

## **ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС И ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НЖК В МИКРОПОРАХ**

*Ф.М. Алиев, М.Н. Бреганов*

Впервые обнаружен температурный гистерезис и низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости нематического жидкого кристалла (НЖК) в микропорах с радиусом 65 Å, отсутствующие в свободном состоянии. Соответствующее время релаксации слабо зависит от температуры.

Успехи, достигнутые в исследованиях поверхностных свойств жидких кристаллов и актуальность этих исследований убедительно показаны в обзоре <sup>1</sup>. Однако исследований динами-

ки молекулярного движения в поверхностных слоях НЖК до последнего времени не проводилось.

В настоящей работе для изучения этого вопроса использован метод диэлектрической спектроскопии, который в одном эксперименте дает информацию об ориентационной подвижности молекул, структурных изменениях и фазовых переходах.

Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  проводились на пентилцианбифениле – 5 ЦБ ( $T_{CN} = 295$  К,  $T_{NI} = 308$  К), любезно предоставленном П. Адоменасом, который вводили в поры микропористой силикатной матрицы (МПМ) со средним радиусом, удельной поверхностью и объемной долей пор:  $r = 65$  Å,  $100 \text{ m}^2$  на  $1 \text{ cm}^3$  и  $\omega = 0,27$  соответственно. Использовалась установка <sup>2</sup>, дополненная измерителем импеданса и передачи Tesla BM538, откалиброванном в интервале частот  $0,5 - 80$  МГц.

Емкость конденсатора с исследуемыми образцами, измеряемая в магнитном поле с напряженностью  $6$  кГс, достаточной для создания однородной ориентации в свободном НЖК, всегда была равна емкости измеренной без магнитного поля.

Диэлектрические свойства алкилцианбифенилов в свободном состоянии хорошо изучены <sup>3</sup> и в нематической фазе для них наблюдается две области дисперсии  $\epsilon$ . Первая – связана с вращением молекулы вокруг короткой оси: времена релаксации  $\tau_{1\text{св}}$  для 5 ЦБ меняются от  $5,3 \cdot 10^{-8}$  с до  $2,3 \cdot 10^{-8}$  с при изменении  $T$  от 294 К до 304 К; вторая – обусловлена в основном прецессией длинной оси молекулы вокруг направления директора ( $\tau_{2\text{св}} \approx 5,6 \dots 4 \cdot 10^{-9}$  с). Мода связанная с вращением молекулы вокруг длинной оси не наблюдается, т. к. дипольный момент молекулы направлен вдоль этой оси.

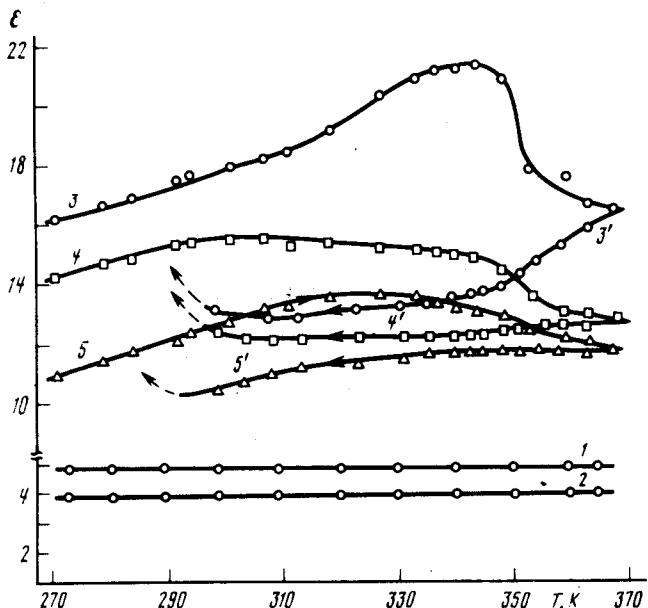


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости: 1 –  $\epsilon_K$ , 2 –  $\epsilon_M$ , 3 – 3' (1 кГц), 4 – 4' (10 кГц), 5 – 5' (500 кГц) – НЖК в микропорах. 3, 4, 5 – нагревание, 3', 4', 5' – охлаждение

Измеряемой величиной являлась  $\epsilon_c$  двухфазной системы: матрица – НЖК. Диэлектрические проницаемости  $\epsilon_K$  – материала каркаса матрицы для МПС, равная 4,82, и  $\epsilon_M$  пустой матрицы, равная 3,9, оказались при исследованных температурах (рис. 1, линии 1, 2) и частотах (рис. 2, линии 1 и 2) постоянными. Для определения диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{ЖК}}$  второй фазы – необходимо применение теории, теории, учитывающей анизотропию и локальную неоднородность поверхностных слоев и справедливой при больших концентрациях ЖК для включения разной формы. Такая теория авторам неизвестна. Поэтому для расчета  $\epsilon_{\text{ЖК}}$  использовалось соотношение <sup>4</sup>  $\epsilon_c = \epsilon_K + (\epsilon_{\text{ЖК}} - \epsilon_K) f \omega$ , справедливое для изотропных включений сферической формы, где  $f = (\epsilon_c + 2\epsilon_K) / 3\epsilon_K$ . Усредненные по объему  $\epsilon_{\text{ЖК}}$ , полученные таким образом, приведены в зависимости от  $T$  на рис. 1 и в зависимости от частоты  $v$  на рис. 2.

На температурной зависимости  $\epsilon_{жк}$  имеется гистерезис, величина которого зависит от частоты внешнего электрического поля, а на частотной – три области дисперсии.

Применение адекватной теории может привести, в первую очередь, к изменению абсолютных значений  $\epsilon_{жк}$  и в меньшей мере влиять на характер температурной и частотной зависимостей, которые обсуждаются.

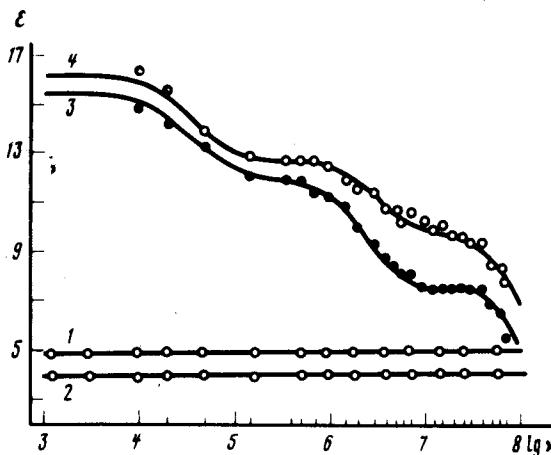


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости: 1 –  $\epsilon_K$ , 2 –  $\epsilon_M$ ; 3 –  $\epsilon_{жк}$  (271 K), 4 – (336,5 K)

Из рис. 2 видно, что зависимость  $\epsilon(\nu)$  имеет релаксационный характер, поэтому для определения времен релаксации для каждой области дисперсии использовали уравнение Дебая

$$\epsilon_i(\nu) = \epsilon_{i\infty} + (\epsilon_{i0} - \epsilon_{i\infty})/(1 + 4\pi^2\nu^2\tau_i^2),$$

где  $i$  – номер области дисперсии. Времена релаксации определялись совмещением расчетных кривых  $\epsilon_i(\nu)$  – сплошные линии на рис. 2 с экспериментальными по методу наименьших квадратов. Времена релаксации, определенные таким образом для первых двух областей представлены на рис. 3 в зависимости от обратной температуры. При расчете  $\tau_3$  для третьей области дисперсии  $\epsilon_{3\infty}$  полагали равной  $\epsilon_\infty = 2,3$  для 5 ЦБ в свободном состоянии и поэтому для  $\tau_3$  может быть указан только порядок величины:  $\tau_3 \sim 5 \cdot 10^{-9}$  с, что близко к  $\tau_{2CB}$  соответствующему прецессионному механизму дисперсии для свободного НЖК. Времена релаксации  $\tau_2$  для второй области дисперсии при  $T > 296$  К превышают  $\tau_{1CB}$  для свободного 5 ЦБ и зависят от  $T$  слабее, чем  $\tau_{1CB}$ , что видно из рис. 3.

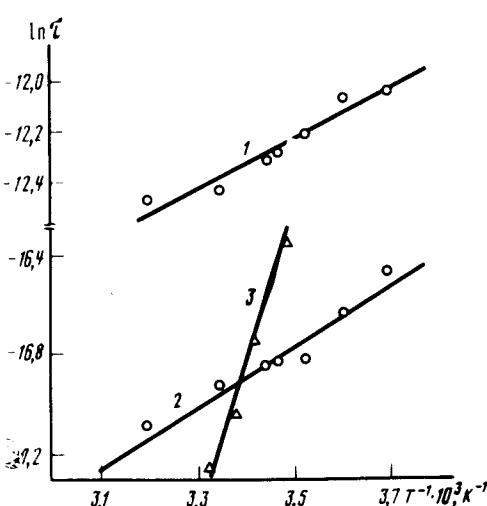


Рис. 3. Зависимость  $\ln\tau$  от  $T^{-1}$ : 1 – первая область дисперсии, 2 – вторая область дисперсии, 3 –  $\tau_{1CB}$  для свободного 5 ЦБ

Все обнаруженные эффекты для НЖК в микропорах: характер зависимости  $\epsilon(T)$ , особенности времени релаксации  $\tau_2$  и наличие низкочастотной дисперсии, отсутствующей у 5 ЦБ в свободном состоянии, могут быть объяснены с привлечением предположения о возникновении вблизи стенки поры полярного порядка смектического типа<sup>1</sup>, навязанного стенкой. Действительно, для свободных ЖК в смектических A- и C-фазах зависимость  $\epsilon(T)$  имеет гистерезис<sup>5</sup>, времена релаксации, определяющие вращательную подвижность молекул вокруг короткой оси, увеличиваются, а их температурная зависимость становится слабее, чем в нематической фазе. При наличии полярного порядка решения уравнений Ландау – Халатникова, описывающих релаксацию параметра порядка в пространственно-неоднородной системе, допускают существование низкочастотной моды, для которой время релаксации слабо зависит от  $T$  и при критической температуре остается конечным<sup>6</sup>.

Толщина полярного слоя, обусловленного взаимодействием диполей с твердой поверхностью стенки поры, равна<sup>1</sup>:  $l = (2D_{\parallel} \tau_2)^{1/2}$ , где  $D_{\parallel}$  – коэффициент диффузии в направлении директора. Полагая, что  $D_{\parallel} \approx 4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (типичное значение для ЖК) и  $\tau_2 \approx 5 \cdot 10^{-8}$  с (рис. 3), получим  $l \approx 63$  Å, т. е.  $l$  равно радиусу поры, что согласуется со сделанным предположением.

Из рис. 1 видно, что температуру  $T \approx 350$  К можно приписать температуре фазового перехода НЖК в изотропную фазу. Это приводит к выводу, что ориентирующее действие поверхности пор способствует возникновению ЖК фазы, т. к. для свободного 5 ЦБ  $T_{NT} = 283$  К.

Авторы выражают благодарность Е.И.Кацу, В.В.Лебедеву, М.А.Осипову за обсуждение работы, Е.И.Рюмцеву и А.П.Ковшику за поддержку работы.

#### Литература

1. Блинов Л.М., Кац Е.И., Сонин А.А. УФН, 1987, **152**, 449.
2. Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Адоменас П.В., Денинте Ю.Н., Цветков В.Н. Кристаллография, 1978, **23**, 144.
3. Ratha B.R., Shashidhar R. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1977, **42**, 185; Lippens D., Parneix J.P., Chapoton A. J. de Phys., 1977, **38**, 1465.
4. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куршленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наук. думка, 1977.
5. Massalska-Arodz M., Moscicki J.K., Wrobel S. Act. Phys. Pol., 1980, **A58**, 443.
6. Блинов Л.М., Береснев Л.А. УФН, 1984, **134**, 391.