

УДК 532.783:534.6

ВЯЗКОСТЬ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2001 г. А. Н. Ларионов, В. В. Чернышев, В. В. Волков, К. А. Маковий, Н. Н. Ларионова, Н. А. Ус

Воронежский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

По физико-химическим свойствам жидкие кристаллы (ЖК) занимают промежуточное положение между изотропными жидкостями и анизотропными твердыми телами. Высокая подвижность частиц жидких кристаллов, совпадающая в нематической фазе по порядку величины с подвижностью молекул в ассоциированных жидкостях, в сочетании с ярко выраженной кооперативностью вращательного движения обуславливают проявление ряда специфических свойств, позволяющих отнести жидкие кристаллы к самостоятельному фазовому состоянию вещества. Одним из наиболее интересных свойств нематических жидких кристаллов (НЖК) является повышенная реакция термодинамических, молекулярно-кинетических, оптических и других свойств мезофазы на действие внешних электрических и магнитных полей. Это обусловлено не только спецификой строения молекул ЖК, но и своеобразием межмолекулярного взаимодействия, приводящего к возникновению двойственного типа ориентационной упорядоченности: упорядоченности поля векторов локальных оптических осей молекулярных комплексов и упорядоченности молекул, характеризующейся средними углами отклонения длинной оси молекулы от направления преимущественной ориентации в комплексе. В сочетании с тепловыми колебаниями осей два вида упорядоченности обуславливают флуктуации директора с радиусом корреляции, являющимся функцией напряженности ориентирующего магнитного или электрического поля. При решении различного рода теоретических и прикладных задач, связанных с динамикой ориентационных процессов в НЖК во внешних электрических и магнитных полях широкое применение находит гидродинамика, являющаяся наиболее развитой феноменологической теорией мезоморфного состояния. Основным

отличием гидродинамики жидких кристаллов от гидродинамики изотропной жидкости является учет анизотропии структуры, приводящий к появлению дополнительных параметров, характеризующих ориентационную упорядоченность ЖК. В рамках подхода, предложенного гарвардской группой [1, 2], где ориентация НЖК определяется тензорным параметром порядка, диссипативная часть тензора напряжений описывается выражением:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^D = & 2\nu_2 A_{ij} + 2(\nu_3 - \nu_2) [A_{ik} n_k n_j + A_{jk} n_i n_k] + \\ & + (\nu_4 - \nu_2) \delta_{ij} A_{kk} + 2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3) n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \\ & + (\nu_5 - \nu_4 + \nu_2) (\delta_{ij} n_k n_l A_{kl} + n_i n_j A_{kk}), \end{aligned} \quad (1)$$

где $A_{ij} = \frac{1}{2} (\partial v_i / \partial x_j + \partial v_j / \partial x_i)$ — тензор скоростей деформации, ν_1, ν_2, ν_3 — коэффициенты сдвиговой вязкости, $\nu_4 - \nu_2$ и ν_5 — коэффициенты объемной вязкости, имеющие релаксационную природу и являющиеся функциями P, T — термодинамических параметров состояния. Целью настоящей работы является изучение влияния температуры и давления на диссипативные коэффициенты ν_i гидродинамики НЖК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эффективным способом исследования кинетики ориентационных процессов в НЖК является акустическая спектроскопия. Одно из наиболее привлекательных свойств акустического метода заключается в возможности широкого варьирования параметра $\omega\tau_m$, где $\omega = 2\pi f$ — частота ультразвука, τ_m — время релаксации m -го процесса.

В настоящей работе исследования выполнены акустическим методом фиксированного расстояния во вращающемся и в статическом магнитном поле индукцией 0,15 Тл в диапазоне частот 2,6...8,3 МГц.

Разработана и сконструирована двухканальная акустическая камера, где расстояние l_1 между излучающим кварцем Q_0 и принимающим Q_1 (рис. 1) зависит от температуры и давления, а расстояние l_2 между излучающим Q_0 и принимающим Q_2 кварцем неизменно. Система расположена в сильфоне, что позволяет варьировать давление в диапазоне $10^5 \dots 6 \cdot 10^7$ Па. Сопоставление времени прохождения сигнала между кварцами Q_0 и Q_1 , а также Q_0 и Q_2 позволяет рассчитать расстояние l_1 при данных температуре и давлении и определить объем образца. Это впервые сделало возможным исследование зависимости коэффициента вращательной вязкости γ_1 от давления и температуры при постоянном объеме. Относительная погрешность определения величины α/f^2 (где α – коэффициент поглощения ультразвука) не превышает 2 %. Относительная погрешность определения фазового сдвига ϕ между директором и вектором индукции вращающегося магнитного поля составляет не более 0,5 %. Давление создавалось с помощью грузопоршневого манометра МП-600 и фиксировалось с погрешностью, не превышающей 0,5 МПа. Термостатирование осуществлялось с помощью двухконтурной системы, обеспечивающей точность задания температуры не ниже 0,01 К.

Исследованы вязкоупругие и акустические свойства эвтектической смеси (Н-8) *n*-(*n*-метоксибензилиден)-*n*-бутиланилина и *n*-(*n*-этоксibenзилиден)-*n*-бутиланилина (2:1) на частотах ультразвука 2,6 МГц, 2,9 МГц, 4,4 МГц и 8,3 МГц и смеси (ЖК-440) *n*-*n*-бутил-*n*-метоксиазоксибензола и *n*-бутил-*n*-гептаноилоксиазоксибензола (2:1) на частоте ультразвука 2,6 МГц. В исследованных веществах температура T_c фазового перехода НЖК – изотропная жидкость при атмосферном давлении равна 325,2 К в Н-8 и 345,7 К в ЖК-440 и линейно возрастает при повышении давления в исследованном диапазоне ($10^5 \dots 6 \cdot 10^7$ Па).

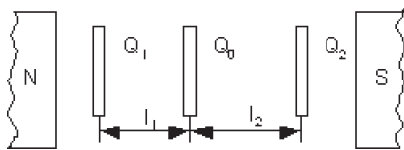


Рис.1. Расположение пьезоэлементов в магнитном поле

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В статическом магнитном поле, индукция которого превышает значение насыщения ($\approx 0,08$ Тл) зависимость коэффициента поглощения от угла θ между волновым вектором и директором может быть описана уравнением [2]:

$$\alpha(\theta) = \frac{\omega^2}{2\rho c_0^3} \left\{ k \frac{\gamma-1}{c_p} + v_2 + v_4 + \left[(k^{\parallel} - k^{\perp}) \frac{\gamma-1}{c_p} - 2v_2 + 4v_3 - 2v_4 + 2v_5 \right] \cos^2 \theta + [2v_1 + 2v_2 + 4v_3] \cos^4 \theta \right\},$$

где ρ – плотность среды, c_0 – скорость ультразвука, $\gamma = c_p/c_v$, k^{\parallel} и k^{\perp} – теплопроводность в направлении, соответственно параллельном и перпендикулярном директору. Поскольку $(\gamma - 1) \approx 0,3$ и $k^{\parallel} \approx k^{\perp} \approx 0,2$ Вт/м·К, вклад теплопроводности в поглощение ультразвука на два порядка меньше вклада, обусловленного наименьшей сдвиговой вязкостью (составляющей, например, в *n*-азоксианизоле, $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с), и им можно пренебречь. Без учета влияния теплопроводности среды на поглощение ультразвука угловую зависимость анизотропии коэффициента поглощения ультразвука $[\Delta\alpha(\theta) = \alpha(\theta) - \alpha(\theta = 90^\circ)]$ можно представить выражением [1]:

$$\frac{\Delta\alpha(\theta)}{f^2} = \left(\frac{\Delta\alpha}{f^2} \right)_{SV} \cdot \cos^2 \theta + \left(\frac{\Delta\alpha}{f^2} \right)_S \cdot \cos^4 \theta, \quad (3)$$

где

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{f^2} \right)_{SV} = \left(\frac{4\pi^2}{\rho c_0^3} \right) \cdot (v_5 - v_4 + 2v_3 - v_2), \quad (4)$$

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{f^2} \right)_S = \left(\frac{4\pi^2}{\rho c_0^3} \right) \cdot (v_1 + v_2 - 2v_3). \quad (5)$$

Параметр $(\Delta\alpha/f^2)_S$ положителен во всем температурном интервале существования нематической фазы, а параметр $(\Delta\alpha/f^2)_{SV}$ меняет знак при температуре T_c в окрестности фазового перехода НЖК – изотропная жидкость (табл. 1).

Существующий в нематической фазе на низкой частоте максимум $\Delta\alpha/f^2$ вблизи тем-

пературы T_c уменьшается при повышении частоты ультразвука (рис. 2) и практически исчезает в высокочастотном пределе. Отсутствие аномального увеличения анизотропии коэффициента поглощения ультразвука на высокой частоте является характерной особенностью акустических свойств в области фазового перехода НЖК — изотропная жидкость и определяется параметром $\omega\tau_m$. При частоте ультразвука выше 400 МГц, когда время релаксации сдвиговой вязкости меньше периода волны, выполняется неравенство $\omega\tau_m \gg 1$, и частотная зависимость поглощения ультразвука должна отсутствовать. Согласно [1] при $\omega\tau_m \gg 1$ НЖК можно рассматривать как квазинесжимаемую среду ($v_2 = v_4, v_5 = 0$), в которой диссипация энергии определяется сдвиговой вязкостью. Такая модель позволяет по результатам гиперзвуковых исследований ориентированных НЖК (на частоте $f_{вч} = 620$ МГц для ЖК-440 и $f_{вч} = 560$ МГц для Н-8 [3]) рассчитать коэффициенты сдвиговой вязкости. На высокой частоте для двух предельных ориентаций $[\alpha_{вч}(\theta = 0^\circ) = \alpha_{вч}^{\parallel}$ и $\alpha_{вч}(\theta = 90^\circ) = \alpha_{вч}^{\perp}]$ из уравнения (3) могут быть рассчитаны коэффициенты сдвиговой вязкости:

$$v_1 = \frac{(\alpha^{\parallel}/f^2)_{вч} \rho c_0^3}{4\pi^2}, \tag{6}$$

$$v_2 = \frac{(\alpha^{\perp}/f^2)_{вч} \rho c_0^3}{4\pi^2}. \tag{7}$$

Значения коэффициентов сдвиговой вязкости, рассчитанных на основании соотношений (6) и (7), представлены в табл. 2. Из гидродинамики несжимаемых НЖК [1] следует, что $v_2 = \eta_3$ (η_3 — коэффициент вязкости Месовича [4], когда директор перпендикулярен потоку и градиенту скорости). Сравнение значений v_2 и коэффициента η_3 , определенного из исследования течения в прямоугольном капилляре [5], указывает на их совпадение как по порядку величины, так и по характеру температурной зависимости. Зависимость коэффициентов сдвиговой вязкости v_1 и v_2 от температуры описывается экспоненциальным законом с энергией активации, равной $E_1 = 27,0$ кДж/моль и $E_2 = 31,0$ кДж/моль в ЖК-440 и $E_1 = 24,3$ кДж/моль и $E_2 = 21,1$ кДж/моль в Н-8.

Таблица 1. ЖК-440, $T=343,0$ К

$P, \text{ Па}$	$(\Delta\alpha/f^2)_{sv} \cdot 10^{14}, \text{ м}^{-1}\cdot\text{с}^2$	$(\Delta\alpha/f^2)_s \cdot 10^{14}, \text{ м}^{-1}\cdot\text{с}^2$
10^5	160,1	-12,8
10^7	179,6	-7,8
$2 \cdot 10^7$	149,1	-1,0
$4 \cdot 10^7$	105,8	+7,4

Таблица 2. Коэффициенты $v_i, P = 10^5$ Па

НЖК	$\Delta T_c = T_c - T, \text{ К}$	$v_1, \text{ Па}\cdot\text{с}$	$v_2, \text{ Па}\cdot\text{с}$
Н-8	2	0,018	0,016
	10	0,021	0,018
	20	0,025	0,021
ЖК-440	2	0,008	0,008
	10	0,018	0,015
	20	0,029	0,019

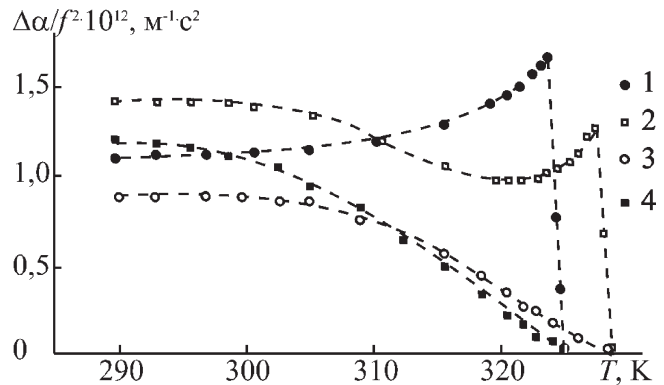


Рис. 2. Температурная зависимость анизотропии коэффициента поглощения ультразвука в Н-8 при давлении: 1, 4 — 10^5 Па, 2, 3 — $3 \cdot 10^7$ Па на частоте ультразвука 1, 2 — 2,8 МГц, 3, 4 — 8,3 МГц

Значения (α^{\parallel}/f^2) и (α^{\perp}/f^2) , полученные из высокочастотных (560 МГц и 620 МГц) и из низкочастотных измерений (2,6...8,3 МГц) использованы для определения коэффициентов объемной вязкости, температурная зависимость которых может быть описана выражением:

$$v_i(T) = Q_i (\Delta T_c)^{-x_i}, \tag{8}$$

где $i = 4, 5, Q_i$ — постоянный множитель, x_i — показатель степени ($x_4 = 0,95$ и $x_5 = 0,92$ для Н-8 и $x_4 = 0,98$ и $x_5 = 0,94$ для ЖК-440).

В низкотемпературной области нематической фазы объемная вязкость на порядок превышает сдвиговую, причем с повышением тем-

пературы это различие возрастает, достигая максимума при температурах, близких T_C , где объемная вязкость превышает сдвиговую более, чем в 290 раз в Н-8 и в 250 раз в ЖК-440. Коэффициенты ν_4 и ν_5 обусловлены наличием фазовых сдвигов между объемом, температурой и давлением при периодических объемных деформациях в ультразвуковой волне и являются следствием молекулярных релаксационных процессов с конечными временами установления равновесия. Поскольку эти времена составляют $10^{-4} \dots 10^{-10}$ с, то в диапазоне частот ультразвука (2,6 ... 8,3 МГц) коэффициенты ν_4 и ν_5 являются частотнозависимыми. При повышении частоты ультразвука коэффициенты ν_4 и ν_5 уменьшаются (табл. 3).

Зависимость комбинации коэффициентов $(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3)$ и $(\nu_5 - \nu_4 + 2\nu_3 - \nu_2)$ от температуры при различных давлениях представлены на рис. 3. Отрицательный знак коэффициента $(\Delta\nu/f^2)$ в интервале температур $T_\lambda < T < T_C$ является следствием неравенства $2\nu_3 > \nu_1 + \nu_2$, причем возрастание коэффициента ν_3 обусловлено взаимодействием волн сжатия, сдвига и ориентации, поскольку частота сдвиговых деформаций (2,6 МГц) при $T \rightarrow T_C$ становится соизмеримой с частотой ориентационной релаксации $f_0 = \Delta\chi \cdot H^2 / 4\pi\gamma_1$ ($\Delta\chi = \chi^{\parallel} - \chi^{\perp}$ — анизотропия магнитной восприимчивости, H — напряженность магнитного поля). В ЖК-440 температурный интервал $\Delta T_\lambda = T_C - T_\lambda$ изменяется от 15 К при атмосферном давлении до 10 К при давлении 60 МПа.

Коэффициент вращательной вязкости рассчитан на основании акустических измерений фазового сдвига между директором и вектором индукции вращающегося магнитного поля [6]. Впервые исследована зависимость вращательной вязкости от температуры и давления при постоянном объеме (рис. 4). Энергия активации вращательной вязкости при постоянном объеме

$$E_V = R \left[\frac{\partial(\ln \gamma_1)}{\partial(1/T)} \right]_V$$

характеризует температурную зависимость γ_1 без учета влияния плотности и равна 23 кДж/моль в высокотемпературном интервале нематической фазы ЖК-440 ($\Delta T_C = 0 \dots 35$ К). Понижение температуры до значений $\Delta T_C = 35 \dots 55$ К сопровождается увеличением E_V приблизительно на 20%. Повыше-

Таблица 3. Н-8. ν_4, ν_5 , Па·с

ν_i	f, МГц	T, К		
		303,1	317,8	322,1
ν_4	2,8	0,73	1,80	4,43
	4,4	0,70	1,29	4,08
	6,4	0,43	1,31	2,72
	8,3	0,29	0,97	2,31
ν_5	2,8	0,89	1,95	4,59
	4,4	0,77	1,37	4,23
	6,4	0,53	—	2,78
	8,3	0,31	0,98	2,33

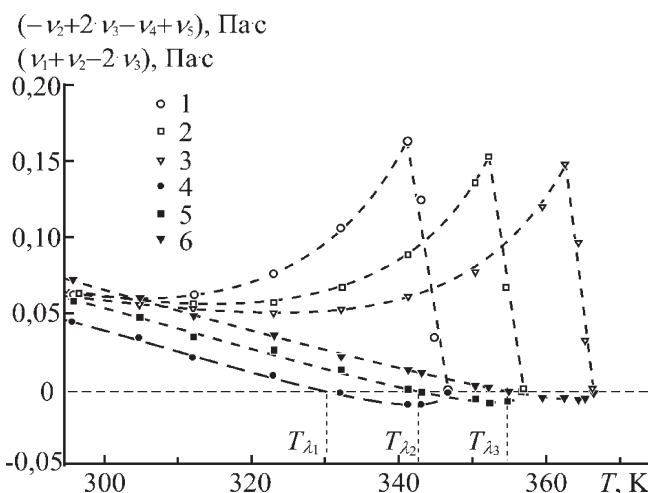


Рис. 3. Температурная зависимость 1, 2, 3 — $(\nu_5 - \nu_4 + 2\nu_3 - \nu_2)$, 4, 5, 6 — $(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3)$ в ЖК-440 при $f = 2,6$ МГц и давлениях: 1, 4 — 0,1 МПа, 2, 5 — 30 МПа, 3, 6 — 60 МПа

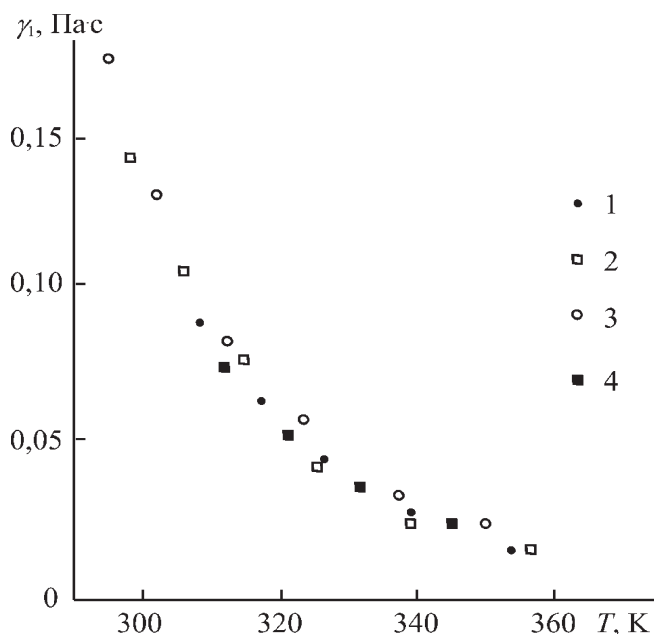


Рис. 4. Температурная зависимость γ_1 в ЖК-440 при $V \cdot 10^4$ (m^3/kg): 1 — 9,08; 2 — 9,03; 3 — 8,99; 4 — 9,09

ние температуры приводит к увеличению свободного объема (от $0,64 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ при $T = 309,0 \text{ К}$ до $2,08 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ при $T = 339,0 \text{ К}$) и к уменьшению вращательной вязкости:

$$\gamma_1 = \text{const} \cdot S \cdot \exp(E_p/RT), \quad (9)$$

где S — параметр порядка, E_p — энергия активации, равная $31,7 \text{ кДж/моль}$ при атмосферном давлении и $23,3 \text{ кДж/моль}$ при давлении 60 МПа .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования амплитудных и фазовых параметров коэффициента поглощения ультразвука в НЖК в статическом и вращающемся магнитном поле могут быть эффективно использованы для изучения вязкоупругих свойств мезофазы, включая области полиморфных превращений. Угловая зависимость коэффициента поглощения ультразвука удовлетворительно описывается уравнением (2) гидродинамической теории НЖК и является основой для расчета диссипативных коэффициентов. В области низких частот ос-

новной вклад в анизотропию коэффициента поглощения дают объемные вязкости, являющиеся функцией частоты ультразвука. Влияние температуры и давления на коэффициент вращательной вязкости, не зависящий от частоты ультразвука, обусловлено зависимостью свободного объема и параметра порядка от термодинамических параметров состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forster D., Lubensky T. C., Martin D. C., Swift J., Pershan P. S. // Phys. Rev. Lett., 1971, 26, № 17, p. 1016—1019.
2. Forster D. // Phys. Rev. Lett., 1974, 32, № 21, p. 1161—1164.
3. Алехин Ю. С., Лукьянов А. Е. // Применение ультраакустики к исследованию вещества. М. ВЗМШ. 1982, Вып. 33, с. 116—125.
4. Gähwiller Ch. // Molecular Crystals Liquid Crystals, 1973, 20, p. 301—318.
5. Цветков В. А., Береснев Г. А. // Приборы и техника эксперимента, 1977, № 5, с. 223.
6. Pasechnic S. V., Balandin V. A., Larionov A. N., Nozdrev V. F. // Le Journ. de Phys, 1984, 45, № 3, p. 265—283.