

УДК 534.286

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ**

**Ю. С. Алехин, А. С. Лагунов, С. В. Пасечник, Ю. В. Резцов**

Из температурно-частотной зависимости коэффициента поглощения и скорости ультразвука в нематических жидких кристаллах и *n-n*-метоксибензилиден-*n-n*-бутиланилина, *n*-азоксианизола, анисалдазина и анисаламиноазобензола определены их релаксационные параметры (эффективная частота релаксации и дисперсионный скачок квадрата скорости). Анализ полученных результатов выявил убывание частоты релаксации и возрастание дисперсионного скачка квадрата скорости в области фазового перехода нематический жидкий кристалл — изотропная жидкость. Полученные температурные зависимости релаксационных параметров качественно описываются уравнениями феноменологической теории с учетом членов 6-й степени в разложении плотности термодинамического потенциала Гиббса по параметру порядка.

Импульсно-фазовым методом переменного расстояния в диапазоне частот 3–560 Мгц измерены коэффициент поглощения  $\alpha$  и скорость ультразвука  $c$  в нематических жидких кристаллах *n-n*-метоксибензилиден-*n-n*-бутиланилина (МББА, с температурой просветления  $T_c=44,2-44,8^\circ\text{C}$ ), *n*-азоксианизола (ПАА,  $T_c=134,7-135^\circ\text{C}$ ), *n*-анисаламиноазобензола (ААБ,  $T_c=184,1^\circ\text{C}$ ), анисалдазина (АНА,  $T_c=181,6-182^\circ\text{C}$ ) с погрешностью для коэффициента поглощения 5–7% и скорости — 0,5%.

В табл. 1 представлены при различных температурах значения эффективной частоты релаксации  $f_m$ , определенной по максимуму коэффициента поглощения на длину волны  $\mu=\alpha\lambda$  (где  $\lambda$  — длина волны), и дисперсионного скачка квадрата скорости  $\varepsilon=(c_\infty^2-c_0^2)/c_\infty^2$  (где  $c_0$  и  $c_\infty$  — скорость ультразвука соответственно при  $f\rightarrow 0$  и  $f\rightarrow\infty$ ).

Таблица 1

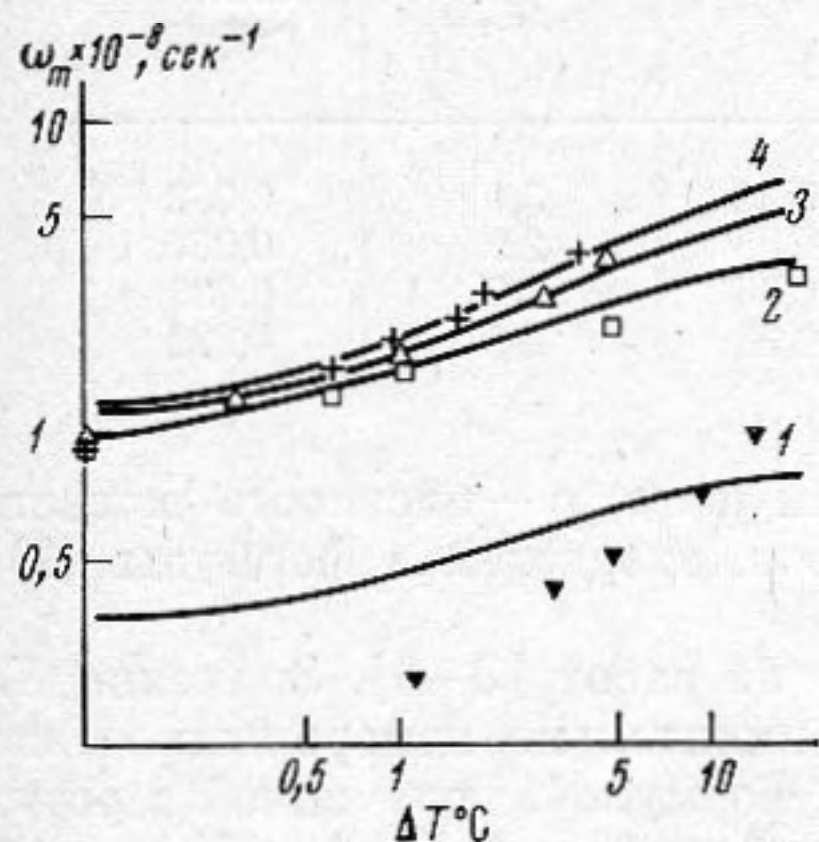
Экспериментальные значения релаксационных параметров

Вещество	$T_c - T, ^\circ\text{C}$	$f_m \cdot 10^{-6}, \text{сек}^{-1}$	$\varepsilon$	Вещество	$T_c - T, ^\circ\text{C}$	$f_m \cdot 10^{-6}, \text{сек}^{-1}$	$\varepsilon$
МББА	1	2,3	~0,1	АНА	~0,1	15	0,11
	5	6	0,05		0,2	20	0,09
	10	9	0,04		0,9	28	0,07
	15	15	0,04		1,7	33	0,05
					2,2	36	0,05
					3	44	0,04
					4,7	60	0,03
	ПАА	~0,1	15		0,24	ААБ	~0,1
0,2		18	0,20	0,5	20		
0,5		25	0,18	1	25		
0,9		31	0,17	2,1			0,11
1,6		37	0,14	4,1			0,07
2		46	0,13	5	35		
4		56	0,10	8,1			0,04
				20	50		

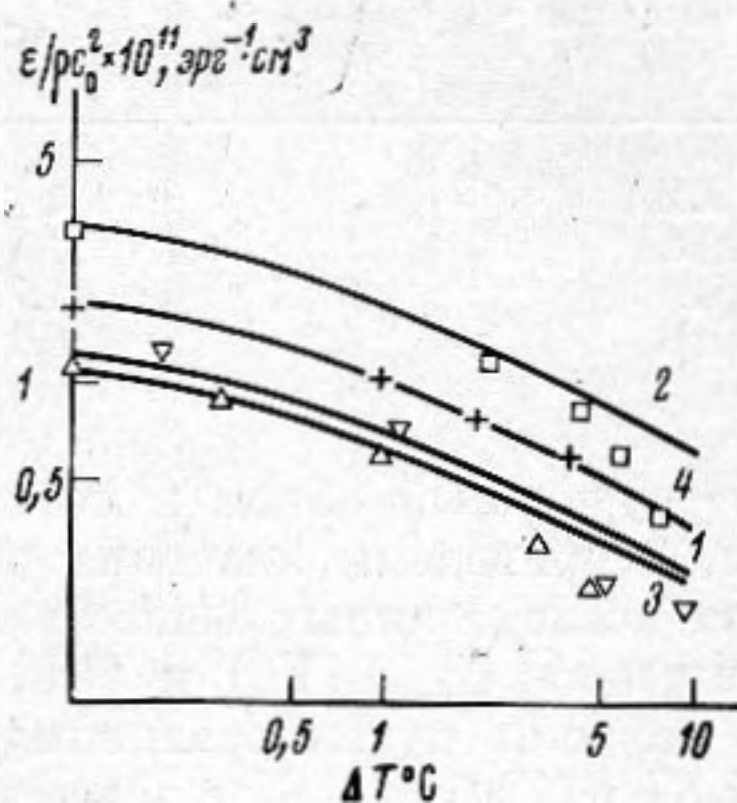
Теоретические выражения для  $f_m$  и  $\varepsilon$  могут быть получены способом, аналогичным использованному в работе [1], с заданием термодинамического потенциала Гиббса  $F(P, T, S)$  в виде [2]

$$(1) \quad F(P, T, S) = F_0(P, T) + \frac{1}{2} AS^2 - \frac{1}{4} DS^4 + \frac{1}{6} ES^6.$$

Здесь  $F_0(P, T)$  — плотность термодинамического потенциала, не связанная с ориентационным упорядочением образца,  $P$  — давление,  $A = a(T - T^*)$ ,  $a$  — коэффициент, зависящий лишь от давления,  $T$  — температура,  $T^*$  — значение температуры, ниже которой изотропная фаза



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Зависимость эффективной частоты релаксации для четырех жидких кристаллов в нематической фазе от температуры: кривая 1 — МББА; 2 — ААБ; 3 — АНА; 4 — ПАА. Сплошными линиями показаны теоретические кривые

Фиг. 2. Зависимость дисперсионного скачка квадрата скорости от температуры для четырех жидких кристаллов в нематической фазе. Обозначения те же, что и на фиг. 1

становится абсолютно неустойчивой,  $S = (3 \cos^2 \varphi - 1)/2$  — параметр порядка;  $\varphi$  — угол между длинной осью молекулы и направлением преимущественной ориентации,  $D$  и  $E$  — коэффициенты, слабо зависящие от температуры и давления. Отметим, что потенциал (1), в отличие от использованного в работе [1], приводит к правильной зависимости равновесного значения параметра порядка от температуры [2].

С учетом (1) выражения для циклической частоты релаксации и дисперсионного скачка квадрата скорости принимают вид

$$(2) \quad 2\pi f_m = \omega_m = \frac{aS^2}{\xi} \left\{ \frac{12(T_c - T^*)(S^2 - 2S_c^2/3)}{S_c^4} + a \left( \frac{T}{C_{P,0}} \right) \right\},$$

$$(3) \quad \varepsilon = \frac{\left\{ \left( \frac{T}{C_{P,0}} \right) a(V\theta)_0 - b \right\}^2}{\beta_0 V \{ 12(T_c - T^*)(S^2 - 2S_c^2/3)S_c^{-4} + a(T/C_{P,0}) \}}$$

Здесь  $\xi$  — кинетический коэффициент, характеризующий вращательное движение молекул и определяющий наряду с видом  $F(P, T, S)$  время установления равновесной ориентационной упорядоченности системы;  $S_c = \lim_{T \rightarrow T_c} S$  — предельное значение параметра порядка в точке просветления

со стороны нематической фазы,  $b = -[\partial A / \partial P]_T$  — коэффициент, зависящий от структуры данного вещества, значение которого можно оценить по

формуле  $b \cong \frac{(V\theta)_0 - (V\theta)}{S(\partial S/\partial T)_P}$   $C_{P,0} = -T(\partial^2 F_0/\partial T^2)_P$  и  $\theta_0 = V^{-1}(\partial^2 F_0/\partial P\partial T) -$

значения удельной теплоемкости при постоянном давлении и коэффициента теплового расширения, экстраполированные из изотропной фазы,  $\theta = V^{-1}(\partial^2 F/\partial P\partial T)$  — коэффициент теплового расширения кристаллов в нематической фазе,  $\beta_0 = 1/\rho c_0^2$  — равновесная адиабатическая сжимаемость,

Таблица 2

Вещество	$(T/C_{P,0}) \cdot 10^5,$ $\text{эрг}^{-1} \cdot \text{см}^{-3} \cdot$ $\text{град}^2$	$T_c - T^*,$ $^{\circ}\text{C}$	$S_c$	$b \cdot 10^2,$ $\text{см}^{-3} \cdot \text{э}^{-1}$	$a,$ $\text{дж} \cdot \text{см}^{-3} \cdot$ $\text{град}^{-1}$
МББА	3	1	0,34	3,1	0,062
ПАА	1,9	1,8	0,33	2,9	0,05
АНА	2	1,72	0,36	2,5	0,033
ААБ	4,3	0,9	0,38	2,4	0,022

$V=1/\rho$  — удельный объем в нематической фазе,  $\rho$  — плотность вещества. В табл. 2 приведены значения параметров, входящих в формулы (2) и (3) для исследованных веществ.

Данные по  $C_{P,0}$ ,  $(V\theta)$  и  $(V\theta)_0$  взяты из работ [3–6]. Значения  $S_c$  и  $T_c - T^*$  найдены путем сравнения экспериментально измеренных зависимостей  $S=S(T)$  [2, 7, 8] с теоретической формулой, полученной в результате разложения выражения (1). Коэффициент  $a$  для ПАА, АНА и ААБ оценен путем сравнения формулы (2) с одним из экспериментальных значений частоты релаксации. Для МББА значение  $a$  взято из работы [9]. При расчетах предполагалось, что коэффициент  $\zeta$  равен коэффициенту вращательной вязкости  $\gamma_1$  [10, 11], значения которого в окрестности  $T_c$  определялись путем аппроксимации экспериментальных данных формулой  $\gamma_1 = CS^2 \exp[\Delta US/kT]$  [12] (где  $C$  — константа,  $\Delta U$  — энергия активации).

На фиг. 1 и 2 представлены экспериментальные температурные зависимости  $\omega_m$  и  $\varepsilon/\rho C_0^2$ ; сплошные линии рассчитаны из уравнений (2) и (3). По оси абсцисс отложена разность температур  $\Delta T = T_1 - T$ , где  $T_1$  — температура, соответствующая пределу устойчивого состояния нематической фазы, превышающая температуру просветления  $T_c$  на  $0,1^{\circ}$ . Данные фиг. 1 и 2 показывают, что применение термодинамического потенциала вида (1) приводит к удовлетворительному описанию температурной зависимости релаксационных параметров для исследованных нематических жидких кристаллов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Kawamura, Y. Maeda, K. Okano, S. Iwayanagi. Anomalous Ultrasonic absorption and dispersion of nematic liquid crystals near the clearing point. Japan J. Appl. Phys., 1973, 12, 10, 1510–1521.
2. P. Papon, J. P. Le Peasant, A statistical model for transitions in nematic liquid crystals. Chem. Phys. Letters, 1971, 12, 2, 331–334.
3. S. Kai, K. Hirakawa. Thermal properties of the nematic liquid crystal MBBA. Technol. Repts. Kyushu Univ., 1974, 47, 2, 109–133.
4. E. M. Barall II, R. S. Porter, J. F. Johnson. Specific Heats of Nematic, Smectic and Cholesteric Liquid Crystals by differential scanning calorimetry. J. Phys. Chem., 1967, 71, 4, 895–898.
5. M. J. Press, A. S. Arrot. Expansion coefficient of methoxybenzilidene butylaniline through the liquid — crystal phase transition. Phys. Rev., 1973, 8, 3, 1459–1465.
6. R. S. Porter, J. F. Johnson. Order and flow of liquid crystals: The nematic mesophase. J. Appl. Phys., 1963, 34, 1, 51–54.
7. A. Saupe. On statistical theories of nematic liquid crystals. Ber. Bunsen — Gessell, 1974, 78, 9, 848–855.

8. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. П. Коломиец, А. П. Ковшик. Диэлектрические свойства и анизотропия молекулярного вращения в нематическом анизаламиноазобензоле. Докл. АН СССР, Химия, 1972, 203, 5, 1122–1125.
9. T. W. Stinson III, J. D. Litster. Pretransitional phenomena in the isotropic phase of a nematic liquid crystal. Phys. Rev. Letters, 1970, 25, 8, 503–506.
10. С. К. Yun. On a friction coefficient of nematic liquid crystals. Phys. Letters, 1973, 43A, 4, 369–371.
11. S. Meiboom, R. C. Hewitt. Measurements of the Rotational Viscosity Coefficient and the Shear — Alignment Angle in Nematic Liquid Crystals. Phys. Rev. Letters, 1973, 30, 7, 261–263.
12. A. F. Martins. Molecular approach to the hydrodynamic viscosities of nematic liquid crystals. Portugaliae Physica, 1974, 9, 1, 1–7.

Всесоюзный заочный машиностроительный институт

Поступила  
30 декабря 1975 г.  
После вторичного исправления  
17 августа 1976 г.