

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИЧЕСКИЙ – СМЕКТИЧЕСКИЙ – А ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

А. Н. Ларионов¹, А. И. Ефремов¹, Н. В. Балабаев²

1 – Воронежский государственный университет,

2 – Воронежский государственный аграрный университет

Поступила в редакцию 10.06.2014 г.

Аннотация: акустическим методом исследовано влияние температуры и давления на релаксационные свойства нематической фазы в области фазового перехода нематический - смектический-А жидкий кристалл. Установлено влияние давления на характер фазового перехода нематический – смектической-А жидкий кристалл. Температурная зависимость регулярной составляющей коэффициента вращательной вязкости описывается экспоненциальным законом с энергией активации, не зависящей от давления. Резкое увеличение критической составляющей коэффициента вращательной вязкости при повышении давления или понижении температуры в области нематико-смектического-А фазового перехода интерпретируется в рамках теории самосогласованного поля и характеризуется критическим показателем $\nu = 0,5$, не зависящим от давления.

Ключевые слова: вращательная вязкость, нематик, смектик, фазовый переход.

ROTATIONAL VISCOSITY OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS CLOSE BY THE PHASE TRANSITION NEMATIC – SMECTIC A

A. N. Larionov, A. I. Efremov, N. V. Balabaev

Abstract: the acoustic researches of the thermodynamic state parameters influence on the relaxation properties of nematic phase close by the temperature of nematic – smectic A phase transition has been studied. Influence of the pressure upon the species of nematic – smectic A phase transition was discovered. The temperature dependence of regular part of the rotational viscosity coefficient is described by the exponential law. The absence of pressure dependence of the activation energy is obtained. Strong increase of critical part of the rotational viscosity coefficient under the temperature diminution or pressure increase is analysed in framework of the middle field theory. Critical index of the rotational viscosity coefficient nearby to the temperature of nematic – smectic A phase transition is not depend on the pressure and equal to 0,5 that is in accordance to the middle field theory.

Keywords: rotational viscosity, nematic, smectic, phase transition.

ВВЕДЕНИЕ

Физические процессы в жидких кристаллах (ЖК) в окрестности фазового перехода нематический – смектический-А жидкий кристалл (НЖК-СЖК-А) интенсивно исследуются теоретически и экспериментально [1], [2]. Однако на многие вопросы не получены ответы, например, не установлен характер нематико-смектического фазового перехода. Необходимость

учёта влияния дислокаций, флуктуаций дальнего порядка в смектической фазе в области нематико-смектического фазового перехода и других факторов усложняет теоретический анализ процессов в области фазового перехода НЖК-СЖК-А, а экспериментальные методы исследования не обладают достаточной точностью для определения критических показателей расходимости физических параметров в области фазового перехода.

Микроскопическая теория Кобаяши и Макмиллана [3], основанная на теории самосогласованного поля, указывает на зависимость характера фазового перехода НЖК-СЖК-А от ширины температурного интервала нематической фазы, величина которого зависит от соотношения продольных и поперечных размеров молекул ЖК. Причем у жидких кристаллов с широким температурным интервалом нематической фазы $\left(\Delta_{NA} = 1 - \frac{T_{NA}}{T_C} > 0,12\right)$, где T_{NA} — температура фазового перехода нематический - смектический-А жидкий кристалл, T_C — температура фазового перехода нематический жидкий кристалл — изотропная жидкость, наблюдается фазовый переход НЖК-СЖК-А второго рода [3]. При увеличении длины молекул энтропия фазового перехода возрастает, а температурный интервал нематической фазы уменьшается и фазовое превращение НЖК-СЖК-А становится фазовым переходом первого рода. Причём фазовый переход НЖК-СЖК-А не является непрерывным, а всегда остается, по крайней мере, слабо выраженным фазовым переходом первого рода, что обусловлено сильной связью нематического и смектического параметра порядка. Однако, если характерные особенности, присущие фазовому переходу первого рода (скачок плотности и скрытой теплоты) выражены слабо, то нематико-смектический-А фазовый переход можно рассматривать как фазовый переход второго рода. При повышении давления флуктуации ориентации в окрестности фазового перехода уменьшаются, и при достижении некоторого критического давления фазовый переход первого рода преобразуется в фазовый переход второго рода [4]. Наблюдаемые в окрестности фазового перехода НЖК-СЖК-А предпереходные явления связаны с флуктуациями смектического параметра порядка $\psi_S = \psi_{S0} \cdot \exp(i\zeta)$, где амплитуда ψ_{S0} характеризует плотность смектических плоскостей и в нематической фазе равна нулю, ζ описывает положение смектических плоскостей, причем разность фаз для соседних плоскостей равна 2π . При фазовом переходе первого рода величина ψ_S должна резко уменьшаться до нуля при достижении температуры T_{NA} . В случае фазового перехода второго рода параметр ψ_S монотонно уменьшается по мере приближения к температуре фазового перехода снизу. Применение феноменологической теории Ландау, где свободная энергия представлена в таком же виде, как и в теории сверхпроводимости Ландау-Гинзбурга, а векторный потенциал заменен директором нематика, позволяет описать искажения смектического параметра порядка и ориентации молекул в окрестности температуры фазового перехода [5]. Различие подходов Макмиллана [3] и Де Жена [5] заключается в том, что Макмиллан описывает температурную зависимость корреляционной длины выражением вида: $\xi \sim (T - T_{NA})^{-\nu}$ с критическим показателем ν , равным 0,5, в соответствии с теорией среднего поля Де Жен рассмотрел поведение смектического параметра порядка в окрестности нематико-смектического-А фазового перехода, исходя из теории подобия и нашел, что критический показатель равен $2/3$.

Деформации продольного изгиба или кручения смектических плоскостей ведут к изменению расстояния между плоскостями, что требует затрат энергии. Поэтому образующиеся в нематической фазе в окрестности температуры T_{NA} смектические циботаксические группы противодействуют деформациям продольного изгиба и кручения, что ведет к увеличению соответствующих упругих постоянных k_{33} и k_{22} . Тепловые флуктуации продольного изгиба и кручения вызывают понижение температуры нематико-смектического-А фазового перехода. Смектические циботаксические группы неустойчивы и время их существования определяется уравнением [6]:

$$\tau_S = \tau_{S_0} \cdot \left(\frac{T}{T_{NA}} - 1\right)^{-\nu} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\tilde{\gamma}_1}{B_N}, \quad (1)$$

где B_N — модуль упругости слоев в циботаксических группах, $\tilde{\gamma}_1$ — нерегулярная составляющая коэффициента вращательной вязкости, обусловленная флуктуациями смектического параметра порядка в нематической фазе. Для характеристики релаксации смектического параметра порядка может быть использовано динамическое уравнение Ландау [3]:

$$\gamma_1 \cdot \left(\frac{d\psi_S}{dt} \right) \equiv \gamma_3 \cdot \left(\frac{d\psi_S}{dt} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \psi_S \right) = - \frac{\partial F}{\partial \psi_{S*}} \quad (2)$$

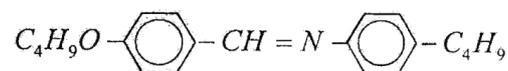
где $\gamma_3 = \mu_5 + \mu_6$ — коэффициент вязкости, характеризующий перескок молекул между смектическими плоскостями, который в рамках модели среднего поля остается постоянным, \vec{v} — вектор локальной скорости течения, ψ_{S*} — величина, сопряженная с ψ_S , $\partial F / \partial \psi_{S*}$ — термодинамическая сила, возвращающая ψ_S к равновесному значению.

Настоящая работа посвящена изучению влияния давления и температуры на вязкость нематических жидких кристаллов в области фазового перехода нематический — смектический-А жидкий кристалл.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МАТЕРИАЛЫ

Исследования выполнены акустическим методом, одно из преимуществ которого заключается в возможности изменения параметра $\omega \cdot \tau_m$, где $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ — частота ультразвука, τ_m — время релаксации m -го процесса. Высокая чувствительность коэффициента поглощения ультразвука в жидких кристаллах к изменению ориентационной структуры обуславливает информативность акустического метода исследования явлений в окрестности фазовых переходов [7]. Ориентация образца осуществлялась магнитным полем, индукция которого ($B = 0,29 \text{ Тл}$) превышала значение насыщения ($B_H \approx 0,1 \text{ Тл}$). Применение импульсно-фазового метода фиксированного расстояния [7] для измерения коэффициента поглощения ультразвука (α) и фазового сдвига (φ) между директором нематика и вектором магнитной индукции обеспечило абсолютную погрешность измерения фазового сдвига в синхронном режиме $\pm 0,5^\circ$ и относительную погрешность определения коэффициента вращательной вязкости [8] не более 2%. Измерения выполнены на частоте ультразвука $f = 2,9 \text{ МГц}$, значительно меньшей частоты f_{rs} релаксации параметров ориентационной упорядоченности в нематической фазе, включая области фазовых переходов, но превышающей частоту f_m ориентационной релаксации НЖК.

С учётом решаемых в настоящей работе задач, в качестве объекта исследования выбран п-н-бутокибензилиден-п-бутиланилин (БББА):



Выбор в качестве объекта исследования БББА обусловлен высокой надежностью классификации смектических фаз, наличием смектической фазы и широким температурным интервалом нематической фазы. Это позволяет с высокой точностью выделить регулярную составляющую коэффициента вращательной вязкости, а также нормальные и критические части акустических параметров и сопоставить экспериментальные результаты с выводами теорий фазовых переходов НЖК — изотропная жидкость и нематический — смектический-А жидкий кристалл.

Исследования выполнены во всём температурном интервале нематической фазы в диапазоне давлений $10^5 \div 6 \cdot 10^7 \text{ Па}$. В исследованном диапазоне давлений зависимость температуры фазового перехода НЖК — СЖК-А и НЖК — изотропная жидкость имеет линейный характер: $T_C(P) = T_{C0} + k_C \cdot P$; $T_{NA}(P) = T_{NA0} + k_{NA} \cdot P$, где $T_{C0} = 344,9 \text{ К}$; $T_{NA0} = 313,3 \text{ К}$ — температуры фазовых переходов при атмосферном давлении, $k_C = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$ и

$k_{NA} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$ — коэффициенты пропорциональности. Применение двухконтурной системы термостатирования обеспечило возможность поддержания требуемой температуры образца с погрешностью не более 0,01К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения скачка энтропии и энтальпии при фазовом переходе НЖК-ИЖ в БББА, рассчитанные с помощью уравнения Клапейрона-Клаузиуса при различных давлениях. Значения приращения энтальпии ΔH и энтропии ΔS согласуются с данными, полученными другими авторами [9]. Согласно данным работы [9] при фазовом переходе НЖК

Таблица 1.

P, МПа	0,1	10	20	30	40	50
ΔH , Дж / моль	320,8	317,1	316,5	315,1	312,9	312,0
ΔS , Дж / (моль · К)	1,02	1,00	0,99	0,97	0,96	0,95

— твердая фаза скачок энтальпии в МББА составляет 13600 Дж/моль и 13500 Дж/моль при давлении соответственно $18 \cdot 10^7 \text{ Па}$ и $21 \cdot 10^7 \text{ Па}$, что более, чем на порядок превышает величину ΔH при нематико-изотропном фазовом переходе. Таким образом, в МББА фазовое превращение НЖК – твердая фаза является более явно выраженным фазовым переходом первого рода, чем фазовый переход НЖК-ИЖ, поскольку повышение давления от 10^5 Па до $6 \cdot 10^7 \text{ Па}$ сопровождается незначительным изменением величины ΔS и ΔH . Аналогичное поведение характерно для исследованных смесей НЖК.

Обобщение теории среднего поля ЖК применительно к смектической-А фазе показало, что энтропия фазового перехода НЖК-СЖК-А является функцией отношения температур фазового перехода НЖК-СЖК-А и НЖК-ИЖ ($\Delta_{NA} = 1 - \frac{T_{NA}}{T_C}$). Согласно теоретической модели Макмиллана [3] и Кобаяши по мере увеличения значения Δ_{NA} скачок энтропии при фазовом переходе НЖК-СЖК-А уменьшается до нуля при достижении значения Δ_{NA} , равного 0,134. В исследованном интервале давлений в БББА параметр Δ_{NA} не превышает значения 0,134 (табл. 2), поэтому согласно теоретической модели, представленной в работах [3], [5], рассматриваемое фазовое превращение является слабо выраженным фазовым переходом первого рода. При вращении директора во внешнем вращающемся магнитном поле смекти-

Таблица 2.

P, МПа	0,1	5	10	20	30	40	50	60
Δ_{NA}	0,092	0,093	0,094	0,096	0,096	0,098	0,099	0,101

ческие циботаксические группы также стремятся совершать вращательное движение и жидкость, текущая через смектические плоскости вносят вклад в вязкостный крутящий момент, обусловленный вращательной вязкостью НЖК. Температурную зависимость коэффициента вращательной вязкости можно выразить уравнением:

$$\gamma_1 = \gamma_1^0(T) + const \cdot \gamma_3 \cdot \xi(T), \quad (3)$$

где $\gamma_1^0(T)$ — регулярная составляющая коэффициента вращательной вязкости, не учитывающая влияние предпереходных эффектов на вращательную вязкость. С учетом выражения $\xi \sim (T - T_{NA})^{-\nu}$ уравнение (3) преобразуется к виду:

$$\gamma_1 = \gamma_1^0(T) + \tilde{\gamma}_1(T) \cdot \left(\frac{T}{T_{NA}} - 1 \right)^{-\nu} \quad (4)$$

Температурная зависимость коэффициента вращательной вязкости БББА характеризуется резким увеличением коэффициента γ_1 при понижении температуры в окрестности фазового перехода НЖК-СЖК-А (рис. 1), обусловленным увеличением нерегулярной составляющей коэффициента вращательной вязкости.

Рассмотренные выше теории нематико-сметического-А фазового перехода предсказывают различные значения критического показателя ν . Согласно теории, основанной на аналогии с переходом λ -типа [9] $\nu = 0,33$ и $\gamma_2 \sim \sqrt{\xi}$.

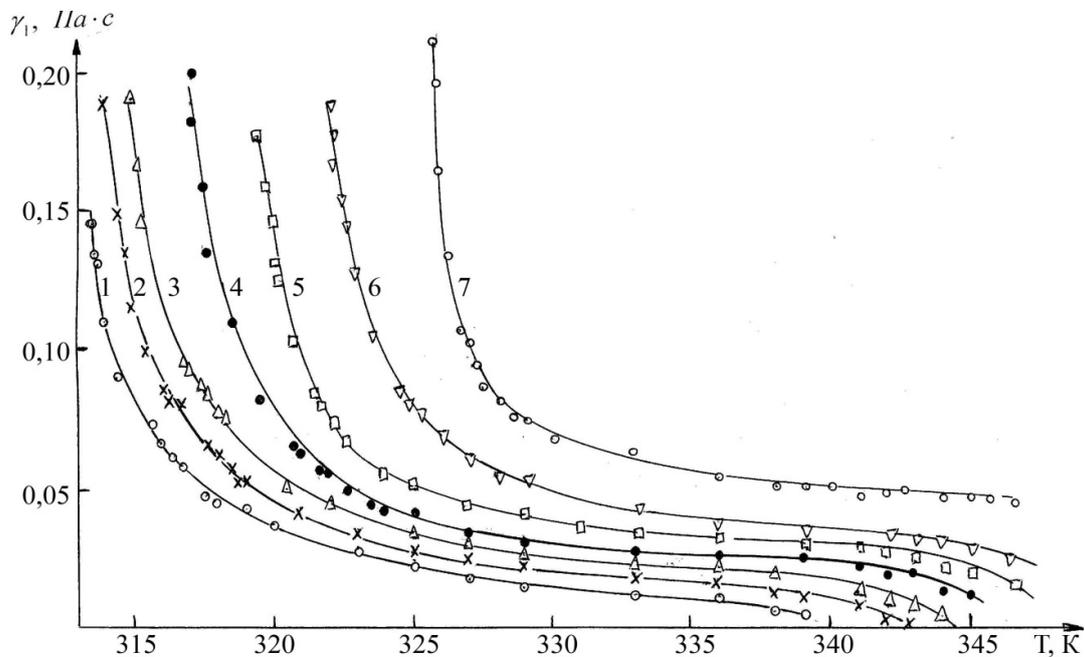


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента вращательной вязкости в БББА при давлении (МПа): 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 3,0; 6 – 4,0; 7 – 6,0

В соответствии с теорией самосогласованного поля $\nu = 0,5$ и $\gamma_3 = const$ [3]. Экспериментальные исследования температурной зависимости коэффициента вращательной вязкости в окрестности нематико-сметического-А фазового перехода не позволяют сделать вывод в пользу одной из теорий. Это обусловлено отсутствием единого выражения для описания температурной зависимости регулярной составляющей коэффициента вращательной вязкости, что затрудняет расчет нерегулярной составляющей ($\tilde{\gamma}_1$). Сравнение значений критического показателя для п-н-цианобензилиден-п-октилксианилина (ЦБООА), полученных различными авторами (табл. 3), показывает, что большое влияние на величину ν оказывает выбор выражения для описания регулярной составляющей коэффициента вращательной вязкости.

Таблица 3.

Уравнение температурной зависимости регулярной составляющей коэффициента γ_1	Значение критического показателя
A $\gamma_1^0(T) = A \cdot \exp\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$	0,37 ± 0,05
B $\gamma_1^0(T) = A \cdot S + B \cdot S^2$	0,69 ± 0,04
C $\gamma_1^0(T) = A \cdot S \cdot \exp\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$	1,07 ± 0,05
D $\gamma_1^0(T) = C \cdot S^2 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon \cdot S}{R \cdot T}\right)$	0,33 ± 0,05
I $\gamma_1^0(T) = C \cdot S^2 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon \cdot S}{R \cdot T}\right)$	0,40 ± 0,10

Широкий температурный интервал нематической фазы БББА позволил выделить регу-

лярную составляющую коэффициента γ_1 . Анализ температурной зависимости регулярной составляющей коэффициента вращательной вязкости БББА показал, что зависимость $\gamma_1^0(S)$ и $\gamma_1^0(S^2)$ является нелинейной (рис. 2.а, S — параметр порядка). Следовательно, температурная зависимость регулярной составляющей коэффициента вращательной вязкости не определяется исключительно зависимостью параметра порядка от температуры. Зависимость логарифма отношения γ_1^0/S^2 от обратной температуры также не является линейной (линия 2 на рис. 2.б). Линейный характер зависимости $\ln(\gamma_1^0/S)$ от T^{-1} (линия 1 на рис. 2.б) указывает на применимость уравнения (С табл. 3) для описания температурной зависимости регулярной составляющей коэффициента вращательной вязкости БББА.

Изменение давления вызывает смещение графиков зависимости $\ln(\gamma_1/S)$ от обратной температуры вдоль оси $1000/T$ (рис. 3).

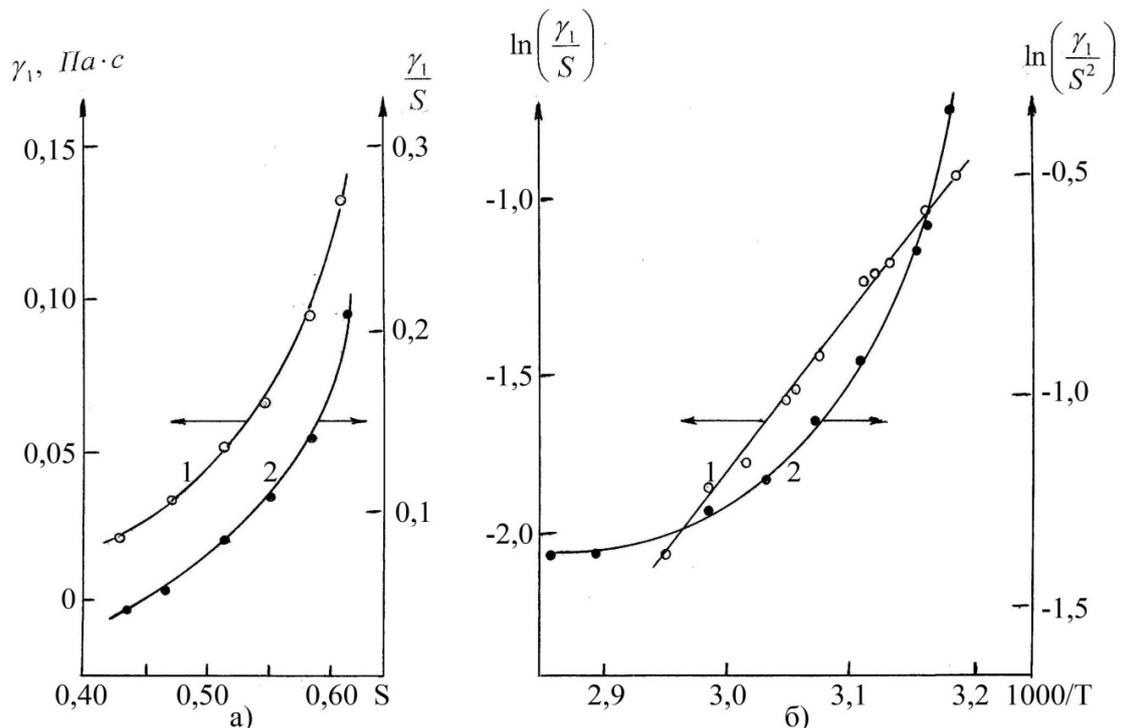


Рис. 2. Зависимость: а) 1 — γ_1 от S ; 2 — γ_1/S от S ; б) 1 — $\ln(\gamma_1/S)$ от T^{-1} ; 2 — $\ln(\gamma_1/S^2)$ от T^{-1} в БББА

Угол наклона графиков зависимости $\ln(\gamma_1/S)$ от обратной температуры ($1000/T$) не изменяется при изменении давления. Это указывает на отсутствие зависимости от давления энергии активации регулярной составляющей коэффициента вращательной вязкости, значение которой для БББА равно $34,1 \text{ кДж/моль}$ в исследованном диапазоне давлений. Наблюдаемая расходимость коэффициента вращательной вязкости в окрестности температуры T_{NA} (рис. 3) обусловлена флуктуациями параметра порядка и может быть описана вторым слагаемым уравнения (4), которое согласуется с теорией среднего поля и теорией, основанной на аналогии с фазовым переходом λ -типа, предсказывающими различные значения критического показателя.

В предположении, что при $\Delta T_{NA} = T - T_{NA} > 7K$ вращательная вязкость обусловлена регулярной составляющей, определена регулярная и критическая составляющая коэффициента вращательной вязкости.

Критический показатель ν рассчитан как тангенс угла наклона зависимости $\ln(\tilde{\gamma}_1/S)$ от $\ln \Delta T_{NA}$ (рис. 4) по данным, полученным как в синхронном, так и в асинхронном режиме

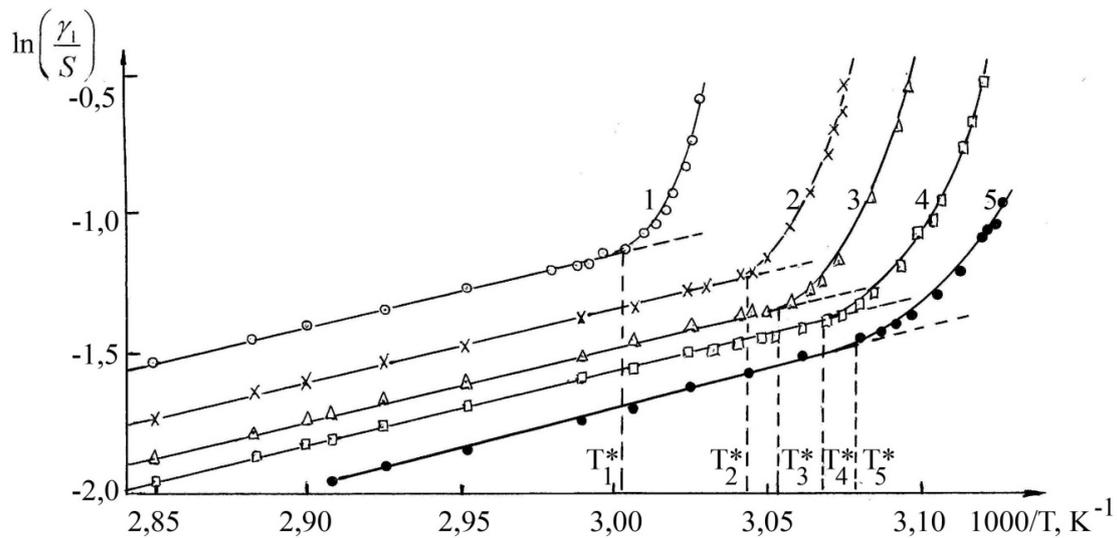


Рис. 3. Зависимость $\ln(\gamma_1/S)$ от T^{-1} в ББА при давлении (МПа): 1 – 0,1; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

движения директора во вращающемся магнитном поле.

Таблица 4. Значения критического показателя в ББА

P, МПа	0,1	0,5	10	20	30	40	60
синхронный режим	0,55	0,54	0,48	0,54	0,48	0,56	0,52
асинхронный режим	0,52	0,59	0,51	-	0,56	0,57	-

Значения критического показателя расходимости нерегулярной составляющей коэффициента вращательной вязкости ББА (табл. 4) согласуются с выводами теории среднего поля [11]. Потенциал среднего поля, приходящийся на одну молекулу, описывается выражением [12]:

$$D(\theta_1) = - \left(\frac{A' \cdot S^2}{m \cdot V_N^2} \right) \cdot \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta_1 - 1) \quad (5)$$

где A' – высота потенциального барьера, θ_1 – угол между длинной осью молекулы и директором.

При интерпретации зависимости коэффициента вращательной вязкости от P, T – термодинамических параметров состояния следует учитывать, что вращение молекулы нематика вокруг короткой оси возможно при условии, что молекула обладает достаточной для этого энергией при наличии свободного объема. Для оценки влияния свободного объема на коэффициент вращательной вязкости можно представить вероятность того, что молекула обладает свободным объемом, достаточным для поворота вокруг короткой оси, в виде [12]:

$$\exp \left(-\delta' \cdot \frac{V^a - V_0}{V_N - V_0} \right) = e^{-\delta'} \cdot \exp \left(\frac{V^a - V_0}{V_N - V_0} \right). \quad (6)$$

Здесь $V^a - V_0$ – свободный объем, который необходим для того, чтобы частица могла перейти в возбужденное состояние, в котором ее длинная ось составляет с директором угол $\pi/2$, $V_N - V_0$ – свободный объем, приходящийся на частицу в нематической фазе, δ' – параметр, равный 0,5-1,0, введенный для учета того, что свободный объем, приходящийся на частицу, может быть использован для вращения соседних молекул. Обозначая символом Δa_T

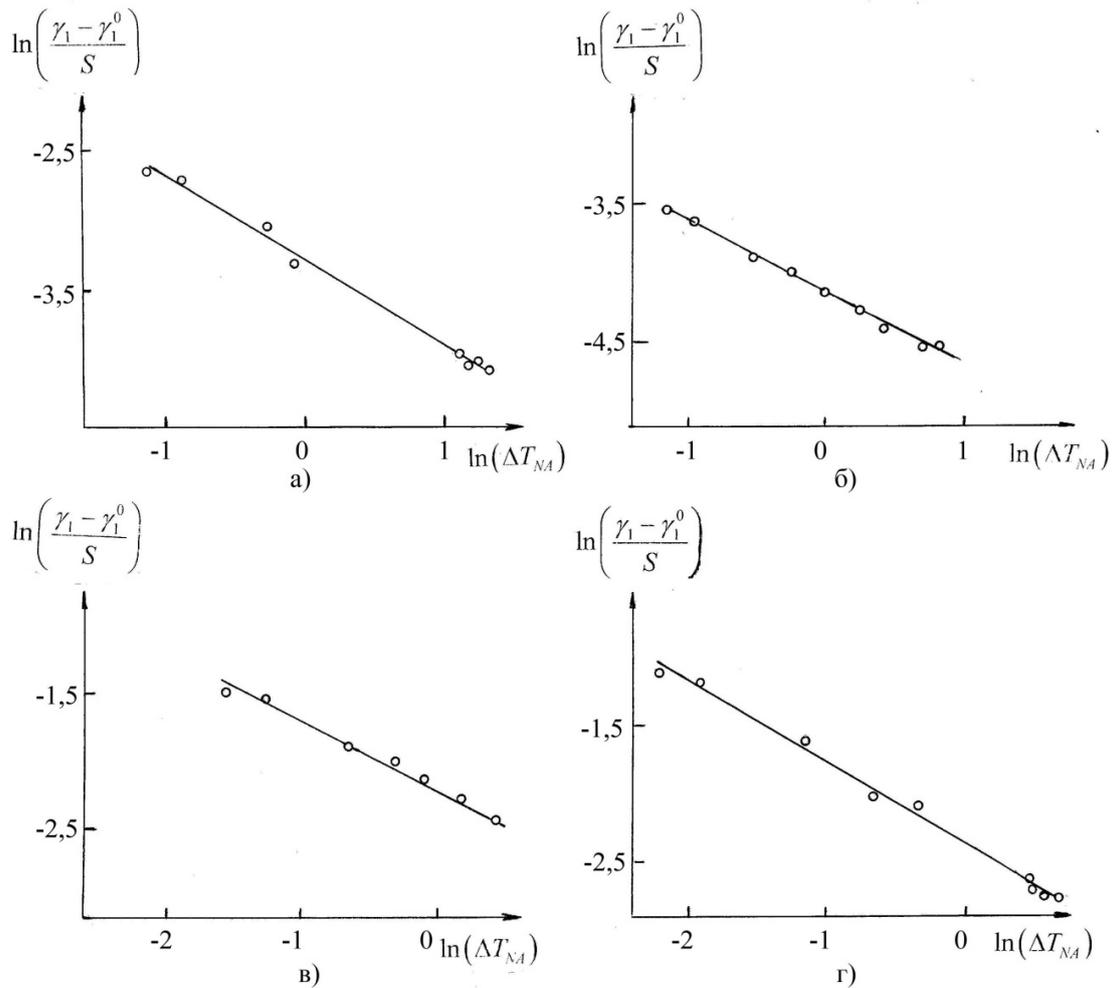


Рис. 4. Зависимость $\ln(\tilde{\gamma}_1/S)$ от $\ln \Delta T_{NA}$ в БББА при давлении: а) 10^5 Па, б) 10^7 Па, в) $3 \cdot 10^7$ Па, г) $5 \cdot 10^7$ Па; а), б), в) – в синхронном режиме, г) – в асинхронном режиме

разность значений коэффициента теплового расширения в нематической и в твердой фазе, можно записать:

$$V_N(T) - V_0 \approx \Delta a_T \cdot V_0 \cdot (T - T^*), \quad (7)$$

где T^* — температура, при которой исчезает свободный объем (табл.5). Обозначая символом β коэффициент сжимаемости, можно записать:

$$\frac{V^a - V_N}{V^a} = -\beta \cdot \Delta P, \quad (8)$$

где изменение давления ΔP с учетом соотношения (5) можно представить в виде:

$$\Delta P = -\frac{\partial \langle P \rangle}{\partial V_N} \cdot \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta_1 - 1). \quad (9)$$

Таблица 5. Значения температуры T^* в БББА

P, МПа	0,1	0,5	10	20	30	40	50
T^* , К	319,2	320,0	320,5	322,2	323,6	325,5	327,3

Подстановка выражения (8) в соотношение (9) дает:

$$\frac{V^a - V_N}{V^a} = \beta \cdot \frac{A' \cdot S}{m \cdot V_N}. \quad (10)$$

Уравнение (6) с учетом соотношений (7) и (10) можно преобразовать к виду:

$$-\delta' \cdot \frac{V^a - V_N}{V_N - V_0} = -\frac{\delta'}{V_0 \cdot \Delta a_T} \cdot \frac{V^a}{V_N} \cdot \frac{\beta \cdot A'}{m \cdot V_N^2} \cdot \frac{S}{T - T^*}, \quad (11)$$

или

$$-\delta' \cdot \frac{V^a - V_N}{V_N - V_0} = -\frac{\sigma}{T - T^*}, \quad (12)$$

где

$$\sigma = \left(\frac{V^a \cdot \delta'}{V_0 \cdot \Delta a_T} \right) \cdot \left(\frac{\beta \cdot A' \cdot S^2}{m \cdot V_N^3} \right). \quad (13)$$

Поскольку частота вращательных скачков ν_0 пропорциональна вероятности наличия достаточного для этого свободного объема, то с учетом (13) можно записать:

$$\nu_0 \sim \exp\left(-\frac{\sigma}{T - T^*}\right). \quad (14)$$

Уравнение (6) с учетом соотношения (14) позволяет выразить коэффициент вращательной вязкости в следующем виде:

$$\gamma_1 \sim \left(\frac{\sigma}{T - T^*}\right). \quad (15)$$

С учетом соотношений (С, табл. 1) и (15) можно выразить температурную зависимость коэффициента вращательной вязкости:

$$\gamma_1(T) = C \cdot |S| \cdot \exp\left(\frac{E}{R \cdot T} + \frac{\sigma}{T - T^*}\right), \quad (16)$$

где C — коэффициент пропорциональности. В высокотемпературной области нематической фазы, то есть при $T > T^*$ уравнение (16) преобразуется в уравнение (С, табл. 3). При повышении давления или понижении температуры, то есть по мере приближения к температуре T^* приходящийся на частицу свободный объем уменьшается, а плотность упаковки молекул возрастает. Резкое увеличение вращательной вязкости при понижении температуры в области $T < T^*$ (рис. 1), по-видимому, связано с уменьшением вероятности перехода молекулы или молекулярного комплекса из основного состояния в возбужденное вследствие уменьшения свободного объема. Поэтому в температурном интервале $T_{NA} < T < T^*$ зависимость $\gamma_1(P, T)$ определяется в основном наличием свободного объема и в показателе экспоненты уравнения (16) первым слагаемым можно пренебречь, то есть уравнение (16) сводится к соотношению (15).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, температурная зависимость коэффициента вращательной вязкости описывается экспоненциальным законом типа Аррениуса с энергией активации, не зависящей от давления и температуры. В окрестности фазового перехода НЖК – СЖК А обнаружено аномальное увеличение коэффициента вращательной вязкости при понижении температуры или повышении давления. Выделены регулярный и нерегулярный вклады в коэффициент вращательной вязкости. В окрестности нематико – смектического А фазового перехода коэффициент вращательной вязкости расходится с показателем, равным 0,5, в соответствии с выводами теории среднего поля. Установлено влияние давления на характер фазового перехода

нематический – смектический-А жидкий кристалл. В исследованном диапазоне давлений фазовый переход НЖК – СЖК-А в БББА является фазовым переходом первого рода, причём при повышении давления данный фазовый переход становится менее выраженным переходом первого рода. Зависимость коэффициента вращательной вязкости от давления определяется, главным образом, влиянием давления на температуру T^* , при которой начинается резкое уменьшение свободного объёма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Primak A. Critical behavior at the nematic-to-smectic-A transition in a strong magnetic field / A. Primak, M. Fish, S. Kumar // *Physical Review Letters*. — 2002. — V. 88, № 3. — P. 035701-1...035701-4.
- [2] Ларионов А.Н. Анизотропное распространение ультразвука в нематической фазе $N-n$ -бутоксibenзилиден- n -бутиланилина при изменяющихся термодинамических параметрах состояния / А.Н. Ларионов, В.А. Баландин, С.В. Пасечник // *Акустический журнал*. — 1983. — Т. XXIX, № 1. — С. 1–4.
- [3] McMillan W.L. Phase transitions in liquid crystals / W.L. McMillan // *Journal de Physique (Fr.) Suppl.* — 1975. — V. 36, № 3. — P. 103–105.
- [4] Larionov A.N. Relaxation processes in liquid crystal mixtures with wide nematic range / A.N. Larionov, S.V. Pasechnik, N.N. Larionova // 21 International liquid crystal conference. — Abstracts. — (Colorado), 2006. — DYNAP-47.
- [5] De Gennes P. An analogy between superconductors and smectic-A / P. De Gennes // *Solid State Communications*. — 1972. — V. 10, № 9. — P. 753–756.
- [6] Беляев В.В. Физические методы измерения коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов / В.В. Беляев // *Успехи физических наук*. — 2001. — Т. 171, № 3. — С. 267–298.
- [7] Larionov A.N. Viscous properties of nematic mixture at variation of PVT-state parameters / A.N. Larionov, N.N. Larionova, S.V. Pasechnik // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2004. — V. 409. — P. 459–466.
- [8] Etude acoustique de cristaux liquides sous champ magnetique pour differentes temperatures et pressions. / A.N. Larionov [et al.] // *Journal de Physique (Fr.)*. — 1984. — V. 45, № 3. — P. 441–449.
- [9] Lewis E.A.S. Volume measurements and transitions of MBBA at high pressures / E.A.S. Lewis, H.M. Strong, G.H. Brown // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1979. — V. 53. — P. 89–99.
- [10] Jähmig F. Critical elastic constants and viscosities above a nematic-smectic-A transition of second order / F. Jähmig, F. Brochard. // *Journal de Physique (Fr.)*. — 1974. — V. 35, № 3. — P. 301–313.
- [11] Ларионов А.Н. Влияние давления на релаксационные свойства $n-n$ -бутоксibenзилиден- n -бутиланилина в области фазового перехода нематический-смектический-А жидкий кристалл / А.Н. Ларионов, А.С. Лагунов // *Журнал физической химии*. — 1983. — Т. 57, № 7. — С. 1657–1662.
- [12] Diogo A.C. Order parameter and temperature dependence of the hydrodynamic viscosities of nematic liquid crystals / A.C. Diogo, A.F. Martins // *Journal de Physique (Fr.)*. — 1982. — V. 43, № 5. — P. 779–786.

REFERENCES

- [1] Primak A., Fish M., Kumar S. Critical behavior at the nematic-to-smectic-A transition in a strong magnetic field. *Physical Review Letters*, 2002, Vol. 88, no. 3, pp. 035701-1...035701-4.
- [2] Larionov A.N., Balandin V.A., Pasechnik S.V. Anisotropic propagation of ultrasonic waves

in nematic phase of the N-n-butoxybenzylidene-n-butylanyline under changeable thermodynamic state parameters. [Larionov A.N., Balandin V.A., Pasechnik S.V. Anizotropnoe rasprostranenie ul'trazvuka v nematicheskoy faze $N - n$ -butoksibenziliden- n -butilanilina pri izmenyayushhixsya termodinamicheskix parametrax sostoyaniya]. *Akusticheskij zhurnal — Acoustic journal*, 1983, Vol. XXIX, no. 1, pp. 1–4.

[3] McMillan W.L. Phase transitions in liquid crystals. *Journal de Physique (Fr.) Suppl*, 1975, Vol. 36, no. 3, pp. 103–105.

[4] Larionov A.N., Pasechnik S.V., Larionova N.N. Relaxation processes in liquid crystal mixtures with wide nematic range. 21 International liquid crystal conference. Abstracts. (Colorado), 2006, DYNAP-47.

[5] De Gennes P. An analogy between superconductors and smectic-A. *Solid State Communications*, 1972, Vol. 10, no. 9, pp. 753–756.

[6] Beljaev V.V. Physical methods of the viscosity coefficients measurement. [Belyaev V.V. Fizicheskie metody izmereniya koefficientov vyazkosti nematicheskix zhidkix kristallov]. *Uspehi fizicheskix nauk — Success of the physic sciences*, 2001, Vol. 171, no. 3, pp. 267–298.

[7] Larionov A.N., Larionova N.N., Pasechnik S.V. Viscous properties of nematic mixture at variation of PVT-state parameters. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, Vol. 409, pp. 459–466.

[8] Larionov A.N. [et al.] Etude acoustique de cristauxliquides sous champ magnetique pour differentes temperatures etpressions. *Journal de Physique (Fr)*, 1984, Vol. 45, no. 3, pp. 441–449.

[9] Lewis E.A.S., Strong H.M., Brown G.H. Volume measurements and transitions of MBBA at high pressures. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1979, Vol. 53, pp. 89–99.

[10] Jähnig F., Brochard F. Critical elastic constants and viscosities above a nematic-smectic-A transition of second order. *Journal de Physique (Fr)*, 1974, Vol. 35, no. 3, pp. 301–313.

[11] Larionov A.N., Lagunov A.S. The pressure influence upon relaxation properties of N-n-butoxybenzylidene-n-butylanyline nearby the nematic – smectic A phase transition. [Larionov A.N., Lagunov A.S. Vliyanie davleniya na relaksacionnye svojstva p-n-butoksibenziliden-p-butilanilina v oblasti fazovogo perexoda nematicheskij-smekticheskijAzhidkij kristall]. *Zhurnal fizicheskoy khimii — Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1983, Vol. 57, no. 7, pp. 1657–1662.

[12] Diogo A.C., Martins A.F. Order parameter and temperature dependence of the hydrodynamic viscosities of nematic liquid crystals. *Journal de Physique (Fr)*, 1982, Vol. 43, no. 5, pp. 779–786.

Ларионов Алексей Николаевич, доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физического факультета, Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Российская Федерация
E-mail: larionovan@yandex.ru
Тел.: 253-00-00

Larionov Alexey N., doctor of physico-mathematical science, reader of the chair of general physics, physical faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation
E-mail: larionovan@yandex.ru
Tel.: 253-00-00

Ефремов Андрей Игоревич, аспирант кафедры общей физики, Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Российская Федерация
E-mail: araforr@gmail.com
Тел.: 89507506634

Efremov Andrey I., graduate student of the chair of general physics, physical faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation
E-mail: araforr@gmail.com
Tel.: 89507506634

Балабаев Николай Владимирович, аспирант кафедры физики, Воронежский государственный аграрный университет, г. Воронеж, Российская Федерация
E-mail: araforr@gmail.com
Тел.: 89515456144

Balabaev Nikolai V. , graduate student of the chair of physics, of Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation
E-mail: araforr@gmail.com
Tel.: 89515456144