

УДК 532.783

Б. А. Беляев¹, Н. А. Дрокин¹, А. Н. Масленников^{1,2}

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ИМПЕДАНСНЫЕ СПЕКТРЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

INFLUENCE OF IONIC IMPURITIES ON IMPEDANCE SPECTRA OF LIQUID CRYSTALS

¹Институт физики им. Л. В. Киренского КНЦ СО РАН,

660036 Красноярск, Академгородок, 50. E-mail: belyaev@iph.krasn.ru

²Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, пр. Свободный, 79

Проведены исследования полного комплексного сопротивления (импеданса) жидкого кристалла 8CB, допированного ионным сурфактантом цетил-триметил-аммонием бромидом (ЦТАБ) в диапазоне частот $f = 10^{-2} - 10^8$ Гц. Установлено, что введение ионов в составе сурфактанта приводит к увеличению действительной и мнимой компонент импеданса в области низких частот. Используя метод замещения образца эквивалентной электрической схемой, проведена аппроксимация импедансных спектров и определены электрофизические характеристики материала.

Ключевые слова: *электрический импеданс, сурфактант, ионная проводимость, релаксация, диффузия, адсорбция, жидкие кристаллы.*

Investigations of the total complex resistance (impedance) of the 8CB liquid crystal doped with cetyl-trimethyl ammonium bromide (CTAB) ionic surfactant in the frequency range $f = 10^{-2} - 10^8$ Hz were performed. It was established that the introduction of ions into the surfactant leads to an increase of the real and imaginary components of the impedance at low frequencies. Using the method of substitution of the sample with the equivalent electrical circuit, the approximation of the impedance spectra was done and the electrical characteristics of the material were determined.

Key word: *electric impedance, surfactant, ion conductivity, relaxation, diffusion, adsorption, liquid crystals.*

Введение

Анизотропия и дисперсия диэлектрической проницаемости (ДП) жидких кристаллов (ЖК) являются основными характеристиками, определяющими их использование в различных областях науки и техники в диапазоне частот от нескольких десятков миллигерц до сотен мегагерц. Диагностика электрических и диэлектрических свойств ЖК производится различными способами, среди которых широкое применение нашел метод измерения частотной зависимости полного комплексного сопротивления (импеданса). Этот метод оказывается наиболее информативным для определения электрофизических характеристик ЖК, обладающих заметной ионной проводимостью. Хотя жидкокристаллические соединения в процессе синтеза подвергаются тщательной очистке, некоторое количество ионов в мезофазе обычно возникает из-за продуктов деструкции и диссоциации самих молекул ЖК, адсорбированной влаги или случайных ионных комплексов. Кроме того, различного типа ионы возникают при помещении ЖК в рабочую ячейку, стенки которой подвергаются обработке поверхностно активными сурфак-

тантами для задания требуемой начальной ориентации «директора» [1]. Ионные примеси очень сильно влияют на действительные и мнимые компоненты импеданса и ДП, вызывая их аномальный рост при понижении частоты электрического поля [2]. Для количественного описания этого эффекта часто используют аналитические формулы, полученные в работах [3] или дисперсионные соотношения для ДП с частотно зависимыми эффективными временами релаксации [4, 5].

В последнее время большое внимание уделяется изучению жидких кристаллов, в состав которых вводятся специальные вещества – ионные сурфактанты. Молекулы таких сурфактантов не только адсорбируются на поверхности электродов, создавая требуемое поверхностное упорядочение молекул ЖК, но и одновременно присутствуют в объеме ЖК, выступая в роли свободных ионов. В электрическом поле подвижные ионы, достигая электродов, могут изменять концентрацию первоначально адсорбированных молекул сурфактанта и, соответственно, влиять на поверхностную ориентацию «директора». Этот эффект в настоящее время рассматривается как новый способ управления ориентацией ЖК [6], а сами ионно-содержащие мезофазы являются хорошими объектами для проверки применимости существующих аналитических выражений для количественной аппроксимации импедансных спектров и определения таких важных макроскопических характеристик, как диэлектрическая проницаемость, проводимость, коэффициент диффузии и концентрация ионов.

Данная работа посвящена исследованию электрофизических свойств нематической фазы жидкого кристалла 8СВ, содержащего ионный сурфактант цетил-триметиламмоний бромистый (ЦТАБ) методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот $f = 10^{-2} - 10^8$ Гц.

Образцы и методика эксперимента

Для исследований был выбран жидкий кристалл 4-*n*-октил-4'-цианобифенил (8СВ), содержащий в качестве примеси ионообразующий сурфактант цетил-триметиламмоний бромистый (ЦТАБ). Структурная формула молекулы ЦТАБ приведена на рис. 1.

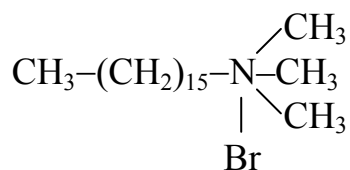


Рис. 1. Структурная формула молекулы ЦТАБ

ЦТАБ является полярной молекулой с дипольным моментом, сосредоточенном на группе $-\text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3$. Длина молекулы – 2,33 нм, диаметры «головки» и углеводородной цепочки – 0,48 нм и 0,39 нм соответственно [7]. Компоненты 8СВ и ЦТАБ смешивались в весовом соотношении 1 : 0,01 при $T = 50$ °С. Сурфактант, растворяясь в ЖК, распадается на ионы Br^- и ЦТА^+ . Поверхностно-активные свойства ЦТАБ определяются катионами, которые при данной концентрации частично адсорбируются на стенках измерительной ячейки и формируют мономолекулярные слои с направлением алкильных цепей $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ перпендикулярно поверхности электродов. Это способствует образованию исходной гомеотропной ориентации «директора». Находящиеся в объеме комплексы ЦТА^+ и ионы Br^- участвуют в процессах ионной проводимости мезофазы.

Импедансные измерения ЖК проводились с использованием ячейки, представляющей собой плоско-параллельный конденсатор с площадью пластин $S = 26,72 \text{ мм}^2$ и зазором $d = 0,065 \text{ мм}$. С целью исключения возможных электрохимических реакций использовались позолоченные электроды. Подготовленный образец ЖК заливался в ячейку из изотропной фазы и выдерживался в течение 12 часов при комнатной температуре. Ячейка в специальном держателе помещалась в термостат с температурой $36 \text{ }^\circ\text{C}$ и соединялась линиями передач с измерителями импеданса WK 4270 (Wayne Kerr Electronics) и VM 538 (Tesla) работающих в диапазоне частот от 50 Гц до 1 МГц и 1 – 100 МГц, соответственно. В области частот ниже 50 Гц амплитуда и фаза тока, текущего через образец, измерялась с помощью стандартных приборов, а также методом эллипсометрии. Подаваемое на электроды ячейки переменное напряжение составляло величину $U_{ac} = 0,1 \text{ В}$. В эксперименте измерялись значения модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла φ , а затем рассчитывались спектры действительной $Z' = |Z| \cos \varphi$ и мнимой $Z'' = |Z| \sin \varphi$ компонент импеданса, которые позволяют определять и анализировать электрофизические характеристики исследуемого материала. Относительная погрешность измерений импеданса не превышала 5 %.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры действительной Z' (1) и мнимой Z'' (2) компонент импеданса исследуемого образца, которые имеют немонотонные зависимости, пересекающиеся на частоте $f_r = 40 \text{ кГц}$. Эта частота соответствует времени электрической релаксации $\tau_E = 1/2\pi f_r = 3,98 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, при которой происходит смена активной составляющей импеданса (1) на низких частотах на реактивную высокочастотную составляющую (2).

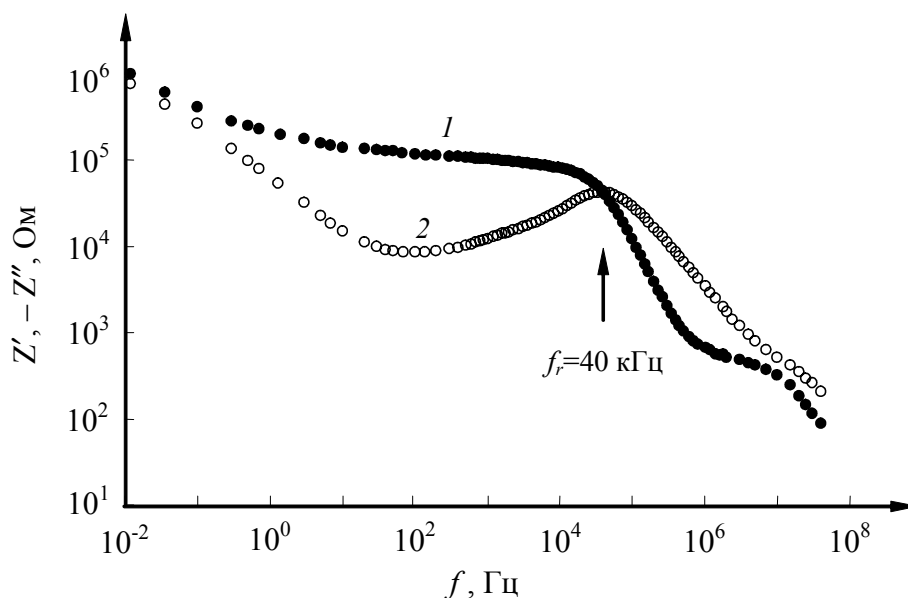


Рис. 2. Дисперсия активной Z' (1) и реактивной Z'' (2) компонент импеданса 8СВ

Как и в обычных электролитах, наблюдаемое возрастание компонент импеданса ЖК с понижением частоты электрического поля $f < f_r$ обусловлено смещением ионов к поверхности электродов и образованием двойных электрических слоев. Этот процесс со-

проводится диффузией к электроду и от электрода окисленных и восстановленных подвижных комплексов ЦТА⁺ и Вг⁻, а также специфическими адсорбционными процессами на поверхности электродов [8]. Так как подвижность ионов в ЖК мала ($\mu = 5 \cdot 10^{-11}$ м²/В·с) [9], возрастание компонент импеданса наблюдается лишь при частотах электрического поля $f < 10^2$ Гц. На более высоких частотах поведение составляющих импеданса Z' , Z'' в основном обусловлено дипольной поляризуемостью мезофазы и соответствующей дисперсией компонент $\epsilon'_{\parallel}(f)$ и $\epsilon''_{\parallel}(f)$ гомеотропно ориентированного ЖК 8СВ. Частотные зависимости компонент ДП и удельной проводимости $\sigma'(f)$ и $\sigma''(f)$ были вычислены с помощью соотношений (1, 2) и приведены на рис. 3, 4.

$$\epsilon'(f) = \frac{-Z''(f)d}{2\pi f S |Z(f)|^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon''(f) = \frac{Z'(f)d}{2\pi f S |Z(f)|^2}.$$

$$\sigma'(f) = \frac{Z'(f)d}{S |Z(f)|^2}, \quad (2)$$

$$\sigma''(f) = \frac{-Z''(f)d}{S |Z(f)|^2}.$$

На рис. 3 (вставка) видно, что в области высоких частот $10^6 - 10^8$ Гц мнимая компонента ДП (кривая 2) имеет максимум при частоте $f_d = 7$ МГц, соответствующей характерному для ЖК 8СВ времени диэлектрической релаксации $\tau_{\parallel} = 1/2\pi f_d = 2,27 \cdot 10^{-8}$ с. Дисперсия действительной компоненты ДП (кривая 1) полностью соответствует многочисленным экспериментальным данным, например [2, 10].

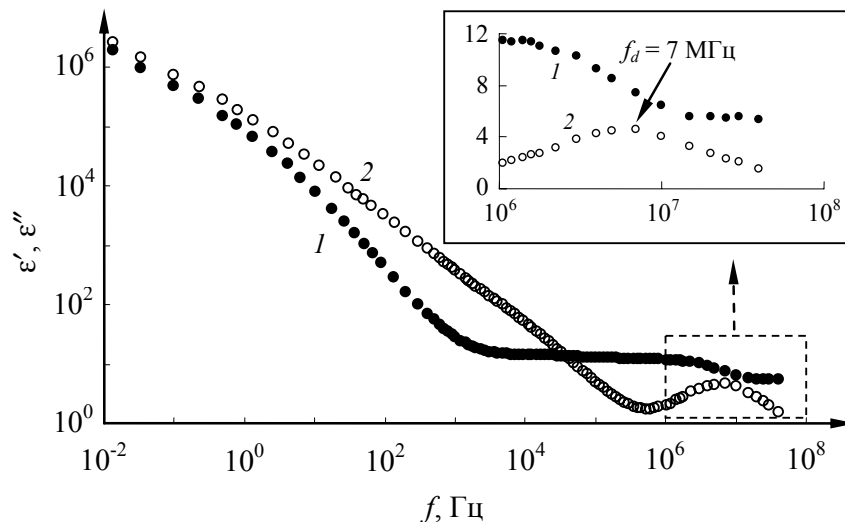


Рис. 3. Дисперсия действительной ϵ' (1) и мнимой ϵ'' (2) компонент ДП 8СВ

В области частот $10^4 - 10^6$ Гц компонента ϵ' имеет постоянное значение (рис. 3, кривая 1), которое соответствует статической ДП материала $\epsilon_s' = 12.3$. В области более низких частот наблюдается значительный рост ϵ' и ϵ'' . Возрастание мнимой компоненты (2) связано с увеличением электрических потерь, обусловленных наличием ионной проводимости, и описывается соотношением $\epsilon'' = \sigma' / 2\pi f \epsilon_0$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, а σ' – частотно-независимая величина проводимости. Однако это соотношение удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость $\epsilon''(f)$ лишь в области частот $\approx 10^2 - 10^6$ Гц, а с дальнейшим понижением частоты наблюдается заметное расхождение расчета с экспериментом. Это является результатом того, что в области сверхнизких частот активная проводимость σ' начинает заметно уменьшаться (рис.4 (1)), отклоняясь от статического значения при частотах $10^1 - 10^5$ Гц. Высокочастотное возрастание проводимости обусловлено процессами электрической релаксации.

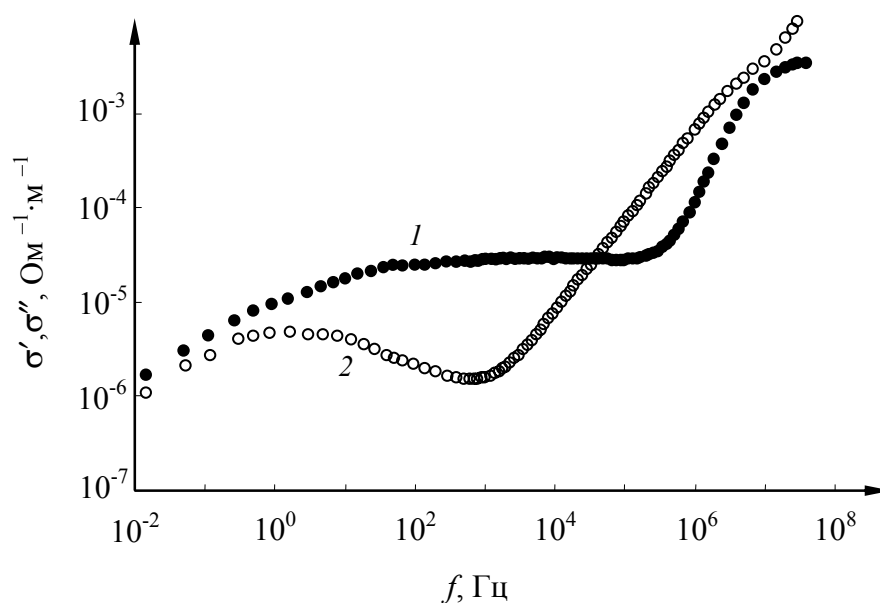


Рис. 4. Активная σ' (1) и реактивная σ'' (2) компоненты проводимости 8СВ

Как и в обычных электролитах, уменьшение проводимости при понижении частоты обычно связывается с уменьшением числа ионов вблизи электродов из-за окислительно-восстановительных процессов и медленной диффузии заряженных и нейтральных частиц, а также возможных процессов адсорбции катионных комплексов ЦТА⁺ на поверхности электродов. Это ведет к образованию двойного электрического слоя, который не только ограничивает проводимость, но и способствует возрастанию действительной компоненты $\epsilon'(f)$ в области низких частот из-за экранирования внутреннего электрического поля и приводит к кажущемуся увеличению емкости измерительной ячейки и ДП образца. Такое сильное возрастание ДП в области низких частот является необычным для чистых ЖК и наблюдается лишь при наличии заметной ионной проводимости. Необычным является и то, что реактивная компонента проводимости $\sigma'' = 2\pi f \epsilon' \epsilon_0$ также возрастает с понижением частоты $f < 10^3$ Гц, рис. 4 (2), что является следствием возрастания емкости в области двойного электрического слоя. И лишь при $f < 1$ Гц проводимость σ'' вновь начинает убывать, сравниваясь с активной компонентой σ' .

Для количественного описания полученных частотных зависимостей компонент ДП (рис. 3) часто используют классические дисперсионные соотношения Дебая, Коул-Коула или их сумму [11, 12]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i2\pi f\tau_D} + \frac{\varepsilon_{S0} - \varepsilon_\infty}{1 + (i2\pi f\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3)$$

где ε_∞ и ε_{S0} – значения ДП при $f \rightarrow \infty$ и $f \rightarrow 0$ соответственно, ε_S – статическое значение проницаемости ЖК, τ_D – время диэлектрической релаксации, а τ – характеризует время релаксации объемных зарядов. Первое из слагаемых описывает область диэлектрической релаксации, а второе – начальный участок низкочастотной дисперсии ДП (уравнение Коул-Коула с дробным параметром $\alpha < 1$). Этот подход является универсальным, но он служит лишь математической моделью и не позволяет определить такие макроскопические характеристики как подвижность, концентрацию и коэффициент диффузии ионов. Для численной оценки этих характеристик в ряде работ [3 – 5] были предложены дисперсионные соотношения, которые приведены в работах лишь для предельных случаев (для $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow \infty$), что затрудняет аппроксимацию диэлектрических спектров в широком диапазоне частот.

В электрохимии спектры импеданса различных электролитов аппроксимируются с помощью замещения образца эквивалентной схемой, в которой присутствует специфический элемент – импеданс Варбурга (W). В общем случае этот элемент моделируется последовательным соединением частотно-зависимого сопротивления R_W и емкости C_W , которые описывают процессы диффузии и проводимости у границы электрод – электролит и соответствуют следующим формулам:

$$R_W = \frac{W_S}{\sqrt{2\pi f}}. \quad (4)$$

$$C_W = \frac{1}{W_S \sqrt{2\pi f}}, \quad (5)$$

где W_S – постоянная Варбурга [13].

$$W_S = \frac{RTN_A}{F^2 S n \sqrt{D}}. \quad (6)$$

Здесь R – газовая постоянная, N_A – постоянная Авогадро, F – постоянная Фарадея, S – площадь пластин измерительной ячейки.

В данной работе для аппроксимации импедансного спектра во всем диапазоне частот предложена эквивалентная схема, показанная на рис. 5, где резистор R_1 моделирует сопротивление объема мезофазы, а цепочка $R_2 C_2$ вводится для описания дипольно-ориентационной области дисперсии диэлектрической проницаемости ЖК. Ёмкость C_1 определяет спектр импеданса в СВЧ – диапазоне.

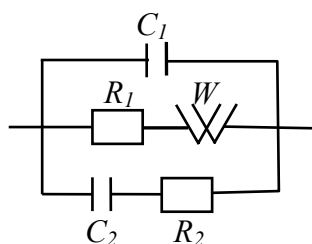


Рис. 5. Эквивалентная схема

Вклад элемента Варбурга в импедансный спектр наиболее наглядно проявляется при построении годографа импеданса в виде зависимости $Z''(f)$ от $Z'(f)$ (рис. 6). Экспериментальные точки, полученные при различных частотах, показывают, что высокочастотная часть годографа (вставка на рис. 6) имеет вид полуокружности, расположенной в начале координат. Частота, на которой наблюдается максимум полуокружности, соответствует времени электрической релаксации ЖК $\tau_E = 1/2\pi f_{max} = 3,98 \cdot 10^{-6}$ с. Низкочастотная часть импеданса проявляется в виде длинного луча, угол наклона которого к оси абсцисс близок к 45° .

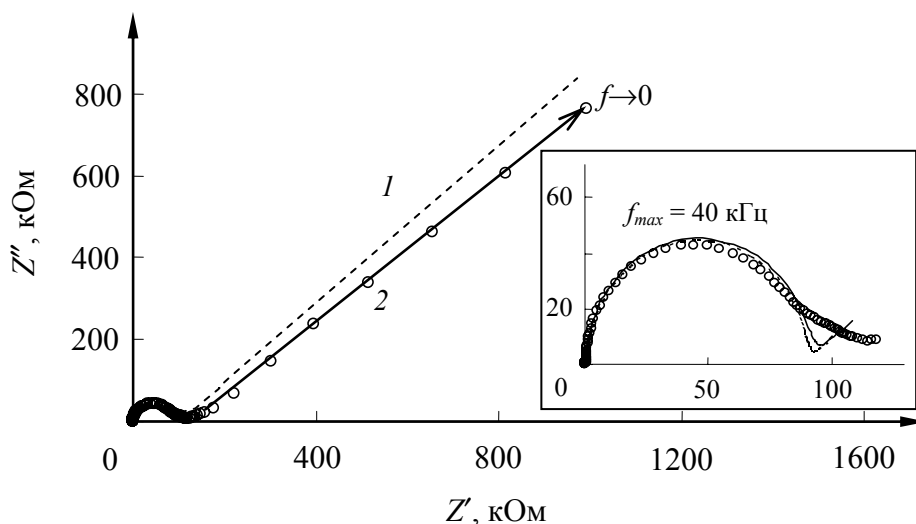


Рис. 6. Годограф импеданса 8СВ. Точки – экспериментальные данные, линии 1 и 2 – аппроксимация импедансом Варбурга и СРЕ соответственно

Расчет годографа импеданса по эквивалентной схеме (рис. 5) проводился с помощью специальной программы – симуляции импедансных спектров (*EIS – analyzer*). Наилучшее согласие расчета с экспериментом достигается при следующих параметрах электрической схемы: $R_1 = 90$ кОм, $C_1 = 15$ пФ, $R_2 = 940$ Ом, $C_2 = 31$ пФ, $W_S = 2 \cdot 10^5$ Ом·с^{-0.5} (пунктирная линия на рис. 6). Как видно, расчет несколько отличается от эксперимента, но в общих чертах он подтверждает протекание в исследуемом образце обычных диффузионных процессов, моделируемых конечным импедансом Варбурга. Это позволяет из соотношения (6) численным методом определить ориентировочные значения концентрации и коэффициента диффузии ионов $n = 3,8 \cdot 10^{21}$ м⁻³ и $D = 3,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

Причины несовпадения расчета с экспериментом могут быть весьма разнообразными, и для их выяснения требуются дополнительные исследования. В данной работе было установлено, что хорошая аппроксимация годографа достигается при замене элемента Варбурга в эквивалентной схеме (рис. 5) на электрохимический элемент постоянной фазы СРЕ:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (j2\pi f)^n} \quad (7)$$

Здесь Y_0 – частотно-независимый множитель, а дробный показатель степени $0 < n < 1$ описывает элементы с распределенными $R_i(f)$ $C_i(f)$ параметрами. По физическому смыслу этот элемент часто указывает на присутствие в различных материалах совокупности неравновесных процессов с дискретным или непрерывным набором времен релаксаций.

Наилучшее совпадение вычисленного импеданса СРЕ с результатами измерений были получены при следующих значениях $Y_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ и $n = 0,45$. Дробный показатель степени указывает на совокупность диффузионных процессов, обусловленных, по-видимому, наличием в образце неконтролируемых примесей.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе установлено, что введение ионного сурфактанта в ЖК приводит к появлению значительной ионной проводимости и гомеотропной ориентации «директора» из-за адсорбции катионных комплексов ЦТА⁺ на поверхности электродов. Это приводит к аномальному увеличению компонент ДП в низкочастотном диапазоне ($f < 1$ кГц) и к отличию от монотонных зависимостей компонент проводимости жидкокристаллической мезофазы. Используя метод замещения образца эквивалентной электрической схемой, проведена аппроксимация импедансных и диэлектрических спектров с использованием конечного диффузионного элемента Варбурга. Рассчитаны значения концентрации и коэффициентов диффузии ионов, определены времена электрической и диэлектрической релаксации, статические значения продольных компонент ДП и проводимости гомеотропно ориентированного ЖК в ячейке (табл.).

$n, \text{м}^{-3}$	$D, \text{м}^2/\text{с}$	$\tau_E, \text{с}$	$\tau_D, \text{с}$	ϵ_{\parallel}	$\sigma_{\parallel}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
$3,8 \cdot 10^{21}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$3,98 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \cdot 10^{-8}$	12,3	$1,9 \cdot 10^{-5}$

Показано, что в процессах диффузии могут принимать участие неконтролируемые ионные примеси, приводящие к появлению дискретного или непрерывного распределения времен релаксации, которые учитываются в эквивалентной схеме элементом постоянной фазы СРЕ.

Список использованной литературы

1. *П. де Жен*. Физика жидких кристаллов. М. : Мир, 1977. 395 с.
2. *Spokel G. J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. Vol. 22. P. 249 – 269.
3. *Sawada A., Nakazono Y., Tarumi K., Naemura S.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. Vol. 331. P. 457 – 464.
4. *Barbero G., Alexe-Ionescu A. L.* // Liq. cryst. 2005. Vol. 32. № 7. P. 943 – 949.
5. *Alexe-Ionescu A. L., Barbero G., Lelidis I.* // Phys. Rev. E. 2009. Vol. 80. 061203. P. 1 – 6.
6. *Зырянов В. Я., Крахалев М. Н., Прищепина О. О., Шабанов А. В.* // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. Вып. 6. С. 440 – 445.
7. *Безродная Т. Б., Несправа В. В., Пучковская Г. А., Чашечникова И. Т., Бойко Ю. П., Баран Я.* // Ж. прикл. спектр. 2011. Т. 78. № 1. С. 56 – 65.
8. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.* Электрохимия. М. : Химия, КолосС, 2006. 672 с.
9. *Томилин М. Г.* Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб. : Политехника. 2001. 325 с.
10. *Беляев Б. А., Дрокин Н. А., Шабанов В. Ф., Шепов В. Н.* // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. Вып. 3. С. 567 – 571.
11. *Murakami S., Iga H., Naito H.* // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. № 11. P. 6396 – 6400.
12. *Koval'chuk A. V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. Vol. 13. P. 10333 – 10345.
13. *Графов Б. М., Укше Е. А.* // Успехи химии. 1975. Т. XLIV. Вып. 11. С. 1979 – 1986.

Поступила в редакцию 18.09.2012 г.