УДК 537.226.5, 538.956

DOI: 10.18384/2310-7251-2021-2-30-40

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА 4-ПЕНТИЛ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Лакунов И. С., Зотов А. А., Емельянов В. А., Барабанова Н. Н.

Московский государственный областной университет

141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24, Российская Федерация

Аннотация

Цель: экспериментальное исследование дисперсии диэлектрической проницаемости нематического жидкого кристалла 5CB в широком интервале температур и проведение численных аппроксимаций полученных зависимостей.

Процедура и методы. Проведены измерения продольной и поперечной компонент комплексной диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 5CB в широком интервале температур от 263 до 318 К и диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц ёмкостным методом и на частоте 39,25 ГГц волноводным методом.

Результаты. Обнаружена и исследована переохлаждённая жидкокристаллическая фаза исследуемого вещества, представляющая собой совокупность молекул нематика и молекулярных ассоциаций. Проведена числовая аппроксимация диэлектрических спектров нематической и переохлаждённой жидкокристаллической фаз.

Теоретическая и/или практическая значимость. Показано, что дисперсия продольной и поперечной компонент диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 5CB в нематической фазе удовлетворительно описываются уравнениями Дебая, а в переохлаждённой фазе – уравнениями Коул и Коула. Рассчитаны времена релаксации дипольной поляризации.

Ключевые слова: жидкий кристалл, нематик, переохлаждённая фаза, молекулярные ассоциации, диэлектрическая проницаемость, время релаксации

DIELECTRIC PROPERTIES OF A 4-PENTIL-4'-CYANOBIPHENYL LIQUID CRISTAL IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

I. Lakunov, A. Zotov, V. Emelyanov, N. Barabanova

Moscow Region State University

ul. Very Voloshinoy 24, 141014 Mytishchi, Russian Federation

Abstract

Aim. We study experimentally the dispersion of the permittivity of a 5CB nematic liquid crystal in a wide temperature range and numerically approximate the obtained dependences.

Methodology. The longitudinal and transverse components of the complex permittivity of a 5CB liquid crystal are measured in a wide temperature range from 263 to 318 K and in the frequency range from 100 Hz to 1 MHz by the capacitive method and at a frequency of 39.25 GHz by the waveguide method.

Results. The supercooled liquid crystal phase of the substance in question, which is a combination of nematic molecules and molecular associations, is found and studied. The numerical approximation of the dielectric spectra of the nematic and supercooled liquid crystal phases is performed.

Research implications. It is shown that dispersion of the longitudinal and transverse components of the permittivity of a 5CB liquid crystal in the nematic phase is satisfactorily described by the Debye equations, and in the supercooled phase by the Cole–Cole equations. The relaxation times of the dipole polarization are calculated.

Keywords: liquid crystal, nematic, supercooled phase, molecular associations, permittivity, relaxation time

Введение

Отличительной особенностью жидкокристаллических веществ является анизотропия молекул и их построение в предоставленном объеме. Такие структуры чувствительны к влиянию внешних полей разной природы. Экспериментальный набор физико-химических характеристик открывает возможность получить сведения о веществе на молекулярном уровне. Исследование зависимости диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля позволяет определить такие величины как время релаксации, дипольный момент и другие.

Целью данной работы является исследование дисперсии диэлектрической проницаемости нематического жидкого кристалла в широком интервале температур и проведение численных аппроксимаций полученных зависимостей.

Объект исследования и методика измерений

В качестве объекта исследования использовался 4-пентил-4'-цианобифенил, структурная формула которого представлена на Рис. 1.

Рис. 1 / Fig. 1. Структурная формула жидкого кристалла 5CB / Structural formula of 5CB liquid crystal.

Источник: составлено авторами.

Данный образец является полярным органическим соединением. По форме молекул мезоген относится к каламитикам, то есть к одноосным жидким кристаллам, определяемым точечными группами симметрии, поэтому тензор ϵ_{ij} будет иметь матрицу из двух отличных от нуля компонент. Разность этих главных значений называют анизотропией диэлектрической проницаемости [1, с. 133–135; 2, с. 52, 55]:

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}, \quad (1)$$

где $\epsilon_{\parallel}$ – диэлектрическая проницаемость вдоль директора; $\epsilon_{\perp}$ – диэлектрическая проницаемость в направлении, перпендикулярном директору. Исследуемый жидкий кристалл обладает положительной анизотропией диэлектрической проницаемости.

При частотах, сравнимых с обратной величиной времени релаксации, следует учитывать явление дисперсии. Она проявляется в уменьшении действительной части диэлектрической проницаемости и увеличении мнимой части, которая характеризует диссипацию энергии электрического поля на преодоление сил трения между молекулами:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (2)$$

В случае переменного поля с циклической частотой ω классическая теория Дебая приводит к выражению [1, с. 133–135; 2, с. 52, 55]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}, \quad (3)$$

где ϵ_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 – низкочастотная диэлектрическая проницаемость; τ – время релаксации.

Когда имеется распределение времени релаксации, применяют эмпирическое уравнение Коул-Коула [3; 4]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau^*)^{1-\alpha}}, \quad (4)$$

где α – коэффициент распределения; τ^* – наиболее вероятное время релаксации.

Измерения диэлектрической проницаемости на частотах от 100 Гц до 1 МГц проводились ёмкостным методом [5], а на частоте 39,25 ГГц волноводным методом [6–9]. Ориентация молекул задавалась внешним постоянным магнитным полем величиной 0,25 Тл.

В ходе эксперимента жидкий кристалл постепенно охлаждался, начиная с изотропной фазы, сначала при одной взаимной ориентации магнитного и электрического полей, затем при другой. Измерения диэлектрической проницаемости для каждой температуры осуществлялись после часа термостатирования.

Результаты измерений и их анализ

Температурные зависимости продольной $\epsilon_{\parallel}$ и поперечной $\epsilon_{\perp}$ компонент диэлектрической проницаемости на частоте 100 Гц представлены на рис. 2.

Рис. 2 / Fig. 2. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 5CB от температуры на частоте 100 Гц / Dependence of the real part of the dielectric constant of the liquid crystal 5CB on temperature at a frequency of 100 Hz.

Источник: данные авторов.

Из рисунка видно, что при температуре 306 К исследуемый жидкий кристалл переходит из изотропной в нематическую фазу. При этом анизотропия диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ достигает значения 12. При температуре 292 К анизотропия $\Delta\epsilon$ резко уменьшается до 1,2. Данную температуру можно рассматривать как температуру перехода жидкого кристалла из нематической в переохлажденную фазу [10]. Процесс переохлаждения нематической фазы характеризуется переходом к двухкомпонентной системе, состоящей из молекул и молекулярных ассоциаций 5CB.

Причина объединения молекул в ассоциаты объясняется дисперсионным взаимодействием, так как данный контакт отвечает наиболее равновесному состоянию системы. Молекулярные ассоциации обладают незначительной анизотропией, поэтому анизотропия диэлектрической проницаемости определяется оставшейся нематической фазой. При дальнейшем охлаждении системы синтез продолжается, анизотропия уменьшается и при температуре 273 К становится равной нулю и жидкий кристалл переходит в твердое состояние.

Результаты измерений диэлектрической проницаемости на частоте 39,25 ГГц приведены на рис. 3а. Из рисунка видно, что значения действительной части диэлектрической проницаемости в изотропной фазе в пределах погрешности не зависят от температуры. Параллельная компонента $\epsilon_{\parallel}$ с уменьшением температуры увеличивается, а перпендикулярная $\epsilon'_{\perp}$ — уменьшается. График зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости представлен на рис. 3б.

Рис. 3. / Fig. 3. Температурная зависимость компонент (а) и анизотропии (б) диэлектрической проницаемости ϵ' жидкого кристалла 5CB на частоте 39,25 ГГц / Temperature dependence of the components (a) and anisotropy (b) of the dielectric constant ϵ' of the 5CB liquid crystal at a frequency of 39.25 GHz.

Источник: данные авторов.

Значения анизотропии являются положительными и имеют небольшую величину. Частота 39,25 ГГц является достаточно высокой, и можно считать, что поляризация жидкого кристалла обусловлена только деформацией молекул. Таким образом, анизотропия диэлектрической проницаемости на данной частоте определяется анизотропией поляризуемости молекул и параметром ориентационного порядка.

Анализ полученных частотных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости для нематической фазы 5CB проводился при помощи уравнения Дебая (3), записанного в виде:

$$\epsilon'_k(\epsilon''_k\omega) = \epsilon_{0k} - \tau_k \epsilon''_k \omega; \quad (5)$$

$$\epsilon'_k \left(\frac{\epsilon''_k}{\omega} \right) = \epsilon_{\infty k} + \frac{1}{\tau_k} \frac{\epsilon''_k}{\omega};$$

где вместо k ставится символ $\parallel$ или $\perp$ в зависимости от рассматриваемой компоненты.

По экспериментальным данным, полученным на частотах 100 Гц – 1 МГц, были построены прямые $\epsilon'_k(\epsilon''_k\omega)$ и $\epsilon'_k \left(\frac{\epsilon''_k}{\omega} \right)$ (см. рис. 4).

По точкам пересечения этих прямых с осью ϵ'_k были определены значения $\epsilon_{0\parallel} = 18,00$; $\epsilon_{\infty\parallel} = 3,87$; $\epsilon_{0\perp} = 8,31$; $\epsilon_{\infty\perp} = 3,01$, а по углу наклона – времена релаксации: $\tau_{\parallel} = 25,8$ нс; $\tau_{\perp} = 40,0$ нс.

Экспериментальные значения и аппроксимирующая кривая по расчётным параметрам изображены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что аппроксимирующая кривая хорошо описывает низкочастотные экспериментальные данные, однако в СВЧ диапазоне наблюдается

расхождение. Экспериментальные точки лежат ниже расчётных. Также проведённая аппроксимация не даёт смены знака анизотропии диэлектрической проницаемости, наблюдаемого авторами [11]. При этом максимум диэлектрических потерь наблюдался при частоте 6,19 МГц для параллельной компоненты и 3,98 МГц для перпендикулярной компоненты.

Рис. 4 / Fig. 4. Экспериментальные зависимости линеаризованного уравнения Дебая для продольной (а) и поперечной (б) компонент комплексной диэлектрической проницаемости / Experimental dependences of the linearized Debye equation for the longitudinal (a) and transverse (b) components of the complex permittivity.

Источник: данные авторов.

Рис. 5 / Fig. 5. Дисперсионные кривые для нематической фазы жидкого кристалла 5CB при температуре 303 К / Dispersion curves for the nematic phase of the liquid crystal 5CB at a temperature of 303 K

Источник: данные авторов.

Рис. 6 / Fig. 6. Дисперсионные кривые для переохлажденной фазы жидкого кристалла 5CB при температуре 290 K / Dispersion curves for the supercooled phase of the liquid crystal 5CB at a temperature of 290 K.

Источник: данные авторов.

Частотные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости переохлажденной нематической фазы 5CB представлены на рис. 6. Максимум диэлектрических потерь параллельной компоненты наблюдался при частоте 540 Гц, а для перпендикулярной компоненты – при частоте 580 Гц.

В качестве функции аппроксимации было использовано подходящее для многокомпонентных систем уравнение Коул-Коула (4), представленное в виде:

$$\epsilon'_k = \epsilon_{\infty k} + (\epsilon_k - \epsilon_{\infty k}) \frac{1 + (\omega\tau_k)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau_k)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_k)^{2(1-\alpha)}}, \quad (6)$$

$$\epsilon''_k = (\epsilon_k - \epsilon_{\infty k}) \frac{(\omega\tau_k)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau_k)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_k)^{2(1-\alpha)}}, \quad (7)$$

где вместо k ставится символ $\parallel$ или $\perp$ в зависимости от рассматриваемой компоненты.

Расчёт параметров, входящих в уравнение (4), производился с помощью диаграмм Коул-Коула [3; 4] (рис. 6). Полученные диаграммы представляют собой дуги окружностей, центры которых лежат ниже оси действительной части диэлектрической проницаемости. Таким образом, для параметров были получены следующие значения: $\epsilon_{\infty\parallel} = 3,40$; $\epsilon_{0\parallel} = 7,03$; $\alpha_{\parallel} = 0,131$; $\tau_{\parallel} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ с; $\epsilon_{\infty\perp} = 3,15$; $\epsilon_{0\perp} = 5,30$; $\alpha_{\perp} = 0,197$; $\tau_{\perp} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ с. Построенные по этим параметрам кривые достаточно хорошо описывают экспериментальные данные.

Рис. 7 / Fig. 7. Диаграммы Коул-Коула для продольной и поперечной компонент диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 5CB при температуре 290 K / Cole – Cole diagrams for the longitudinal and transverse components of the dielectric constant of a 5CB liquid crystal at a temperature of 290 K.

Источник: данные авторов.

Также можно отметить, что времена релаксации $\tau_{||}$ и $\tau_{\perp}$ в переохлаждённой жидкокристаллической фазе одного порядка и на пять порядков больше времён релаксации в нематической фазе, что можно объяснить возросшей вязкостью.

Заключение

Исследована дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 5CB в нематической и переохлаждённой жидкокристаллической фазах. Установлено, что анизотропия диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 5CB положительна в рассматриваемом диапазоне частот и температур. Проведена аппроксимация экспериментальных данных с использованием уравнений Дебая и Коул-Коула. Рассчитаны времена релаксации дипольной поляризации жидкого кристалла. Времена релаксации в переохлаждённой фазе на пять порядков больше времён релаксации в нематической фазе.

Статья поступила в редакцию 11.06.2021 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 318 с.
2. Де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 152 с.
3. Cole K. S.; Cole R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics // The Journal of Chemical Physics. 1941. Vol. 9. Iss. 4. P. 341–352. DOI: 10.1063/1.1750906.
4. Cole K. S.; Cole R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics // The Journal of Chemical Physics. 1942. Vol. 10. Iss. 2. P. 98–105. DOI: 10.1063/1.1723677.

5. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. Hoboken: Wiley Publ., 2018. 528 p.
6. Емельянов В. А., Шубин А. В. Методика измерения диэлектрической проницаемости нематических жидких кристаллов в СВЧ-диапазоне // Вестник Московского государственного областного университета (электронный журнал). 2012. № 3. URL: <https://vestnik-mgou.ru> (дата обращения: 06.03.2021).
7. Брандт А. А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. 404 с.
8. Емельянов В. А. Диэлектрические свойства жидкого кристалла ЖК-1289 // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2020. № 1. С. 102–110. DOI: 10.18384/2310-7251-2020-1-102-110.
9. The dielectric properties of nematic LC-1289 in microwave range / Emelianov V. A., Gevorkyan E. V., Barabanova N. N., Zhachkin V. A. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1560. P. 012035. DOI: 10.1088/1742-6596/1560/1/012035.
10. Шабатина Т. И. Реакции в мезогенных цианофенилах при низких температурах и криоформирование металл-мезогенных наносистем // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2002. Т. 43. № 5. С. 273–285.
11. Диэлектрическая анизотропия жидкого кристалла 5 ЦБ в дециметровом диапазоне длин волн / Беляев Б. А., Дронкин Н. А., Шабанов В. Ф., Шепов В. Н. // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. Вып. 3. С. 564–566.

REFERENCES

1. Sonin A. S. *Vvedenie v fiziku zhidkikh kristallov* [Introduction to the physics of liquid crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1983. 318 p.
2. De Jeux V. *Fizicheskie svoystva zhidkokristallicheskikh veshchestv* [Physical properties of liquid crystalline substances]. Moscow, Mir Publ., 1982. 152 p.
3. Cole K. S.; Cole R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1941, vol. 9, iss. 4, pp. 341–352. DOI: 10.1063/1.1750906.
4. Cole K. S.; Cole R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1942, vol. 10, iss. 2, pp. 98–105. DOI: 10.1063/1.1723675.
5. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. Hoboken, Wiley Publ., 2018. 528 p.
6. Emel'yanov V. A., Shubin A. V. [Dielectric permittivity measuring method for nematic liquid crystals in microwave frequency range]. In: *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta (elektronnyi zhurnal)* [Bulletin of the Moscow Region State University (e-journal)], 2012, no. 3. Available at: <https://vestnik-mgou.ru> (accessed: 06.03.2021).
7. Brandt A. A. *Issledovanie dielektrikov na sverkhvysokikh chastotakh* [The study of dielectrics at ultrahigh frequencies]. Moscow, Gosudarstvennoe izdatel'stvo fiziko-matematicheskoi literatury Publ., 1963. 404 p.
8. Emel'yanov V. A. [Dielectric properties of liquid crystal LC-1289]. In: *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Fizika-matematika* [Bulletin of the Moscow Region State University. Series: Physics-Mathematics], 2020, no. 1, pp. 102–110. DOI: 10.18384/2310-7251-2020-1-102-110.

9. Emelianov V. A., Gevorkyan E. V., Barabanova N. N., Zhachkin V. A. The dielectric properties of nematic LC-1289 in microwave range. In: *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1560. P. 012035. DOI: 10.1088/1742-6596/1560/1/012035.
10. Shabatina T. I. [Reactions in mesogenic cyanophenyls at low temperatures and cryoformation of metal-mesogenic nanosystems]. In: *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya* [Bulletin of the Moscow University. Series 2: Chemistry], 2002, vol. 43, no. 5, pp. 273–285.
11. Belyaev B. A., Dronkin N. A., Shabanov V. F., Shepov V. N. [Dielectric anisotropy of 5cb liquid crystal in a decimeter wavelength range]. In: *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2000, vol. 42, no. 3, pp. 564–566.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лакунов Иван Сергеевич – студент физико-математического факультета Московского государственного областного университета;
e-mail: lakunov.ivan@mail.ru;

Зотов Александр Александрович – студент физико-математического факультета Московского государственного областного университета;
e-mail: aleksandr.zotov.99@mail.ru;

Емельянов Владимир Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей физики Московского государственного областного университета;
e-mail: vladanemel@mail.ru;

Барabanова Наталья Николаевна – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей физики Московского государственного областного университета;
e-mail: nn.barabanova@mgou.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ivan S. Lakunov – Student, Faculty of Physics and Mathematics, Moscow Region State University;
e-mail: lakunov.ivan@mail.ru;

Aleksandr A. Zotov – Student, Faculty of Physics and Mathematics, Moscow Region State University;
e-mail: aleksandr.zotov.99@mail.ru;

Vladimir A. Emelyanov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Department of General Physics, Moscow Region State University;
e-mail: vladanemel@mail.ru;

Nataliya N. Barabanova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Departmental Head, Department of General Physics, Moscow Region State University;
e-mail: nn.barabanova@mgou.ru

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Лакунов И. С., Зотов А. А., Емельянов В. А., Барабанова Н. Н. Диэлектрические свойства жидкого кристалла 4-пентил-4'-цианобифенила в широком диапазоне температур // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2021. № 2. С. 30–40.

DOI: 10.18384/2310-7251-2021-2-30-40

FOR CITATION

Lakunov I. S., Zotov A. A., Emelyanov V. A., Barabanova N. N. Dielectric properties of a 4-pentil-4'-cyanobiphenyl liquid crystal in a wide temperature range. In: *Bulletin of the Moscow Region State University. Series: Physics-Mathematics*, 2021, no. 2, pp. 30–40.

DOI: 10.18384/2310-7251-2021-2-30-40