

УДК 532.783:534.6

АНИЗОТРОПИЯ СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКА И УПРУГОСТЬ СМЕСЕЙ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

Воронежский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Жидкокристаллическое состояние — это термодинамически устойчивое агрегатное состояние, при котором вещество сохраняет ярко выраженную анизотропию физических свойств, присущую твердым кристаллам, и текучесть, подобно жидкостям, реализуемое обычно в узком температурном интервале между жидким и твердым состояниями. В этой связи интерес представляет изучение смесей жидких кристаллов, характеризующихся более широким температурным интервалом существования мезофазы относительно отдельных компонентов, причем среди многообразия типов жидких кристаллов особое значение имеют нематические жидкие кристаллы (НЖК), отличающиеся одноосной упорядоченностью. Присутствие магнитного поля не только изменяет равновесные термодинамические свойства НЖК, но и существенно влияет на кинетику процессов, происходящих при изменении параметров состояния в звуковой волне. В классических термодинамических теориях НЖК скорость звука изотропна. Обнаруженное экспериментально возрастание анизотропии коэффициента поглощения ультразвука в нематической фазе в области полимезоморфных превращений [1] свидетельствует о существовании релаксационных механизмов, ответственных за анизотропию акустических свойств. Введенная в среду упругая объемная волна обуславливает новое размещение молекул, нарушающее дальний ориентационный порядок. Происходящая при этом переориентация молекул имеет релаксационный характер. Скорость (c) ультразвуковой волны, распространяющейся под углом θ к вектору индукции магнитного поля, достаточно сильного для того, чтобы подавить колебания директора в акустической волне, равна

$$c(\theta) = k_s^{1/2} \cdot [1 + 3\omega^2 g^2 / 8\rho^2 k_s^2], \quad (1)$$

где $g = (\mu_1 + \alpha_1) + (\mu_2 + \mu_3 + \alpha_5 + \alpha_6) \cos^2 \theta + \alpha_4 \cos^4 \theta$, μ_1, α_1 — диссипативные коэффициенты тензора напряжений гидродинамической теории НЖК Лесли—Эриксона [2,3], $\omega = 2\pi f$, f — частота ультразвука, k_s — отношение адиабатического объемного модуля к плотности ρ НЖК. Целью настоящей работы является исследование влияния давления и температуры на упругие постоянные и скорость ультразвука в смесях НЖК, ориентированных магнитным полем.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Изучение влияния P, T -термодинамических параметров состояния на анизотропию вязкоупругих свойств мезофазы, включая области полимезоморфных превращений, вызывает необходимость определения анизотропии акустических параметров НЖК, что сопряжено с техническими трудностями, связанными, например, с оценкой критического вклада в анизотропию поглощения и скорости ультразвука в области фазовых переходов. Эффективным способом решения данной проблемы является уменьшение частоты ультразвука. В настоящей работе скорость ультразвука измерена импульсным методом на частоте 500 кГц и 2,67 МГц в смеси (ЖК-440) n - n -бутил- n -метоксиазоксибензола и n -бутил- n -гептаноилоксиазоксибензола (2:1), на частоте 500 кГц и 4,43 МГц в эвтектической смеси (ЖК-404) n - n -метоксибензилиден- n -бутиланилина и n - n -этоксибензилиден- n -бутиланилина и на частоте 2,9 МГц в смеси Н-96, состоящей из n - n -бутил- n -гексилоксиазоксибензола, n - n -бутил- n -метоксиазоксибензола, n -бу-

тил-*n*-(*n*-гексилокси-фенилоксикарбонил)-фенилкарбоната и *n*-бутил-*n*-(*n*-этоксифенилоксикарбонил)-фенилкарбоната. Относительная погрешность измерения скорости ультразвука частотой 2,67...4,43 МГц составляет 0,02 %, частотой 500 кГц — не превышает 0,08 %. Исследования выполнены в магнитном поле индукцией 0,15 Тл и 0,29 Тл в смеси Н-96 и в смесях ЖК-440 и ЖК-404 в магнитном поле индукцией 0,15 Тл, превышающей значение насыщения ($\approx 0,1$ Тл), что обеспечило однородную ориентацию образцов. Применение двухконтурной системы термостатирования позволило фиксировать температуру с погрешностью, не превышающей 0,01 К. Давление, создаваемое грузопоршневым манометром МП-600, изменялось в диапазоне $10^5 \dots 6 \cdot 10^7$ Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованных смесях повышение давления сопровождается расширением температурного интервала существования нематической фазы и линейным увеличением температуры T_c фазового перехода НЖК — изотропная жидкость (ИЖ) в исследованном интервале давлений:

$$T_c(P) = T_{c0} + k_c P, \quad (2)$$

где температура фазового перехода T_{c0} НЖК—ИЖ при атмосферном давлении равна

325,2 К в ЖК-404; 345,7 К в ЖК-440, 348,0 К в Н-96; коэффициент пропорциональности k_c равен $2,4 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹·К в ЖК-404, $3,3 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹·К в ЖК-440 и $2,7 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹·К в Н-96. В исследованном диапазоне частот скорость ультразвука монотонно уменьшается при повышении температуры как в нематической, так и в изотропной фазе, за исключением области фазового перехода, где скорость ультразвука резко уменьшается (рис. 1).

Повышение давления сопровождается увеличением скорости ультразвука (рис. 1,2):

$$c(P) = c_0 + k_1 P + k_2 P^2, \quad (3)$$

где c_0 — скорость ультразвука при атмосферном давлении, коэффициенты k_1 и k_2 зависят от агрегатного состояния и вещества (табл. 1).

Дисперсионный коэффициент $\varepsilon = 1 - (c_{нч}/c_{вч})^2$, (где $c_{нч}$ и $c_{вч}$ — скорость ультразвука соответственно низкой и высокой частоты), характеризующий зависимость скорости ультразвука от частоты, уменьшается при повышении температуры (табл. 2).

Магнитное поле оказывает существенное влияние на скорость распространения ультразвука. Во всем температурном интервале существования нематической фазы включение магнитного поля, направленного вдоль волнового вектора, приводит к увеличению скорости ультразвука (c^{\parallel}). Магнитное поле,

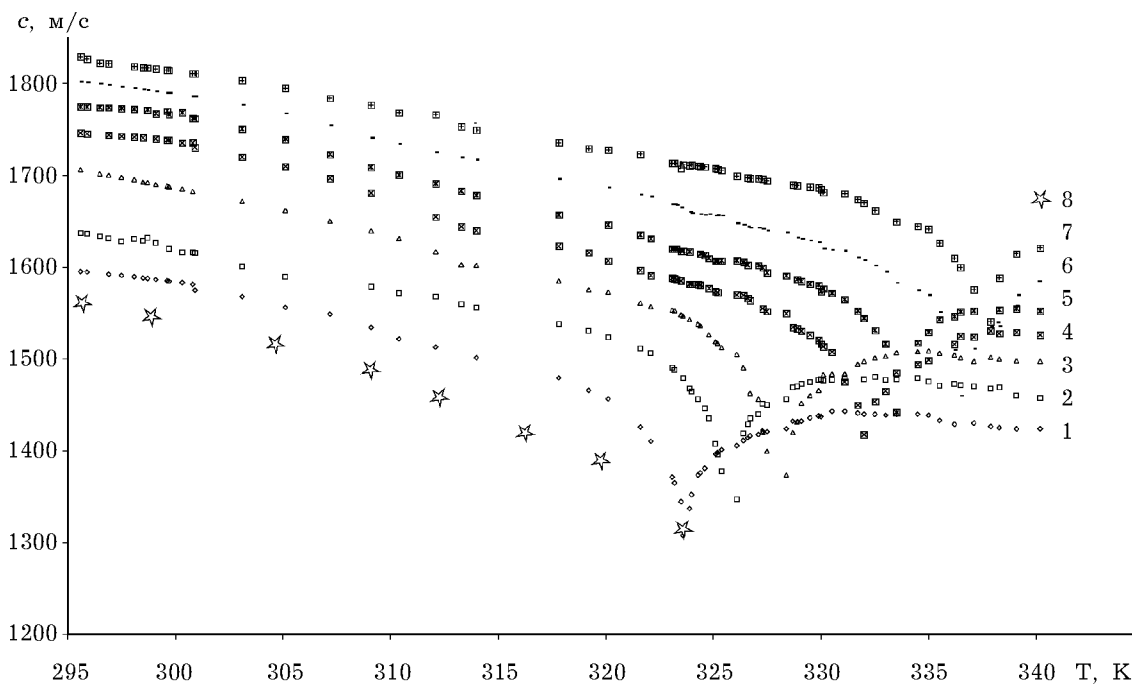


Рис. 1. Температурная зависимость скорости ультразвука частотой 1...7 – 4,43 МГц и 8 – 500 кГц в ЖК-404 при давлении (МПа): 1, 8 – 0,1; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60.

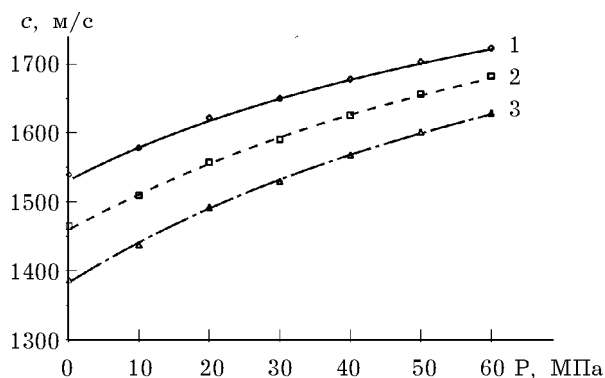


Рис. 2. Зависимость скорости ультразвука частотой 2,67 МГц от давления в ЖК-440 при температуре: 1 — 302,5 К; 2 — 323,0 К; 3 — 337,9.

Таблица 1

НЖК	ЖК-404		ЖК-440	
	Немати- ческая	Изотроп- ная	Немати- ческая	Изотроп- ная
$k_1 \cdot 10^5, \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{Па}^{-1}$	0,75	0,84	0,43	0,65
$k_2 \cdot 10^5, \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{Па}^{-2}$	0,78	0,65	0,63	0,23

Таблица 2

Н-96 при $P = 10^5 \text{ Па}$ и частотах ультразвука $f_{н.ч.} = 2,9 \text{ МГц}$, $f_{к.ч.} = 560 \text{ МГц}$ [4].

T, К	313	323	363
ϵ	5,18	4,57	2,88

нормальное волновому вектору, вызывает уменьшение скорости ультразвука (c^\perp). Таким образом, в нематической фазе исследованных смесей анизотропия скорости $\Delta c = c^\parallel - c^\perp$ положительна. Угловая зависимость анизотропии скорости ультразвука может быть описана соотношением

$$c(\theta) - c^\perp = \Delta c \cdot \cos^2 \theta. \quad (4)$$

Увеличение давления приводит к уменьшению анизотропии скорости ультразвука (табл. 3):

$$\Delta c(P) = \Delta c_0(1 - k_\Delta \cdot P), \quad (5)$$

где Δc_0 — анизотропия скорости ультразвука при атмосферном давлении, коэффициент k_Δ зависит от состава смеси и температуры.

Таблица 3

$\Delta c(P), \text{ м}\cdot\text{с}$ ЖК-404			
P, МПа	10	30	50
289	0,24	0,19	0,14
323	1,02	0,90	0,79

Анализ температурной зависимости анизотропии скорости ультразвука в нематической фазе выполнен в предположении существования двух релаксационных механизмов, учитывающих нормальный $(\Delta c / c^\perp)_n$ и критический $(\Delta c / c^\perp)_k$ релаксационные процессы [5, 6]:

$$(\Delta c / c^\perp) = (\Delta c / c^\perp)_n + (\Delta c / c^\perp)_k, \quad (6)$$

где

$$(\Delta c / c^\perp)_n = \frac{\Delta c_n(T) \tau_n^2 \omega^2}{1 + (\omega \tau_n)^2}, \quad (7)$$

$$(\Delta c / c^\perp)_k = \frac{\Delta c_k(T) \tau_k^2 \omega^2}{1 + (\omega \tau_k)^2}, \quad (8)$$

τ_n и τ_k — время релаксации, соответственно, нормального и критического процессов, $\Delta c_n \sim S^2$, S — параметр порядка. В исследованном диапазоне частот в нематической фазе время релаксации критического вклада уменьшается при повышении давления (табл. 4) и возрастает по мере приближения к температуре фазового перехода

$$\tau_k(T) = \tau_{0k} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-\gamma}, \quad (9)$$

где $\tau_{0k} = \text{const}$ и показатель γ незначительно увеличивается при повышении давления.

Таблица 4

$\tau_k(P) \cdot 10^{-8} \text{ с}$			
P, МПа	0,1	20	40
ЖК-404	0,30	0,19	0,15
ЖК-440	0,25	0,15	0,11

Время релаксации нормального вклада описывается экспоненциальным законом

$$\tau_k(T) = \text{const} \cdot \exp(E/RT), \quad (10)$$

с энергией активации, зависящей от давления (табл. 5).

Таблица 5

ЖК-404			
P, МПа	0,1	20	60
E, кДж/моль	21,0	25,0	27,0

Полученные экспериментально угловые зависимости скорости ультразвука позволили рассчитать адиабатическую сжимаемость $\beta_s = 1/\rho c^2$ и модули упругости одноосного НЖК $C_\parallel = \rho(c^\perp)^2$, $C_{33} = \rho \cdot (C^\parallel)^2$, а также их анизотропию $\Delta\beta_s = \frac{2}{\rho} \cdot \frac{\Delta c}{c^3}$, $\Delta C = C_{33} - C_\parallel$ (табл. 6)

Таблица 6
Н-96. $P = 10^5$ Па

$\Delta T_c = T_c - T$, К	5	15	25	35
$\Delta\beta_s \cdot 10^{13}$, Па ⁻¹	8,45	3,67	2,52	2,38
$\Delta C \cdot 10^{-6}$, Па	2,97	1,39	1,10	1,15

Анизотропия модуля упругости в низкотемпературном интервале существования нематической фазы ($\Delta T_c > 20$ К) увеличивается при повышении давления, а в окрестности фазового перехода НЖК—ИЖ ($\Delta T_c < 5$ К) — уменьшается, что указывает на релаксационную природу анизотропии упругости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованном диапазоне частот понижение давления или повышение температуры как в нематической, так и в изотропной фазе смесей мезоморфных соединений вызывает уменьшение скорости ультразвука за исключением области фазового перехода НЖК—ИЖ, где скорость ультразвука минимальна. Анализ экспериментальных результа-

тов, выполненный в предположении существования двух релаксационных процессов, позволил адекватно описать зависимость скорости ультразвука и ее анизотропии от температуры и давления. Анализ влияния Р,Т — термодинамических параметров состояния на модули упругости позволил сделать вывод о релаксационной природе анизотропии упругости НЖК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларионов А. Н., Дедов С. В., Ларионова Н. Н., Ус Н. А. // Сборник трудов X сессии Российского акустического общества. — М., 2000. — Т. 2, — С. 142—145.
2. Leslie F. M. // Arch. Ration. Mech. Anal. — 1968. — V. 28, № 4, — P. 265—283.
3. Ericson J. L. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1969, — V. 7, № 1—4. — P. 153—164.
4. Алехин Ю. С., Лукъянов А. Е. // Применение ультраакустики к исследованию вещества. — М., 1982. — Вып. 33, — С. 116—125.
5. Vacri J. C. // Journ. Phys. — 1974, — V. 35, № 7—8. — P. 601—607.
6. Jahnig F. // Z. Phys. — 1973, — V. 258, № 3, — P. 199—208.