

УДК 534.6

АНИЗОТРОПНОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ *N-n*-БУТОКСИБЕНЗИЛИДЕН- *n*-БУТИЛАНИЛИНА ПРИ ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

Баландин В. А., Ларионов А. Н., Пасечник С. В.

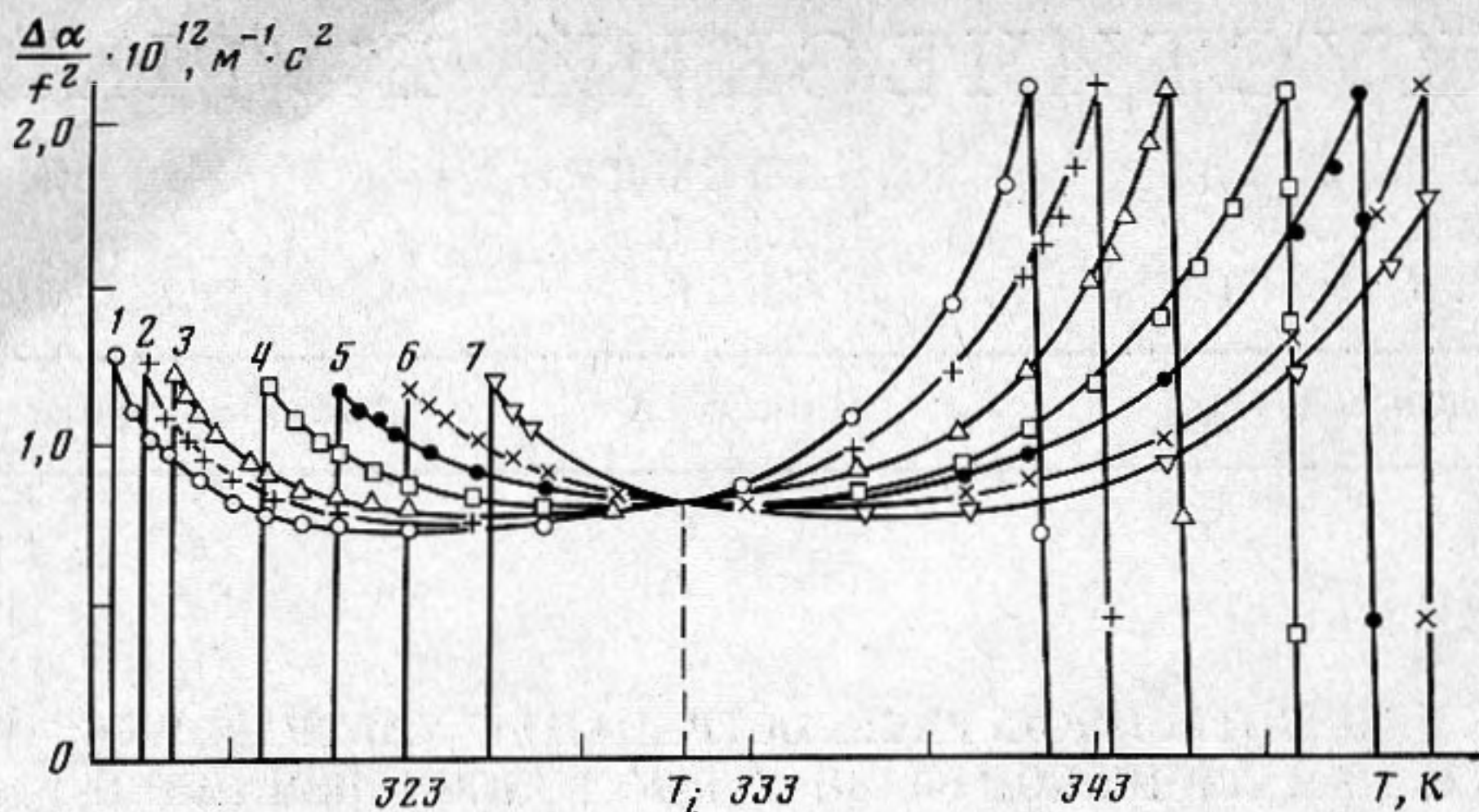
В нематической фазе *N-n*-бутоксидбензилиден-*n*-бутиланилина измерена анизотропия коэффициента поглощения ультразвука частотой 2,9 МГц при различных давлениях. Установлено, что показатель расходимости данной величины в окрестности фазового перехода нематик-смектик «А» равен $-1,0$ и не зависит от давления.

В последнее время особое внимание уделяется теоретическим и экспериментальным исследованиям фазового перехода нематик (*N*) — смектик «А» (S_A). Однако акустические исследования в данной области полиморфных превращений, необходимые для выяснения природы молекулярных и коллективных процессов в жидких кристаллах, в настоящее время отсутствуют. В данной работе приводятся первые результаты по анизотропному распространению ультразвука в окрестности фазового перехода $N-S_A$ при изменяющемся давлении.

Объектом исследования являлся *N-n*-бутоксидбензилиден-*n*-бутиланилин (БББА), имеющий нематическую, смектическую «А» и две низкотемпературные смектические фазы. В настоящей работе приведены результаты измерений анизотропии коэффициента поглощения ультразвука ($\Delta\alpha = \alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}$, где $\alpha^{\parallel, \perp}$ — значения коэффициента поглощения ультразвука при волновом векторе, соответственно параллельном и перпендикулярном директору) на частоте $f=2,9$ МГц по методике, описанной в работе [1], во вращающемся магнитном поле индукцией $0,295T$ при изменяющихся P , T -параметрах состояния. Частота вращения магнитного поля соответствовала синхронному режиму, при котором директор вращается с той же скоростью, что и вектор индукции магнитного поля с постоянным углом запаздывания, меньшим 45° . Погрешность определения $\Delta\alpha$ составила 4–6%.

На фиг. 1 представлена температурная зависимость величины $\Delta\alpha/f^2$ при различных значениях давления. С увеличением давления наблюдается смещение зависимости в сторону больших температур. При этом существует температура инверсии $T_i=332\pm 1$ К, разделяющая нематический диапазон на две области: при $T > T_i$ величина $\partial(\Delta\alpha/f^2)/\partial P_{T=\text{const}} < 0$, при $T < T_i$ $\partial(\Delta\alpha/f^2)/\partial P_{T=\text{const}} > 0$.

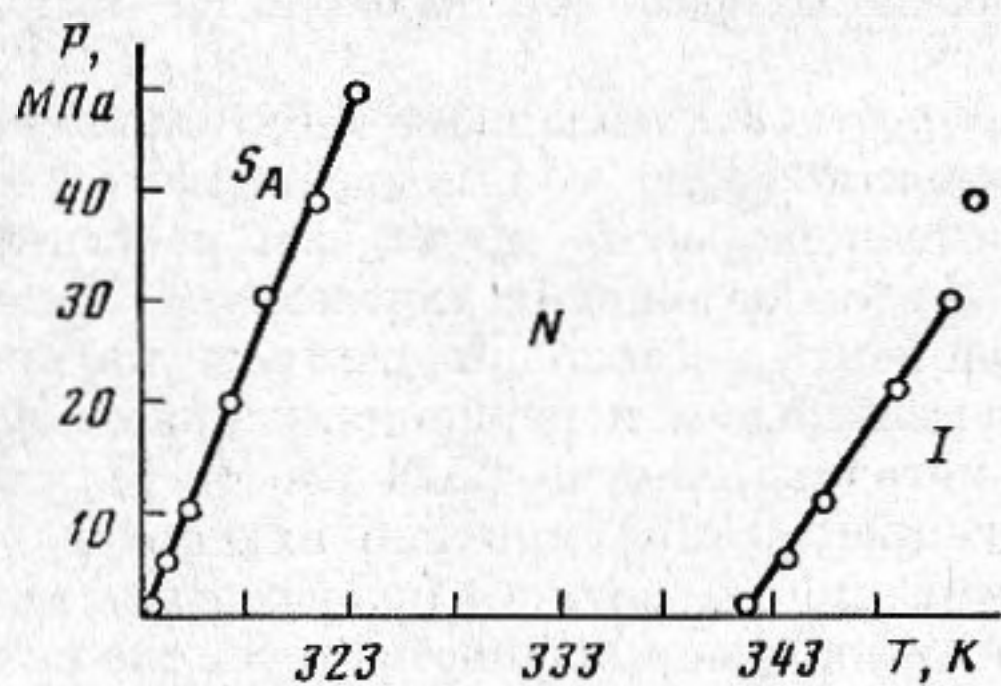
По результатам измерений построены зависимости температур фазовых переходов $N-S_A$ (T_s) и $N-I$ (изотропная жидкость) — T_c (фиг. 2). Значения T_s и T_c соответствовали температурам, при которых $\Delta\alpha/f^2=0$. При нормальном давлении значения T_s и T_c совпадают с температурами пере-



Фиг. 1. Температурная зависимость $\Delta\alpha/f^2$ в БББА при давлениях МПа: 1 — 0,1; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30; 6 — 40; 7 — 50

ходов, определенными оптическим методом. Значения коэффициентов $\partial T_c/\partial P$ и $\partial T_s/\partial P$, равные соответственно 0,25 и 0,21 К/МПа, близки к величинам $\partial T/\partial P$, найденным для аналогичных фазовых переходов в других соединениях [2].

Возрастание величины $\Delta\alpha/f^2$ в окрестности T_c и T_s свидетельствует о существовании релаксационных механизмов, ответственных за анизотропное распространение ультразвука. В работе [3] с позиций обобщенной гидродинамики, включающей частотную зависимость упругих и диссипативных параметров, решена задача о распространении ультразвука в N фазе. В предположении существования двух релаксационных процессов — «нормального», связанного с конформационными переходами концевых цепей, и «критического», обусловленного природой данного фазового перехода, получено следующее выражение для величины $\Delta\alpha/f^2$:



Фиг. 2. Фазовая диаграмма БББА

$$\Delta\alpha/f^2 = (\Delta\alpha/f^2)_n + (\Delta\alpha/f^2)_c + (\Delta\alpha/f^2)_o, \quad (1)$$

где нормальный $(\Delta\alpha/f^2)_n$, критический $(\Delta\alpha/f^2)_c$ и классический $(\Delta\alpha/f^2)_o$ вклады определяются соотношениями:

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_n = \frac{\Delta c_n \tau_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2}; \quad \left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_c = \frac{\Delta c_c \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}; \quad \left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_o = \frac{4\pi^2}{\rho c^3} \nu_1, \quad (2)$$

здесь $\tau_n \sim \exp(E/RT)$ и τ_c — времена релаксации нормального и критического процессов, E — энергия активации, Δc_n — величина, пропорциональная ориентационному параметру порядка (S), Δc_c — коэффициент, принимаемый температурно-независимым, что, по крайней мере для МББА, подтверждается экспериментальными данными [4], ρ — плотность, c — скорость ультразвука в низкочастотном пределе, ν_1 — гидродинамический коэффициент вязкости в обозначениях Форстера [5]. В окрестности T_s флуктуации смектического параметра порядка (ψ) [6] могут, в принципе, вносить вклад как в критический (вследствие замедления времени релаксации (τ_ψ) смектического параметра порядка), так и в классический (за счет расходимости коэффициента вязкости ν_1) члены выражения (1). Согласно [6], вре-

мя τ_ψ определяется выражением

$$\tau_\psi = \tau_0 (\Delta T_s / T)^\beta, \quad (3)$$

где τ_0 — независимый от температуры параметр, показатель $\beta = -1$. Полагая $\tau_c = \tau_\psi$, получим в случае $\omega \tau_c \ll 1$

$$(\Delta\alpha/f^2)_c = \Delta c_c \tau_0 (\Delta T_s / T)^\beta. \quad (4)$$

Выражение для $(\Delta\alpha/f^2)_0$ может быть записано в виде

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_0 = \frac{4\pi^2}{\rho c^3} v_1^0 + \frac{4\pi^2}{\rho c^3} \tilde{v}_1, \quad (5)$$

где $\tilde{v}_1 \sim (\Delta T_s / T)^\gamma$ — флуктуационный вклад в коэффициент вязкости, v_1^0 — значение без учета флуктуаций, $\gamma = -1/3$ по теории подобия и $\gamma = -1/2$ по теории среднего поля. При $1 \text{ К} < T - T_s < 5 \text{ К}$ величину $(\Delta\alpha/f^2)_n$ можно считать независимой от температуры вследствие слабой зависимости от нее параметра S [7] и времени τ_n [8]. По аналогичным соображениям можно пренебречь температурной зависимостью величин v_i^0 . В итоге величину $\Delta\alpha/f^2$ в окрестности T_s можно представить в виде

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right) = \left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_{\text{рег}} + k_1 \left(\frac{\Delta T_s}{T}\right)^{\beta_1} + k_2 \left(\frac{\Delta T_s}{T}\right)^\gamma; \quad (6)$$

здесь $\left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_{\text{рег}} = \left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_n + \frac{4\pi^2}{\rho c^3} v_1^0$; k_1, k_2 — величины, слабо завися-

щие от температуры.

Аппроксимация экспериментальных данных, представленных на фиг. 1 по методу наименьших квадратов, показывает, что в интервале $1 \text{ К} < \Delta T_s < 5 \text{ К}$ величина $\Delta\alpha/f^2$ описывается первыми двумя слагаемыми выражения (6). Численные значения $k_1 (\Delta\alpha/f^2)_{\text{рег}}$ и β для различных давлений представлены ниже:

$P, \text{ МПа}$	0,1	5	10	20	30	40	50
$(\Delta\alpha/f^2)_{\text{рег}}, \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^2$	0,73	0,76	0,76	0,81	0,81	0,81	0,84
$k_1, \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^2$	1,22	1,04	2,57	2,90	2,12	2,15	1,84
β	-1,10	-1,10	-0,95	-0,95	-1,00	-0,95	-1,00

Величина показателя β не зависит от давления и в пределах погрешности соответствует теоретическому значению $\beta = -1$. Из приведенных выше данных следует некоторое увеличение члена $(\Delta\alpha/f^2)_{\text{рег}}$ с ростом давления, что возможно, связано с возрастанием нормального вклада в (1) за счет соответствующего изменения S .

Данные работы [9], полученные при нормальном давлении, подтверждают существование двух вкладов в анизотропию коэффициента поглощения ультразвука в БББА, соответствующих второму и третьему слагаемому в соотношении (6), причем вклад, связанный с расходимостью вязкостей, доминирует в интервале $\Delta T_s < 0,7 \text{ К}$. Отметим, что проведение подобного анализа в окрестности T_c затруднено в связи с отсутствием данных по зависимости $S(T)$ в БББА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов Д. Л., Лагунов А. С., Пасечник С. В. Акустические свойства жидких кристаллов в пространственно-переменных магнитных полях. — В кн.: Применение ультразвука к исследованию вещества. М.: ВЗМИ, 1980, вып. 30, с. 52–62.
2. Cladis P. E., Guillon D., Finn P., Griffin A. C. Incommensurate and commensurate smectic A phases with pressure induced nematic phases. — Mol. Cryst. and Liq. Cryst., Lett., 1980, v. 64, p. 93–99.
3. Jahnig F. Dispersion and absorption of sound in nematics. — Z. Phys., 1973, B. 258, № 3, S. 199–208.
4. Stinson T. W., Litster J. D. Pretransitional phenomena in the isotropic phase of a liquid crystals. — Phys. Rev. Lett., 1970, v. 2, № 8, p. 503–506.

5. Forster D., Lubensky F., Martin P., Swift J., Pershan P. Hydrodynamics of liquid crystals.— *Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 26, № 17, p. 1061–1064.
6. Brochard F. Dynamique des fluctuations pres d'une transition smectique A – nematic de 2^e orde.— *J. Phys.*, 1973, v. 34, № 5–6, p. 411–422.
7. Hardouin F., Gasparoux H., Delhaes P. Study by calorimetric and magnetic measurements of phase transitions in liquid crystals.— *J. Phys.*, 1975, Coll., C–I, v. 36, p. 127–131.
8. Castro A. A., Hikata A., Elbaum C. Ultrasonic attenuation anisotropy in nematic liquid crystals.— *Phys. Rev.*, 1978, v. A17, № 2, p. 353–361.
9. Баландин В. А., Лагунов А. С. Различный характер поведения акустических параметров в окрестности фазового перехода нематик – смектик А. В кн.: Применение ультразвука к исследованию вещества. М.: ВЗМИ, 1981, вып. 32, с. 41–48.

Всесоюзный заочный
машиностроительный институт

Поступила в редакцию
8.XII.1981