

УДК 548.0:532.793

У. М. Маллабоев, В. И. Новоселов

ВЛИЯНИЕ СКВОЗНОЙ ПРОВОДИМОСТИ НА НИЗКОЧАСТОТНУЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Тюменский индустриальный университет, Тобольский индустриальный институт (филиал), ул. Зона ВУЗов, 5, 626158 Тобольск, Россия. E-mail: vivnovoselov@yandex.ru

Исследована низкочастотная дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости нематических жидких кристаллов (НЖК) в диапазоне частот ($10\text{--}10^5$) Гц в температурном интервале, охватывающем нематическую и изотропную фазы. В качестве объектов были выбраны НЖК, как с положительной, так и отрицательной диэлектрической анизотропией: 4-н-амил-4'-н-гексокси α -цианостильбен, 4-цианофениловый эфир 4'-н-октилоксибензойной кислоты, 4-гептилокси-4'-цианостильбен. Представлена принципиальная схема экспериментальной установки для исследования сквозной электропроводности жидкокристаллических веществ. Из экспериментально полученных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости следует, что у всех НЖК диэлектрическая проницаемость на средних частотах ($\omega\tau < 1$) имеет равновесное значение, т. е. ε' , $\varepsilon''(\text{tg}\delta)$ практически не зависят от частоты ν . На низких частотах электрического поля ($\omega\tau \ll 1$) наблюдается значительный рост диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{эфф}}$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Установлено, что возрастание $\varepsilon_{\text{эфф}}$ и $\text{tg}\delta$ при низких частотах электрического поля обусловлено влиянием сквозной электропроводности. Изучена зависимость сквозной электропроводности от температуры в нематической и изотропной фазах. Обсуждаются способы исключения вклада сквозной проводимости в комплексную диэлектрическую проницаемость жидких кристаллов на низких частотах.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость жидких кристаллов, низкочастотная дисперсия, сквозная электропроводность жидких кристаллов.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.1.24

U. M. Mallaboev, V. I. Novoselov

THROUGH CONDUCTIVITY EFFECT ON THE LOW-FREQUENCY DIELECTRIC POLARIZATION OF LIQUID CRYSTALS

Tyumen Industrial University, Tobolsk Industrial Institute (subsidiary), 5 Zona Vuzov St., Tobolsk, 626158, Russia. E-mail: vivnovoselov@yandex.ru

The low-frequency dispersion of the complex dielectric permittivity of nematic liquid crystals in the frequency range of $10\text{--}10^5$ Hz and in the temperature range covering the nematic and isotropic phases was investigated. The objects of the study are nematic liquid crystals with both the positive and negative dielectric anisotropy: 4-n-amy-4'-n-hexoxy α -cyanostilben, 4-cyanophenyl ether of 4'-n-octyloxybenzoic acid, 4-heptyloxy-4'-cyanostilben. A schematic diagram of the experimental apparatus for investigating the through conductivity of liquid crystal substances is presented. As it follows from the experimentally obtained dependences of the complex dielectric permittivity, for all studied nematic liquid crystals the dielectric permittivity at medium frequencies ($\omega\tau < 1$) has an equilibrium value, that is ε' , $\varepsilon''(\text{tg}\delta)$ practically do not depend on frequency ν . At low frequencies of the electric field ($\omega\tau \ll 1$) a significant increase of the dielectric permittivity ε_{eff} and dielectric loss-angle tangent $\text{tg}\delta$ was observed. It was established that the increase of ε_{eff} and $\text{tg}\delta$ at low frequencies of the electric field

is caused by the through electric conductivity effect. The dependence of the through electric conductivity on temperature in nematic and isotropic phases was studied. The ways of eliminating the contribution of the through conductivity to the complex dielectric permittivity of liquid crystals at low frequencies is discussed.

Key words: dielectric conductivity of liquid crystals, low-frequency dispersion, through electric conductivity of liquid crystals.

Введение

Изучение дипольно-ориентационных процессов в диапазоне радиочастот в жидких кристаллах (ЖК) позволяет получать информацию о подвижности молекул, межмолекулярном взаимодействии, молекулярных механизмах диэлектрической поляризации, инверсии знака диэлектрической проницаемости и т. д. Диэлектрические параметры ЖК, связанные с дебаевскими релаксационными процессами, исследованы довольно подробно, например в [1, 2]. Однако в синтезированных ЖК на молекулярном уровне всегда присутствуют примеси, которые вносят свой вклад в экспериментальные результаты при изучении комплексной диэлектрической проницаемости в переменных электрических полях. Соответственно, это затрудняет сопоставлять экспериментальные и теоретические результаты. Например, на низких частотах на диэлектрические свойства оказывает влияние сквозная проводимость. Поскольку незначительное возрастание сквозной проводимости приводит к сглаживанию частотных зависимостей действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницае-

мости, а также тангенса угла диэлектрических потерь, то, как отмечается в работах [3, 4], это затрудняет, а при достаточно больших величинах сквозной электропроводности и вовсе делает невозможным определение молекулярных механизмов дипольно-ориентационной поляризации.

Мы считаем, что экспериментальное изучение влияния сквозной электропроводности на диэлектрические спектры ЖК является актуальным, особенно на низких частотах. В связи с этим была поставлена задача проведения исследования низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{эфф.}$) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в жидких кристаллах.

Экспериментальная часть

Для изучения сквозной проводимости в жидких кристаллах были выбраны объекты как с положительной, так и с отрицательной диэлектрической анизотропией: 4-н-амил-4'-н-гексокси α -цианостильбен, 4-цианофениловый эфир 4'-н-октилоксибензойной кислоты, 4-гептилокси-4'-цианостильбен (табл. 1).

Таблица 1. Обозначения и характеристики жидкокристаллических объектов

Table 1. Designations and characteristics of liquid crystal objects

| Название химического соединения | Обозначение объекта | Анизотропия $\Delta\epsilon = \epsilon_{ } - \epsilon_{\perp}$ | $\Delta t_{нем.}, ^\circ\text{C}$ |
|---|---------------------|--|-----------------------------------|
| 4-н-амил-4'-н-гексокси α -цианостильбен | ЖК-I | $\Delta\epsilon < 0$ | 38,0–46,0 |
| 4-цианофениловый эфир 4'-н-октилоксибензойной кислоты | ЖК-II | $\Delta\epsilon > 0$ | 72,0–85,5 |
| 4-гептилокси-4'-цианостильбен | ЖК-III | $\Delta\epsilon > 0$ | 82,0–127,5 |

Исследования проводились в соответствии с методикой измерений, описанной в [1]. Реализуемый диапазон частот электрического поля составляет от 10 Гц до 10^5 Гц. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Установка включает в себя следующие основные устройства (приборы, узлы): измерительная ячейка (1), постоянный магнит (2), низкочастотный

измеритель полных сопротивлений ВМ-507 (3), высокочастотный измеритель импеданса и передачи ВМ-538 (4), мультиметры для измерения импеданса (5, 7), мультиметры для измерения сдвига фазы (6, 8), частотомер (9), держательный столик (10), термостатирующий сосуд (11), термостат (12), холодильный агрегат (13). Выполненные тарировочные измерения

показали, что применяемая методика вполне отвечает требованиям, предъявляемым к измерению электропроводности жидких кристаллов [5].

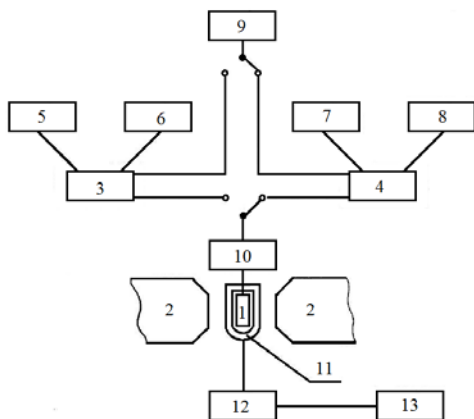


Рис. 1. Блок-схема установки

Fig. 1. A block diagram of the installation

При низких частотах время дипольной релаксации значительно меньше периода колебаний напряжения, подаваемого на электроды ячейки, в этом случае $\text{tg}\delta$ связан со сквозной проводимостью соотношением [6]:

$$\text{tg}\delta = \frac{4\pi\sigma_{\text{СКВ}}}{\omega\epsilon_{\infty}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{СКВ}}$ – сквозная проводимость, ω – циклическая частота, ϵ_{∞} – диэлектрическая проницаемость при $\omega \rightarrow \infty$. Следовательно, измеряя $\text{tg}\delta$, можно найти сквозную проводимость. В эксперименте $\sigma_{\text{СКВ}}$ рассчитывалась по формуле:

$$\sigma_{\text{СКВ}} = 0,5 \cdot \text{tg}\delta \cdot \nu \cdot \epsilon_{\infty}, \quad (2)$$

где ν – частота колебаний электрического поля (напряжения).

Результаты и обсуждение

Исследования жидкокристаллических объектов проводились в температурном интервале, охватывающем как нематическую, так и изотропную фазы. Зависимости $\epsilon_{\text{эф.}\parallel}$ и $\text{tg}\delta_{\parallel}$ в мезофазе от частоты при фиксированных значениях температуры представлены на рис. 2, 3.

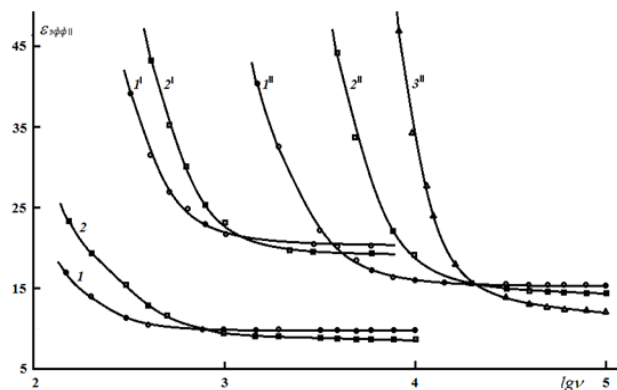


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{эф.}\parallel}$) от частоты (ν) в нематической фазе: ЖК-I (1 – 39 °С, 2 – 45 °С), ЖК-II (1^I – 74 °С, 2^I – 83 °С), ЖК-III (1^{II} – 88,5 °С, 2^{II} – 107,6 °С, 3^{II} – 126,6 °С)

Fig. 2. Dependence of the dielectric permittivity ($\epsilon_{\text{eff.}\parallel}$) on the frequency (ν) in the nematic phase: LC-I (1 – 39 °C, 2 – 45 °C), LC-II (1^I – 74 °C, 2^I – 83 °C), LC-III (1^{II} – 88,5 °C, 2^{II} – 107,6 °C, 3^{II} – 126,6 °C)

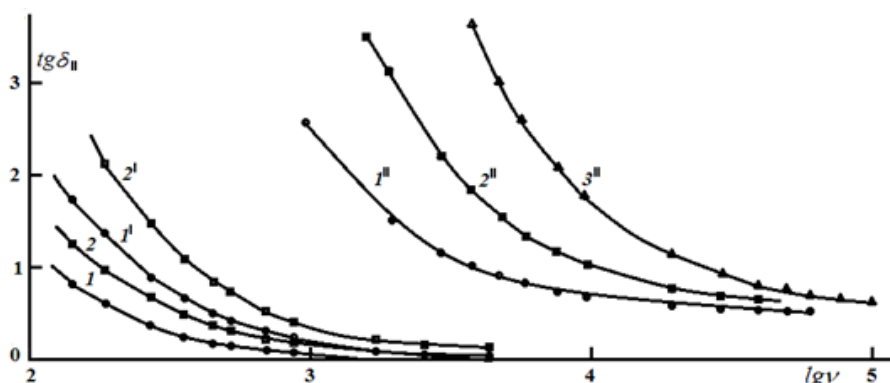


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_{\parallel}$) от частоты (ν) в нематической фазе: ЖК-I (1 – 39 °С, 2 – 45 °С), ЖК-II (1^I – 74 °С, 2^I – 83 °С), ЖК-III (1^{II} – 88,5 °С, 2^{II} – 107,6 °С, 3^{II} – 126,6 °С)

Fig. 3. Dependence of the dielectric loss tangent ($\text{tg}\delta_{\parallel}$) on the frequency (ν) in the nematic phase: LC-I (1 – 39 °C, 2 – 45 °C), LC-II (1^I – 74 °C, 2^I – 83 °C), LC-III (1^{II} – 88,5 °C, 2^{II} – 107,6 °C, 3^{II} – 126,6 °C)

Из графиков, приведенных на рис. 2, следует, что диэлектрические проницаемости у всех жидкокристаллических объектов на средних частотах ($\omega\tau < 1$) имеют равновесные значения (статическая диэлектрическая поляризация), т. е. в этой области частот ϵ' , $\epsilon''(\text{tg}\delta)$ практически не зависят от частоты ν [6–8]. Причем ϵ' близка к своему максимальному значению, имеющему место при постоянной напряженности электрического поля. При этом $\sigma_\nu = \sigma_{\text{СТ}}$.

На низких частотах электрического поля ($\omega\tau \ll 1$) наблюдается значительный рост диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{эфф.}\parallel}$ (исследования также показали, что $\epsilon_{\text{эфф.}\perp}$ ведет себя аналогичным образом). Электропроводность образца в этом частотном диапазоне будет определяться только его собственной электропроводностью, так как $\sigma_\nu > \sigma_{\text{от}}$, поскольку электропроводность $\sigma_{\text{от}}$, связанная с дипольной ориентационной поляризацией, проявляет себя только при частотах, когда $\omega\tau \sim 1$. Диэлектрические потери $\epsilon''(\text{tg}\delta)$ при этом будут включать в себя только потери, связанные с собственной проводимостью.

Из графиков (рис. 3) для тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_{\parallel}$) следует, что с понижением частоты диэлектрические потери возрастают, причем величина этих потерь также зависит от собственной электропроводности ЖК.

Из графиков (рис. 2, 3) также следует, что рост $\epsilon_{\text{эфф.}\parallel}$ и $\text{tg}\delta_{\parallel}$ зависит от температуры. С возрастанием температуры в нематической фазе частота, при которой начинается рост $\epsilon_{\text{эфф.}\parallel}$ и $\text{tg}\delta_{\parallel}$,

смещается в область более высоких частот. Это связано с тем, что при низких температурах сквозная электропроводность мала, и поэтому относительный вклад ее в ход частотных зависимостей $\epsilon_{\text{эфф.}\parallel}$ и $\text{tg}\delta_{\parallel}$ не так существенен, чем при высоких температурах.

На рисунках 4, 5 приведены графики зависимостей от частоты для $\epsilon_{\text{эфф.}\parallel}$ и $\text{tg}\delta_{\parallel}$ в изотропной фазе. Закономерности, которые прослеживаются для диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на средних ($\omega\tau < 1$) и низких ($\omega\tau \ll 1$) частотах в изотропной фазе, аналогичны закономерностям, которые наблюдаются в нематической фазе.

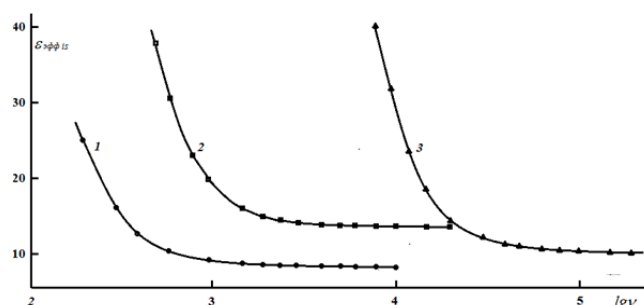


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{эфф.}\parallel}$) от частоты (ν) в изотропной фазе: ЖК-I (1 – 48 °C), ЖК-II (2 – 86 °C), ЖК-III (3 – 128,1 °C)

Fig. 4. Dependence of the dielectric conductivity ($\epsilon_{\text{eff.}\parallel}$) on the frequency (ν) in the isotropic phase: LC-I (1 – 48 °C), LC-II (2 – 86 °C), LC-III (3 – 128,1 °C)

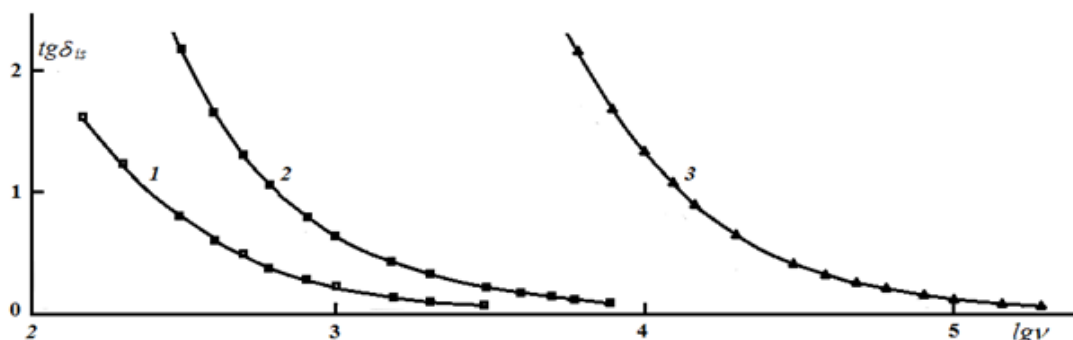


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_{\parallel}$) от частоты (ν) в изотропной фазе: ЖК-I (1 – 48 °C), ЖК-II (2 – 86 °C), ЖК-III (3 – 128,1 °C)

Fig. 5. Dependence of the dielectric loss tangent ($\text{tg}\delta_{\parallel}$) on the frequency (ν) in the isotropic phase: LC-I (1 – 48 °C), LC-II (2 – 86 °C), LC-III (3 – 128,1 °C)

Также из графиков для диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты в мезофазе и изотропной фазе следует, что в жидкокристаллических веществах с меньшей собственной электропроводностью (ЖК-I и ЖК-II) рост $\varepsilon_{\text{эфф}}$ и $\text{tg}\delta$ начинается при более низких частотах, нежели для веществ с большой удельной электропроводностью (ЖК-III).

В таблице 2 представлены численные значения собственной электропроводности исследованных объектов при температурах, взятых на краях интервала существования нематической

фазы. Видно, что собственные электропроводности исследованных ЖК отличаются друг от друга (10^{-9} См/м – 10^{-7} См/м). Такое отличие значений собственных электропроводностей в основном связано со степенью чистоты вещества (наличием примесей, которые возникают в процессе химического синтеза жидкокристаллических объектов). С повышением температуры нематической фазы ЖК наблюдается увеличение собственной электропроводности в два и более раз.

Таблица 2. Собственная электропроводность ЖК вдоль оптической оси ($\bar{\sigma}_{\parallel}$)

Table 2. The intrinsic conductivity of liquid crystals along the optical axis ($\bar{\sigma}_{\parallel}$)

| Объект | $\Delta t_{\text{нем.}}, ^\circ\text{C}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\bar{\sigma}_{\parallel}, \text{См/м}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\bar{\sigma}_{\parallel}, \text{См/м}$ |
|--------|--|---------------------|---|---------------------|---|
| ЖК-I | 38,0–46,0 | 39,0 | $0,66 \cdot 10^{-9}$ | 45,0 | $1,04 \cdot 10^{-9}$ |
| ЖК-II | 72,0–85,5 | 74,0 | $4,1 \cdot 10^{-9}$ | 80,0 | $8,25 \cdot 10^{-9}$ |
| ЖК-III | 82,0–127,5 | 88,5 | $0,33 \cdot 10^{-7}$ | 126,6 | $2,06 \cdot 10^{-7}$ |

Естественно, при изучении дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в ЖК (релаксационных явлений) сквозная проводимость вносит дополнительные трудности в установлении молекулярных механизмов дипольной поляризации на низких частотах в низкочастотной области радиочастотного диапазона. Поэтому по возможности сквозную проводимость необходимо контролировать. Хорошие результаты дает метод, предложенный в работе [9]. Если построить зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{\text{эфф}}$) от $1/\nu^2$, то она будет линейной, причем возрастание $\varepsilon_{\text{эфф}}$ будет обусловлено только сквозной проводимостью. Экстраполяция графика $\varepsilon_{\text{эфф}} = f(1/\nu^2)$ до пересечения с осью ординат позволяет определить равновесное значение диэлектрической проницаемости.

На рисунке 6 представлены зависимости $\varepsilon_{\text{эфф}} = f(1/\nu^2)$ для ЖК-II в нематической (1, 2; 1¹, 2¹) и изотропной (3) фазах. Точки пересечения прямых с осью ординат соответствуют равновесным значениям диэлектрических проницаемостей. Результаты, полученные данным методом, коррелируют с результатами по диэлектрической дисперсии на средних частотах электрического поля.

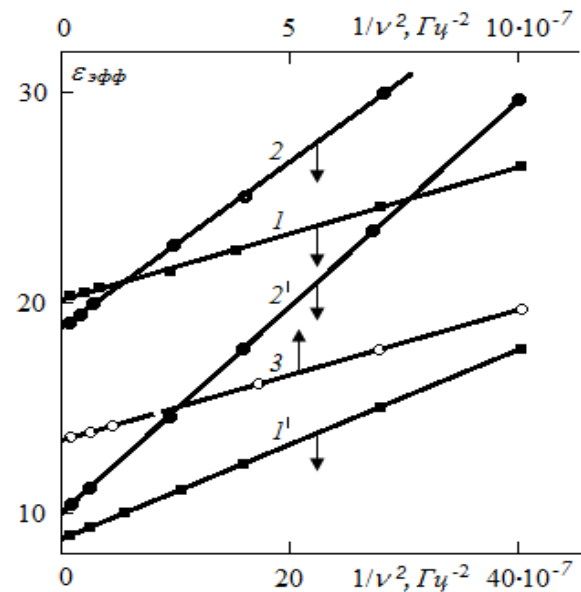


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости ЖК-II от $1/\nu^2$ в нематической и изотропной фазах при температурах: 74,0 °C (1,1¹), 83,0 °C (2,2¹) и 86,0 °C (3)

Fig. 6. Dependence of the dielectric conductivity of the liquid crystal LC-II on $1/\nu^2$ in nematic and isotropic phases at temperatures: 74,0 °C (1,1¹), 83,0 °C (2,2¹) и 86,0 °C (3)

Выводы

Таким образом, полученные результаты показывают, что ширина интервала равновесных значений диэлектрической проницаемости жидких кристаллов в переменном электрическом поле непосредственно зависит от величины собственной электропроводности σ_{cm} . Действительная ϵ' и мнимая ϵ'' ($\text{tg}\delta$) частей диэлектрической проницаемости при низких частотах в значительной степени зависят также от температуры образца. Из графиков, приведенных на рис. 2–5, следует, что рост ϵ и $\text{tg}\delta$ при низких температурах начинается при более низких частотах. С увеличением температуры ЖК частота, при которой начинается рост ϵ' и $\text{tg}\delta$, смещается в области более высоких частот. Это связано с тем, что при низких температурах значение электропроводности мало, и поэтому его влияние на частотный ход кривой $\epsilon_{эфф}$ и $\text{tg}\delta$ значительно меньше, чем при высоких температурах. Следует отметить, что эти закономерности проявляются у всех исследованных нами мезогенных веществ. Это позволяет определить инверсию знака диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ на низких частотах при любой температуре мезофазы жидкокристаллических веществ.

Список литературы / References

1. Сабуров Б. С., Маллабоев У. М., Ковшик А. П., Рюмцев Е. И. Молекулярные механизмы дипольной поляризации термотропных жидких кристаллов в радиочастотном диапазоне // *ДАН Таджикской ССР*. 1987. Т. 30, № 2. С. 99–102. [Saburov B.S., Mallaboev U.M., Kovshik A.P., Ryumtsev E.I. Molecular mechanisms of the dipole polarization of thermotropic liquid crystals in the radio frequency range. *DAN Tadjh. SSR*. 1987, **30** (2), 99–102 (in Russ.)].
2. Адхамов А. А., Рюмцев Е. И., Сабуров Б. С., Маллабоев У. М., Раджаб И. У., Адоменас П. В. Дипольная структура молекул и диэлектрическая релаксация в жидкокристаллическом 4-*n*-нитрофенил-4-гексилоксибензоате // *ДАН СССР*. 1989. Т. 306, № 6. С. 1393–1396. [Adkhamov A.A., Ryumtsev E.I., Saburov B.S., Mallaboev U.M., Radzhab I.U., Adomenas P.V. A dipole structure of molecules and dielectric relaxation in liquid crystalline 4-*p*-nitrothiophenyl-4-hexyloxybenzoate. *DAN SSSR*, 1989, **306** (6), 1393–1396 (in Russ.)].
3. Богатин А. С., Турик А. В., Ковригина С. А., Андреев Е. В. Влияние сквозной проводимости на описание релаксационной поляризации в недебаевских диэлектриках // *Изв. РАН. Сер. физическая*. 2010. Т. 74, № 9. С. 1266–1267. [Bogatina A.S., Turik A.V., Kovrigina S.A., Andreev E.V. The effect of conductivity on describing the non-debye relaxation processes in dielectrics. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2010, **74** (9), 1212–1213].
4. Богатин А. С., Лисица И. В., Богатина С. А. Влияние сквозной проводимости на определение характеристик процессов релаксационной поляризации // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28, № 18. С. 61–66. [Bogatina A.S., Lisitsa I.V., Bogatina S.A. The relation of through conductivity on the characterization of the processes of relaxation polarization. *Letters in ZhTF*, 2002, **28** (18), 61–66 (in Russ.)].
5. Клейман И. А. Методы исследования физических свойств жидких кристаллов // *Жидкие кристаллы / под ред. С. И. Жданова*. М.: Химия, 1979. С. 66–86. [Kleiman I.A. Methods for studying the physical properties of liquid crystals. *Liquid crystals / ed. by S.I. Zhdanov*. M.: Chemistry, 1979, 66–86 (in Russ.)].
6. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.: Гостехиздат, 1949. 500 с. [Skanavi G.I. Physics of dielectrics (low-fields region). M.: Gostekhizdat, 1949, 500 p. (in Russ.)].
7. Smyth C.P. Dielectric behavior and structure. New York, 1955, 440 p.
8. Bottecher C.J. Theory of electric polarization. Amsterdam, 1952, 490 p.
9. Sprokel G.J. Conductivity, Permittivity and the Electrode space-charge of Nematic Liquid Crystals. Part II. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1974, **26** (1–2), 45–57.

Поступила в редакцию 18.12.2017 г.
Received 18 December 2017