

УДК 532.783:534.6

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ И КОНИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2002 г. А. Н. Ларионов, В. В. Чернышѐв, Ю. Ф. Мелихов\*, О. А. Тиняков\*

*Воронежский государственный университет**\*Курский государственный педагогический университет*

Акустическим методом исследована динамика ориентационных процессов в нематической фазе трех соединений гомологического ряда  $n$ -( $n$ -алкоксибензилиден)- $n$ -бутиланилинов во вращающихся и в конических магнитных полях. Получены и проанализированы решения уравнения движения директора нематических жидких кристаллов во вращающемся магнитном поле. Показано, что уменьшение угла между вектором напряженности конического магнитного поля и осью вращения магнитного поля обеспечивает расширение области устойчивости синхронного режима.

### ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования релаксационных свойств жидких кристаллов в переменных магнитных полях открывают широкие возможности для теоретического анализа кинетики процессов изменения ориентации макроскопических объемов жидких кристаллов, а также для проверки адекватности гидродинамики анизотропных жидкостей в условиях нестационарных возмущений ориентационной структуры. Эффективным способом изучения вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов (НЖК) является исследование динамики ориентационных процессов в магнитном поле, вращающемся с постоянной угловой скоростью. Влияние вращающегося магнитного поля на НЖК может быть проанализировано в рамках двух теоретических приближений.

Во-первых, уравнения гидродинамики, которые описывают ориентацию НЖК с помощью единичного вектора локальной оптической оси (директора  $\vec{n}$ ), характеризуют изменение поля ориентации нематика со временем [1].

$$\gamma_1 \frac{d\psi}{dt} = \frac{1}{2} \Delta\chi H^2 \sin 2(\omega_H t - \Psi), \quad (1)$$

где  $\gamma_1$  — коэффициент вращательной вязкости;  $\psi = \omega_H t - \varphi$ ,  $\varphi$  — угол между директором и вектором магнитной индукции;  $\omega_H$  — угловая скорость вращения магнитного поля, напряженностью  $H$ ;  $\Delta\chi = \chi^{\parallel} - \chi^{\perp}$  — анизотропия маг-

нитной восприимчивости;  $\chi^{\parallel}$  и  $\chi^{\perp}$  — магнитная восприимчивость соответственно вдоль и перпендикулярно длинной оси молекулы. Уравнение (1) справедливо для образцов НЖК линейные размеры которых превышают длину магнитной когерентности.

Другое возможное приближение для описания динамического состояния НЖК во вращающемся магнитном поле основано на теории роев, согласно которой жидкий кристалл следует рассматривать как ансамбль макроскопических групп молекул [2,3]. Цветков В. Н. [4] на основе роевой теории впервые дал оценку вращающего момента, действующего на макроскопические частицы со стороны ротационного магнитного поля:

$$M = \frac{1}{2} V H^2 \Delta\chi \sin 2(\omega_H t - \Psi), \quad (2)$$

где  $V$  — объем частицы. Вращающий момент уравновешивается противодействующим мо-

ментом силы трения  $C\eta \frac{d\psi}{dt}$ , где  $\eta$  — коэффициент вязкости жидкости,  $\chi$  — коэффициент, зависящий от формы и размеров частицы. Следовательно, роевая теория описывает движение НЖК во вращающемся магнитном поле таким же уравнением (1), как и гидродинамическая теория, если  $\gamma_1 = \eta\chi/v$ .

Уравнение движения директора (1) имеет несколько решений в зависимости от величины  $\omega_H$ . При угловой скорости вращения магнитного поля меньшей критического значе-

ния  $\omega_k$  НЖК ориентирован однородно и директор вращается с угловой скоростью, равной  $\omega_H$  (синхронный режим). В низкотемпературном интервале существования нематической фазы синхронный режим удастся реализовать в узком диапазоне угловых скоростей вращения магнитного поля, что ограничивает возможности экспериментальных исследований. В настоящей работе наряду с исследованием релаксационных свойств НЖК во вращающемся магнитном поле анализируется возможность применения конического магнитного поля для изучения НЖК в низкотемпературном интервале существования нематической фазы.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования динамического состояния НЖК во вращающихся и в конических магнитных полях выполнены акустическим методом, который наряду с возможностью изучения ориентационной структуры в больших объемах образца, позволяет получить полезную информацию для установления связей между акустическими и молекулярно-кинетическими параметрами, характеризующими ориентационную релаксацию в НЖК. Измерения выполнены импульсным методом фиксированного расстояния на частоте 2,67 МГц. Физическую основу метода составляют акустические явления в НЖК во вращающихся магнитных полях [5]. Индукция ориентирующего магнитного поля (0,12...0,29 Тл) превышает значение насыщения (0,1 Тл), что обеспечивает однородную ориентацию НЖК. Разработанная система термостатирования измерительной камеры позволяет задавать температуру с точностью не ниже 0,01 К. Диапазон частот вращения магнитного поля (0,01...1,5 рад/с) дает возможность реализовывать в ротационном магнитном поле как синхронный, так и асинхронный режим движения директора. Конструкция креплений и юстировки измерительной камеры (рис. 1) обеспечивает соосность камеры и вращающегося магнитного поля, при этом волновой вектор перпендикулярен оси вращения поля.

Погрешность измерения угла поворота магнитного поля не превышает 0,5 углового градуса. Герметичность измерительной камеры исключает возможность "старения" образца в процессе проведения эксперимента, что

подтверждалось контролем температуры фазового перехода НЖК-изотропная жидкость и сравнением инфракрасных спектров НЖК до и после проведения эксперимента. Погрешность определения параметра  $\Delta\alpha/f^2$  ( $\Delta\alpha = \alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}$ ,  $\alpha^{\parallel}$  и  $\alpha^{\perp}$  — коэффициенты поглощения ультразвука в НЖК в магнитном поле соответственно параллельном и перпендикулярном волновому вектору,  $f$  — частота ультразвука) не превышает 2 %.

В качестве объектов исследования выбраны соединения *n*-(*n*-метоксибензилиден)-*n*-бутиланилин (МББА), *n*-(*n*-этоксибензилиден)-*n*-бутиланилин (ЭББА) и *n*-(*n*-бутоксибензилиден)-*n*-бутиланилин (БББА). Свойства МББА широко изучены другими методами, что позволяет сопоставлять результаты настоящих исследований с известными данными.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во вращающемся магнитном поле в НЖК наблюдаются два режима изменения фазовой характеристики коэффициента поглощения ультразвука  $\Delta\alpha(\omega_H t)/f^2$ . Вращение магнитно-

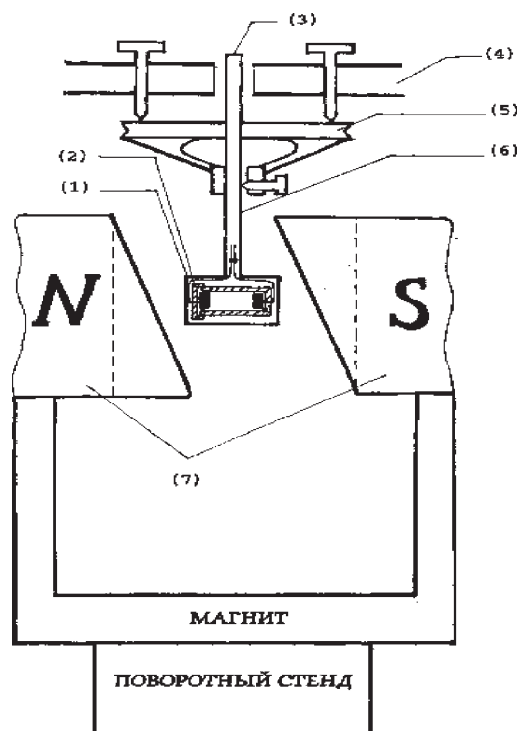


Рис. 1. Конструкция креплений и юстировки измерительной камеры. 1 — термоизоляционная оболочка, 2 — измерительная камера, 3 — электровывод, 4 — юстировочный стол, 5 — юстировочный механизм, 6 — латунная трубка, 7 — наконечники

го поля с угловой скоростью  $\omega_H$ , меньшей критического значения  $\omega_K$ , сопровождается периодическим изменением коэффициента поглощения ультразвука с периодом  $\pi/\omega_H$  (рис. 2 а, б).

При относительно низких скоростях вращения поля ( $\omega_H \ll \omega_K$ ) коэффициент поглощения ультразвука изменяется синфазно с полем (рис. 2а,  $\varphi \rightarrow 0$ ). Увеличение  $\omega_H$  в синхронном режиме сопровождается смещением аналогичных графиков по оси  $\omega_H t$  в сторону больших значений фазы (рис. 2б). При этом значения угла фазового сдвига директора и вектора магнитной индукции, полученные экспериментально ( $\varphi_3$ ) и рассчитанные с помощью решения уравнения движения директора (1) в синхронном режиме

$$tg\varphi = \frac{1 - \exp[-2\omega_H t \cdot \lambda]}{(\lambda + \xi) - (\xi - \lambda) \cdot \exp(-2\omega_H t \cdot \lambda)}, \quad (3)$$

(где  $\lambda = (\xi^2 - 1)^{0,5}$ ;  $\xi = \Delta\chi \cdot H^2 / 2\gamma_1 \omega_H$ ) совпадают в пределах погрешности эксперимента (табл. 1). При  $\omega_H = \omega_K$  фазовый сдвиг достигает значения  $\pi/4$ , а на фазовой характеристике  $\Delta\alpha(\omega_H t)/f^2$  наблюдается уменьшение анизотропии коэффициента поглощения ультразвука со временем (рис. 2в). Значения частоты смены режимов  $\omega_0 = Dc^2 H^2 / 2g_1$ , рассчитанные с помощью уравнения движения директора (1),

совпадают с частотами  $\omega_K$ , определенными экспериментально (табл. 2).

Подстановка решения уравнения движения директора (1) в выражение угловой зависимости коэффициента поглощения ультразвука [6]

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

где a, b и d — комбинации коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости гидродинамики НЖК [7];  $\theta$  — угол между директором и волновым вектором, позволяет установить зависимость коэффициента поглощения ультразвука от времени:

$$\Delta\alpha(\omega_H t)/f^2 = a \sin^2(\omega_H t - \arctg \zeta) + b \sin^4(\omega_H t - \arctg \zeta), \quad (5)$$

Таблица 1  
БББА, T=327 К,  $\omega_H=0,15$  рад/с

P, МПа	0,1	10	30	60
$\varphi_{\text{эксперимент}}$ , рад	0,133	0,147	0,187	0,257
$\varphi_{\text{теория}}$ , рад	0,129	0,146	0,183	0,245

Таблица 2  
МББА, P=10<sup>5</sup> Па

T, К	297,4	302,2	305,2	312,4
$\omega_0$ , рад/с	0,45	0,60	0,73	1,06
$\omega_K$ , рад/с	0,45	0,57	0,70	1,14

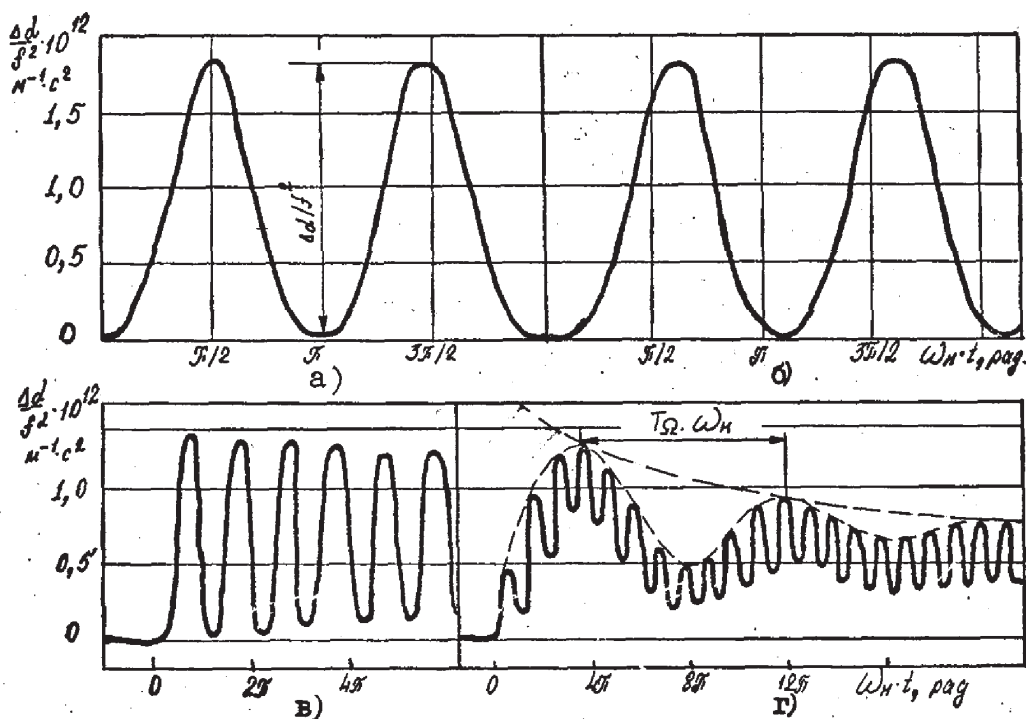


Рис. 2. Фазовая характеристика  $\Delta\alpha/f^2$  МББА при температуре 307,8 К и давлении 10<sup>7</sup> Па при значениях  $\omega_H$ : а) 0,113 рад/с; б) 0,379 рад/с; в)  $\omega_H = \omega_K = 0,681$  рад/с; г) 1,527 рад/с

где  $\zeta = \frac{\text{tg}[\omega_H(1 - \xi^2)^{0,5} t]}{(1 - \xi^2)^{0,5} + \xi \text{tg}[\omega_H(1 - \xi^2)^{0,5} t]}$ .

Частотный спектр временной зависимости (5) содержит частоту  $\omega_0$  и низкочастотную составляющую  $\omega_-$  (рис. 2 г). В асинхронном режиме средняя угловая скорость движения директора определяется выражением:

$$\omega_- = \omega_H - (\omega_H^2 - \omega_0^2)^{0,5}. \quad (6)$$

Сравнение рассчитанных теоретически значений  $\omega_-$  с полученными экспериментально ( $\Omega$ , рис. 2 г) указывает на их совпадение по порядку величины (табл. 3).

Таблица 3

МББА,  $10^5$  Па

$\omega_H$ , рад/с		Т, К		
		297,4	305,2	308,0
1,137	$\Omega$ , рад/с	0,14	0,30	—
	$\omega_-$ , рад/с	0,09	0,26	—
1,527	$\Omega$ , рад/с	0,10	0,22	0,27
	$\omega_-$ , рад/с	0,07	0,18	0,26

Одной из особенностей асинхронного режима является затухающий характер низкочастотной составляющей временной зависимости коэффициента поглощения ультразвука (рис. 2 г), что, возможно, обусловлено переходными процессами, связанными с частичной разориентацией НЖК при  $\omega > \omega_K$ . В образце первоначально однородно ориентированном и помещенном в магнитное поле, вращающееся с угловой скоростью  $\omega_H > \omega_K$ , амплитуда низкочастотной составляющей убывает по экспоненциальному закону  $A \sim A_0 \exp(-t/\tau_\Omega)$ . После завершения переходного процесса длительностью

$$\tau_\Omega = c\omega_H(\omega_0\Omega)^{-1} \quad (7)$$

устанавливается неоднородное распределение директора. Здесь параметр  $c\omega_H = 1,6 \text{ с}^{-1}$  в МББА и  $c\omega_H = 3,1 \text{ с}^{-1}$  в БББА не зависит от  $\omega_H$  и Р, Т — термодинамических параметров состояния. При этом временная зависимость коэффициента поглощения ультразвука может быть представлена выражением:

$$\frac{\Delta\alpha(\omega_H t)_\infty}{f^2} = \frac{a+b}{2} \cdot \frac{\omega_0}{\omega_+} \cdot \sin 2(\omega_H t - \varphi_0) - \frac{b}{8} \cdot \frac{\omega_-}{\omega_+} \cdot \cos 4(\omega_H t - \varphi), \quad (8)$$

где  $\omega_+ = \omega_H + (\omega_H^2 - \omega_0^2)^{0,5}$ .

Применение роевой теории [2,3] позволяет получить следующее выражение зависимости коэффициента поглощения ультразвука от времени в асинхронном режиме:

$$\frac{\alpha(\omega_H t)}{f^2} = d + \frac{a}{2} + \frac{3}{8}b + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2}\right) \cdot \frac{\pi - C^*J}{J} \times \times \sin 2\omega_H t + \frac{b}{4} \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{C^*\pi - C^{*2}J}{J}\right) \cdot \cos 4\omega_H t \quad (9)$$

где  $C^* = \omega_H/\omega_K$ ;  $J = \pi(C^{*2} - 1)^{0,5}$ . Из данного соотношения следует, что в асинхронном режиме величина отношения  $\Delta\alpha(\omega_H)/\Delta\alpha_m$  является универсальной функцией параметра  $C^*$ . Зависимость  $\Delta\alpha(\omega_H)/\Delta\alpha_m$ , построенная на основе уравнения (9) согласуется с экспериментальными результатами измерений  $\Delta\alpha/\Delta\alpha_m$  при различных температурах и значениях  $\omega_H$  (точки на рис. 3).

Эффективным способом изучения релаксационных свойств НЖК является исследование влияния на фазовую характеристику  $\Delta\alpha(\omega_H)/f^2$  конического магнитного поля. В синхронном режиме в коническом магнитном поле директор описывает в пространстве конус более широкий, чем вектор напряженности магнитного поля. В этом случае частота  $\omega_0$  определяется из уравнения [9]

$$\frac{\omega_H}{\omega_0} = \sin^2 \beta \cdot \sin 2\varphi + \cos^2 \beta \cdot 2 \text{tg} \varphi, \quad (10)$$

где  $\beta$  — угол между вектором напряженности магнитного поля и осью вращения. Уменьшение угла  $\beta$  сопровождается убыванием фазового сдвига  $\varphi$  проекций векторов  $\vec{N}$  и  $\vec{n}$  на плоскость, перпендикулярную оси вращения (рис. 4) и возрастанием частоты  $\omega_0$ . В исследо-

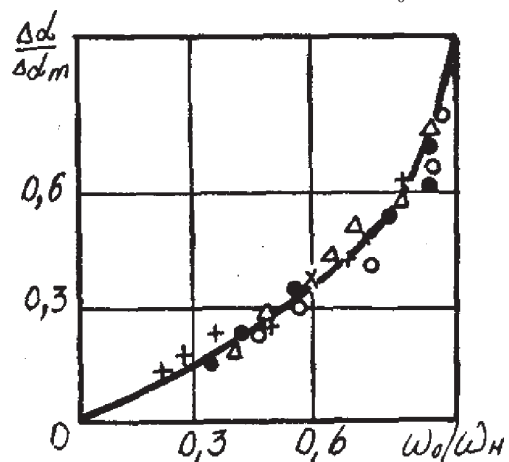
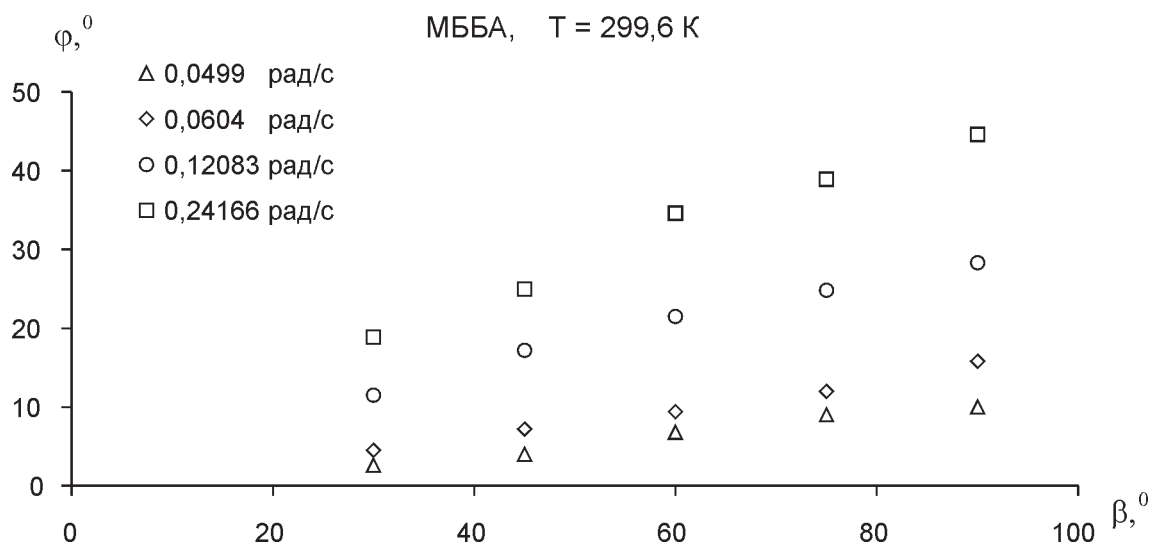


Рис. 3. Зависимость  $\Delta\alpha/\Delta\alpha_m$  от  $\omega_0/\omega_H$  в МББА при 300 К и давлении • —  $10^5$  Па, + —  $2 \cdot 10^7$  Па; 312,5 К и давлении x —  $10^5$  Па, o —  $2 \cdot 10^7$  Па, Δ — в БББА при 318 К и  $10^7$  Па

Рис. 4. Зависимость  $\phi$  от  $\beta$ 

ванных веществах при  $\beta < 54^\circ$  асинхронный режим не удается реализовать в исследованном диапазоне значений  $\omega_H$ .

Таким образом, коническое магнитное поле может быть использовано для изучения динамики НЖК в условиях однородной ориентации образца во всем температурном интервале существования нематической фазы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлен релаксационный характер изменения амплитудных и фазовых параметров анизотропии коэффициента поглощения ультразвука во вращающемся магнитном поле. Показана применимость гидродинамической и роевой теории для описания динамики ориентационных процессов в НЖК. Обнаружено увеличение частоты смены режимов при уменьшении угла  $\beta$  между вектором напряженности и осью вращения конического магнитного поля, причем при углах  $\beta$  меньших  $54^\circ$  асинхронный режим движения директора НЖК в исследованных образцах в использо-

ванном интервале частот  $\omega_H$  на реализуется. При  $\beta > 54^\circ$  величина  $\omega_0$  в коническом магнитном поле отличается от частоты смены режимов, уменьшение  $\beta$  сопровождается убыванием фазового сдвига директора и вектора магнитной индукции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gasparoux H., Prost J. // J. Physique. 1971. 32. № 11—12. P. 593—962.
2. Кулагина Т. П., Кузнецов А. Н. // Кристаллография. 1978. 23. № 3. С. 471—476.
3. Кузнецов А. Н., Кулагина Т. П. // ЖЭТФ. 1975. 68. № 4. С. 1501—1505.
4. Цветков В. Н. // ЖЭТФ. 1939. 9. № 5. С. 602—615.
5. Богданов Д. Л., Лагунов А. С., Пасечник С. В. // Применение ультра-акустики к исследованию вещества. М. ВЗМИ. 1980. Вып. 30. С. 52—62.
6. Jahnig F. // Z. Phys. 1973. 258. № 3. P. 199—208.
7. Forster D. // Phys. Rev. Lett. 1974. 32. № 21. P. 1161—1164.
8. Геворкян Э. В. // Известия ВУЗов. Физика. 1984. № 4. С. 57—60.