

УДК 534.286

ДИНАМИКА ОРИЕНТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

А.Н. Ларионов, К.А. Маковий, Н.Н. Ларионова, В.В. Чернышев

Воронежский государственный университет

Акустическим методом исследованы вязкоупругие свойства смесей НЖК: *n-n*-бутил-*n*-метоксиазоксибензола и *n-n*-бутил-*n*-гептаноилоксиазоксибензола в соотношении 2:1 и смесь Н-96, состоящая из *n-n*-бутил-*n*-гексилоксиазоксибензола, *n-n*-бутил-*n*-метоксиазоксибензола, *n*-бутил-*n*-(*n*-гексилоксифенилоксикарбонил)-фенилкарбоната, и *n*-бутил-*n*-(*n*-этоксифенилоксикарбонил)-фенилкарбоната на частотах ультразвука 2,67–2,9МГц в диапазоне давлений от 0,1 до 60 МПа. Установлено, что отношение коэффициента вращательной вязкости к анизотропии магнитной восприимчивости экспоненциально возрастает при повышении давления или при понижении температуры.

Широкое применение нематических жидких кристаллов (НЖК) в качестве рабочих тел электрооптических матриц устройств отображения информации, в оптических модуляторах и в системах хранения информации, а также в различного рода датчиках вызывает необходимость их комплексного исследования. Одной из актуальных проблем физики жидкокристаллического состояния является установление связи между кинетическими коэффициентами молекулярно-кинетических теорий и параметрами, определяющими межмолекулярное взаимодействие в жидких кристаллах, характеризующими особенности теплового движения частиц и являющимися функциями P , T – термодинамических параметров состояния. В этой связи повышенный интерес вызывает изучение динамики ориентационных процессов в растворах НЖК, поскольку присущее растворам расширение температурного интервала существования нематической фазы по сравнению с их компонентами позволяет изучать их релаксационные свойства в области состояний, не подверженных влиянию предпереходных явлений, что открывает определенную перспективу оценки воздействия гетерофазных флуктуаций при полиморфных превращениях на кинетические свойства НЖК [1].

В качестве объектов исследования выбраны смесь (ЖК-440) жидких кристаллов *n-n*-бутил-*n*-метоксиазоксибензола и *n-n*-бутил-*n*-гептаноилоксиазоксибензола в соотношении 2:1 и смесь Н-96, состоящая из *n-n*-бутил-*n*-гексилоксиазоксибензола, *n-n*-бутил-*n*-метоксиазоксибензола, *n*-бутил-*n*-(*n*-гексилоксифенилоксикарбонил)-фенилкарбоната, и *n*-бутил-*n*-(*n*-этоксифенилоксикарбонил)-фенилкарбоната.

Одним из наиболее интересных свойств жидких кристаллов является их повышенная реакция на воздействие электрических и магнитных полей, обусловленная не только спецификой строения молекул, но и своеобразием межмолекулярного взаимодействия, что приводит к анизотропии различных материальных коэффициентов. Анизотропия свойств жидких кристаллов проявляется, в частности, в зависимости акустических параметров от угла взаимной ориентации директора и волнового вектора [2]. Магнитное поле, параллельное волновому вектору, увеличивает коэффициент поглощения ультразвука (α^{\parallel}/f^2 , где f – частота ультразвука), а магнитное поле, ориентированное нормально волновому вектору, уменьшает коэффициент поглощения ультразвука (α^{\perp}/f^2) относительно его значения в неориентированном образце. Для изучения релаксационных свойств растворов НЖК использован импульсный метод фиксированного расстояния, позволяющий производить исследования в образцах, линейные размеры которых на несколько порядков превышают магнитную длину когерентности, что дает возможность пренебречь ориентирующим влиянием поверхности на результаты измерений. Применение импульсного метода обусловлено также высокой чувствительностью к изменению молекулярных свойств мезофазы акустических параметров, являющихся квазистатическими в том смысле, что за время зондирования ориентационная структура не успевает измениться, поскольку время ориентационной релаксации ($10^{-2} \dots 10^3$ с) значительно превышает время прохождения через образец акустического импульса (10^{-5} с). Функциональная схема установки

приведена на рис 1. Импульсы, формируемые генератором высокочастотных сигналов 1 и генератором импульсов 2, поступают на модуля-

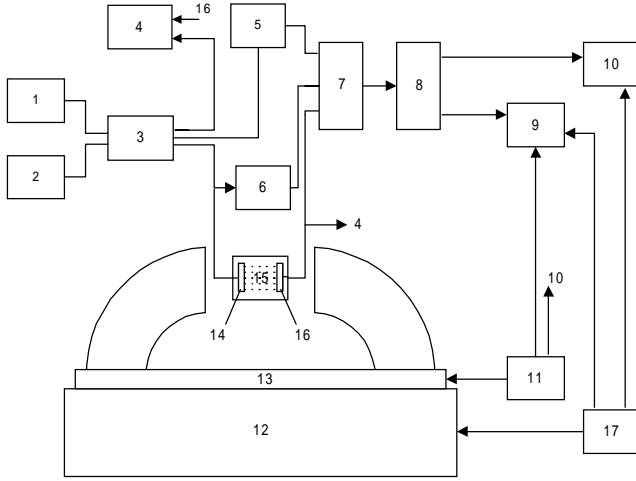


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки.

тор и усилитель акустического сигнала 3, выполненный по квазibalансной схеме с компенсацией постоянной составляющей. Для визуального контроля сигнала используется осциллограф 4. Модулированный сигнал подается на излучающий пьезопреобразователь 14, а также аттенюатор 6. Питание модулятора и усилителя акустического сигнала 3, а также усилителя-демодулятора 7 осуществляется стабилизированным источником напряжения 5. После прохождения через исследуемый объект 15 ультразвуковые импульсы достигают приемного пьезоэлемента 16, где преобразуются в радиоимпульсы, поступающие на вход усилителя-демодулятора 7. С выхода усилителя-демодулятора 7 сигнал через коммутатор 8 подается на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) 9 и самописец 10. Одновременно на вход отметчика самописца и АЦП поступают сигналы, формируемые датчиками 11 и 17 угла поворота магнита 13 и поворотного стенда 12. Датчик 11 предназначен для регистрации числа оборотов магнита, а датчик 13 используется для фиксации угла ориентации вектора магнитной индукции относительно волнового вектора. В данной установке сигналы, поступающие с детектора, преобразовывались с помощью АЦП в коды и обрабатывались на персональном компьютере. Исследования выполнены в магнитном поле индукцией 0,15Тл и 0,29Тл в Н-96 на частоте ультразвука 2,9 МГц и в магнитном поле 0,15Тл и 0,22Тл в ЖК-440 на частоте ультра-

звука 2,67 МГц. Диапазон частот вращения ω_H магнитного поля составил 0,1...1,85рад/с. Исследования выполнены в интервале давлений 0,1...60МПа. Относительная погрешность измерения параметра $\Delta\alpha(\theta)/f^2$ (где $\Delta\alpha(\theta) = \alpha^{\parallel} - \alpha(\theta)$, θ – угол взаимной ориентации волнового вектора и вектора магнитной индукции) не превышает 2%, относительная погрешность определения времени ориентационной релаксации составляет не более 3%.

Воздействие магнитного поля на НЖК в пределе больших времен приводит к установлению стационарного поля ориентации, в котором средний угол ориентации не зависит от времени, а является функцией координат. Исследования влияния давления на величину $\Delta\alpha/f^2$ (где $\Delta\alpha = \alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}$), в частности, позволил установить, что температура T_C фазового перехода НЖК – изотропная жидкость в исследованных смесях линейно увеличивается при повышении давления :

$$T_C(P) = T_{C0}(1 + k_C P), \quad (1)$$

где T_{C0} – температура, при которой исчезает анизотропия коэффициента поглощения ультразвука, равная 348,0К в Н-96 и 345,7К в ЖК-440, k_C – коэффициент пропорциональности, равный $7,9 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ в Н-96 и $9,5 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ в ЖК-440. Синбатный характер зависимостей $\Delta\alpha(T)/f^2$, полученных при различных давлениях (рис. 2), позволяет связать влияние давления на величину $\Delta\alpha/f^2$ с зависимостью (1) температуры T_C от давления.

В статическом магнитном поле угловая зависимость коэффициента поглощения ультра-

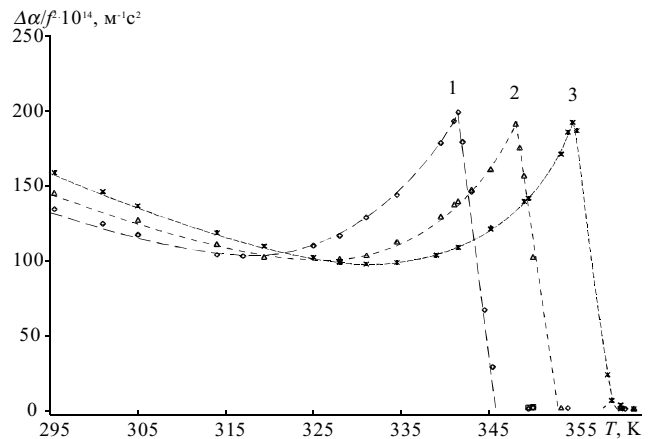


Рис. 2. Температурная зависимость $\Delta\alpha/f^2$ в ЖК-440 при частоте ультразвука 2,67 МГц и давлениях (МПа): 1 - 0,1; 2 - 20; 3 - 40.

звука в пределах погрешности эксперимента удовлетворяет уравнению :

$$\Delta\alpha(\theta)/f^2 = a \cdot \cos^2 \theta + b \cdot \cos^4 \theta, \quad (2)$$

где $a = (4\pi/\rho c_0^3) \cdot (v_5 - v_4 + 2v_3 - v_2)$; $b = (4\pi/\rho c_0^3) \cdot (v_1 + v_2 - 2v_3)$; v_1, v_2, v_3 - коэффициенты сдвиговой вязкости; v_4, v_5 - коэффициенты объемной вязкости НЖК [3], c_0 - скорость ультразвука в низкочастотном пределе. Параметры a и b являются функциями термодинамических параметров состояния, причем коэффициент a положителен, а коэффициент b принимает положительные значения при $T < T_\lambda$ и отрицательные при $T > T_\lambda$. При атмосферном давлении $T_\lambda = 339\text{K}$ в Н-96, $T_\lambda = 330\text{K}$ в ЖК-440.

При изменении величины или направления магнитного поля вязкие силы приводят к релаксации поля ориентации, что обуславливает появление характерных особенностей распространения ультразвука в НЖК в переменных магнитных полях [4]. Поскольку ориентационное движение характеризуется временами, значительно превышающими период ультразвуковой волны, можно считать, что за время прохождения ультразвуком слоя НЖК ориентационная структура НЖК остается неизменной. Следовательно, коэффициент поглощения ультразвука зависит от пространственных координат не явным образом, а через зависимость поля ориентаций от времени. Это позволяет использовать результаты исследований поведения фазовой характеристики $\Delta\alpha(\omega_H t)/f^2$ при различных значениях ω_H для изучения динамики ориентационных процессов в НЖК [3, 4, 5]. Поскольку изучаемые ориентационные эффекты в НЖК являются низкочастотными, анализ полученных результатов целесообразно выполнить в рамках ориентационной гидродинамики НЖК [3, 4, 5]. Явный вид зависимости $\Delta\alpha(\omega_H t)/f^2$ можно получить подстановкой уравнения движения директора в выражение (2).

Первое решение уравнения движения директора характеризует поведение директора в статическом магнитном поле. Второе решение имеет место при $\omega_H = \omega_0 = \Delta\chi H^2/2\gamma_1$ (где $\Delta\chi$ - анизотропия магнитной восприимчивости НЖК, γ_1 - коэффициент вращательной вязкости), что соответствует вращению директора с угловой скоростью ω_0 и отставанием от вектора индукции на угол $\phi \rightarrow \pi/4$. Зависимость от давления времени ориентационной релаксации $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$ может быть описана экспоненциальным законом в исследованных веществах: $\tau_0(P) = \text{const} \cdot \exp(k_\tau P)$, где $\text{const} = \tau_0$ - значение времени ориентацион-

ной релаксации при атмосферном давлении, в Н-96 $k_\tau = (0,135 \pm 0,005) \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$. Отношение частоты ω_0 в магнитном поле индукцией 0,29Тл к значению ω_0 при $B=0,15\text{Тл}$ в Н-96 равны $3,7 \pm 0,1$ во всем температурном интервале существования нематической фазы, что указывает на выполнение равенства $\omega_{01} \cdot B_2^2 = \omega_{02} \cdot B_1^2$. Данная зависимость справедлива и для ЖК-440.

Третье решение уравнения движения директора соответствует синхронному режиму вращения директора с фазовым сдвигом, определяемым выражением:

$$\varphi = \text{arctg} \frac{1 - \exp \left[-2\omega_H t (\varepsilon^2 - 1)^{1/2} \right]}{\left[\varepsilon + (\varepsilon^2 - 1)^{1/2} \right] - \left[\varepsilon - (\varepsilon^2 - 1)^{1/2} \right] \exp \left[-2\omega_H t (\varepsilon^2 - 1)^{1/2} \right]}, \quad (3)$$

$\varepsilon = \Delta\chi H^2/2\gamma_1$. Соотношение (3) указывает на то, что после начала вращения магнитного поля в синхронном режиме фазовый сдвиг монотонно возрастает, асимптотически приближаясь к значению $\left[\varepsilon + (\varepsilon^2 - 1)^{1/2} \right]^{-1}$. Из рис 3, на котором пунктирными линиями показаны зависимости $\varphi(t)$, рассчитанные согласно уравнению (3), а сплошными линиями представлены значения φ , определенные экспериментально, следует, что по истечении временного интервала длительностью $\tau_{\text{синхр}} = \left[2(\omega_0^2 - \omega_H^2)^{1/2} \right]^{-1}$ после начала вращения магнита фазовый сдвиг достигает постоянного значения. Отношение значения фазового сдвига в магнитном поле индукцией B_1 (φ_{B1}) к аналогичному параметру, измеренному в магнитном поле индукцией B_2 , не зависит от температуры, давления и ω_H (табл.1).

Таблица 1. Отношение $(\varphi_\varepsilon)_{0,15}$ к $(\varphi_\varepsilon)_{0,29}$ в Н-96 при $P=10^5 \text{ Па}$

$\Delta T_c, \text{K}$	36,5	33,6	29,1	25,5	15,0
$\omega_H, \text{рад/с}$					
0,025	3,4	3,4	3,4	3,4	3,3
0,077	3,6	3,6	3,4	3,4	3,4
0,150	3,9	3,4	3,8	3,7	3,5

Рассчитанное на основании уравнения $\gamma_1/\Delta\chi = \tau_0 H^2 / 4\pi$ отношение коэффициента вращательной вязкости к анизотропии магнитной восприимчивости экспоненциально возрастает при повышении давления или при понижении температуры (рис.3):

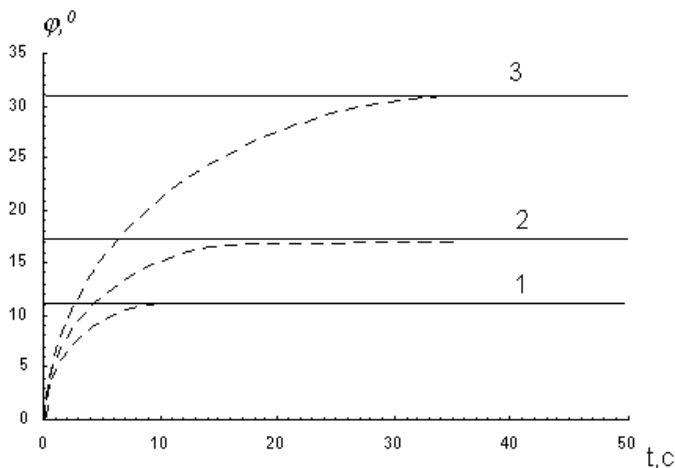


Рис. 3. Зависимость Φ от времени в Н-96 при $\omega_H = 0,077$ рад/с, $B = 0,29$ Тл, $T = 308,8$ К и давлениях (МПа): 1 – 0,1; 2 – 20; 3 – 60.

$\gamma_1/\Delta\chi(P,T) = const \cdot \exp(E + PV/RT)$, где $const$ – значение отношения $\gamma_1/\Delta\chi$ при атмосферном давлении, E – не зависит от давления и составляет 32 кДж/моль в ЖК-440 и 33 кДж/моль в Н-96. Параметр V имеет смысл «свободного» объема, который, как показывают расчеты, имеет значение порядка 10^{-5} м³/моль и увеличивается при повышении температуры или при понижении давления. Это позволяет объяснить зависимость коэффициента вращательной вязкости от термодинамических параметров состояния в рамках теории свободного объема [6, 7]. Совпадение значений частоты смены режимов движения директора во вращающемся магнитном поле с частотой ω_0 , а также установленный экспериментально характер зависимости вращательной вязкости от давления позволяет сделать вывод о том, что динамика ориентационных явлений зависит исключительно от диссипативных кинетических коэффициентов тензора напряжений гидродинамики [3, 5] несжимаемых НЖК. Это позволяет использовать теорию свободного объема [6] для обоснования зависимости коэффициента вращательной вязкости от

термодинамических параметров состояния. Выполненный анализ показал эффективность применения континуальной теории мезофазы для расчета параметров ориентационной релак-

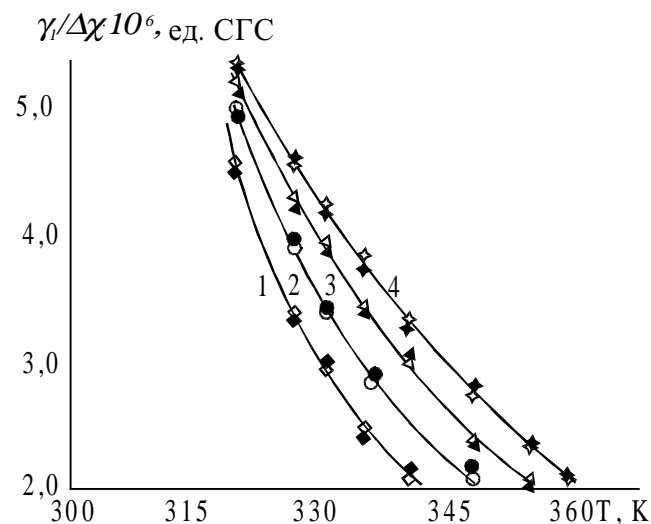


Рис. 4. Температурная зависимость $\gamma_1/\Delta\chi$ в ЖК-440 в магнитном поле индукцией 0,15 Тл (●) и 0,22 Тл (□) при давлениях (МПа): 1 – 0,1; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40

сации в макроскопических объемах НЖК, адекватность основных положений которой подтверждена акустическими исследованиями жидких кристаллов в переменных магнитных полях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пасечник С. В., Баландин В. А., Чахоян С.Ш., Кашицин А. С. Журнал физической химии, 1994, №2. С.335 – 339.
2. Аникин А. М., Белоусов А. В., Лагунов А.С. Акустический журнал, 1977, т. 23, № 3. С.459 – 460.
3. Forster D. Physical Review Letters, 1974, v.32, № 21. P.1161 – 1164.
4. Pasechnic S. V., Balandin V. A., Larionov A.N., Nozdrev V. F. Le Journal de Physique, 1984, v.45, № 3. P.441 – 449.
5. Leslie F. M. Arch. Ration. Mech. Anal., 1968, v. 28, № 4, p.265 – 283.
6. Лагунов А. С., Ларионов А. Н., Акустический журнал. 1984, т. 30, вып. 3. С. 344–351.
7. Martins A. F., Diogo A. C., Le Journal de Physique. 1982, v. 43, № 5. P.779 – 786.