

УДК 537.226.1:537.226.3

Д. Н. Чаусов, А. Д. Курилов, М. С. Константинов, В. В. Беляев, Д. Л. Богданов

АНИЗОТРОПИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СМЕСИ ЖК-1282

Учебно-научная лаборатория теоретической и прикладной нанотехнологии,
Московский государственный областной университет (МГОУ),
ул. Радио, д.10а, 105005 Москва, Россия. E-mail: d.chausov@yandex.ru

В диапазоне частот 10–1000 кГц экспериментально получены температурные зависимости действительной ε' и мнимой ε'' компонент комплексной диэлектрической проницаемости и их анизотропии $\Delta\varepsilon$ жидкокристаллической смеси ЖК-1282 в широком температурном интервале. На основании полученных данных рассчитаны время релаксации, значение энергии активации и коэффициент молекулярного трения. Проведен анализ поведения диэлектрической проницаемости от угла ориентации магнитного поля относительно электрического. Показано, что при низких температурах и частотах внешнего поля влияние эфиров, входящих в состав смеси, играет ключевую роль в релаксационных процессах.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, диэлектрическая спектроскопия, анизотропия, энергия активации.

D. N. Chausov, A. D. Kurilov, M. S. Konstantinov, V. V. Belyaev, D. L. Bogdanov

DIELECTRIC PERMITTIVITY ANISOTROPY OF THE LC-1282 MIXTURE

Educational and Research Laboratory of Theoretical and Applied Nanotechnology,
Moscow Region State University,
Radio str., 10a, 105005 Moscow, Russia. E-mail: d.chausov@yandex.ru

The temperature dependences of the real ε' and imaginary ε'' components of the complex dielectric permittivity and their anisotropies $\Delta\varepsilon$ for the liquid crystal mixture LC-1282 in the frequency range 10–1000 kHz and in the wide temperature region are experimentally obtained. Relaxation time value, a value of the activation energy and the molecular friction coefficient are calculated based on the evidence found. Dependences of the dielectric constant on the orientation angle of the magnetic field relatively the electric field are analyzed. It is shown that at low temperature and the external field frequency the effect of the esters in the LC mixture plays a key role in the relaxation process.

Key words: liquid crystals, dielectric spectroscopy, anisotropy, activation energy.

Условия работы современных устройств, химических и технологических процессов на основе смесей жидкокристаллических (ЖК) материалов зависят от влияния полей разной природы, в частности, температуры [1]. Набор физико-химических параметров смеси ЖК, таких как температура фазовых переходов, диэлектрическая проницаемость и т. д., определяют эксплуатационные характеристики смеси и режимы применения.

Исследования действительной ε' и мнимой ε'' части диэлектрической проницаемости, измеряемых в переменном электрическом и постоянном магнитном поле, дает важные данные о строении и возможном применении материала. Связь диэлектрических свойств молекул ЖК с их макроскопическими свойствами определяется через межмолекулярные взаимодействия, которые определяют виды релаксационных процессов. Как правило, исследования диэлектрической проницаемости проводятся при высоких частотах внешнего поля [2]. В то же время интересен вопрос определения времени релаксации смеси ЖК при воздействии полей низкой частоты.

В нашей работе проводятся исследования анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$ многокомпонентной системы ЖК-1282 в широком интервале температур, что позволяет оценить релаксационные процессы как при высоких, так и при низких частотах внешнего поля. Связь характерного времени релаксации τ_D с температурой определяется выражением

$$\tau_D = \frac{\zeta}{2kT}, \quad (1)$$

где ζ – коэффициент молекулярного трения, k – постоянная Больцмана, T – температура системы молекул.

Целью работы является установление влияния особенностей молекулярной структуры на релаксационные процессы, проходящие в многокомпонентной системе ЖК-1282 в широком диапазоне внешних полей и температуры.

Жидкокристаллическая смесь ЖК-1282 [3] состоит из алкил и алкоксицианбифенилов (47 % массовой доли), эфира Грея (5 %) и эфира Демуса (48 %), (рис. 1).

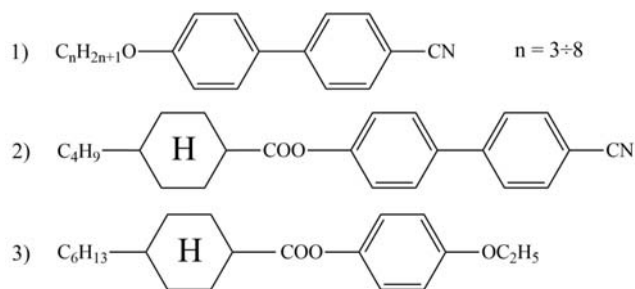


Рис 1. Структурные формулы компонент исследуемой смеси ЖК-1282:

- 1) производные алкоксицианбифенилов;
2) эфир Грея; 3) эфир Демуса

Выбор объектов исследования был сделан исходя из научно-прикладной значимости, присущей смесям ЖК. Расширение температурного интервала нематической фазы относительно компонентов смеси обеспечивает возможность исследования динамики ориентационных процессов в области состояний, не подверженных влиянию предпереходных явлений.

Анизотропия диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$ НЖК задавалась с помощью статического магнитного поля с индукцией 0,52 Тл и определялась как

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel}' - \varepsilon_{\perp}'. \quad (2)$$

На рис. 2 представлены результаты измерений температурной зависимости действительных компонент диэлектрических проницаемостей: продольной ε_{\parallel} и поперечной ε_{\perp} , измеренных вдоль и поперек направления длинных осей молекул соответственно. Как и следовало ожидать, при температуре перехода ЖК из нематической в изотропную фазу диэлектрические константы изменяются скачком. При этом как в нематической фазе, так и в изотропном состоянии для частоты $f = 10$ кГц наблюдаются слабые зависимости измеренных величин от температуры, в то время как для частот $f = 100$ кГц и $f = 1$ МГц наблюдаются существенные изменения до температуры перехода в изотропную фазу. Это объясняется тем, что в рассматриваемом температурном диапазоне на данных частотах диэлектрическая анизотропия меняет знак.

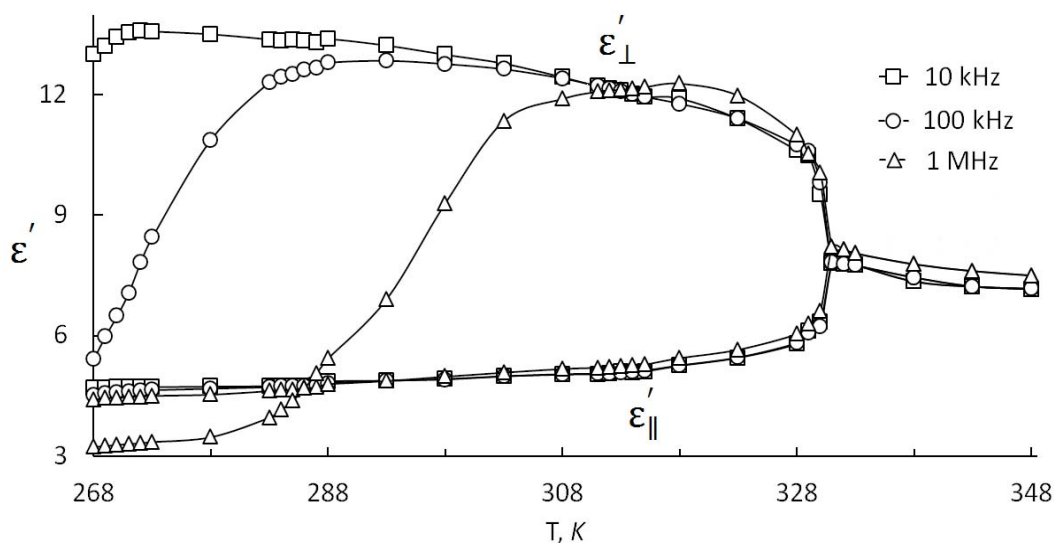


Рис. 2. Температурная зависимость действительной компоненты продольной и поперечной диэлектрической проницаемости при разных частотах внешнего поля

На основе этих данных рассчитана анизотропия действительной компоненты диэлектрической проницаемости (рис. 3) в температурном интервале от -5 до 70 °С. Частоту релаксации в произвольной температурной точке можно определить по частотной зависимости мнимой части продольной диэлектрической проницаемости, измеренной вдоль направления длинных осей молекул (параллельно директору).

Из рисунка 2 следует, что при низких температурах происходит изменение знака диэлектрической анизотропии с положительного на отрицательный. Причиной этого явления является диполь-дипольные корреляции молекул, приводящие к объединению в пары противоположно направленных дипольных моментов алкоксицианбифенилов и эфиров, которые находятся в составе смеси.

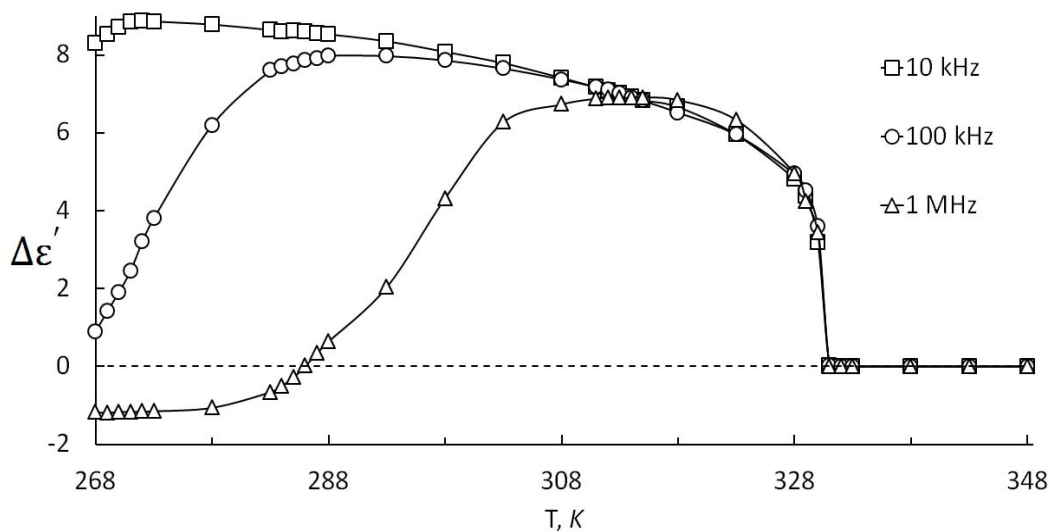


Рис. 3. Температурная зависимость анизотропии действительной части диэлектрической проницаемости

Такая корреляция уменьшает положительную анизотропию при увеличении параметра порядка. Это явление хорошо наблюдается при понижении температуры (рис. 3), когда диполи алкоксицианбифенилов перестают успевать поворачиваться вдоль магнитного поля, тогда основной вклад в поляризуемость системы вносят эфиры с поперечным дипольным моментом.

Обнаруженная зависимость свидетельствует о влиянии молекулярных механизмов взаимодействия на анизотропию смеси при понижении температуры.

Из рисунка 4 следует, что поведение диэлектрического спектра в «низкочастотной» области релаксации в основном определяется процессами вращения параллельных дипольных моментов, а в «высокочастотной» области – поперечных дипольных моментов.

На рисунках 5, а, б показана зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от температуры. Для частот 1 МГц и 100 кГц определены локальные максимумы мнимой части диэлектрической проницаемости. Это позволяет определить времена релаксации для данной частоты и температуры.

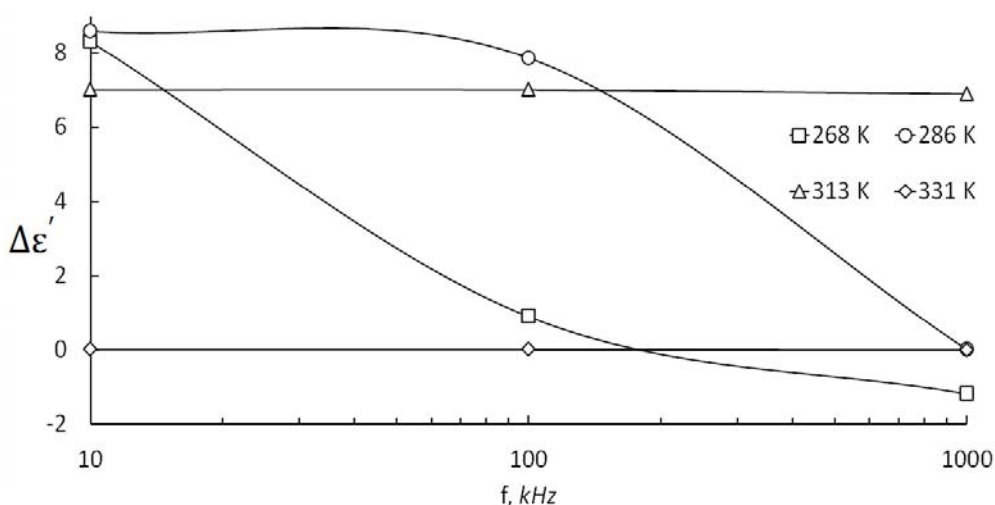


Рис. 4. Частотная зависимость анизотропии действительной части диэлектрической проницаемости

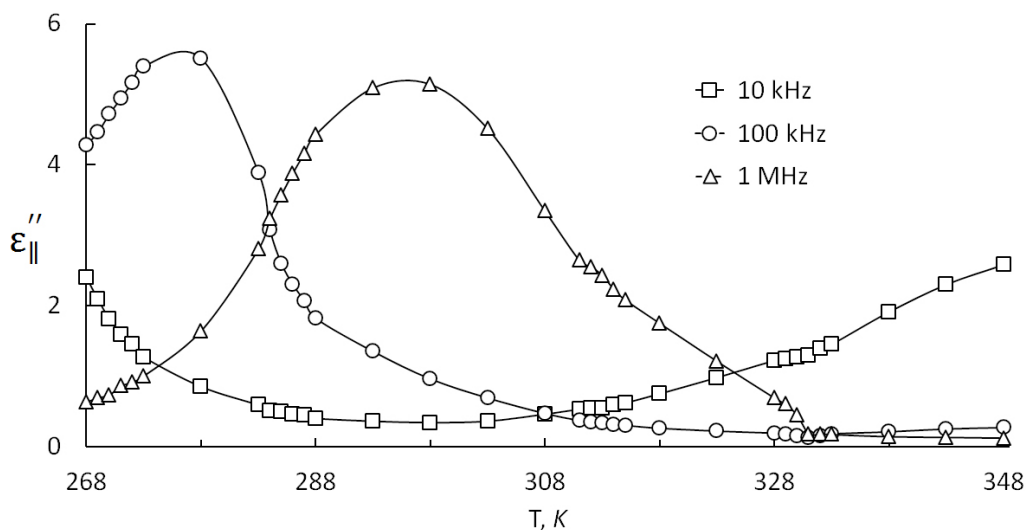


Рис. 5, а. Температурная зависимость мнимой компоненты продольной диэлектрической проницаемости при разных частотах внешнего поля

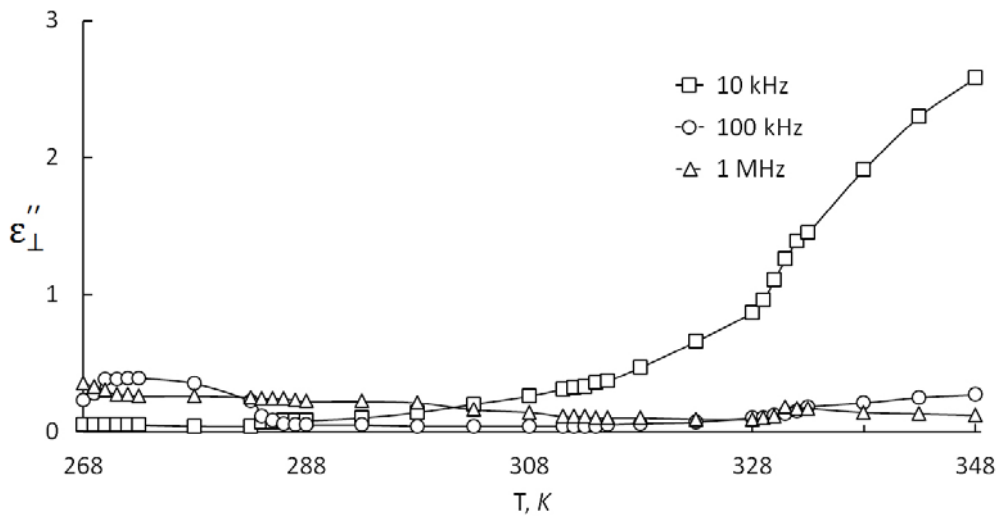


Рис. 5, б. Температурная зависимость мнимой компоненты поперечной диэлектрической проницаемости при разных частотах внешнего поля

Частота f_r , при которой наблюдается характерный максимум, является релаксационной. Однако верно и обратное, по температурной зависимости можно найти точку, для которой заданная частота будет релаксационной. На основании этого (рис. 5, а) мы и можем найти две релаксационные частоты.

Температурная зависимость частоты релаксации описывается выражением [4]

$$f_r = f_0 e^{\frac{W}{kT}}, \quad (3)$$

где W – энергия активации, k – постоянная Больцмана, f_0 – константа, характерная для каждого вещества. Энергию активации мы можем вычислить, зная частоту релаксации в двух температурных точках, в которых наблюдается максимум

$$W = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} k \ln \frac{f_{T_1}}{f_{T_2}}. \quad (4)$$

Из рис. 5, а следует, что максимумы мнимой части продольной диэлектрической проницаемости наблюдаются в двух точках: 276 К при $f=100$ кГц и 296 К при $f=1$ МГц. Энергия активации, рассчитанная по этим точкам, равна $W=0,810$ эВ. Это соответствует аналогичным значениям для других ЖК-веществ [4, 5]. Время релаксации τ , определенное по максимуму зависимости ϵ'' от температуры (рис. 5, а), составляет

1 мкс при 296 К и 10 мкс при 276 К. Это согласуется с данными [6] для пентилцианбифенила.

Теперь, зная время релаксации в двух температурных точках и используя формулу (1), мы можем рассчитать коэффициент молекулярного трения в данных точках и оценить характер его поведения с ростом температуры. Для температуры 276 К имеем коэффициент молекулярного трения, равный $\zeta = 7,6 \cdot 10^{-26}$ кг·м²·с⁻¹, а для температуры 296 К – $\zeta = 8,2 \cdot 10^{-26}$ кг·м²·с⁻¹. Порядок величины соответствует определенным ранее значениям коэффициента молекулярного трения для ряда полярных и слабополярных веществ [7, 8].

Построены зависимости действительных (рис. 6) и мнимых (рис. 7) компонент диэлектрической проницаемости исследуемого образца от угла между направлением ориентирующего молекулы ЖК постоянного магнитного поля \mathbf{H} и направлением электрического поля. Измерение угловой зависимости производилась с шагом в 10 градусов. Точность стабилизации температуры устанавливалась не хуже $\pm 0,5$ °С. Расчет мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' производился из тангенса угла потерь $\text{tg} \varphi$ по формуле (5) [9–17]

$$\text{tg} \varphi = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad (5)$$

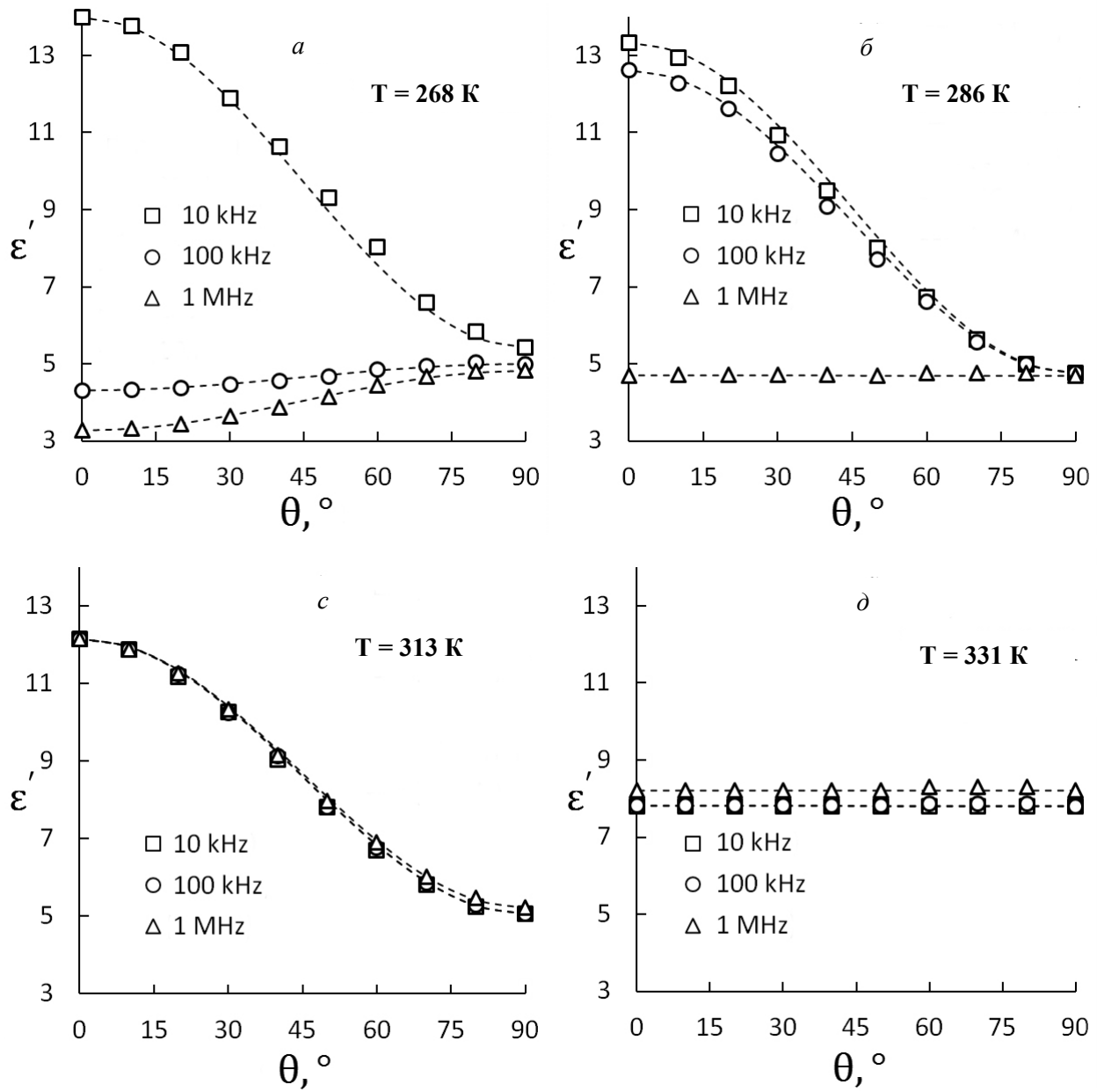


Рис. 6. Зависимость действительной компоненты диэлектрической проницаемости образца от угла направления директора молекул относительно ориентирующего магнитного поля накачки: а – при $T = 268$ К, б – при $T = 286$ К, в – при $T = 313$ К, д – при $T = 331$ К.

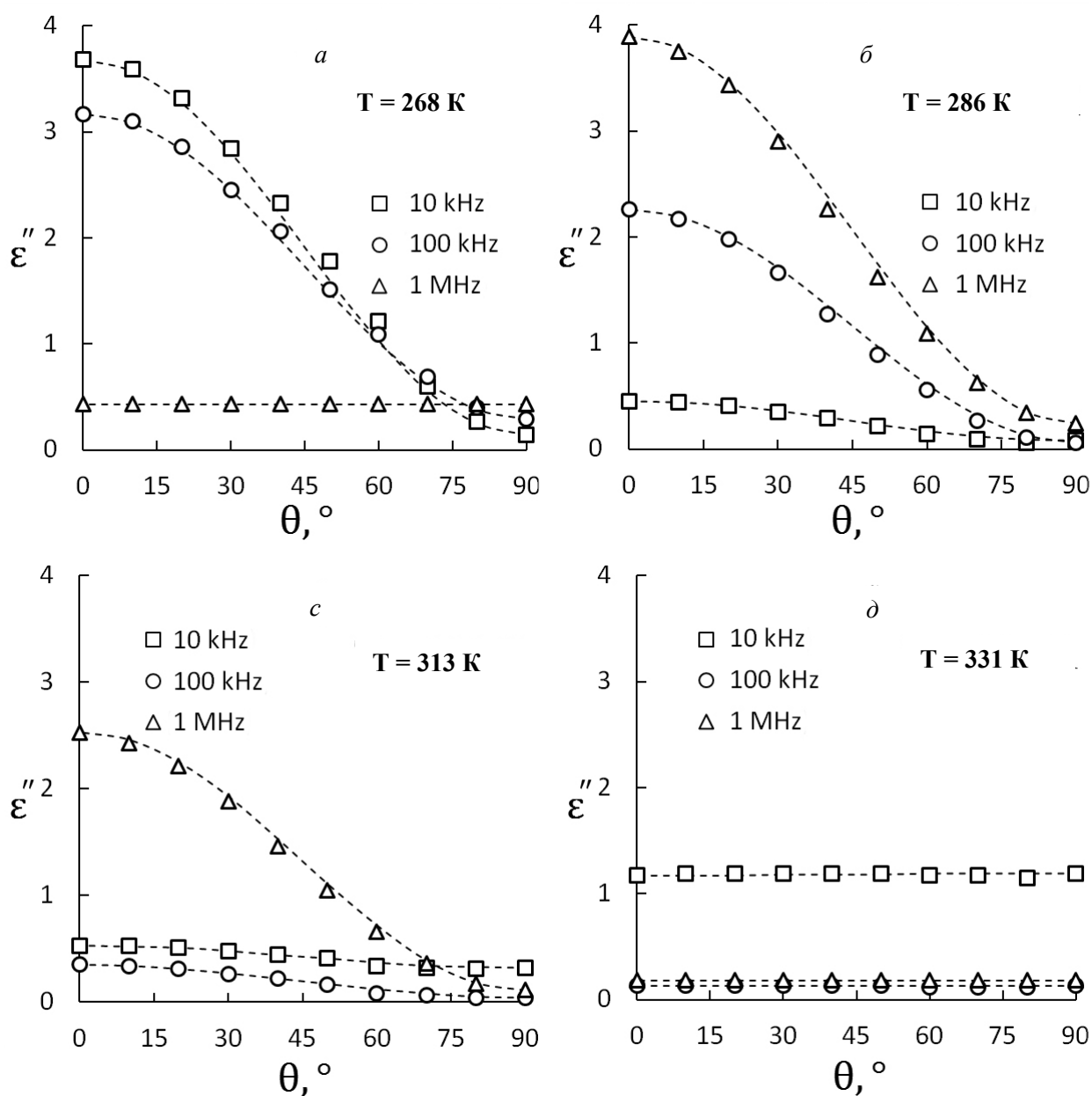


Рис. 7. Зависимость мнимой компоненты диэлектрической проницаемости образца от угла направления директора молекул относительно ориентирующего магнитного поля накачки: а – при $T = 268$ К, б – при $T = 286$ К; с – при $T = 313$ К; д – при $T = 331$ К

Из экспериментальных данных получено, что угловые зависимости действительной $\varepsilon'(\theta)$ и мнимой $\varepsilon''(\theta)$ компонент диэлектрической проницаемости хорошо описываются соотношениями [8]:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\theta) &= \varepsilon'_\perp + \Delta\varepsilon' \cdot \text{Cos}^2\theta, \\ \varepsilon''(\theta) &= \varepsilon''_\perp + \Delta\varepsilon'' \cdot \text{Cos}^2\theta, \end{aligned}$$

где θ – угол между магнитным и электрическим полем; $\Delta\varepsilon'$, $\Delta\varepsilon''$ – анизотропия действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, соответственно. Это видно на рис. 6, 7, где пунктирная линия построена на основе этих формул.

Выводы

1. Установлено, что в исследованном многокомпонентном материале ЖК-1282 при температуре происходит изменение знака диэлектрической анизотропии с положительного на отрицательный.

2. Показано, что причиной изменения знака анизотропии является диполь-дипольные корреляции молекул, приводящие к объединению в ассоциаты алкоксицианбифенилов и эфиров.

3. Рассчитаны значения энергии активации и коэффициента молекулярного трения, которые находятся в хорошем согласии с аналогичными системами.

4. Проведен температурный анализ зависимости диэлектрической проницаемости от угла ориентации магнитного и электрического поля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 15-37-20441 мол_а_вед, № 15-37-50410 мол_нр, № 14-42-03673 р_центр_а, и Министерства образования и науки РФ, грант Президента Российской Федерации МК-2382.2014.9.

Список литературы / References

- Муравский А. А., Муравский А. А., Беляев В. В., Рыбаков Д. О., Мазаева В. Г., Соломатин А. С., Чаусов Д. Н., Шошин В. М., Бобылев Ю. П. Жидкокристаллический емкостной датчик температуры // Вестник МГОУ. Сер. «Физика–Математика». 2014. № 1. С. 40–47. [Murauski A. A., Muravsky A. A., Belyaev V. V., Rybakov D. O., Mazaeva V. G., Solomatin A. S., Chausov D. N., Shoshin V. M., Bobylev Yu. P. Zhidkokristallicheskiy emkostnoy datchik temperatury (Liquid crystal capacitor temperature sensor) // Bulletin of the MSRU. 2014. Vol. 1. P. 40–47 (in Russian)].
- Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы М.: Химия, 1989. 288 с. [Greibenkin M. F., Ivashchenko A. V. Zhidkokristallicheskie materialy (Liquid crystal materials). M.: Chemistry, 1989. 288 p. (in Russian)].
- А. с. № 1295732, МКИ4 С09К3/34. Жидкокристаллический материал для электрооптических устройств / В. Ф. Петров, М. Ф. Гребенкин, М. И. Барник, В. В. Беляев; выдан 28.01.1992; приор. 11.06.1985 (с 1991 г. Патент СССР) [A. s. № 1295732, МКИ4 С09К3/34. Zhidkokristallicheskiy material dlya elektroopticheskikh ustroystv (Liquid Crystal material for electro-optical devices: copyright certificate) / Petrov V. F., Grebenkin M. F., Barnik M. I., Belyaev V. V.; issued 28.01.1992, prior. 11.06.1985 (from 1991 Patent USSR) (in Russian)].
- Bata L., Buka A., Molnar G. Rotary motion of molecules about their short axis by dielectric relaxation and splay viscosity measurements // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. Vol. 38, Iss. 1. P. 155–162.
- Diogo A. C., Martins A. F. Thermal behavior of the twist viscosity in a series of homologues nematic liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 66. P. 133–146.
- Schad Hp., Zeller H. R. Importance Universal low for rotation viscosity of nematic liquid crystals // Phys. Rev. A. 1982. Vol. 26, № 5. P. 2940–2945.
- Беляев В. В., Немцов В. Б. Молекулярное трение и вращательная вязкость нематических жидких кристаллов // Журнал физической химии. 1992. Т. 66, № 10. С. 2763–2772 [Belyaev V. V., Nemtsov V. B. Molecular friction and rotational viscosity of nematic liquid crystals // Russian Journal of Physical Chemistry. 1992. Vol. 66, № 10. P. 1492].
- Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов. М.: Физматлит, 2002. 224 с. [Belyaev V. V. Viscosity of nematic liquid crystals. Cambridge Intern. Science Publ., 2008. 240 p. ISBN 1904602088].
- Yeh Pochi, Gu Claire. Optics of Liquid Crystal Displays. 2nd Edition. John Wiley, 2010. 770 p.
- Iam-ChoonKhuo, Shin-Tson Wu. Optics and nonlinear optics of liquid crystals. Singapore: World Scientific, 1993. 425 p.
- Naoyuki Koide. The Liquid Crystal Display Story: 50 Years of Liquid Crystal R&D that lead. The Way to the Future. Japan, Tokyo: Springer, 2014. 416 p. DOI: 10.1007/978-4-431-54859-1.
- Кашицын А. С. Акустическая и диэлектрическая релаксация в жидких кристаллах // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2008. № 6. С. 53–58 [Kashitsyn A. S. Akusticheskaya i dielektricheskaya relaksatsiya v zhidkikh kristallakh (Acoustic and dielectric relaxation in liquid crystals) // Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo (Bulletin of the N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod University). 2008. № 6. P. 53–58 (in Russian)].
- Беляев В. А., Дрокин Н. А., Шабанов В. Ф. Диэлектрические и оптические свойства жидкого кристалла 5-пропил-2-(*n*-цианфенил)-пиридин // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, вып. 4. С. 756–760 [Belyaev V. A., Drokin N. A., Shabanov V. F. Dielectric and optical properties of a 5-propyl-2-(*p*-cyanophenyl)pyridine liquid crystal // Physics of the Solid State. 2003. Vol. 45, № 4. P. 797–801. DOI: 10.1134/1.1569024].
- Bohdan Senyuk. Dielectric response of liquid crystals formed by bent-core and chiral molecules: PhD Thesis in Chemical Physics, Kent State University, Fall, 2010.

-
-
15. Кузнецов В. С. Исследование ориентационной релаксации жидких кристаллов в изменяющихся магнитных полях: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. : МГУ, 2008. 147 с. [*Kuznetsov V. S. Issledovanie orientatsionnoy relaksatsii zhidkikh kristallov v izmenyayushchikhsya magnitnykh polyakh: (Examination of an orientation relaxation of liquid crystals in a changing magnetic fields). PhD thesis. Moscow, 2008. 147 p. (in Russian).*]
 16. Рахматуллина Р. Г., Горелов В. С., Тимофеев В. А., Аминова А. Ф., Фаттахова А. М., Абдрахманова Л. К. Частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь некоторых нематических жидких кристаллов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2014. № 3. С. 207–222 [*Rakhmatullina R. G., Gorelov V. S., Timofeev V. A., Aminova A. F., Fattakhova A. M., Abdrakhmanova L. K. Chastotnye i temperaturnye zavisimosti dielektricheskoy pronitsaemosti i tangensa ugla poter' nekotorykh nematicheskikh zhidkikh kristallov (Frequency and temperature dependence of the dielectric constant and loss tangent of some of nematic liquid crystals) // Electronic scientific journal «Oil and gas business». 2014. № 3. P. 207–222 (in Russian).*]
 17. Фрёлых Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. М., Изд-во иностранной литературы, 1960. 251 с. [*Fröhlich H. Theory of Dielectrics. Dielectric Constant and Dielectric Loss. Oxford, Clarendon Press, 1949. 188 p.*]

Поступила в редакцию 3.04.2015 г.