

УДК 534.286

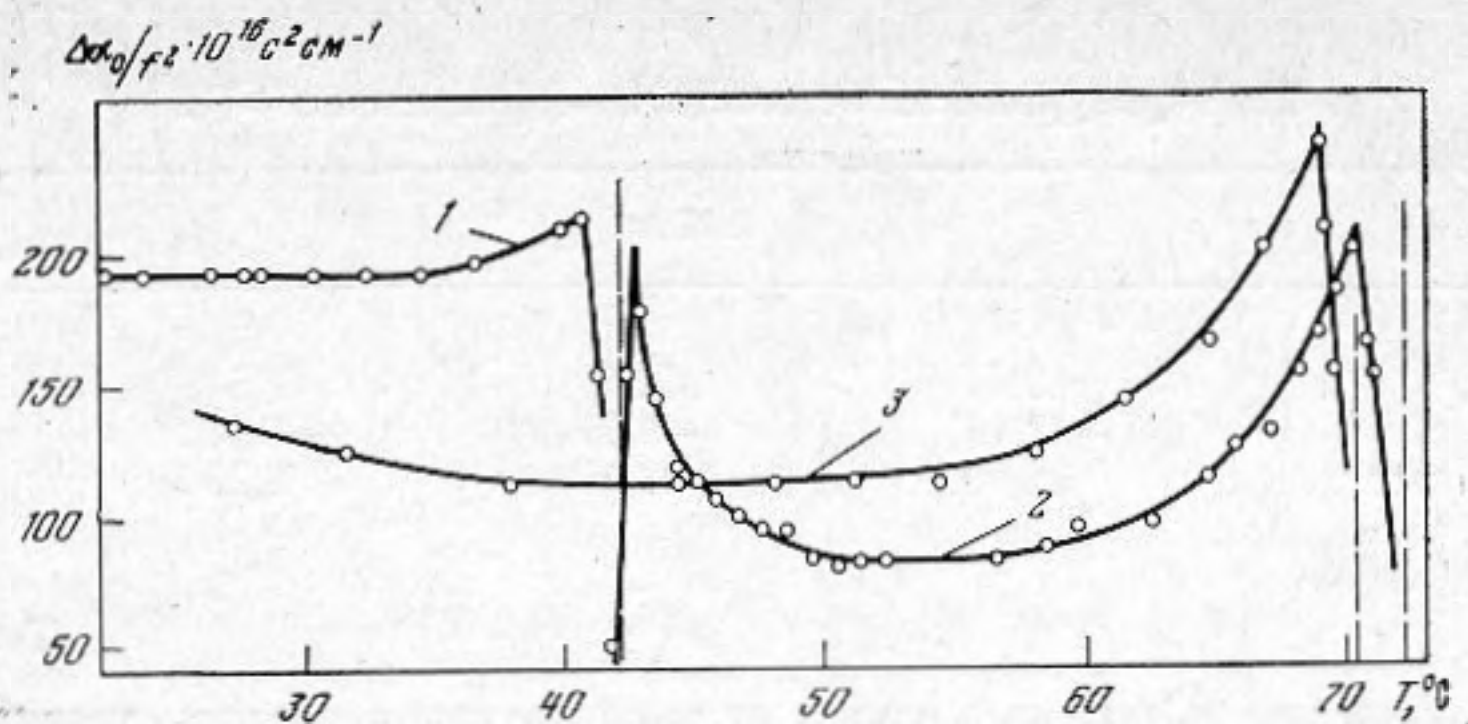
**АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ
ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ МАГНИТНОМ ПОЛЕ***Д. Л. Богданов, Э. В. Геворкян, А. С. Лагунов*

Для трех видов жидких кристаллов приведены угловые и температурные зависимости анизотропии коэффициента поглощения ультразвука на фиксированной частоте. Из фазовых зависимостей анизотропии акустических параметров установлено существование асинхронного и синхронного режимов вращения ориентации жидкого кристалла в ротационном магнитном поле. Приведен теоретический анализ полученных данных в свете гидродинамики Лесли — Эриксона. Оценена величина отношения вращательной вязкости и анизотропии диамагнитной восприимчивости нематических жидких кристаллов.

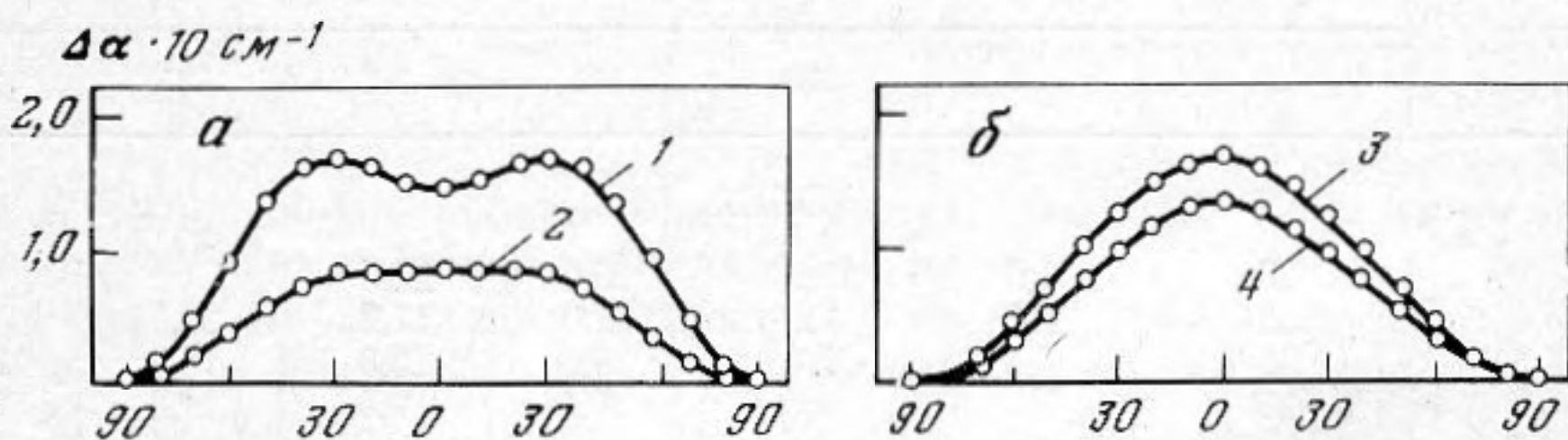
Экспериментальные исследования в изменяющихся магнитных полях открывают широкие возможности для усовершенствования теории кинетических процессов, связанных с переориентацией директора в макроскопических объемах жидких кристаллов, а также проверки применимости существующих теоретических представлений о гидродинамике жидких кристаллов в условиях нестационарных возмущений ориентационной структуры. Как правило, такие эксперименты сводятся к измерению механического момента, действующего на образец [1, 2]. Явление анизотропии акустических свойств жидких кристаллов в статических магнитных полях позволяет проверить некоторые положения теории распространения ультразвука в анизотропных жидких средах. Однако вопрос о связи акустических параметров с вращательной вязкостью нематических жидких кристаллов до последнего времени оставался открытым [3]. Высокая чувствительность акустических параметров к структурным превращениям позволяет применять метод вращающегося поля как эффективное средство получения информации о вращательной вязкости и диамагнитных свойствах жидких кристаллов при изменяющихся термодинамических параметрах состояния. Определяемые при этом кинетические и диамагнитные константы являются основой расчета оптимальных характеристик жидкокристаллических устройств отображения информации.

Объектами исследования являлись: п-н-метоксибензилиден-п-бутиланилин (МБА, температура просветления $T_c=43,2^\circ\text{C}$), п-н-бутоксидбензалиден-п-бутиланилин (ББА, $T_c=71,6^\circ\text{C}$, температура перехода из нематического состояния в смектическое «А» — $T_s=41,6^\circ\text{C}$), раствор ЖК-440 (2 части п-н-бутил-п-метоксиазоксибензола, 1 часть п-бутил-п-гептаноиллоксиазоксибензола, $T_c=71,5^\circ\text{C}$).

Существование конечного времени установления равновесной ориентации в жидких кристаллах приводит к появлению характерных особенностей распространения ультразвука во вращающихся магнитных полях. Блок-схема экспериментальной импульсной установки и метод измерения анизотропии коэффициента поглощения ультразвука на частоте 3 МГц описаны в работе [4]. Вращение магнитного поля с индукцией 3 кГс осуществлялось с помощью поворотного стенда УПГ-56. Угол поворота вектора индукции магнитного поля регистрировался самописцем одновремен-



Фиг. 1. Температурная зависимость $\Delta\alpha_0/f^2$: 1 — МББА, 2 — БББА, 3 — ЖК-440



Фиг. 2. Угловая зависимость анизотропии коэффициента поглощения в нематической фазе: 1 — БББА ($T=42,9^\circ\text{C}$), 2 — БББА ($T=48,5^\circ\text{C}$), 3 — МББА ($T=30,3^\circ\text{C}$), 4 — БББА ($T=67,1^\circ\text{C}$)

но с фазовой диаграммой акустического параметра анизотропии коэффициента поглощения. Погрешность измерения составляла 2%. Величина индукции в 3 кГс обеспечивала малость отношения магнитной длины когерентности к линейным размерам акустической камеры (зондируемое расстояние составляло 1—2 см).

На фиг. 1 приведена температурная зависимость величины $\Delta\alpha_0/f^2 = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})/f^2$; индексы \parallel и \perp соответствуют нулевой и нормальной ориентациям волнового вектора и вектора магнитной индукции, f — частота ультразвука. Изменение частоты вращения магнитного поля (ω_H) в интервале $0 \dots 3,6 \cdot 10^{-1}$ рад \cdot с $^{-1}$ не приводит к существенному изменению величины $\Delta\alpha_0/f^2$. Для всех веществ при температурах ниже T_c наблюдается максимум $\Delta\alpha_0/f^2$. В БББА аналогичный максимум имеет место также вблизи указанного выше фазового перехода. Угловая зависимость величины $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ нематической фазы (фиг. 2, б) удовлетворительно описывается соотношением $\Delta\alpha(\theta) = c \cos^2 \theta$ (θ — угол ориентации). Однако в нематической фазе БББА эта зависимость нарушается (фиг. 2, а) с уменьшением температуры по мере приближения к T_c . В данном случае экспериментальная зависимость описывается выражением

$$(1) \quad \Delta\alpha(\theta) = c \cdot \cos^2 \theta + b \cdot \cos^4 \theta \quad (\text{табл. 1}).$$

Вращение магнитного поля приводит к периодическому изменению параметра $\Delta\alpha(\theta)$ с удвоенной частотой $2\omega_H$. Фазовый сдвиг φ максимальных значений $\Delta\alpha(t)$ и вектора магнитной индукции является функцией температуры и частоты вращения вектора индукции поля. Увеличение ω_H и уменьшение температуры приводит к возрастанию φ (табл. 2).

При более высоких ω_H наблюдается искажение зависимости $\Delta\alpha(t)$, сопровождающееся возникновением низкочастотной составляющей (фиг. 3) с частотой ω^* . Возрастание температуры приводит к повышению ω^* (табл. 3).

Таблица 1

Температурная зависимость коэффициентов b^* и c^*

БББА				
$T, ^\circ\text{C}$	42,9	44,4	48,5	67,1
$c^* \cdot 10^2, \text{см}^{-1}$	-17,46	-9,48	-0,61	13,58
$b^* \cdot 10^2, \text{см}^{-1}$	32,60	22,95	9,25	0

Таблица 2

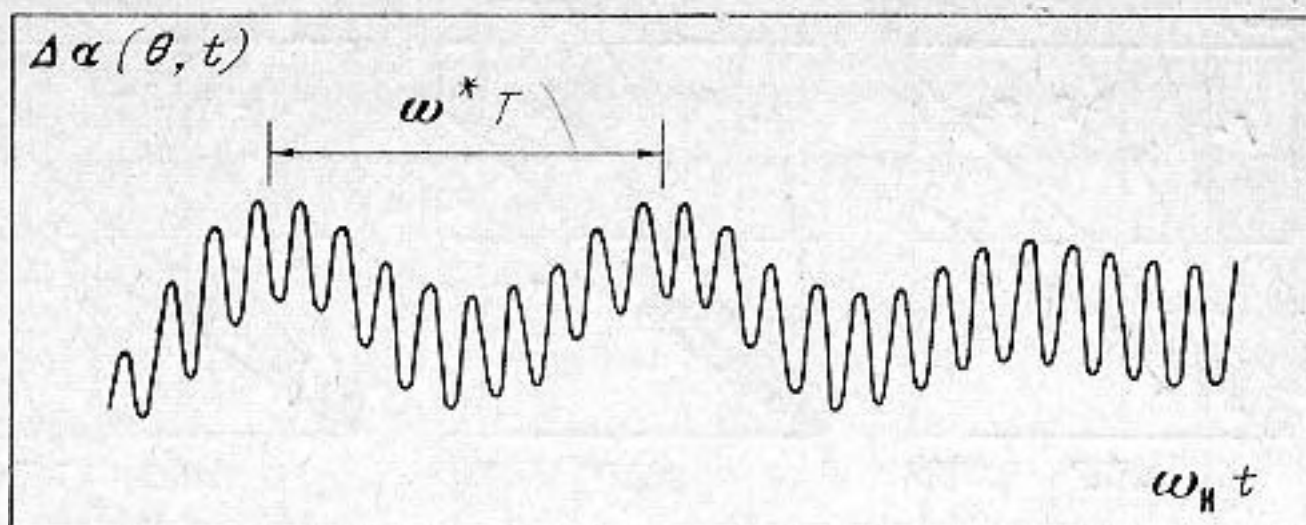
Зависимость фазового сдвига от температуры и частоты вращения магнитного поля

$T, ^\circ\text{C}$	$\omega_H \cdot 10^3, \text{рад/с}$						
	29	87	174	261	362	434	521
БББА							
42,9	1,6	4,9	10,0	15,4	22,5		
45,1	1,2	4,0	7,9	12,0	17,2	21,7	
47,6	1,1	3,3	6,3	9,6	13,3	16,9	20,3
56,6	0,8	2,1	4,5	6,8	9,4	11,8	13,9
62,6		1,7	3,8	5,7	8,2	9,4	11,9
67,1		1,5	3,1	4,6	6,3	8,0	9,3
69,8		1,3	2,9	4,4	5,8	7,1	8,2
МББА							
23,7	2,0	4,3	10,0	16,1	22,3		
27,6	1,0	4,0	7,0	12,1	15,8	22,3	
34,4		2,3	4,4	6,4	8,8	10,2	14,7
36,5		2,1	3,8	5,6	8,2	9,8	12,9
39,9		1,3	2,4	4,2	5,8	7,7	8,5
41,3			1,0	3,2	4,4	5,2	6,4
ЖК-440							
27,2	2,3	6,8	15,6	26,3			
37,9	1,5	4,0	9,8	14,4	22,0	23,8	
48,2	1,1	3,2	6,0	9,3	13,8	15,7	19,7
54,4	1,0	2,2	5,2	7,8	10,2	11,9	14,4
61,6		1,6	3,5	5,8	7,7	8,8	11,9
67,0		1,5	2,9	4,6	6,1	7,3	9,1
69,7		1,0	1,5	2,7	4,3	5,0	6,2

Таблица 3

Температурная зависимость частоты ω^*

МББА				
$T, ^\circ\text{C}$	23,7	27,6	30,3	34,4
$\omega^* \cdot 10^3, \text{рад/с}$	88	132	183	400
БББА				
$T, ^\circ\text{C}$	42,2	42,8	45,1	50,1
$\omega^* \cdot 10^3, \text{рад/с}$	25,8	86,6	132,6	233
ЖК-440				
$T, ^\circ\text{C}$	27,2	33,6	37,9	48,2
$\omega^* \cdot 10^3, \text{рад/с}$	25,4	44,8	65,1	147
				51,2
				193



Фиг. 3. Фазовая зависимость коэффициента поглощения ультразвука при больших ω_H

Теоретический анализ поведения директора во вращающемся магнитном поле показывает, что в отсутствие ориентирующего действия поверхностей измерительной ячейки выполняется уравнение Цветкова [1]

$$(2) \quad d\theta/dt = \omega_0 \sin 2(\omega_H t - \theta),$$

здесь θ — угол поворота директора за время t , $\omega_0 = \Delta\chi H^2 / (2\gamma_1)$, $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ — анизотропия диамагнитной восприимчивости.

Из формулы (2) следует существование трех режимов: синхронного ($\omega_H < \omega_0$), промежуточного ($\omega_H = \omega_0$) и асинхронного ($\omega_H > \omega_0$) или

$$(3a) \quad \operatorname{tg} \varphi(t) = C_- \frac{1 - [1 - C_-^{-1} \operatorname{tg} \varphi(0)] [1 - C_+^{-1} \operatorname{tg} \varphi(0)]^{-1} \exp(-2\tilde{\omega}_1 t)}{1 - [C_- - \operatorname{tg} \varphi(0)] [C_+ - \operatorname{tg} \varphi(0)]^{-1} \exp(-2\tilde{\omega}_1 t)},$$

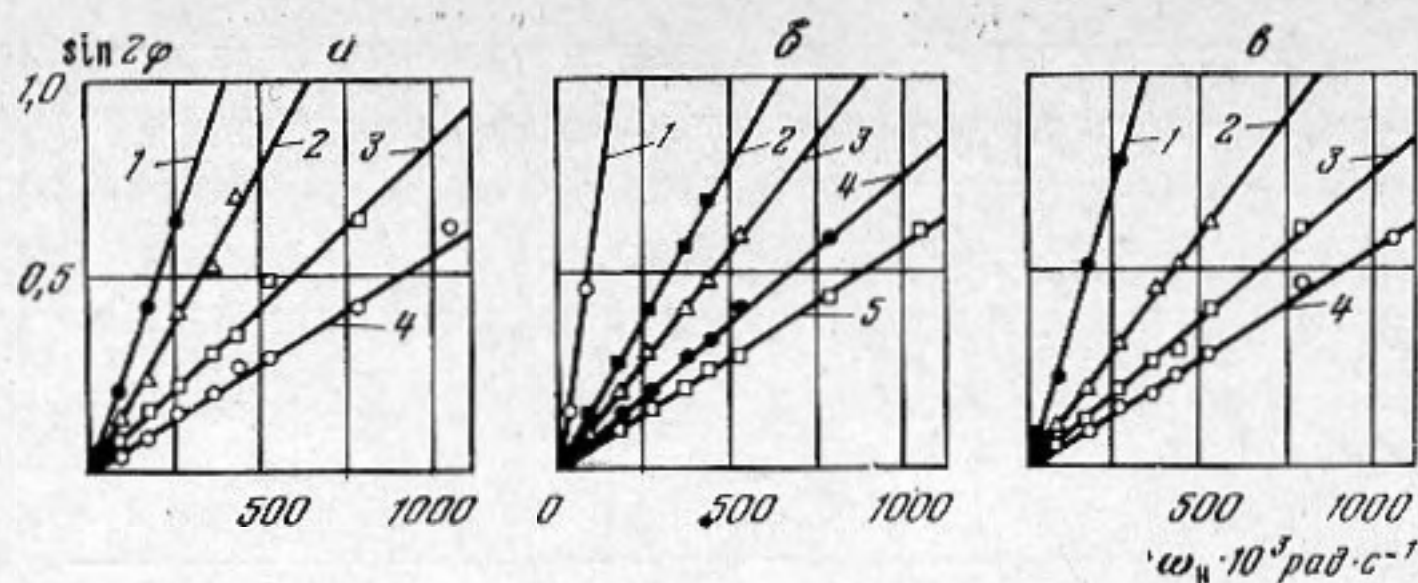
$$(3б) \quad \operatorname{tg} \varphi(t) = \frac{\operatorname{tg} \varphi(0) + [1 - \operatorname{tg} \varphi(0)] \omega_H t}{1 + [1 - \operatorname{tg} \varphi(0)] \omega_H t}$$

$$(3в) \quad \operatorname{tg} \varphi(t) = \frac{\omega_1 \operatorname{tg} \varphi(0) + [\omega_H - \omega_0 \operatorname{tg} \varphi(0)] \operatorname{tg} \omega_1 t}{\omega_1 + [\omega_0 - \omega_H \operatorname{tg} \varphi(0)] \operatorname{tg} \omega_1 t}$$

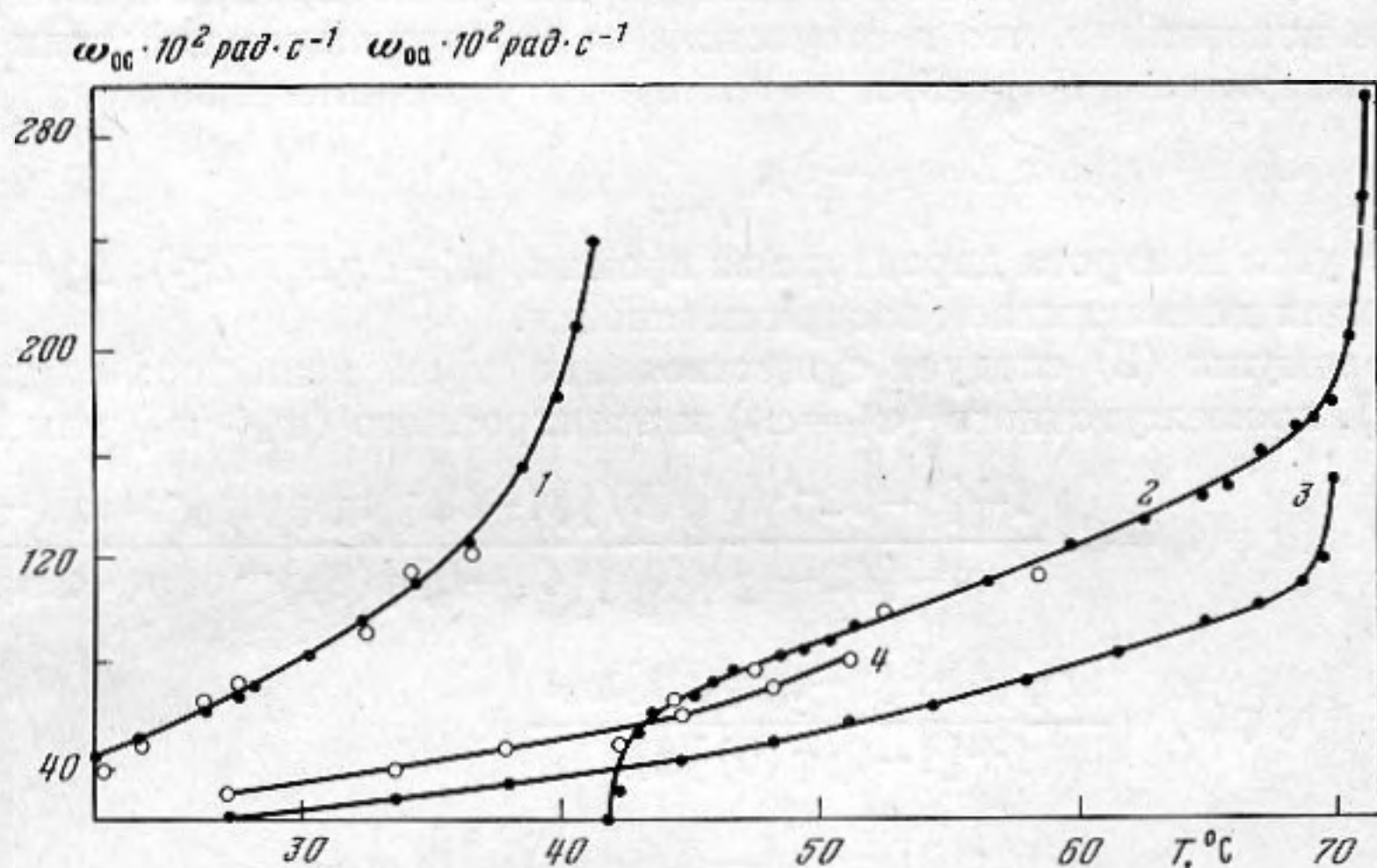
где $\omega_1 = \sqrt{\omega_H^2 - \omega_0^2}$, $\tilde{\omega}_1 = i\omega_1$, $C_{\pm} = (\omega_0 \pm \sqrt{\omega_0^2 - \omega_H^2}) \omega_H^{-1}$, $\varphi(t) = \omega_H t - \theta(t)$.

Полученное решение в асинхронном режиме эквивалентно найденному в работе [5]. В промежуточном и синхронном режимах совпадают лишь предельные значения при $t \rightarrow \infty$, соответствующие известному выражению Цветкова [1] $\sin 2\varphi_{\infty} = \omega_H / \omega_0$.

Легко проверить, что формулы (3а) и (3в) в отличие от [5] переходят в формулы (3б) в пределе $\omega_H \rightarrow \omega_0$. В синхронном и промежуточном режимах директор вращается с частотой ω_H с запаздыванием по фазе φ , приближающимся к стационарному значению за время порядка $\pi(\omega_0^2 - \omega_H^2)^{-0.5}$. В асинхронном режиме директор не успевает следовать за полем. В общем случае движение директора является сложным, т. е. имеет место сочетание периодического относительного движения с периодом π/ω_1 с низкочастотным движением частотой $\omega_- = \omega_H - \omega_1$ (что согласуется с экспериментом при $\omega_- = \omega^*$ табл. 3), определяющей средний момент трения, действующий на единицу объема $\langle M \rangle = \gamma_1 \omega_-$. Моменты времени $t_k = \pi \omega_1^{-1}$ и $t_k' = t_k - \omega_1^{-1} \operatorname{arctg}(\omega_1/\omega_0)$ соответствуют изменению направления вращения директора. Поворот директора в обратном направлении за время $t_- = t_{k-1} - t_k$ ($t_- \leq t_+ = t_k - t_k'$) не превышает $\pi/4$ и достигает максимума при $\omega_H \rightarrow \omega_0$. Подобный режим с $\omega_- > \omega_1$ (что соответствует $\omega_H \gg \omega_0$ и $t_+ \gg t_-$) является слабо асинхронным. Директор за время t_+ совершает несколько оборотов в положительном направлении с частотой, близкой к частоте вращения магнитного поля. В сильно асинхронном режиме ($\omega_- < \omega_1$), т. е. при $\omega_H \gg \omega_0$, директор за время полного оборота $T \simeq 2\pi/\omega_-$ много раз меняет направление движения, причем $t_+ \simeq t_-$.



Фиг. 4. Зависимость $\sin 2\varphi$ от частоты вращения магнитного поля: а: МББА (1 - $T=21,2^\circ\text{C}$, 2 - $27,6^\circ\text{C}$, 3 - $34,4^\circ\text{C}$, 4 - $39,9^\circ\text{C}$); б: БББА (1 - $T=41,8^\circ\text{C}$, 2 - $45,1^\circ\text{C}$, 3 - $50,5^\circ\text{C}$, 4 - $62,6^\circ\text{C}$, 5 - $69,8^\circ\text{C}$); в: ЖК-440 (1 - $T=27,2^\circ\text{C}$, 2 - $48,2^\circ\text{C}$, 3 - $61,6^\circ\text{C}$, 4 - $69,1^\circ\text{C}$)



Фиг. 5. Температурная зависимость критической частоты: 1 - МББА, 2 - БББА, 3, 4 ЖК-440 (зачерненные кружки - ω_{0c} , светлые - ω_{0a})

Явный вид зависимости $\Delta\alpha$ от времени или фазы получается подстановкой (3а), (3б), (3в) в формулу (1). Предполагая, что анизотропная часть коэффициента поглощения определяется ориентацией директора, с учетом начальных условий эксперимента $\varphi(0)=0$ находим окончательное выражение для временной зависимости коэффициента поглощения ультразвука

$$(4) \quad \Delta\alpha(\theta(t)) = \frac{3}{8} b^* + \frac{1}{2} c^* + \frac{c^* + b^*}{2\mathcal{D}(t)} [A(t) \cos 2(\omega_H t - \varphi_0) - B(t) \sin 2(\omega_H t - \varphi_0)] + \frac{b^*}{8\mathcal{D}^2(t)} \{ [A^2(t) - B^2(t)] \times \\ \times \cos 4(\omega_H t - \varphi_0) - 2A(t)B(t) \sin 4(\omega_H t - \varphi_0) \},$$

где φ_0 — угол между волновым вектором и начальной ориентацией магнитного поля в синхронном режиме

$$A(t) = [C_-^{-1} - C_+^{-1} \exp(-2\tilde{\omega}_1 t)]^2 - [1 - \exp(-2\tilde{\omega}_1 t)]^2, \\ B(t) = 2[1 - \exp(-2\tilde{\omega}_1 t)] [C_-^{-1} - C_+^{-1} \exp(-2\tilde{\omega}_1 t)], \\ \mathcal{D}(t) = [1 - \exp(-2\tilde{\omega}_1 t)]^2 + [C_-^{-1} - C_+^{-1} \exp(-2\tilde{\omega}_1 t)]^2,$$

в промежуточном режиме

$$A(t) = 1 + 2\omega_0 t; \quad B(t) = 2\omega_0^2 t^2 + 2\omega_0 t; \quad \mathcal{D}(t) = 1 + 2\omega_0 t + 2\omega_0^2 t^2.$$

Температурная зависимость отношения $\gamma_1/\Delta\chi$

МББА						
$T, ^\circ\text{C}$	23,7	27,3	30,3	34,4	36,5	41,3
$\gamma_1/\Delta\chi \cdot 10^{-7}, \text{СГС}$	0,85	0,66	0,54	0,40	0,35	0,18
БББА						
$T, ^\circ\text{C}$	42,2	42,9	45,1	50,5	56,6	62,6
$\gamma_1/\Delta\chi \cdot 10^{-7}, \text{СГС}$	1,46	0,80	0,66	0,51	0,40	0,33
$T, ^\circ\text{C}$	65,8	68,4	69,8	71,0	71,3	
$\gamma_1/\Delta\chi \cdot 10^{-7}, \text{СГС}$	0,30	0,26	0,24	0,17	0,14	
ЖК-440						
$T, ^\circ\text{C}$	27,2	37,9	48,2	54,4	64,9	69,7
$\gamma_1/\Delta\chi \cdot 10^{-7}, \text{СГС}$	2,11	1,30	0,88	0,71	0,47	0,29

в асинхронном режиме

$$A(t) = (\omega_0 + \omega_1 \text{ctg } \omega_1 t)^2 - \omega_H^2,$$

$$B(t) = 2\omega_H (\omega_0 + \omega_1 \text{ctg } \omega_1 t),$$

$$D(t) = \omega_H^2 + (\omega_0 + \omega_1 \text{ctg } \omega_1 t)^2.$$

Легко показать, что в асинхронном режиме спектр временной зависимости (4) дискретный и содержит частоты $2(\omega_H \pm k\omega_1)$ и $4(\omega_H \pm k\omega_1)$, где $k=0, 1, 2, \dots$. В сильно асинхронном режиме ($\omega_H \gg \omega_0$) в спектре доминирует гармоника с частотой $2\omega_- = 2(\omega_H - \omega_1)$, где ω_- — средняя угловая скорость вращения директора.

В синхронном режиме при $t > 2\pi(\omega_0^2 - \omega_H^2)^{-0,5}$ временные зависимости коэффициента поглощения совпадают с угловой зависимостью. В начале вращения магнита кривая несколько растянута в связи с процессами установления стационарного сдвига фазы. Синус двойного угла линейно возрастает с частотой (фиг. 4) в соответствии с выражением $\sin 2\varphi = \omega_H/\omega_0$.

По известным значениям $\sin 2\varphi$ построена температурная зависимость критической частоты ω_{0c} для синхронного режима (фиг. 5). В асинхронном режиме график $\Delta\alpha(\theta, t)$ соответствует сочетанию угловой зависимости, повторяемой со средней частотой вращения директора (ω_-), с высокочастотной составляющей, близкой к ω_H . Температурная зависимость ω_{0a} , рассчитанная из соотношения $\omega_{0a}^2 = \omega_H^2 - (\omega_H - \omega_-)^2$, приведена на фиг. 5.

В отличие от синхронного режима, вычисление критической частоты в асинхронном режиме проводится по первым оборотам директора. Сравнение значений ω_{0c} и ω_{0a} показывает их удовлетворительное согласие не только по величине, но и по характеру температурной зависимости. По известным значениям ω_{0a} рассчитаны значения параметра $\gamma_1/\Delta\chi$ (табл. 4).

Из сравнения величины $\gamma_1/\Delta\chi$, определенной из ω_{0a} , с литературными данными в МББА [6] следует, что акустический способ определения вращательной вязкости (или $\Delta\chi$) является достаточно надежным. Оценка погрешности измерений $\gamma_1/\Delta\chi$ из временных зависимостей $\Delta\alpha$ приводит к значениям, составляющим менее 3%. Особое значение имеет предлагаемый метод в условиях малых критических частот. Такие случаи имеют место в окрестности фазовых переходов из нематической фазы в смектическую, т. е. когда сильное увеличение вращательной вязкости приводит к возникновению асинхронного режима уже при малых ω_H . Как видно из фиг. 5, для БББА уменьшение ω_{0a} вблизи T_c приводит к резкому возрастанию параметра $\gamma_1/\Delta\chi$.

Проведенное исследование показывает эффективность ультразвуковых измерений кинетических параметров в нематических жидких кристаллах во вращающемся магнитном поле как в синхронном, так и в сильно асинхронном режимах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н. Движение анизотропных жидкостей во вращающемся магнитном поле. ЖЭТФ, 1939, 9, 5, 602–609.
2. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Рюмцев Е. И., Алиев Ф. М. Вращающееся магнитное поле как метод определения диамагнитной анизотропии жидких кристаллов. Докл. АН СССР, 1973, 209, 5, 1074–1077.
3. Карев Н. П., Лагунов А. С., Ноздрев В. Ф. Влияние магнитного поля на ориентационную релаксацию в нематических жидких кристаллах. В сб.: Акустическая спектроскопия. Квантовая акустика. Акустоэлектроника. Ташкент, «Фан», 1978, 6.
4. Богданов Д. Л., Лагунов А. С., Пасечник С. В. Акустические свойства жидких кристаллов в пространственно-переменных магнитных полях. В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества. М., Изд. Всесоюз. заочн. машиностроит. ин-та, 1978, вып. 30, 73–78.
5. Gasparoux H., Proust J. Determination direct de l'anisotropie magnetique de cristaux. J. Phys., 1971, 32, 10–11, 953–962.
6. Meiboom S., Hewitt R. C. Measurement of the rotational viscosity coefficient in the shear alignment angle in nematic liquid crystals. Phys. Rev. Lett., 1973, 30, 7, 261–263.

Всесоюзный заочный
машиностроительный институт

Поступила
9 апреля 1979 г.