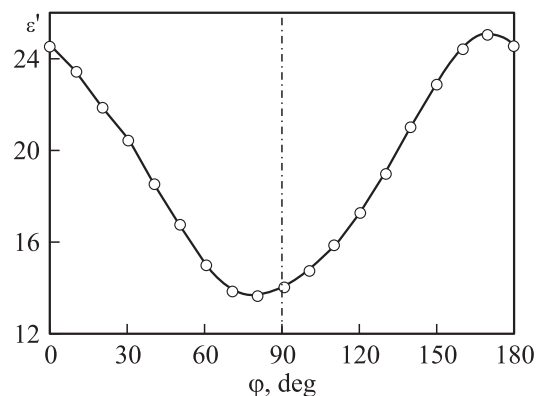


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости образца ЗСР от угла направления директора молекул относительно высокочастотного поля накачки.

наблюдаются слабые зависимости измеренных констант от температуры.

На рис. 3 показаны зависимости действительной компоненты диэлектрической проницаемости исследуемого образца в нематической фазе от угла между направлением ориентирующего молекулы ЖК постоянного магнитного поля \mathbf{H} и направлением высокочастотного электрического поля. Эти измерения также проводились вне области дисперсии образца на частоте накачки $f = 1$ МГц. Хорошо видно, что полученная зависимость асимметрична относительно вертикальной линии, проведенной через точку $\varphi = 90^\circ$. При этом значении угла длинные оси молекул ориентированы ортогонально полю накачки. Наблюдаемая асимметрия $\epsilon'(\varphi)$ свидетельствует, очевидно, об отклонении дипольного момента молекулы μ от ее продольной оси. Угол этого отклонения несложно определить по величине смещения минимума зависимости $\epsilon'(\varphi)$ относительно 90° ; он составляет $\beta \approx 15^\circ$.

Отметим, что достаточно большие значения статических диэлектрических проницаемостей образца ЗСР ($\epsilon'_{\parallel 0} \approx 25$, $\epsilon'_{\perp 0} \approx 14.4$) и его диэлектрической анизотропии ($\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\parallel 0} - \epsilon'_{\perp 0} = 11.4$) указывают на значительную величину дипольного момента молекул. Хорошо известно [1–4], что в ЖК группы алкилцианбифенилов *n*-СВ, в которых дипольный момент $\mu = 4.3$ Д обусловлен циангруппой $-\text{C}\equiv\text{N}$, типичные значения диэлектрических констант для всех гомологов ($n = 5-9$) не превышают $\epsilon'_{\parallel 0} = 15-17$, $\epsilon'_{\perp 0} = 6-8$ и $\Delta\epsilon' = 8-9$ при температурах $+1 < (t_c - t) < +5^\circ\text{C}$. Все это свидетельствует о том, что благодаря существованию пиридиновой группы в молекуле ЖК ЗСР ее дипольный момент возрастает на 40–50% по сравнению с ЖК из серии алкилцианобифенилов.

На рис. 4 приведены частотные зависимости действительной компоненты диэлектрической проницаемости исследуемого образца ЗСР, измеренные для различных состояний мезофазы. Кривая 1 получена при $t = 0^\circ\text{C}$ и соответствует твердой кристаллической фазе; 2 и 3 из-

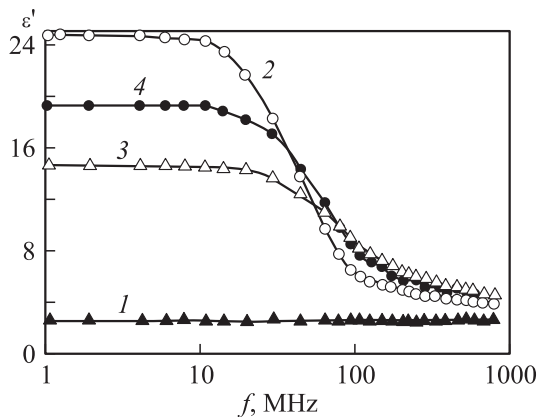


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 3CP, снятые при различных температурах образца. $t = 0$ (1), 45 (2, 3) и 49°С (4).

мерены в нематической фазе ЖК при $t = 45^\circ\text{C}$ и показывают соответственно дисперсию ϵ'_{\parallel} и ϵ'_{\perp} , а кривая 4 снята при $t = 49^\circ\text{C}$, когда образец находится в изотропном состоянии. Как видно, в твердой фазе дисперсия практически отсутствует, а величина диэлектрической проницаемости $\epsilon'_s = 2.63 \pm 0.02$. Интересно отметить, что это значение проницаемости хорошо совпадает с величиной квадрата коэффициента оптического преломления для жидкой „высокотемпературной“ изотропной фазы исследуемого ЖК $n_{is}^2 = 2.624$. Это свидетельствует о том, что в твердой кристаллической фазе ориентационный вклад вращения дипольного момента в диэлектрическую проницаемость отсутствует, а наблюдаемая величина ϵ'_s обусловлена малоинерционными процессами смещения внутримолекулярных электрических зарядов.

Для описания частотной дисперсии продольной (параллельной) $\epsilon'_{\parallel}(f)$ и поперечной (перпендикулярной) $\epsilon'_{\perp}(f)$ диэлектрической проницаемости образца 3CP, находящегося в нематической фазе, нами использовались различные подходы. При аппроксимации параллельной компоненты принимался во внимание тот факт, что дипольный момент молекулы отклонен на угол β от ее длинной оси. Поэтому в соответствии со сложившимися представлениями о механизмах диэлектрической поляризации ЖК [1–4,8] использовалось описание дисперсии с помощью суммы двух дебаевских процессов, отличающихся временами релаксации [9],

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

где n_e — показатель оптического преломления для необыкновенного луча, $\epsilon'_{\parallel 0}$ — значение статической диэлектрической проницаемости, $\omega = 2\pi f$, $\tau_{\parallel 1}$ и $\tau_{\parallel 2}$ — времена релаксации двух процессов, g_1 и g_2 — соответствующие весовые множители процессов, сумма которых $g_1 + g_2 = 1$.

Существование двух релаксационных процессов в исследуемом ЖК обусловлено отклонением дипольного

момента молекулы от ее продольной оси. Благодаря этому отклонению поперечная компонента μ вносит некоторую добавку в продольную диэлектрическую проницаемость, и наоборот. Численная аппроксимация результатов измерения $\epsilon'_{\parallel}(f)$, проведенная по формуле (1), показана кривой 1 на рис. 5. Кривая построена при следующих параметрах ЖК: $\epsilon'_{\parallel 0} = 25.2$, $\tau_{\parallel 1} = 5 \cdot 10^{-9}$ s, $\tau_{\parallel 2} = 3.8 \cdot 10^{-10}$ s, $n_e = 1.7$, $g_1 = 0.78$ и $g_2 = 0.22$.

Видно, что предлагаемая аппроксимация дает достаточно хорошее совпадение расчетной дисперсии параллельной диэлектрической проницаемости с экспериментальными данными во всем исследованном диапазоне частот. Кривая 2 на рис. 5 соответствует дисперсионной зависимости при $g_1 = 1$ и $g_2 = 0$, которая согласуется с экспериментом лишь на „низких“ частотах в самом начале области дисперсии. Кривая 3 соответствует дисперсионной зависимости при $g_1 = 0$ и $g_2 = 0.22$, которая, напротив, достаточно хорошо согласуется с экспериментом только на „высоких“ частотах в конце области дисперсии. И наконец, кривая 4 отвечает значению n_e^2 , к которому приближается продольная диэлектрическая проницаемость исследуемого ЖК при $f \rightarrow \infty$.

Следует отметить, что времена $\tau_{\parallel 1}$ и $\tau_{\parallel 2}$ характеризуют дипольную релаксацию при вращении молекулы вокруг ее короткой и длинной осей. Отношение весовых множителей g_2/g_1 отвечает тангенсу угла отклонения дипольного момента от длинной оси молекулы, который оказывается равным $\beta = 15.7^\circ$. Как видно, это значение хорошо совпадает с величиной угла $\beta \approx 15^\circ$, найденной из угловых измерений диэлектрической проницаемости (рис. 3).

Аппроксимация одним и даже двумя релаксационными дебаевскими процессами поперечной диэлектрической проницаемости ЖК, для которых частота релаксации при перпендикулярной накачке выше, чем при параллельной, как правило, показывает недостаточно хорошее совпадение с экспериментом. Наблюдаемое увеличение

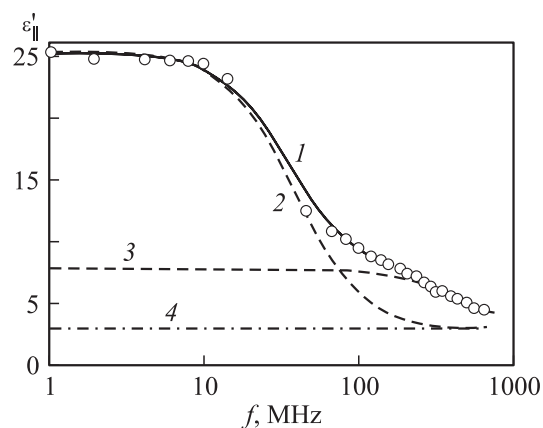


Рис. 5. Результаты численной аппроксимации частотной зависимости продольной диэлектрической проницаемости суммой двух дебаевских процессов с различными временами релаксации.

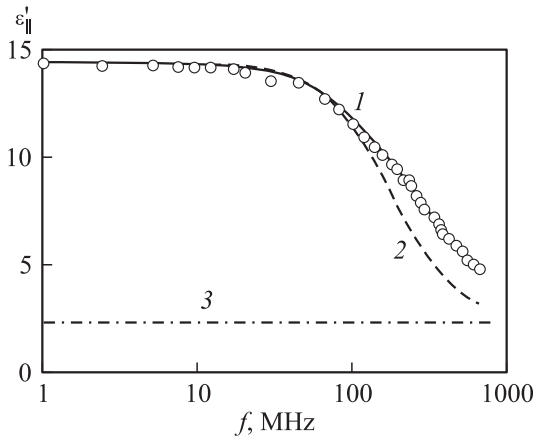


Рис. 6. Аппроксимация частотной зависимости поперечной диэлектрической проницаемости дебаевским процессом с непрерывным распределением времен релаксации.

расхождения с ростом частоты измеренного спектра $\varepsilon'_{\perp}(f)$ (точки на рис. 6) и дебаевской зависимости с одним временем релаксации (кривая 2) позволяет предположить, что в ЖК на высоких частотах проявляются мелкомасштабные колебания подвижных алкильных групп молекул. В таких случаях времена диэлектрической релаксации удобно представлять в виде их непрерывного распределения в определенном интервале. При этом диэлектрический спектр описывается следующим выражением [9]:

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

где n_0 — показатель оптического преломления для обыкновенного луча, $G(\tau)$ — функция распределения времен релаксации. Для аппроксимации $\varepsilon'_{\perp}(f)$ нами использовалась удобная для практических расчетов функция распределения, предложенная Фрелихом [10],

$$G(\tau) = \frac{kT}{u_0} \frac{1}{\tau}, \quad \tau_0 \leq \tau \leq \tau_1 = \tau_0 \exp(u_0/kT),$$

$$G(\tau) = 0, \quad \tau_1 \leq \tau \leq \tau_0, \quad (3)$$

где u_0 — граничная энергия, определяющая интервал, в котором равномерно распределены изменения высоты потенциальных барьеров диполей $0 \leq \delta u \leq u_0$. Особенностью этой функции распределения является ее зависимость от температуры. При этом относительная ширина интервала распределения времен релаксации $(\tau_1 - \tau_0)/\tau_0$ уменьшается с повышением температуры; эта зависимость может быть представлена в виде

$$\frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_0} = \exp(u_0/kT) - 1. \quad (4)$$

После интегрирования (2) в пределах от τ_0 до τ_1 с учетом (3) частотная зависимость действительной компоненты поперечной диэлектрической проницаемости

принимает вид

$$\varepsilon'_{\perp}(f) - n_0^2 = (\varepsilon'_{\perp 0} - n_0^2) \times \left[1 - \frac{kT}{2u_0} \ln \left(\frac{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp(2u_0/kT)}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right) \right]. \quad (5)$$

Результаты численной аппроксимации, проведенной в соответствии с формулой (5), показаны на рис. 6 кривой 1, которая практически совпадает с экспериментальными точками. Здесь же кривой 3 показан уровень n_0^2 , к которому приближается поперечная диэлектрическая проницаемость исследуемого ЖК при $f \rightarrow \infty$. Кривая 1 построена при следующих параметрах: $\varepsilon'_{\perp 0} = 14.4$, $T = 318$ К, $u_0 = 1.52 \cdot 10^{-14}$ эрг, $n_0 = 1.55$, $\tau_0 = 1.85 \cdot 10^{-10}$ с и $\tau_1 = 2.39 \cdot 10^{-9}$ с. Отметим, что относительная ширина интервала непрерывного распределения времен релаксации в данном случае оказывается сравнительно небольшой $(\tau_1 - \tau_0)/\tau_0 \approx 10$. Однако полученные данные следует рассматривать как предварительные, так как частотный диапазон измерений в настоящей работе был недостаточен широк. Для уточнения параметров аппроксимации необходимы экспериментальные данные, охватывающие всю область дисперсии. Кроме того, как показывают эксперименты, в высокочастотной области дисперсии на диэлектрических спектрах ЖК могут наблюдаться и резонансные особенности [11], которые также необходимо принимать во внимание при аппроксимации $\varepsilon'(f)$ [12]. Необходимо заметить, что для кривой 2 на рис. 6, построенной по уравнению Дебая с одним временем релаксации, равным $\tau_D = 9 \cdot 10^{-10}$ с, это значение τ_D попадает почти в середину интервала $(\tau_1 - \tau_0)$.

Аппроксимация частотной зависимости диэлектрической проницаемости для неупорядоченной изотропной фазы кристалла ЗСР была проведена также на основе соотношений (2) и (3), поскольку наличие непрерывного распределения времен релаксации в изотропной фазе вполне допустимо. Хорошее совпадение аппроксимации с экспериментом получено при следующих параметрах ЖК: $\varepsilon'_{\text{ois}} = 19.3$, $T = 322$ К, $u_0 = 2.28 \cdot 10^{-13}$ эрг, $n_i = 1.6$, $\tau_0 = 2.1 \cdot 10^{-10}$ с и $\tau_1 = 6.12 \cdot 10^{-9}$ с. Из сравнения этих значений с соответствующими величинами для ЖК в нематической фазе видно, что на порядок возросла величина u_0 и заметно изменилась верхняя граница диапазона времен релаксации, что привело к увеличению относительной ширины интервала $(\tau_1 - \tau_0)/\tau_0$ более чем в 2 раза.

Таким образом, в данной работе измерены диэлектрические проницаемости в различных фазовых состояниях ЖК 5-пропил-2-(*p*-цианфенил)-пиридин в широком диапазоне частот и температур. Обнаружено существенное отклонение направления дипольного момента от длинной оси молекулы, угол которого составляет $\beta \approx 15^\circ$. Установлено, что частотная зависимость продольной проницаемости $\varepsilon'_{\parallel}(f)$ ЖК в нематической фазе с хорошей точностью описывается суммой двух дебаевских процессов, различающихся временами релаксации.

Показано, что для аппроксимации поперечной $\varepsilon'_{\perp}(f)$ в нематической фазе и диэлектрической проницаемости ЖК в изотропном состоянии $\varepsilon'_{is}(f)$ в формулах Дебая требуется учитывать непрерывное распределение времен релаксаций в определенном интервале. Выявлено хорошее совпадение характера температурных зависимостей статических диэлектрических проницаемостей и коэффициентов оптического преломления в области фазового перехода жидкокристаллический нематик–изотропная жидкость.

Список литературы

- [1] D.A. Dunmur, M.R. Manterfield, W.H. Miller, J.K. Dunleavy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **45**, 127 (1978).
- [2] P.G. Gummins, D.A. Dunmur, D.A. Laidler. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **30**, 109 (1975).
- [3] B.R. Ratna, R. Shashidar. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 185 (1977).
- [4] J.M. Wacrenier, C. Druon, D. Lippens. *Mol. Phys.* **43**, 97 (1981).
- [5] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *ФТТ* **42**, 5, 956 (2000).
- [6] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Н. Шепов. *ЖТФ* **65**, 2, 189 (1995).
- [7] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *ЖТФ* **72**, 4, 99 (2002).
- [8] Л.М. Блинов. *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*. Наука, М. (1978). 384 с.
- [9] А.А. Потапов, М.С. Мишек. *Диэлектрическая поляризация*. Изд-во Иркут. ун-та, Иркутск (1986). 264 с.
- [10] Г. Фрелих. *Теория диэлектриков*. ИЛ, М. (1960). 249 с.
- [11] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 4, 251 (1997).
- [12] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *ФТТ* **42**, 3, 564 (2000).