

На правах рукописи

Дрокин Николай Александрович

**МИКРОПОЛОСКОВЫЕ РЕЗОНАТОРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Красноярск – 2007

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН

- Научный консультант:** доктор технических наук,
профессор Беляев Б.А.
- Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,
профессор Найден Е. П.
- доктор физико-математических наук,
профессор Подопригора В. Г.
- доктор физико-математических наук,
профессор Слабко В. В.

Ведущая организация:
Томский государственный университет

Защита состоится " 8 " февраля 2008 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 в Институте Физики им Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, Институт физики.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им Л.В.Киренского СО РАН.

Автореферат разослан " 18 " декабря 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.055.01
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы определяется необходимостью измерений комплексной диэлектрической проницаемости (ДП) жидких кристаллов (ЖК) для решения как фундаментальных, так и прикладных задач в различных областях физики и техники. Для обеспечения гарантированной точности и достоверности определения электрофизических характеристик, требуется соответствующая инструментальная база, учитывающая специфические особенности диагностируемых материалов. Это заставляет критически взглянуть на многие, ставшие уже классическими, методы измерений диэлектрических характеристик на основе коаксиальных или волноводных линий передач и обратиться к еще мало изученным, но уже положительно зарекомендовавшим себя устройствам на основе микрополосковой техники. Основное достоинство микрополосковых устройств – их миниатюрность и, как следствие, высокая чувствительность, а также простота в изготовлении, гибкие функциональные возможности и разнообразие конструкторских решений. Разработка и применение микрополосковых измерительных устройств может рассматриваться как новое дополнение к волноводным методам диэлькометрии, призванное лучше освоить наиболее трудный для диэлектрических измерений дециметровый диапазон длин волн.

В то же время для детального изучения ЖК требуется определенная методическая и методологическая деятельность, необходимая для анализа и понимания полученных результатов. На данном этапе главный акцент исследований ЖК переместился в область более глубокого изучения молекулярных механизмов формирования жидкокристаллических структур, которые определяются химическим строением молекулярного остова, полярными группами и гибкими алкильными цепями. Естественно, что такие многоатомные мезогенные молекулы имеют большое число степеней свободы вращательных и трансляционных движений, которые определяют равновесную конформацию, а вместе с ней форму и физические свойства жидких кристаллов. Это, в свою очередь, приводит к «размытию» частотных диэлектрических спектров, что существенно затрудняет их анализ и установление связи между измеряемыми макроскопическими свойствами мезофаз и такими микроскопическими характеристиками, как времена диэлектрической релаксации молекул. Хорошо известно, что «размытые» диэлектрические спектры наилучшим образом описываются с помощью функции непрерывного распределения времен релаксации (ФРВР). Построить микроскопическую модель сложных молекулярных релаксационных движений удастся лишь в исключительных случаях, поэтому в мировой практике особую актуальность приобретают разрабатываемые в настоящее время численные методы восстановления ФРВР непосредственно из экспериментально измеряемых дис-

персионных спектров. Развитие и совершенствование этих методов может обеспечить более совершенный анализ диэлектрических спектров и лучшее понимание процессов диэлектрической релаксации и молекулярной динамики ЖК. Учитывая тот факт, что жидкие кристаллы – это большой, постоянно увеличивающийся класс соединений, разработка новых диэлектрических методов их диагностики на основе микрополосковой техники и исследование их диэлектрических свойств в СВЧ диапазоне являются важными и актуальными задачами.

Состояние вопроса к началу исследований по теме диссертации.

Жидкий кристалл – это совершенно новый объект исследований, методика диэлектрических измерений которого начала развиваться на рубеже 70-80-х годов. На начальном этапе большинство исследователей ограничивались определением диэлектрических характеристик ЖК в области радиочастот от 0 до 30 МГц. В то же время важность и актуальность диэлектрических исследований ЖК в СВЧ-области совершенно очевидна, особенно в наиболее трудном для эксперимента дециметровом диапазоне длин волн, где проявляется дисперсия ДП, выявляются специфические резонансные и релаксационные явления для большинства ЖК. Как показали предварительные измерения дисперсии некоторых ЖК, проведенные лишь на нескольких фиксированных частотах, диэлектрические спектры зачастую не подчиняются классической дебаевской зависимости с одним временем релаксации. Такие «размытые» диэлектрические спектры анализировались, как правило, графическим методом «Коула-Кола», в котором взаимосвязанные компоненты $\varepsilon''(\omega)$ и $\varepsilon'(\omega)$ аппроксимировались подходящим числом независимых релаксационных процессов с определенными временами релаксации. Однако данные различных авторов зачастую не совпадали. Это явилось одной из причин постановки данной работы по поиску и созданию новых высокочувствительных диэлектрических устройств на основе микрополосковой техники для измерения диэлектрических свойств жидких кристаллов.

Целью и основными задачами настоящей работы являются:

- Разработка и применение СВЧ-датчиков на основе микрополосковых резонаторов для диэлектрических измерений ЖК в широком диапазоне частот (0,1 – 9 ГГц), температур (0 – 90°C), внешних электрических ($U = 0 – 100$ В) и магнитных ($H = 0 – 3000$ Э) полей.
- Развитие новых численных методов и подходов для анализа диэлектрических спектров с целью установления связи измеряемых макроскопических диэлектрических характеристик с молекулярной структурой и молекулярной динамикой различных групп нематических ЖК.

В процессе выполнения работы ставились и решались следующие основные задачи:

1. Поиск новых технических решений, направленных на создание специализированных диэлькометрических устройств на основе микрополосковой техники, служащих для измерений комплексной диэлектрической проницаемости малых объемов ($\sim 5 \times 5 \times 0,1 \text{ мм}^3$) жидких кристаллов и других веществ.
2. Разработка новых методов и способов диэлектрических измерений как малых ($\epsilon \sim 2 - 3$), так и больших ($\epsilon \sim 10 - 80$) величин диэлектрической проницаемости анизотропных сред, основанных на использовании неэквидистантного спектра собственных частот измерительных резонаторов и полюса затухания микрополосковых датчиков.
3. Исследование высокочастотной действительной и мнимой компонент ДП нематических ЖК класса алкилцианобифенилов, оксидцианобифенилов, составов с различной длиной подвижных алкильных групп, структурой молекулярного остова, типом жидкокристаллического упорядочения, величиной и знаком диэлектрической анизотропии с целью тестирования качества работы измерительных устройств и получения новой информации о диэлектрических свойствах ЖК.
4. Развитие методов анализа спектров ДП веществ для определения ФРВР из экспериментально измеренных диэлектрических спектров ЖК для установления связи между макроскопически измеряемыми величинами и молекулярными временами релаксации.
5. С помощью специально разработанных микрополосковых датчиков исследовать диэлектрические свойства новых композитных материалов – биополимеров из класса полиоксибутиратов и их смесей с ЖК, а также цилиндрических пористых сред с ЖК.

Научная ценность и новизна работы.

1. Развита концепция создания перестраиваемых по частоте миниатюрных, высокочувствительных СВЧ-микрополосковых резонансных датчиков для измерения диэлектрической проницаемости ЖК и других веществ, связанная с использованием сосредоточенной емкостной ячейки, являющейся системным элементом микрополоскового резонансного контура. Преимущества таких датчиков по сравнению с традиционными коаксиальными или волноводными резонаторами определяются простотой их изготовления, а их миниатюрность и высокая чувствительность ($\Delta\epsilon/\epsilon = 10^{-2} - 10^{-3}$) позволяет работать с малым объемом ЖК (минимальный объем $\sim 5 \times 5 \times 0,1 \text{ мм}^3$).
2. Указаны пути видоизменения функциональных возможностей микрополосковых датчиков и способов включения сосредоточенных емкостных и индуктивных элементов в микрополосковый контур, на собственных резонансных частотах которого проводятся диэлектрические измерения.
3. Для непрерывных во времени измерений электрополевых, температурных и других зависимостей диэлектрической проницаемости веществ, пред-

ложена и реализована конструкция автогенераторного датчика на основе кольцевого микрополоскового резонатора.

4. Показаны уникальные возможности измерительных устройств на основе нерегулярных микрополосковых резонаторов. Основным достоинством таких датчиков является более высокая чувствительность ($\Delta\epsilon/\epsilon = 10^{-3} - 10^{-4}$) и возможность одновременно измерять как малые, так и большие значения диэлектрических констант ($\epsilon = 2 - 80$).

5. Впервые предложены датчики для диэлектрических измерений веществ с помощью многомодовых микрополосковых резонаторов в диапазоне частот 3 – 9 ГГц. Перекрыть такой широкий диапазон частот оказалось возможным благодаря применению индуктивно-емкостной связи резонатора с внешними линиями передач.

6. Для целого ряда жидкокристаллических веществ определены времена релаксации и выявлена их связь с химической структурой жесткого остова молекул, длиной подвижных алкильных групп, величиной и знаком диэлектрической анизотропии и типом жидкокристаллического упорядочения.

7. В работе показано, что дисперсионные спектры перпендикулярной компоненты диэлектрической проницаемости ЖК формируются сложными молекулярными и внутримолекулярными процессами релаксации и могут хорошо описываться интегральным уравнением Дебая с некоторыми аналитически заданными ФРВР в определенном временном интервале.

8. Разработаны численные алгоритмы, позволяющие восстанавливать спектр времен релаксации непосредственно из экспериментально измеренных частотных зависимостей действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости ЖК. Это позволило идентифицировать времена релаксации вращательных движений молекул как целого и выявить временную область резонансных $\tau \sim 10^{-8}$ с и внутримолекулярных $\tau < 10^{-10}$ с процессов релаксации.

9. Разработаны специальные микрополосковые резонаторы и методы для определения диэлектрической проницаемости биополимеров, композитных материалов на их основе и пористых сред, заполненных ЖК. Показано, что температурные, концентрационные и другие зависимости диэлектрической проницаемости растворов биополимеров с неполярными растворителями или жидкими кристаллами связаны с особенностями индуцированной поляризации макромолекул за счет изгиба цепей. Предложена простая методика определения диэлектрических характеристик ЖК в пористых средах

Практическая значимость работы.

Предложенные в диссертации конструкции микрополосковых СВЧ – устройств для измерений ДП жидких кристаллов и других веществ существенно расширяют арсенал основных методов исследования материалов и

способствуют развитию диэлектрических измерений в наиболее трудном дециметровом диапазоне длин волн. Наиболее значимые результаты работы следующие:

1. Разработаны высокочувствительные микрополосковые датчики для измерения комплексной диэлектрической проницаемости ЖК, которые позволяют проводить электрополевые, температурные, частотные, релаксационные и другие исследования малых объемов ($\sim 5 \times 5 \times 0.1 \text{ мм}^3$) жидкокристаллических и других веществ, что весьма существенно при разработке и тестировании новых дорогостоящих материалов.
2. Найдены интересные для практики новые схемотехнические решения для увеличения чувствительности измерительных микрополосковых устройств и способы перестройки их собственных резонансных частот.
3. Практическое значение работы состоит, прежде всего, в показанных преимуществах микрополосковых устройств по сравнению с коаксиальными и волноводными конструкциями. Микрополосковые резонансные системы отличаются: а) повышенной степенью интеграции, компактностью, технологичностью, удобством работы и надежностью б) возможностью размещаться в миниатюрных термостатах и в узких зазорах, например электромагнита, необходимого для получения заданной ориентации молекул относительно СВЧ-электрического поля в) хорошими функциональными возможностями за счет создания гибридных коаксиально - микрополосковых систем с сосредоточенными и распределенными элементами г) простотой и удобством создания автогенераторных измерительных устройств.
4. Проведены демонстрационные измерения диэлектрических спектров ряда ЖК веществ и показано их соответствие с некоторыми ранее измеренными спектрами. Подтверждены и детально исследованы наблюдаемые в диэлектрических спектрах особенности в области частот $\sim 300 \text{ МГц}$ и выше. Продемонстрирована возможность применения микрополосковой техники для изучения биополимеров и пористых сред.
5. Созданы практические методы, алгоритмы и тексты компьютерных программ для анализа «размытых» диэлектрических спектров веществ. Определены характерные ФРВР для ряда ЖК и показана перспективность такого аналитического подхода к изучению процессов релаксации и молекулярной динамики веществ.

Достоверность результатов.

Сопоставление полученных в данной работе диэлектрических спектров некоторых ЖК с ранее измеренными значениями ДП на отдельных частотах СВЧ-диапазона, показало их хорошее совпадение. Это дает основание рекомендовать использование предложенных микрополосковых датчиков для исследовательских целей. Достоверность получаемых результатов подтверждается также и тем, что при частотных измерениях ДП жидких кристаллов

микрорезонансными датчиками были выявлены и исследованы даже слабо выраженные особенности резонансного типа в области дисперсии вблизи частоты ~ 300 МГц и выше. О таких особенностях сообщалось, например, при измерениях диэлектрической дисперсии ЖК с помощью время-импульсной спектроскопии. Такой же уровень достоверности существует и для численных методов определения времен релаксации. В частности, получаемые величины времен ориентационной релаксации молекул не противоречат более ранним результатам исследований и существующим теоретическим представлениям о механизмах диэлектрической релаксации ЖК.

Научные положения выдвигаемые на защиту.

1. Схемотехнические решения микрорезонансных устройств для диэлектрических измерений ЖК, позволяющие учитывать их специфику и определять диэлектрические характеристики однородно упорядоченных жидкокристаллических мезофаз с точностью не хуже $\Delta\epsilon/\epsilon = \pm 0,005$, а тангенс угла диэлектрических потерь $\pm 0,01$.
2. Способы дискретной и непрерывной перестройки частоты измерительных датчиков с малым шагом ($\sim 20 - 50$ МГц) в диапазоне частот от 50 до 1500 МГц с помощью сменных микрорезонансных вставок, а также сосредоточенных индуктивных и емкостных элементов, в том числе и варакторов.
3. Новые концепции создания измерительных датчиков на основе нерегулярных микрорезонансных резонаторов с неэквидистантным спектром собственных резонансных частот для повышения чувствительности датчиков и возможности измерять как малые ($\epsilon \sim 2 - 3$), так и большие ($\epsilon \sim 20 - 80$) величины диэлектрической проницаемости.
4. Автогенераторную схему диэлектрического датчика на основе кольцевого микрорезонансного резонатора и возможности её применения для решения широкого круга исследовательских задач.
5. Существование мелкомасштабных осцилляций резонансного типа вблизи 300 МГц, которые накладываются на релаксационную область дисперсии. Установлено их влияние на эффект смены знака диэлектрической анизотропии в области релаксации.
6. Методику и алгоритмы определения важнейшей диэлектрической характеристики исследуемых образцов – функции распределения времени релаксации непосредственно из эксперимента. Впервые получен немонотонный вид ФРВР, максимумы которой указывают на существование характерных для исследуемых ЖК релаксационных процессов.
7. Результаты анализа влияния изменений в молекулярной структуре жесткого остова молекул, а также изменения длины подвижных алкильных групп на времена релаксации и вид ФРВР для продольной и перпендикулярной компоненты диэлектрической проницаемости.

8. Установленная закономерность того, что размытие дисперсионного спектра перпендикулярной компоненты ЖК с короткими «хвостовыми» метиленовыми группами (число атомов углерода $n = 3$) обусловлено двумя или тремя независимыми временами релаксации. Для жидкокристаллических соединений с более длинными алкильными группами диэлектрический спектр должен описываться с помощью ФРВР.

9. Методические разработки: калибровка датчиков, двухчастотные методы измерений времени дебаевской релаксации, метод диэлектрических измерений на частоте полюса затухания, способы измерений диэлектрической проницаемости пористых матриц с ЖК, методы и алгоритмы для численного анализа диэлектрических спектров.

Реализация результатов работы.

Создан комплекс высокочувствительных диэлектрометрических устройств на основе микрополосковых резонаторов, работающих в широком диапазоне частот от 50 до 9000 МГц. Результаты диссертационной работы нашли практическое применение для измерений диэлектрических характеристик жидкокристаллических материалов, используемых при создании СВЧ устройств в рамках научно-исследовательских и прикладных программ (научно-исследовательская программа 2.1.2.3 фотоннокристаллические материалы и устройства для оптоэлектроники, СВЧ-техники и нанофотоники).

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях «Спутниковые системы связи и навигации» (Красноярск, 1998.), Всероссийская научно – практическая конференция «Решетневские чтения» (Красноярск, 1998г.), Всероссийской с международным участием конференции «Современные проблемы радиоэлектроники» (Красноярск, 1998г.), International conference on Actual problems of electronic instrument engineering proceedings, (Novosibirsk, 1999). XIII Conference on Liquid Crystals (Krynica, Poland, 1999г.). 18th International Liquid Crystal Conference (Sendai, Japan, 2000). 6th European Conference on Liquid Crystals, (Halle, Germany, 2001). International Conference “Functional Materials”, (Crimea, Ukraine, 2001). Международная конференция «Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред», (Барнаул, 2001). Conference on Liquid Crystals (Zakopane, Poland, 2001, 2003). Всероссийская конференция молодых ученых и студентов посвященной 110-й г. дня Радио) Красноярск-2005. Международная конференция «Актуальные проблемы электронного приборостроения» (Новосибирск, АПЭП-1998, 2002, 2004, 2006) . Международная конференция «СВЧ техника и телекоммуникационные технологии», (Севастополь, 1998, 1999, 2000, 2001, 2003, 2005, 2006, 2007), приглашенный доклад на Международную научно-практическую конференцию «Актуальные проблемы радиофизики». (Четвертые ставеровские чтения). Красноярск. 2006. (Томск 2006), Международная конференция

«Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты» (Крым, Алушта. Украина 2006), Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. (2006. Красноярск).

Публикации.

Всего автором опубликовано 123 печатных работ. Основные результаты диссертации изложены в 55 работах, 25 из которых опубликованы в центральных и зарубежных журналах (ЖТФ, Письма в ЖЭТФ, ФТТ, Доклады АН, Mol.Crystal Liquid Crystal). Получено авторское свидетельство на полезную модель и два патента России на изобретения.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 304 страницах машинописного текста, иллюстрирована 121 рисунками, содержит 5 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 263 наименований на 27 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна, практическая значимость и достоверность результатов. Перечислены основные положения, выдвигаемые на защиту, приведены сведения об апробации материалов диссертации.

Первая глава содержит обзор известных на сегодняшний день схем и устройств на основе микрополосковых линий передач для измерений электромагнитных свойств материалов в области сверхвысоких частот. В обзор включен раздел, посвященный объектам исследований, а именно: описана структура и физические свойства исследуемых жидких кристаллов, Рассмотрены особенности жидкокристаллического упорядочения мезофаз и природа диэлектрической анизотропии. Приведены необходимые сведения о диэлектрических характеристиках ЖК и способах анализа и интерпретации получаемых экспериментально диэлектрических спектров. В начале главы выделены проблемы, с которыми сталкиваются исследователи диэлектрических свойств веществ. В первую очередь, это наличие «неудобных» участков частотного диапазона на стыке метрового и дециметрового диапазона длин волн (0,1 – 1°ГГц). Одним из возможных путей освоения этого диапазона является создание измерительных устройств на основе микрополосковых структур [1, 2]. В обзорной главе обсуждается и такая важнейшая задача диэлектрической метрии, как применение подходящих методов для анализа диэлектрических спектров с целью определения взаимосвязи макроскопически измеряемых характеристик с характерными временами релаксации молекул и внутримолекулярных фрагментов. Важно отметить, что на данном этапе многие диэлектрические свойства жидких кристаллов объясняются в рамках теории

Дебая [3], которая для ЖК видоизменена с учетом анизотропии поляризуемости молекул и упорядочения мезофаз [4, 5]. Однако при измерениях ДП зачастую приходится сталкиваться с сильным «размытием» диэлектрического спектра, которое затрудняет определение характерных времен релаксации [6]. В связи с этим представляет интерес подход, связанный с анализом таких спектров с помощью функции распределения времен релаксации (ФРВР) [7, 8].

Во второй главе формулируются требования, предъявляемые к микрополосковым устройствам для измерений электромагнитных характеристик жидкокристаллических мезофаз в СВЧ-области. Особое внимание уделяется конструкции измерительной ячейки, в которую непосредственно помещается образец для диэлектрических измерений. Ячейка представляет собой заполняемую жидким кристаллом емкость, которая является системным элементом того или иного микрополоскового колебательного контура. При этом к ячейке предъявляется целый ряд специфических требований. Наиболее подходящей ячейкой может выступать простая сосредоточенная емкость, состоящая из небольших $\sim 5 \times 5 \text{ мм}^2$ (по сравнению с размерами резонатора) металлических плоскопараллельных пластин с зазором между пластинами $\sim 0,1 \text{ мм}$. Эта емкость должна подключаться, например, в разрыв полоскового проводника или другим способом так, чтобы между пластинами существовала разность потенциалов СВЧ-электрического поля. В таких ячейках соответствующей обработкой поверхностей электродов можно создавать заданную однородную ориентацию «директора» относительно СВЧ-поля и менять ее с помощью внешних электрических или магнитных полей. Это обеспечивает возможность измерений как продольной (ϵ_{\parallel}) (СВЧ-электрическое поле параллельно осям молекул), так и поперечной (ϵ_{\perp}) компонент диэлектрической проницаемости нематических мезофаз.

Как показали исследования, наиболее подходящая по чувствительности и удобная в работе конструкция датчика для диэлектрических измерений ЖК может быть реализована на основе микрополоскового резонатора «кольцевого типа». На рис. 1а, полосковая линия свернута в виде прямоугольника «кольца». Образец ЖК заливался в зазор между обкладками плоского конденсатора 3, припаянными к концам полоски резонатора. В качестве подложки датчика 1 использовалась пластина из поликора ($\epsilon = 9,8$) толщиной $h = 1 \text{ мм}$. В конструкции была предусмотрена возможность подачи на пластины ячейки электрического поля через сопротивления R_1 и R_2 , которое ориентирует длинные оси молекул ЖК в ячейке. Емкость $C = 100 \text{ пф}$ шунтирует резонансный контур по переменному току.

На рис. 1 б показан другой вариант кольцевого датчика, в котором микрополосковые линии 1 припаяны друг к другу экранами через металлическую вставку 2 толщиной $0,1 \text{ мм}$.

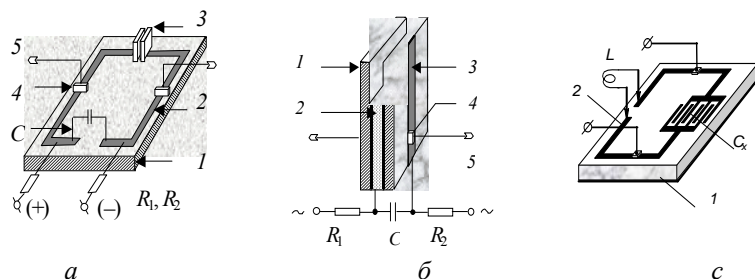


Рис. 1. Микрополосковые датчики кольцевого типа.

Металлизация в верхней части пластин удалена. Такой вариант датчика исключает контакт ЖК с металлической поверхностью. На рис.1 с показан полностью плоскостной вариант датчика со встречно штыревой структурой измерительной ячейки. Все эти конструкции являются полуволновыми резонаторами, поэтому при возбуждении первой моды колебаний на пластинах измерительной емкости имеется разность потенциалов СВЧ-электрического напряжения разной полярности.

Как и для любой резонансной методики, процесс измерения действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости заключается в определении сдвига резонансной частоты и изменения добротности колебательного контура с исследуемым образцом относительно пустого. Оценки чувствительности такого типа датчиков показали, что при работе с ЖК объемом $\sim 5 \times 5 \times 0,1 \text{ мм}^3$ точность определения действительной компоненты диэлектрической проницаемости оказывается не хуже чем $\Delta\epsilon/\epsilon = \pm 10^{-2}$, а тангенс угла диэлектрических потерь $\pm 0,01$. С помощью таких датчиков исследовались особенности переориентации дипольных моментов молекул в постоянных и медленно меняющихся электрических и магнитных полях. Определялись поля Фредерикса и было установлено, что направление «директора» в используемой ячейке самопроизвольно устанавливается параллельно поверхности измерительных пластин.

Описанные выше микрополосковые датчики удобно использовать в качестве задающего контура в транзисторном генераторе, работающем в автодинном режиме. При этом действительная компонента диэлектрической проницаемости образца определяется по частоте генерации, а мнимая – по амплитуде. Такое устройство позволяет вести непрерывные измерения быстропротекающих во времени релаксационных процессов переориентации молекул, определять температурные диэлектрические характеристики ЖК в области фазовых переходов и т.д.

В третьей главе описываются конструкции и принципы работы диэлькометрических датчиков на основе нерегулярных микрополосковых резонаторов. Рассматриваются способы управления неэквидистантным спектром резонансных частот датчиков для реализации специфических методов измерений диэлектрических характеристик с требуемой точностью. Подробно изучены конструкции замкнутых неоднородных кольцевых микрополосковых резонаторов.

Первые исследования нерегулярных электродинамических линий передач были проведены в конце 70-х годов М. Makimoto и S. Yamashita [9]. Позже эти исследования были перенесены на нерегулярные микрополосковые резонаторы, которые показали, что такие структуры имеют неэквидистантный спектр резонансных частот. При этом, изменяя форму полосковых проводников можно как сближать, так и отодвигать друг от друга частоты соседних резонансов. Эта особенность нерегулярных структур положена в основу создания диэлькометрического датчика, общий вид которого и его АЧХ приведены на рис.2.

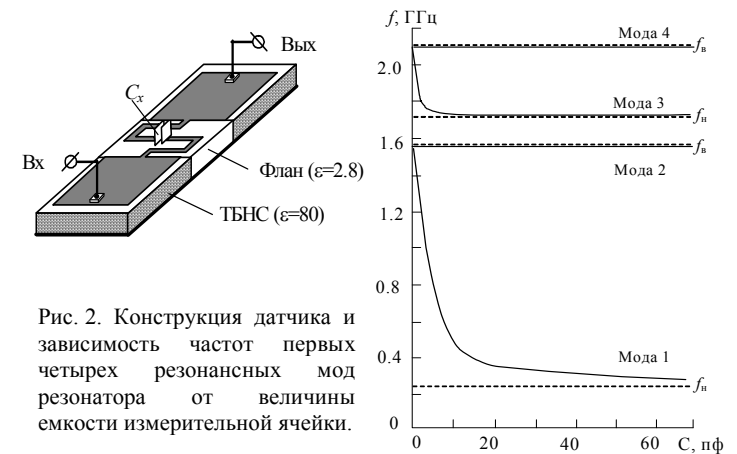


Рис. 2. Конструкция датчика и зависимость частот первых четырех резонансных мод резонатора от величины емкости измерительной ячейки.

Как видно, скачок волнового сопротивления обусловлен, во-первых, шириной полосковой линии на краях и в центре резонатора, во-вторых, применением подложек с большой ($\epsilon = 80$) и малой ($\epsilon = 2,8$) величиной диэлектрической проницаемости соответственно. Металлические пластины сосредоточенной емкости C_x , подготовленные в соответствии с вышеописанными требованиями к измерительной ячейке, припаяны вертикально к концам разрыва полоскового проводника. Металлические пластины сосредоточенной емкости C_x , подготовленные в соответствии с вышеописанными требованиями к измерительной ячейке, припаявались

вертикально к концам разрыва полоскового проводника. Вся конструкция датчика располагалась на металлическом основании и подключалась к входной и выходной линиям передачи через емкости связи. В таком резонаторе рабочей является первая мода колебаний, границы перестройки которой при изменении величины емкости C_x от нижней f_L ($C_x = \infty$) до верхней f_H ($C_x = 0$) находятся из решения уравнений, полученного в квазистатическом приближении:

$$\operatorname{tg}\left(\frac{2\pi f_L}{c}\sqrt{\varepsilon_2}l_2\right) \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{2\pi f_L}{c}\sqrt{\varepsilon_1}l_1\right) = \frac{Z_2}{Z_1}, \quad \operatorname{tg}\left(\frac{2\pi f_H}{c}\sqrt{\varepsilon_2}l_2\right) / \operatorname{tg}\left(\frac{2\pi f_H}{c}\sqrt{\varepsilon_1}l_1\right) = -\frac{Z_2}{Z_1}. \quad (1)$$

Здесь ε_1 и ε_2 – эффективные диэлектрические проницаемости высокоомных и низкоомных микрополосковых линий соответственно, а l_1 и l_2 – их длина. Для получения наибольшей перестройки резонансной частоты первой моды колебаний необходимо не только максимальное различие Z_1 и Z_2 , но и равенство электрических длин высокоомных и низкоомных участков. Для диэлектрических измерений все распределенные и сосредоточенные элементы измерительного устройства рассчитываются так, чтобы начальная рабочая частота первой моды колебаний пустого датчика находилась на линейном участке АЧХ и была немного ниже частоты второй моды колебаний. При помещении в емкость C_x тестируемого вещества с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon > 1$, частота датчика смещается в область более низких частот. Это смещение определяет чувствительность датчика, которая будет тем больше, чем круче будет сформирован начальный участок АЧХ первой резонансной моды. В то же время такой датчик позволяет проводить измерения материалов и с большими величинами диэлектрической проницаемости, для которых не требуется высокая чувствительность. В этом случае исходная рабочая точка пустого датчика должна располагаться на более пологом склоне АЧХ. Благодаря полосе перестройки резонатора на несколько октав, относительная точность определения диэлектрической проницаемости жидкостей оказывается феноменально высокой $\Delta\varepsilon/\varepsilon \sim 10^{-3}-10^{-4}$ и уменьшается лишь в несколько раз для образцов с $\varepsilon \sim 10^2$. Это уменьшение чувствительности происходит из-за того, что характер понижения резонансной частоты первой моды колебания МПР имеет тенденцию к насыщению, монотонно приближаясь к частоте $f_L = 220$ МГц.

Датчики такого типа послужили прототипом для целой серии измерительных устройств, описанных в этой главе. В частности разработан специализированный датчик для двухчастотного метода определения времени дебаевской релаксации. Суть этого метода состоит в измерении диэлектрической проницаемости веществ на частотах, находящихся в области дисперсии, а затем, исходя из дебаевской теории релаксации, рассчитывается искомая величина времени релаксации. Для этого используются частоты

первых двух мод колебаний, настраиваемые на начало и конец области дисперсии исследуемого вещества. С целью создания сверхвысокочастотных СВЧ-датчиков в работе проведено исследование возможностей использования для диэлектрических измерений замкнутого кольцевого нерегулярного микрополоскового резонатора, рис. 3. В отличие от разомкнутого резонатора, по периметру окружности замкнутого кольцевого микрополоскового резонатора укладывается не половина, а полная длина волны первой моды колебания.

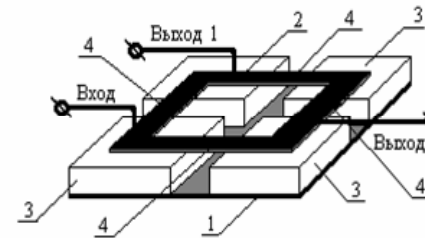


Рис. 3. Общий вид кольцевого микрополоскового резонатора.

Скачки волнового сопротивления в таких резонаторах получались с помощью окон в керамической подложке по прямоугольному периметру датчика. Одно из окон предназначено для размещения исследуемого образца, а остальные для перестройки рабочей частоты датчика и других технических целей. Как показывают расчеты и эксперимент, спектр такого многооконного резонатора неэквидистантный,

что типично для нерегулярных резонаторов. При подключении входа и выхода 1 под углом 90° на частоте первой моды появляется полное затухание, поэтому диэлектрические измерения затруднены. В то же время первая, и вторая резонансные моды хорошо регистрируются при параллельном подключении входа и выхода 2. Отметим, что на частоте второй моды колебаний можно проводить измерения как диэлектрической, так и магнитной проницаемости. Исследована зависимость $\epsilon'_{\text{экв}}$ двухкомпонентной матричной смеси ацетон – ЖК 5СВ. Этот датчик использовался для изучения разбавленных растворов ЖК, при этом было показано, что диэлектрическая проницаемость смеси полярная жидкость – жидкий кристалл 5СВ подчиняется нелинейному соотношению Лоренц-Лоренца.

В заключении главы указаны возможные пути создания других вариантов датчиков на основе нерегулярных микрополосковых резонаторов для различных научных и технических целей.

Четвертая глава посвящена вопросам измерения и анализу частотных зависимостей действительной и мнимой компонент ДП в области частот от 50 до 1500 МГц. Эта область дисперсии ЖК наиболее интересна, так как она связана с молекулярными ориентационными процессами релаксации. В то же время эта область дисперсии и наименее изучена.

В работе показано, что для частотных измерений жидких кристаллов в указанной области лучше всего подходят датчики на основе микрополосковых структур кольцевого типа, показанных на рис. 1 а. Для таких датчиков

предложен простой и удобный способ перестройки частоты с малым шагом с помощью микрополосковых вставок, включаемых в разрыв полоска вместо шунтирующей емкости C . Эти вставки увеличивают геометрический размер резонатора и, следовательно, понижают резонансную частоту. Для расширения диапазона перестройки в область высоких частот вместо микрополосковых вставок подключались емкостные сосредоточенные элементы или варактор. Ограничением пределов, как в сторону понижения, так и в сторону повышения частоты датчика, являлось уменьшение его чувствительности. В результате достаточно широкий диапазон частот 20 – 1200 МГц удается перекрыть всего двумя датчиками, отличающимися лишь размерами микрополосковой структуры. При этом шаг перестройки частоты резонаторов, как правило, выбирался в пределах 20 – 50 МГц. Другой вариант диэлектрических измерений позволяет пользоваться одним датчиком, в котором низкочастотная область дисперсии измеряется, как обычно, на частоте первой моды, а высокочастотная часть диэлектрического спектра определяется по изменению частоты полюса затухания, существующего на АЧХ кольцевых резонаторов.

В качестве примера на рис. 4 приведен участок диэлектрического спектра действительной компоненты диэлектрической проницаемости, снятый в указанном диапазоне частот.

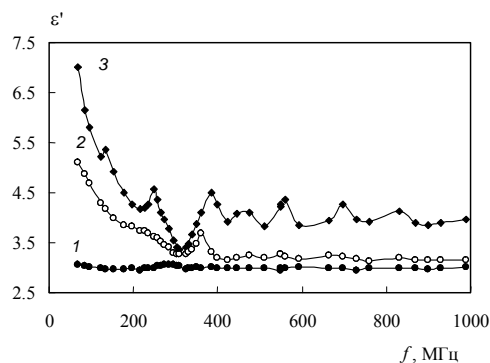


Рис. 4. Зависимость $\epsilon'(f)$ жидкого кристалла 5CB в твердой фазе при $t = 10^\circ\text{C}$ – 1, нематической $t = 25^\circ\text{C}$ – 2 и изотропной $t = 50^\circ\text{C}$ – 3. (Температура перехода из нематического в изотропное состояние ЖК 5CB $t_{N-I} = 35^\circ\text{C}$).

Обращает на себя внимание существование дополнительных мелкомасштабных особенностей на фоне дисперсионной зависимости $\epsilon'(\omega)$ в районе 300 МГц и выше. Как видно, амплитуда неоднородностей возрастает с ростом температуры. В нематической фазе амплитуда и форма неоднородностей

практически одинакова как для параллельной, так и перпендикулярной компонент диэлектрической проницаемости. О возможности существования подобного типа неоднородностей сообщалось ранее в работе [10]. В этом случае полный диэлектрический спектр хорошо описывается суммой дебаевской дисперсионной зависимости и дополнительными резонансами [3].

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{(\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{1}{2} \sum_i \Delta \varepsilon_i \left[\frac{1 + \omega_{0i}(\omega + \omega_{0i})g_i^2}{1 + (\omega + \omega_{0i})^2 g_i^2} + \frac{1 - \omega_{0i}(\omega - \omega_{0i})g_i^2}{1 + (\omega - \omega_{0i})^2 g_i^2} \right], \quad (2)$$

где ε'_0 и ε'_∞ – действительные компоненты статической и высокочастотной диэлектрической проницаемости, $\tau = 1/2\pi f_D$ – время релаксации (f_D – дебаевская частота релаксации), $\Delta \varepsilon$ – интенсивность резонанса, ω_0 резонансная частота, g – коэффициент затухания, i – номер резонанса, $\omega = 2\pi f$. Из сопоставления полученных в экспериментах спектров были установлены характерные частоты резонансов ($f \sim 160, 280, 360, 450, 550, 650$ МГц). Интересно отметить, что в мезогенах из серий алкил-оксицианобифенилов n -СВ и n -ОСВ наличие кислорода, расположенного в молекулах 7ОСВ и 8ОСВ между жестким остовом и подвижными алкильными Н-С-Н группами, почти не меняет резонансные частоты, но приводит к увеличению интенсивности резонансных пиков и даже к небольшому расщеплению некоторых из них.

Хотя амплитуда выявленных резонансов относительно небольшая по сравнению с диэлектрической проницаемостью в области дисперсии, эти резонансы могут приводить к изменению не только величины, но и знака диэлектрической анизотропии. В частности, для ЖК 5СВ экспериментально было показано, что повторная смена знака диэлектрической анизотропии не совпадает с расчетом, проведенным на основании уравнения Дебая. Этот факт имеет большое значение для случаев, когда диэлектрическая анизотропия ЖК используется для разрабатываемых СВЧ-устройств, например фазовращателей.

Природа выявленного диэлектрического резонанса в настоящее время остается невыясненной. Возможно, что этот резонанс связан с конформационными переходами ближайших к жесткому остову молекулы секторов алкильной цепи. В соответствие с данными ЯМР [11], эти переходы имеют времена для 1 и 2 сектора $\sim 3 \times 10^{-9}$ с, для 3 и 4 $\sim 1,6 \times 10^{-9}$ с, т.е. характерные частоты в области 500 – 1000 МГц. В заключении отметим, что выявленные диэлектрические резонансы иллюстрируют хорошую чувствительность и большие возможности датчиков для диэлектрических измерений.

Пятая глава. посвящена изучению диэлектрических спектров некоторых серий ЖК в широком диапазоне частот от 1 до 9000 МГц. Для этих целей были дополнительно разработаны СВЧ-датчики на основе нерегулярных и многомодовых микрополосковых резонаторов, перекрывающие диапазон от

1 до 9 ГГц. В области радиочастот 1 – 30 МГц для получения соответствующих частотных зависимостей диэлектрической проницаемости использовался обычный метод Q – метра. На первом этапе основной задачей работы являлось получение подробных диэлектрических спектров и их сравнение с измеренными ранее спектрами известных ЖК. Это было необходимо для тестирования работы микрополосковых устройств и определения характерных времен релаксации для нематической и изотропной фазы. В качестве примера на рис. 5 показан диэлектрический спектр ЖК 5СВ из серии алкилцианобифенилов.

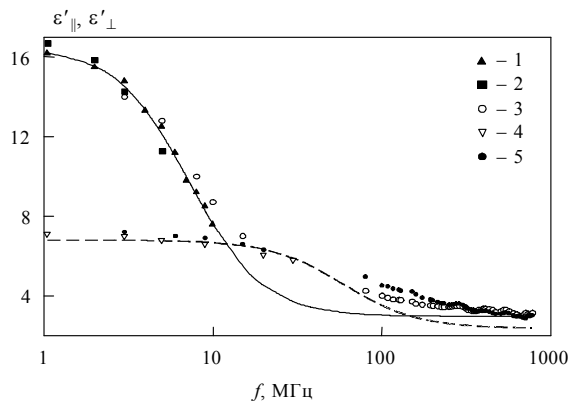


Рис. 5. Дисперсия параллельной (1, 2, 3) и перпендикулярной (4, 5) диэлектрических проницаемостей жидкого кристалла 5СВ.

На рисунке экспериментальные точки 1, 2 и 4 соответствуют данным других авторов. Сплошная линия соответствует дебаевской аппроксимации компоненты $\varepsilon'_{||}(f)$, а штриховая – $\varepsilon'_{\perp}(f)$ с временами релаксации соответственно, $\tau_{||} = 28$ нс и $\tau_{\perp} = 3$ нс. Как видно, дебаевская аппроксимация отвечает наилучшему совпадению теории и эксперимента в диапазоне частот 1 – 10 МГц, однако их нельзя считать удовлетворительными во всем диапазоне измерений. Так для зависимости $\varepsilon'_{||}(f)$ наблюдаются существенное отклонение от экспериментальных точек в интервале частот $15 < f < 500$ МГц, а для зависимости $\varepsilon'_{\perp}(f)$ при $f > 80$ МГц. Показано, что для более точной аппроксимации продольной компоненты диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{||}(f)$ можно использовать описание дисперсии с помощью суммы двух релаксационных дебаевских процессов (3):

$$\varepsilon'_{\parallel}(f) - n_c^2 = \frac{(\varepsilon'_{\parallel 0} - n_c^2)g_1}{1 + (2\pi f)^2 \tau_{\parallel 1}^2} + \frac{(\varepsilon'_{\parallel 0} - n_c^2)g_2}{1 + (2\pi f)^2 \tau_{\parallel 2}^2}, \quad (3)$$

где n_e – показатель оптического преломления для необыкновенного луча, $\varepsilon'_{\parallel 0}$ – значение статической диэлектрической проницаемости, g_1 и g_2 – весовые множители двух процессов, сумма которых $g_1 + g_2 = 1$, $\tau_{\parallel 1}$ и $\tau_{\parallel 2}$ – соответствующие времена релаксации. В соответствии со сложившимися представлениями о механизмах диэлектрической поляризации жидких кристаллов существование двух релаксационных процессов объясняется, в частности, не параллельностью «директора» и СВЧ-электрического поля. При этом возникает некоторая добавка в продольную диэлектрическую проницаемость от поперечной и наоборот. Определенные в работе времена релаксации и их сравнение с соответствующими временами, измеренными методом ЯМР и рассчитанными методом молекулярной динамики (МД) [11], приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Метод МД		Метод ЯМР		Метод расчета по (3)	
τ_{\parallel} нс	τ_{\perp} нс	τ_{\parallel} нс	τ_{\perp} нс	τ_{\parallel} нс	τ_{\perp} нс
38.6	3.66	28.9	2.83	24	7

Как видно, определенная в работе величина τ_{\parallel} хорошо совпадает с данными, полученными первыми двумя методами. Это говорит о правильности методики диэлектрических измерений и о способе аппроксимации спектра $\varepsilon'_{\parallel}(\omega)$. Однако время $\tau_{\perp} = 7$ нс почти в два раза отличается от других данных. Этот факт связывается нами с отклонением спектра $\varepsilon'_{\perp}(\omega)$ от дебаевской зависимости в СВЧ области. Действительно, как показали исследования, более точную аппроксимацию $\varepsilon'_{\perp}(\omega)$ удастся получить, используя уравнение Коула-Девидсона с параметром $\alpha < 1$ или интегральное уравнение Дебая с функцией непрерывного распределения времен релаксации $G(\tau)$ [3].

$$\varepsilon'_{\perp}(f) - n_0^2 = (\varepsilon'_{\perp 0} - n_0^2) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + (2\pi f \tau)^2} d\tau. \quad (4)$$

Здесь n_0 – показатель оптического преломления для обыкновенного луча, а τ – некоторое эффективное (среднее) время релаксации. Для аппроксимации $\varepsilon'_{\perp}(\omega)$ была использована асимметричная ФРВР, которая задавалась в виде

$$G(\tau) = \frac{1}{A} \left(\frac{1}{\tau^{1-p}} \right) \quad \text{при } \tau_{\perp 2} \leq \tau \leq \tau_{\perp 1}, \quad (5)$$

$$G(\tau) = 0 \quad \text{при } \tau_{\perp 2} > \tau > \tau_{\perp 1},$$

где p – отличное от нуля число меньше единицы; A – весовой фактор. В результате такой аппроксимации спектра было получено значение $\langle \tau_{1} \rangle = 2,3$ нс, которое полностью совпадает с данными МД и ЯМР.

Подобные измерения диэлектрических спектров были проведены для серии образцов алкилцианобифенилов (n СВ), алкилоксицианобифенилов (n -ОСВ), транс-4-пентил-1-(4цианфенил) циклогексан (5РСН), 4-(4'-пентилбицикло/2.2.2/ октан)фенил (5ВСО), МБА, транс-4-пропил-1(4 цианфенил)циклогексан (3РСН) 5 пропил – 2 (п - цианфенил) – пиридин и других, для большинства из которых данные о характерных временах релаксации получены впервые.

Как показали результаты сопоставления диэлектрических спектров, времен релаксации и их поведение при температурных измерениях, существует связь между этими характеристиками и ростом коэффициента молекулярной упаковки мезофаз, обусловленным соответствующим увеличением размеров молекулярного остова в ряду 5СВ, 5РСН, 5ВСО.

Отметим, что важнейшим моментом для качественной аппроксимации спектра $\varepsilon'_{1}(\omega)$ при вышеописанном подходе является вид соответствующей ФРВР. В связи с этим особую значимость приобретает принципиальная возможность восстановления ФРВР непосредственно из экспериментальных диэлектрических спектров. Решению этой проблемы посвящена следующая глава

В шестой главе рассматриваются способы получения ФРВР непосредственно из эксперимента. Хорошо известно, что дисперсионное уравнение (4) эквивалентно уравнению Фредгольма первого рода [12], для решения которого разработан ряд численных методов, позволяющих восстанавливать вид функции $G(\tau)$, если известна левая часть этого уравнения. Основная сложность численных методов восстановления ФРВР состоит в том, что приходится сталкиваться с проблемой устойчивости получаемых решений и искать достаточно сложные способы реализации итерационных процедур.

Нами для получения ФРВР по экспериментально измеренным частотным зависимостям ДП были разработаны два алгоритма, позволяющие работать как с действительной, так и мнимой компонентой ДП. В обоих методах дисперсия ДП представляется в виде гистограммы, построенной разбиением частотного диапазона спектра на заданное количество одинаковых интервалов. При этом каждому прямоугольнику в гистограмме сопоставляется средняя частота и соответствующее ей время релаксации. Искомая функция распределения восстанавливается с помощью специальных итерационных процедур для действительной и мнимой части ДП, в которой минимизируется разность между экспериментальными и вычисленными частотными значениями диэлектрической проницаемости. В данной работе эти алгоритмы бы-

ли реализованы в среде Mathcad. Уравнение для вычисления действительной компоненты ДП для i - интервала записывается в виде: (6).

$$\varepsilon'_{calc}(\omega_i) = \varepsilon_\infty + k\Delta S(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \sum_{m=1}^N \frac{g(\log \tau_m)}{1 + \omega_i^2 \tau_m^2}, \quad (6)$$

где $k = 1/\log(e)$ а ΔS – ширина интервалов, на которые разбивается диэлектрический спектр

Для определения неизвестных весовых множителей дискретной функции $g(\log \tau_m)$ в принципе можно использовать метод наименьших квадратов, в котором для каждой частоты минимизируется разность между измеренными и вычисленными из (6) значениями величины диэлектрической проницаемости. Однако при таком подходе задача определения ФРВР практически невыполнима из-за плохой устойчивости получаемых решений, которая обусловлена существованием погрешности измерений $\Delta\varepsilon'_{exp}(\omega)$. В связи с этим в данной работе минимизировался следующий функционал:

$$\chi(g) = \sum_{i=1}^N \{[\varepsilon'_{HN}(\omega_i) \pm \Delta\varepsilon'(\omega_i)] - \varepsilon'_{calc}(\omega_i)\}^2, \quad (7)$$

где $\varepsilon'_{HN}(\omega)$ сглаженный с помощью уравнения Гаврильяка-Негами экспериментальный спектр $\varepsilon'_{exp}(\omega)$, а $\Delta\varepsilon'(\omega)$ – регуляризационный параметр, который и обеспечивает устойчивость алгоритма. Этот параметр в каком-то смысле моделирует искусственную ошибку измерений путем генерации малых случайных чисел $\pm\sigma_i \approx 0,05 \div 0,15$, добавляемых к сглаженному с помощью подходящей аппроксимации экспериментальному спектру. В большинстве случаев для аппроксимации действительных и мнимых компонент дисперсионных спектров использовались известные аналитические соотношения Гаврильяка-Негами $\varepsilon_{HN}(\omega_i)$.

Предложенный метод определения ФРВР апробирован на экспериментально полученных зависимостях диэлектрической проницаемости некоторых хорошо изученных ЖК из серии алкил и окси-алкил цианобифенилов. На рис. 6 приведены восстановленные ФРВР для ЖК 7СВ и 7ОСВ. Как видно, при параллельной ориентации «директора» и СВЧ-поля (а) ФРВР имеет вид лоренцевой кривой с несколько затянутым «крылом» в область малых времен релаксации. Максимум этой кривой соответствует временам $\tau_{||1} \approx 25$ нс для 7СВ и $\tau_{||1} \approx 10$ нс для 7ОСВ, которые по величине близки к данным работ других авторов. Эти времена описывают низкочастотную ориентационную область дисперсии, связанную с вращением молекул вокруг короткой оси. Вторые времена релаксации, $\tau_{||2} \approx 3,2$ нс для 7СВ и $\tau_{||2} \approx 6,3$ нс для 7ОСВ, связаны, очевидно с небольшим вкладом в параллельный процесс релаксации от перпендикулярной компоненты (вращения молекул вокруг длинной оси).

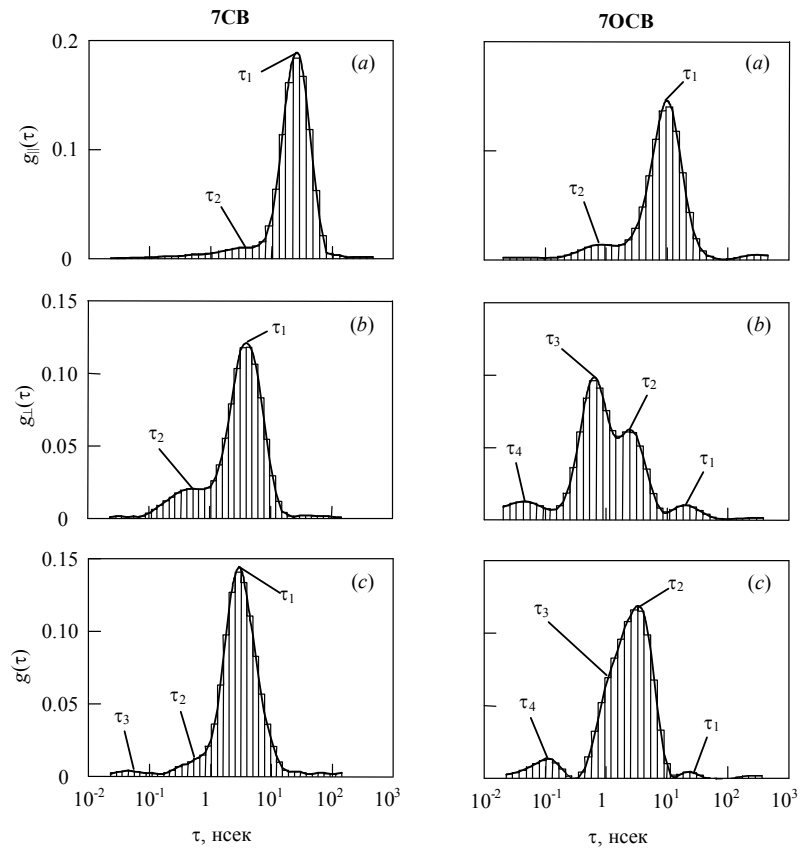


Рис. 6. Функции распределения времен релаксации 7CB и 7OCB при параллельной (a) и перпендикулярной (b) ориентации "директора" относительно высокочастотного электрического поля в нематической фазе и для изотропного состояния (c).

Для перпендикулярной компоненты диэлектрической проницаемости жидких кристаллов 7CB и 7OCB ФРВР более сложные, особенно для оксисоединений. Для кристалла 7OCB (см. рис. 6 b) видно, что $g_{\perp}(\tau)$ содержит 4 хорошо разрешенных максимума с временами релаксации $\tau_{\perp 1} \approx 18$ нс, $\tau_{\perp 2} \approx 2,5$ нс, $\tau_{\perp 3} \approx 0,63$ нс и $\tau_{\perp 4} \approx 0,035$ нс.

По порядку величины $\tau_{\perp 2}$ для 7OCB близко к $\tau_{\perp 1}$ для 7CB, поэтому время релаксации этого максимума можно связать с вращением жесткого остова

молекулы вокруг своей длинной оси. Времена τ_{13} и τ_{14} , по-видимому, должны сопоставляться с движениями алкильных хвостов, а их большой весовой вклад в процесс релаксации может быть связан с высокой внутримолекулярной подвижностью из-за наличия атома кислорода, расположенного между остовом и алкильной группой

ФРВР для изотропного состояния (см. рис. 6 с) имеют слегка асимметричный вид, что определяется, очевидно, совокупностью ориентационных поворотов молекул вокруг короткой и длинной осей, а также небольшими добавками от внутримолекулярных движений. При этом видно, что для кристалла 7СВ функция $g_{\perp}(\tau)$ содержит 3 заметных максимума с временами релаксации $\tau_{11} \approx 2.5$ нс, $\tau_{12} \approx 0,39$ нс и $\tau_{13} \approx 0,05$ нс. А для кристалла 7ОСВ функция $g_{\perp}(\tau)$ содержит 4 максимума с временами релаксации $\tau_{11} \approx 18$ нс, $\tau_{12} \approx 2,8$ нс, $\tau_{13} \approx 0,79$ нс и $\tau_{14} \approx 0,1$ нс.

Этим методом в работе подробно исследован жидкий кристалл МББА с отрицательной анизотропией. Были получены ФРВР для параллельной $g_{\parallel}(\tau)$, перпендикулярной $g_{\perp}(\tau)$ и изотропной $g(\tau)$ компонент диэлектрической проницаемости МББА. Эти функции распределения также оказались немонотонные, при этом $g_{\parallel}(\tau)$ обладает отчетливо выраженными тремя максимумами, которым соответствуют следующие значения времен релаксации: $\tau_{1\parallel} \approx 22,4$ нс, $\tau_{2\parallel} \approx 2,24$ нс, $\tau_{3\parallel} \approx 0,32$ нс. Сравнивая эти результаты с известными временами релаксации, можно отметить, что по порядку величины $\tau_{1\parallel}$ соответствует вращению молекул вокруг короткой оси, а $\tau_{3\parallel}$ вокруг длинной оси. Время релаксации $\tau_{2\parallel}$ выявлено в данной работе впервые и, возможно, оно связано либо с вращением молекулы вокруг наклонной оси, совпадающей с направлением дипольного момента, либо с проявлением коллективного движения молекул (прецессией длинных осей). Область малых времен релаксации более детально проявилась на восстановленной функции $g_{\perp}(\tau)$. Эта область явно немонотонна и, вероятно, связана с совокупностью конформационных движений метиленовых групп алкильного «хвоста» молекул.

Таким образом, предложенный метод получения информации о диэлектрических характеристиках и временах релаксации ЖК дает качественно и количественно правильные результаты. Этот метод полностью избавлен от субъективных факторов, по сравнению с методом графического анализа, и он может быть рекомендован для научных исследований.

Седьмая глава. посвящена изучению биополимеров и их композитов с ЖК, а также цилиндрических пористых сред, заполненных ЖК. Проведение таких исследований было обусловлено несколькими причинами. Во-первых, представляет интерес выявить возможности сконструированных высокочастотных датчиков при исследовании веществ с малой величиной ДП ($\epsilon \sim 2$) в твердой фазе и в виде жидких растворов. Во-вторых, биополимеры могут выступать в роли матрицы, в которую капсулируется жидкий кристалл. В

результате образуется особая композитная форма смеси, где ЖК находится в мельчайших порах, образованных полимерными волокнами. Исследование композитных жидкокристаллических материалов (гелей, пористых структур, капсулированных полимером жидких кристаллов и пр.) представляет новое направление в развитии современного материаловедения.

Полимер биологического происхождения – полиоксибутират (ПОБ) является продуктом современной биотехнологии. Типичная для полимеров цепочечная структура молекул ПОБ обеспечивает ему высокую термопластичность, прочность, а биологическая активность – способность деградировать под воздействием микроорганизмов. Наряду с основным гомогенным молекулярным состоянием ПОБ 3-оксимасляной кислоты, водородные бактерии *Alcaligenes eutrophus* способны накапливать при синтезе и гетерополимеры, являющиеся продуктом сополимеризации. Наличие сополимеров существенно расширяет класс данного биополимера, обеспечивая ему широкую перспективу практического применения.

По своей молекулярной структуре этот материал близок к классическим цепочечным полимерам типа полиэтилена и полипропилена, и его физико-химические свойства во многом определяются структурой мономерного звена, молекулярной массой, степенью персистентной гибкости полимерной цепи в макроскопическом масштабе, а также, возможно, и мелкомасштабной конформационной внутримолекулярной подвижностью.

В работе проведены частотные и температурные исследования ПОБ и некоторых сополимеров, находящихся в твердом состоянии, а также их растворов в хлороформе. Частотные измерения диэлектрической проницаемости гомо и гетерополимеров, находящихся в твердом состоянии, в диапазоне от 10 МГц до 1 ГГц не выявили каких-либо дисперсионных областей, а диэлектрическая проницаемость измеренных образцов составляла величину $\varepsilon' \approx (2,23 - 2,28) \pm 0,008$. Установлено, что диэлектрические характеристики растворов гомо и гетерополимера – полиоксибутирата в хлороформе зависят от молекулярных масс, при этом была обнаружена явно выраженная корреляция, заключающаяся в том, что при увеличении средневесовой массы \overline{M}_w диэлектрический инкремент γ' падает и наоборот. Величина γ' определялась из соотношения:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_d + c\gamma, \quad (7)$$

где ε_s и ε_d – диэлектрическая проницаемость раствора и растворителя соответственно, c – молярная концентрация растворенного вещества. Однако необходимо учитывать, что наблюдаемая корреляция как в гомо, так и в сополимерах полиоксибутирата, возможно, обусловлена не только изменением \overline{M}_w , но и совокупностью других причин, например, достаточно сильным изменением динамической вязкости растворов (0,1 – 1,5 пуаз), а также изме-

нением внутримолекулярной гибкости (подвижности) макроцепей при введении валерата. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

В работе был получен композит жидкого кристалла 7CB с биополимером стандартным методом фазового разделения компонент гомогенного раствора (весовое соотношение 1:3) при испарении растворителя (трихлорэтилена) при $t = 27^{\circ}\text{C}$. Как показали предварительные исследования, диэлектрический спектр действительной компоненты ДП композита похож на спектр жидкого кристалла 7CB в изотропном состоянии, но диэлектрическая анизотропии уверенно фиксируется по относительному изменению проходящей СВЧ мощности $(dP/P) \times 100\% \sim 0,8$. Сам факт существования диэлектрической анизотропии в композите свидетельствует о том, что использованная полимерная матрица не разрушает нематический порядок.

В заключительном разделе главы рассмотрена достаточно простая методика диэлектрических измерений пористых сред с цилиндрическими порами и способ вычисления диэлектрической проницаемости матрицы и образца ЖК, введенного в поры. В качестве пористых сред использовались кварцевые матрицы с диаметром пор 100 и 5 мкм, а также «нуклепоровые» мембраны, полученные методом ионного облучения полимерных пленок. Методика диэлектрических измерений сводится к следующему: измеряются резонансные частоты измерительной ячейки с пустой пористой матрицей и с матрицей, поры которой заполнены ЖК. Из разницы резонансных частот $f_0 - f_m$ по калибровочной зависимости вначале определяется диэлектрическая проницаемость материала матрицы ϵ_m , а затем рассчитывается диэлектрическая проницаемость ЖК. В качестве тестового вещества использовался ЖК 5CB. Для 100 микронных пор с учетом погрешности определения их концентрации получено значение $\epsilon_{LC} \sim 3,6 \pm 0,05$. Это значение эквивалентно диэлектрической проницаемости массивного ЖК, измеренной на частоте 480 МГц. Для 5 мкм пор из-за большой погрешности определения концентрации пор, вычисленные значения ДП находятся в пределах $\epsilon_{LC} \sim 2,5 - 3,5$. Таким образом, полученные выражения для расчета ДП ЖК в пористых матрицах позволяют с приемлемой точностью измерять абсолютные значения диэлектрической проницаемости ЖК в порах.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны резонансные датчики для диэлектрических измерений жидких кристаллов на основе несимметричных микрополосковых линий передач. Определены требования к измерительной ячейке, которая учитывает специфику жидких кристаллов и позволяет получить однородно ориентированную жидкокристаллическую фазу. Определен минимальный объем исследуемого вещества ($\sim 2,5 \text{ мм}^3$), позволяющий снимать температурные и электрополевые зависимости диэлектрической проницаемости ЖК с точно-

стью не хуже чем $\Delta\varepsilon/\varepsilon = \pm 0,005$, при тангенсе угла диэлектрических потерь $\pm 0,01$.

2. Разработана схема автогенераторного датчика, позволяющая оперативно снимать температурные, электрополевые и быстропротекающие временные процессы переориентации дипольных молекул.

3. Теоретически и экспериментально исследованы электродинамические свойства нерегулярных микрополосковых резонаторов и предложены новые методы диэлектрических измерений, использующие особенности неэквидистантного спектра собственных частот таких резонаторов. Сконструирована серия датчиков, обладающих чувствительностью ($\Delta\varepsilon/\varepsilon = 10^{-3} - 10^{-4}$) и возможностью одновременного измерения как малых, так и больших величин диэлектрической проницаемости веществ ($\varepsilon = 2 - 80$).

4. Разработан датчик для двухчастотного метода определения дебаевского времени релаксации, в котором имеется возможность регулировать раздвижку резонансных частот первой и второй мод колебаний в области дисперсии диэлектрической проницаемости. Теоретически и экспериментально исследована конструкция замкнутого кольцевого нерегулярного резонатора и обоснованы методы диэлектрических измерений. По рассчитанным параметрам экспериментально изготовлен датчик для измерения диэлектрической проницаемости на частоте 3,6 ГГц. Исследована зависимость $\varepsilon'_{\text{эжв}}$ двухкомпонентной матричной смеси ацетон – ЖК 5СВ. Показано, что диэлектрическая проницаемость смеси полярная жидкость жидкий кристалл 5СВ подчиняется соотношению Лоренц-Лоренца для смесей.

5. Сконструированы частотно-перестраиваемые с шагом (20 – 50 МГц) микрополосковые датчики для измерения дисперсии диэлектрической проницаемости ЖК в диапазоне частот от 50 до 1200 МГц. Для более высоких частот вплоть до 9 ГГц разработаны датчики на нерегулярных и многомодовых резонаторах.

6. Установлено, что минимальным диэлектрическим потерям соответствует ситуация, когда направление «директора» совпадает с направлением СВЧ-электрического поля. Определены критические поля перехода Фредерикса в ЖК с различной величиной и знаком диэлектрической анизотропии и показано, что направление «директора» в используемой ячейке самопроизвольно устанавливается параллельно поверхности измерительных пластин.

7. Обнаружено, что для ЖК из группы алкилцианобифенилов в нематическом и в изотропном состоянии на высокочастотном склоне ориентационной части диэлектрического спектра вблизи 300 МГц наблюдается дополнительная дисперсионная область, обусловленная диэлектрическими резонансами. Установлены характерные частоты резонансов ($f \sim 160, 280, 360, 450, 550$,

650 МГц), которые не зависят от типа мезогенов. Показано, что эти резонансы приводят к изменению не только величины, но и знака диэлектрической анизотропии ЖК 5СВ. Обнаруженные резонансы связываются с конформационными переходами ближайших к жесткому остову молекулы секторов алкильной цепи, которые, в соответствии с данными ЯМР имеют времена для 1 и 2 сектора $\sim 3 \times 10^{-9}$ с, для 3 и 4 $\sim 1,6 \times 10^{-9}$ с.

8. Проведены экспериментальные исследования влияния длины алкильных цепей и изменений молекулярной структуры ароматического остова цианосодержащих молекул некоторых жидких кристаллов на их диэлектрические оптические и релаксационные свойства. Показано, что наблюдаемые изменения характерных времен релаксации связаны с изменением коэффициента молекулярной упаковки мезофаз. Установлено, что в ЖК с короткими «хвостовыми» группами $n = 3$ перпендикулярная компонента ДП может быть описана тремя дискретными временами релаксации. Для жидкокристаллических соединений с более длинными алкильными группами установлено, что диэлектрический спектр может быть описан с помощью ФРВР, максимумы которой указывают на характерные времена релаксации вращения молекул и вклад от внутримолекулярных движений алкильных групп.

9. Разработаны два численных алгоритма для восстановления ФРВР из измеренных диэлектрических спектров действительной и мнимой компонент ДП жидких кристаллов. Оба метода апробированы с использованием ЖК 5СВ, 7СВ, 7ОСВ и МБА. Показано, что предложенный метод получения информации о диэлектрических характеристиках и временах релаксации ЖК дает качественно и количественно правильные результаты.

10. Показано, что измерительные датчики на основе микрополосковых резонаторов могут быть с успехом использованы для изучения таких сложных объектов, как полимеры биологического происхождения и капсулированные в поровые матрицы жидкие кристаллы. Проведены частотные и температурные исследования полимера-полиоксибутирата и некоторых сополимеров, находящихся в твердом состоянии и в виде их растворов в хлороформе. Диэлектрическая проницаемость измеренных образцов имеет величину $\epsilon' \approx 2,23 - 2,28$. Результаты проведенных экспериментальных исследований позволяют утверждать, что достаточно высокие значения диэлектрических инкрементов растворов, а также обнаруженная их сильная зависимость от средневесовой молекулярной массы обусловлены изгибными механизмами поляризации полимерных цепей.

11. Получен и исследован композит жидкого кристалла 7СВ с биополимером. Выявлен факт существования диэлектрической анизотропии этого композита.

12. Предложена простая методика диэлектрических измерений пористых матриц с цилиндрическими порами и способ вычисления диэлектрической проницаемости матрицы и образца ЖК, введенного в поры.

Цитируемая литература

1. Беляев Б.А., Журавлев В.А., Кириченко В.И. и др. Исследование диэлектрических свойств солевых растворов на СВЧ с помощью микрополоскового резонатора. – Красноярск: ИФ. 1989. – 55 с. (Препринт №547 Ф АН СССР. Сиб. отд-ние, Ин-т физики им. Л.В. Киренского).
2. Беляев Б.А., Тюрнев В.В. Способ измерения диэлектрической проницаемости подложки // Авт. Свидетельство СССР №1800335.– 1993. – БИ № 9.
3. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. – 251 с.
4. Maier W., Meier G. Eine eimache theorie der dielektrischen eigenschanen homogen orientierter kristallinflussiger phases desnematisches typs // Naturforsch. – 1961. –V.16a.– P. 262–267.
5. Nordio P.L., Rigatti G., Serge U. Dielectric relaxation theory in nematic liquids // Mol.Phys.-1073.-V.25.-N.1.–P.129–136.
6. Cole R.N. Theories dielectric polarization and relaxation. В кн. “Progress in dielectric” vol.3. London: 1961,– 246 p.
7. Alvarez F., Alegria A., Colmenero J. A new method for obtaining distribution of relaxation times from frequency relaxation spectra // J.Chem.Phys. – 1995. –V.103. –No.2. –P. 798–806.
8. Ктиторов С.А. Об определении функции распределения времен релаксации по диэлектрическим потерям // Письма в ЖТФ. – 2003.– Т. 29. –№22.– С. 74–79.
9. Makimoto M., Yamashita S. Compact Bandpass Filters Using Stepped Impedance Resonators // IEEE Trans. On Microwave Theory and Techniques. –1979– vol. MTT-67.– №1.– p. 16–19.
10. Bose T.K., Campbell B., Yagihara S., Thoen.J. Dielectric relaxation study of alkylcyanobiphenyl liquid crystals using time-domain spectroscopy // Phys.Rev. A – 1987. –V.16.–No. 12.– P. 5767–5773.
11. Ferrarini A., Nordio P.L. Molecular motion of 4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyls in liquid crystal phases // Mol.Cryst.Liq.Cryst. – 1991.– V.198.– P. 159–170.
12. Захаров А.В., Миранцев Л.В. Динамические и диэлектрические свойства жидких кристаллов // ФТТ.–2003. –Т.45. –№1. –С. 174–179.
13. Смирнов В.И. Курс высшей математики– М: Государственное изд. Техника теоретической литературы, 1951.– Т.4. –803 с.

Основные публикации по теме диссертации

- 1 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шепов В.Н. Применение микрополосковых резонаторов для исследования диэлектрических свойств жидких кристаллов на СВЧ // ЖТФ.–1995.– Т. 65. –Вып. 2– С. 189–197.
- 2 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Тюрнев В.В., Шепов В.Н. СВЧ ячейка для измерения диэлектрической проницаемости жидкости // Авт. свидетельство на полезную модель РФ №3829. 1997. Б.И. №10.
- 3 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шепов В.Н., Шабанов В.Ф. Особенности диэлектрических спектров жидкого кристалла 5СВ в дециметровом диапазоне длин волн // Письма в ЖЭТФ.– 1997.–Т. 66.– Вып. 4.– с. 251–253.
- 4 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шепов В.Н., Шабанов В.Ф. Исследование СВЧ-диэлектрической проницаемости жидких кристаллов в электрических и магнитных полях // ЖТФ.– 1998.– Т. 68.– Вып. 1.– С. 117–121.
- 5 Беляев Б.А., Волова Т.Г, Дрокин Н.А., Шепов В.Н. СВЧ-диэлектрическая проницаемость полиоксибутирата-деградируемого полимера// Докл. АН. – 2000.– Т. 370. –В. 6.– С. 828–831.
- 6 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф., Шепов В.Н. Диэлектрическая анизотропия жидкого кристалла 5ЦБ в дециметровом диапазоне длин волн // ФТТ. – 2000.– Т. 42.–№ 3.– С. 564–556.
- 7 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф., Шепов В.Н. Диэлектрическая проницаемость жидких кристаллов группы алкилцианобифенилов в дециметровом диапазоне длин волн // ФТТ. – 2000.– Т. 42.–№ 5.– С. 956–958.
- 8 Беляев Б.А., Волова Т.Г, Дрокин Н.А., Шепов В.Н. Исследование диэлектрической проницаемости в диапазоне сверхвысоких частот деградируемого биополимера полиоксибутирата// Биофизика.– 2000. –Т. 45. В. 4. –С. 636–640.
- 9 Belyaev B.A., Drokin N.A., Shabanov V.F., Shepov V.N. Dielectric Anisotropy of Nematic 4–Pentil–4'–Cyanobiphenyl // Mol. Cryst. Liq. Cryst. –2001.–V. 366. –р. 2157–2164.
- 10 Шепов В.Н., Дрокин Н.А. Каскадное соединение микрополосковых фильтров кондуктивно-индуктивной связью // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ- техника.– 2002.–В. 1.– С. 32–36
- 11 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф., Шепов В.Н., Исследование высокочастотных диэлектрических спектров жидких кристаллов серий nCB, nOCB// ЖТФ. – 2002.– Т. 72.–№ 4.– С. 99–102.
- 12 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Волова Т.Г. Шепов В.Н. Диэлектрическая проницаемость растворов биополимеров-полиоксиалканоатов // Изв. вузов. Физика.–2002.– №4.– С. 63–68.

- 13 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шепов В.Н., Шабанов В.Ф. Особенности аппроксимации диэлектрических спектров жидких кристаллов группы алкилцианобифенилов // ФТТ.– 2002.– Т. 45.– В. 3.– С. 567–571.
- 14 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф. Диэлектрические и оптические свойства жидких кристаллов 5-пропил-(2п-цианфенил) пиридин //ФТТ.– 2002.–Т. 45.– В. 4.–С. 756–760.
- 15 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф., Шепов В.Н. Особенности аппроксимации диэлектрических спектров жидких кристаллов группы алкилцианобифенилов // ФТТ. – 2003.– Т. 45.–№ 3.– С. 567–571.
- 16 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф. Диэлектрические и оптические свойства жидкого кристалла 5-пропил-2-(п-цианфенил)-пиридин // ФТТ. – 2003.– Т. 45.–№ 4.– С. 756–760.
- 17 Belyaev B.A., Drokin N.A. Dielectric dispersion of liquid crystals with cyclohexane and bicyclooctane rings in the core // Proc.SPIE of XV Conference on Liq. Cryst. Zakopane, Poland. 2003.– V. 4759.– P. 282–285.
- 18 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф., Баранова В.А. Диэлектрические свойства жидких кристаллов ряда цианпроизводных с различными фрагментами в остове молекул // ФТТ. – 2004.– Т. 46.–№ 3.– С. 554–558.
- 19 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф. Диэлектрическая релаксация жидкого кристалла транс-4-пропил (4-цианфенил) циклогексан. // ФТТ. – 2004.– Т. 46.–№ 3.– С. 559–562.
- 20 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф. Температурные исследования диэлектрических характеристик жидкого кристалла 5СВ в области релаксации // ФТТ. – 2005.– Т. 47.–№ 4.– С. 738–741.
- 21 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф. Диэлектрическая функция распределения времен релаксации для жидкого кристалла 4-п- пентил - 4'-цианобифенил // ФТТ. – 2005.– Т. 47.–№ 9.– С. 1722–1726.
- 22 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф. Восстановление функции распределения времен релаксации для жидких кристаллов 7СВ и 7ОСВ по диэлектрическим спектрам // ФТТ. – 2006.– Т. 48.–№ 5.– С. 724–729.
- 23 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф. Резонансные датчики для измерения диэлектрических спектров жидких кристаллов в широком диапазоне частот. // ПТЭ.– 2006.– № 5.– С. 111–118.
- 24 Дрокин Н.А., Тимашов В.А. Измерения диэлектрических свойств жидких кристаллов на высоких частотах. // Известия ВУЗов. Физика.–2006.–№ 9.– С. 78–81.
- 25 Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Лексиков А.А. Исследования материалов на сверхвысоких частотах микрополосковыми датчиками // Изв.ВУЗ. физика – 2006.–№ 9.– С. 45–53.

Подписано к печати 26.11.07 г. Формат 60×84/16.
Тираж 100 экз., 2 усл. печ. л. Заказ №

Отпечатано на ротاپринте ИФ СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок