

УДК 534.231

## НИЗКОЧАСТОТНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НЕМАТИКА В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИК — СМЕКТИК А

*Баладин В. А., Пасечник С. В., Прокопьев В. И.,  
Шмелев О. Я.*

В интервале частот 0,15...1,25 МГц исследовано поведение коэффициента поглощения и анизотропии скорости ультразвука в области фазового перехода нематик-сметтик А бутоксибензилиден-бутиланилина. Определен вид температурных и частотных зависимостей указанных параметров. Проведено сравнение полученных экспериментальных результатов с выводами существующих теорий, рассматривающих распространение ультразвука в окрестности данного фазового перехода.

В настоящее время проявляется возрастающий интерес к исследованиям фазового перехода нематик — сметтик А ( $N-S_A$ ), что связано с близостью его в ряде случаев к переходам второго ряда, для описания которых разработана достаточно детальная теория с выводами, поддающимися непосредственной экспериментальной проверке. В частности, имеется ряд теоретических работ [1—3], где в рамках различных подходов рассмотрен вопрос об особенностях распространения ультразвука в окрестности данного фазового перехода, причем, окончательные выражения для акустических параметров имеют наиболее простой и доступный для проверки вид в пределах низких и высоких частот ( $f$ ) ультразвука. Отметим, что при анализе экспериментальных данных, полученных рядом авторов, априорно предполагается справедливость низкочастотного приближения, что обусловлено существенными трудностями измерения акустических параметров жидких кристаллов в килогерцевом диапазоне. В то же время с приближением к температуре фазового перехода вследствие критического замедления характеристического времени ( $\tau$ ), описывающего динамику  $N-S_A$ -перехода, возможно нарушение условия  $\omega\tau \ll 1$  ( $\omega = 2\pi f$ ), что может привести к ошибочным выводам при интерпретации экспериментальных результатов. В связи с этим особую актуальность приобретает низкочастотная спектроскопия области фазового перехода, позволяющая установить границы низкочастотного приближения. Однако число экспериментальных данных по акустическим параметрам на частотах ниже 1 МГц крайне ограничено [4, 5].

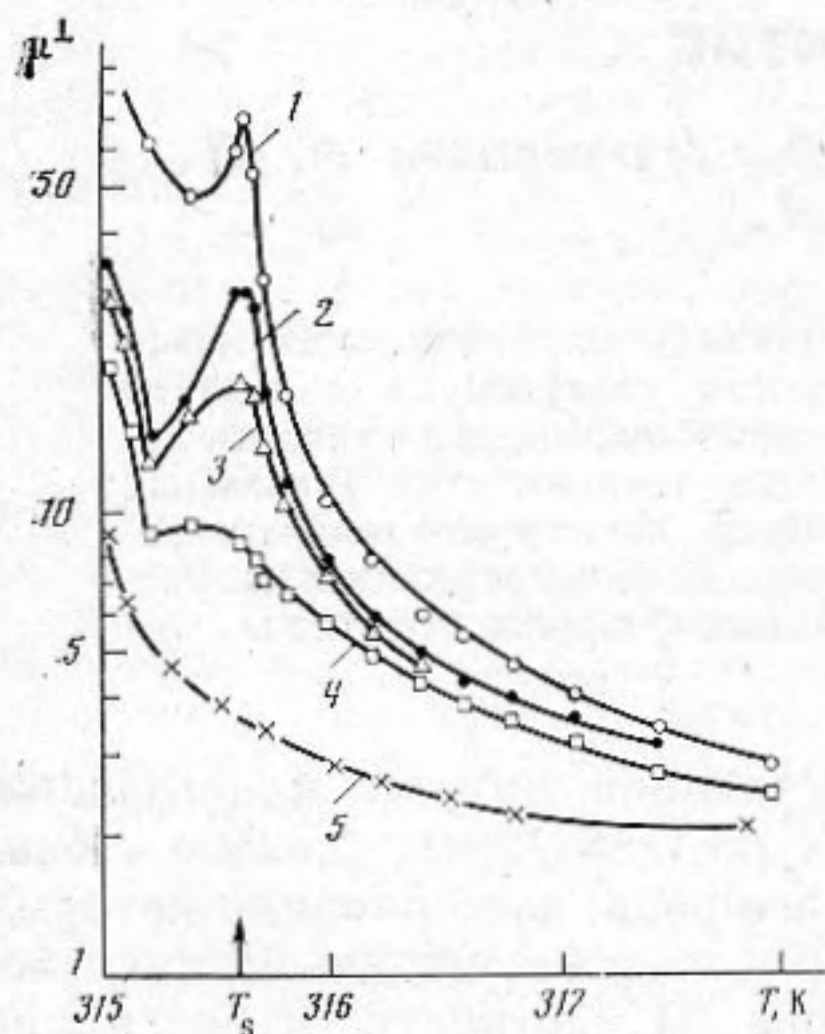
Ниже приводятся результаты измерения коэффициента поглощения ультразвука  $\alpha$ , скорости  $c$  и ее анизотропии  $\Delta c$  в окрестности температуры  $T_c$  фазового перехода  $N-S_A$  бутоксибензилиден-бутиланилина (ББА) в интервале частот 0,15—1,2 МГц. Выбор измеряемых параметров  $\alpha$  и  $\Delta c$  обусловлен возможностью надежного выделения у них критических частей, связанных с  $N-S_A$  фазовым переходом. Значения скорости ультразвука необходимы для расчетов. Температурный интервал существования нематической фазы исследованного образца составлял от 315,60 ( $T_c$ ) до 343,60 К ( $T_c$  — температура просветления).

Экспериментальная установка позволяла проводить измерение акустических параметров в жидких кристаллах, ориентированных магнитным полем индукцией 0,29 Т. Измерительная камера представляла собой акустический резонатор, образованный парой кварцевых пьезопреобразователей специальной формы [6]. Измерением добротности резонатора определялся коэффициент поглощения ультразвука  $\alpha/f^2$  в диапазоне частот 0,15...1,2 МГц. По значению частоты частных резонансов определялась

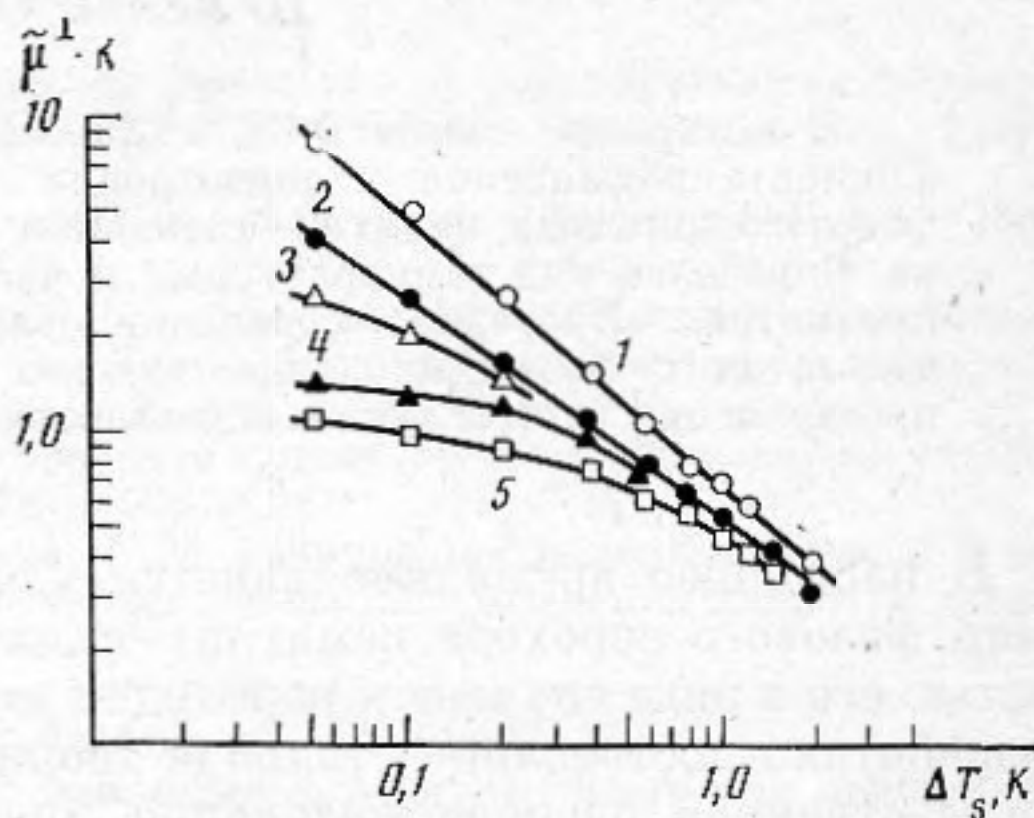


скорость ультразвука  $c$ , а по изменению этой частоты при переориентации жидкого кристалла магнитным полем — анизотропия скорости  $\Delta c/c$  во всем указанном частотном диапазоне. Здесь  $\Delta c/c = (c^{\parallel} - c^{\perp})/c$ ,  $c^{\parallel, \perp}$  — скорости ультразвука соответственно для параллельной и нормальной ориентации волнового вектора относительно магнитного поля.

Процесс измерений был автоматизирован при помощи управляющей микроЭВМ. Это позволило в значительной степени снизить случайную составляющую погрешности путем статистической обработки многократных измерений, а также уменьшить систематическую погрешность посредством



Фиг. 1. Коэффициент поглощения ультразвука в ББА на частотах: 1 — 0,15 МГц; 2 — 0,27; 3 — 0,51; 4 — 1,25; 5 — 3,01 МГц ( $\mu^{\perp} = \alpha^{\perp}/f^2$ ,  $10^{-12} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$ )



Фиг. 2. Температурная зависимость критической части коэффициента поглощения ультразвука на частотах: 1 — 0,15 МГц; 2 — 0,27; 3 — 0,51; 4 — 1,00; 5 — 1,25 МГц ( $\kappa = \rho c^3/2\pi^2$ ,  $\mu^{\perp} = \alpha^{\perp}/f^2$ )

предварительной калибровки всей измерительной системы, включая акустический резонатор.

Погрешность измерения величины  $\alpha/f^2$  не превышала 5%, скорости — 0,2%, анизотропии скорости — 3...5%, температура объекта фиксировалась с погрешностью не более 0,01 К специальными устройствами [7, 8].

На фиг. 1 представлены температурные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha^{\perp}/f^2$  при различных частотах ультразвука. Величина  $\alpha^{\perp}/f^2$  измерялась при нормальной ориентации волнового вектора относительно вектора индукции магнитного поля. Для сравнения показаны также соответствующая зависимость на частоте 3 МГц, полученная ранее [9] импульсно-фазовым методом. На всех исследованных частотах отмечается возрастание величины  $\alpha^{\perp}/f^2$  с приближением к  $T_s$ , при этом имеет место существенная частотная зависимость, а наблюдаемый в окрестности  $T_s$  максимум исчезает с увеличением частоты. При удалении от  $T_s$  зависимость  $\alpha^{\perp}/f^2(f)$  ослабевает и для  $\Delta T_s = T - T_s \geq 5 \text{ К}$  не обнаруживается в пределах погрешности измерений. При дальнейшем повышении температуры наблюдается характерное для нематиков возрастание параметра  $\alpha^{\perp}/f^2$ . Для сравнения представленных экспериментальных данных с теоретическими выводами необходимо выделить критическую часть  $\tilde{\alpha}^{\perp}/f^2$ , связанную с нематико-сметктическим фазовым переходом. Известно [10], что в нематической фазе величина  $\alpha^{\perp}/f^2$  может быть представлена в виде

$$\frac{\alpha^{\perp}}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} (v_B + v_S), \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность,  $c$  — скорость ультразвука при  $f \rightarrow 0$ ,  $v_B$ ,  $v_S$  — соответственно коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости.

Температурно-частотную зависимость коэффициента  $v_B$  определяют в общем случае два релаксационных процесса [11]; критический, связан-



ный с релаксацией нематического параметра порядка, и нормальный, обусловленный конформационными переходами в концевых молекулярных цепях. Время релаксации критического процесса ( $\tau_c$ ) возрастает при  $T \rightarrow T_c$ , тогда как времена нормального процесса слабо зависят от температуры. Таким образом, в пределе низких частот увеличение коэффициента поглощения ультразвука обусловлено критическим возрастанием  $\tau_c$ . При обработке экспериментальных данных в нематической фазе, исключая область  $T_s$ , установлено, что в пределах погрешности эксперимента величина  $\alpha^\perp/f^2$  описывается простым степенным законом:

$$\frac{\alpha^\perp}{f^2} \cdot \frac{\rho c^3}{2\pi^2} = A \left( \frac{\Delta T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}, \quad (2)$$

где  $A = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ кгм}^{-1}\text{с}^{-1}$ ,  $\gamma = 1,06$ .

Отметим, что показатель степени согласуется со значением, определенным для времени релаксации нематического параметра порядка в метоксибензилиденбутиланилине [12]. Поскольку степенной закон (2) описывает экспериментальные данные в интервале температур  $\Delta T_c = T_c - T$  от 1 до 20 К, то, очевидно, вклады от сдвиговой вязкости и нормального релаксационного процесса пренебрежимо малы, и выражение (2) можно использовать для выделения величины  $\tilde{\alpha}^\perp/f^2$  вблизи  $T_s$ :

$$\frac{\tilde{\alpha}^\perp}{f^2} = \frac{\alpha^\perp}{f^2} - \left( \frac{\alpha^\perp}{f^2} \right)_s, \quad (3)$$

где  $(\alpha^\perp/f^2)_s$  — значения  $\alpha^\perp/f^2$ , экстраполированные согласно (2).

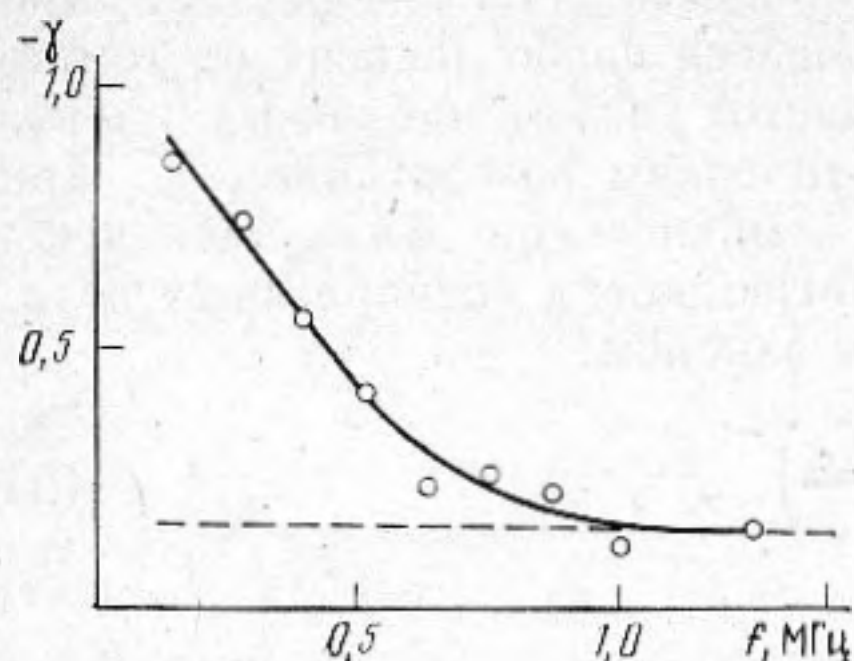
На фиг. 2 в двойном логарифмическом масштабе показана зависимость  $\tilde{\alpha}^\perp/f^2(\Delta T_s)$  для различных частот ультразвука. С увеличением частоты наблюдается отклонение данной зависимости от простого степенного закона, характерного для наиболее низких частот.

Существующие теоретические представления связывают особенности поведения акустических параметров около  $T_s$  с замедлением динамических процессов, характерных для этой области. При этом рассматривался ряд механизмов, ответственных за наблюдаемые эффекты, приводящих к различным видам температурно-частотных зависимостей акустических параметров. В частности, наличие в окрестности  $T_s$  развитых флуктуаций смектического параметра порядка и их связь с директором [1] приводят к степенной (по  $\Delta T_s$ ) расходимости величины  $\alpha^\perp/f^2$  вследствие флуктуационного вклада в коэффициент объемной вязкости. При этом в низкочастотном пределе показатель степенной зависимости равен  $-1/3$  или  $-1/2$  по теориям подобия и среднего поля соответственно. С другой стороны, учет взаимодействия флуктуаций смектического параметра порядка и плотности [2, 5] приводит в пределе  $\omega\tau_s \ll 1$  к расходимости коэффициента объемной вязкости с показателем, равным  $-1,0$  или  $-1,5$  по указанным выше теориям соответственно. Кроме того, последний механизм предполагает изменение с увеличением частоты ультразвука показателя степенной расходимости от указанных выше значений до величины (0 или 0,16), равной удвоенному значению показателя расходимости теплоемкости.

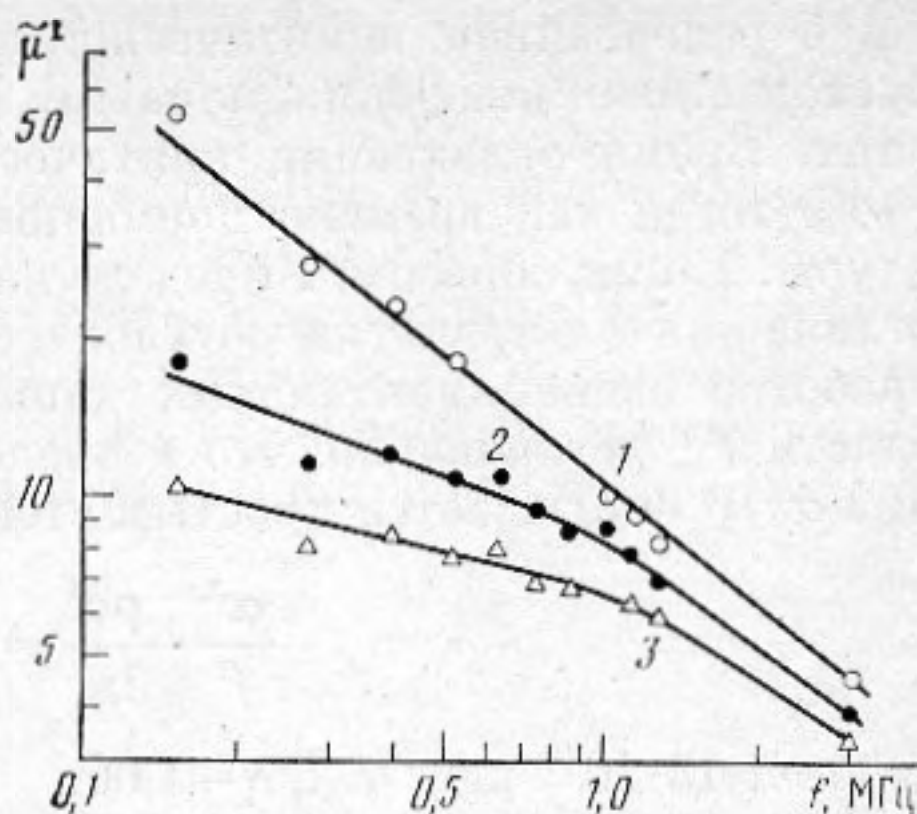
Данные фиг. 2 свидетельствуют о том, что первый из рассмотренных выше механизмов не описывает наблюдавшегося поведения  $\tilde{\alpha}^\perp/f^2(\Delta T_s)$ , так как при низких частотах показатель расходимости существенно превышает предсказываемые теорией значения.

Более адекватно экспериментальную ситуацию описывает второй механизм. В частности, изменение с частотой асимптотического значения показателя  $\gamma$  расходимости  $\tilde{\alpha}^\perp/f^2$  при  $\Delta T_s \rightarrow 0$ , показанное на фиг. 3, находится в соответствии с выводами теории. При этом в области частот, больших 600 кГц, величина  $\gamma$  асимптотически стремится к теоретическому пределу. В области низких частот наблюдается существенная зависимость  $\gamma(f)$ , что не позволяет сделать окончательного вывода о достижении низкочастотного предела. Очевидно, что для количественного сравнения с теорией необходимо проведение измерений на частотах ниже 100 кГц. Данный вывод подтверждается и показанными на фиг. 4 частотными за-





Фиг. 3. Зависимость асимптотического значения критического показателя ( $\gamma$ ) для  $\tilde{\alpha}^{\perp}/f^2$  от частоты ультразвука. Пунктирная линия соответствует теоретическому значению для случая  $\omega\tau \gg 1$



Фиг. 4. Частотная зависимость параметра  $\tilde{\alpha}^{\perp}/f^2$  при значениях  $\Delta T_s$ , равных: 1 — 0,05 К; 2 — 0,20; 3 — 0,37 К

зависимостями параметра  $\tilde{\alpha}^{\perp}/f^2$  вблизи  $T_s$ . Из представленных результатов видно, что с уменьшением  $\Delta T_s$  показатель степенной зависимости  $\tilde{\alpha}^{\perp}/f^2(f)$  приближается к теоретическому значению  $-0,92$  [2]. В связи с этим следует отметить, что при интерпретации ряда экспериментальных данных, полученных ранее, априорное предположение о выполнении условия  $\omega\tau \ll 1$  не всегда корректно, и может привести к ошибкам в сравнении экспериментальных и теоретических значений критических показателей.

В рамках механизма, учитывающего взаимодействие флуктуаций смектического параметра порядка и плотности, могут быть интерпретированы и температурно-частотные зависимости анизотропии скорости ультразвука [13], показанные на фиг. 5. Для данного параметра выделение критической части не составляло труда, так как при  $\Delta T_s \geq 8$  К в исследованном интервале частот анизотропия  $\Delta c/c$  близка к нулю в пределах погрешности измерений.

На низких частотах температурные зависимости описываются степенным законом с показателем  $-1,2 \dots -1,3$  (теоретические значения  $-1/3$  и  $-3/2$  для теорий подобия и среднего поля). С увеличением частоты простая степенная зависимость нарушается, критический показатель вблизи  $T_s$  уменьшается, что соответствует теоретическим выводам [13], согласно которым в пределе  $\omega\tau \gg 1$  этот показатель стремится к нулю. Частотная зависимость анизотропии  $\Delta c/c$ , приведенная на фиг. 6, также свидетельствует о том, что вблизи  $T_s$  условие  $\omega\tau \ll 1$  не выполняется. Этот факт находит отражение в нарушении простого степенного закона при  $T \rightarrow T_s$  и уменьшении показателя зависимости  $\Delta c/c(f)$ . При достаточном удалении от  $T_s$  (см. фиг. 6) анизотропия скорости ультразвука пропорциональна квадрату частоты, что соответствует теоретическому результату для случая  $\omega\tau \ll 1$ .

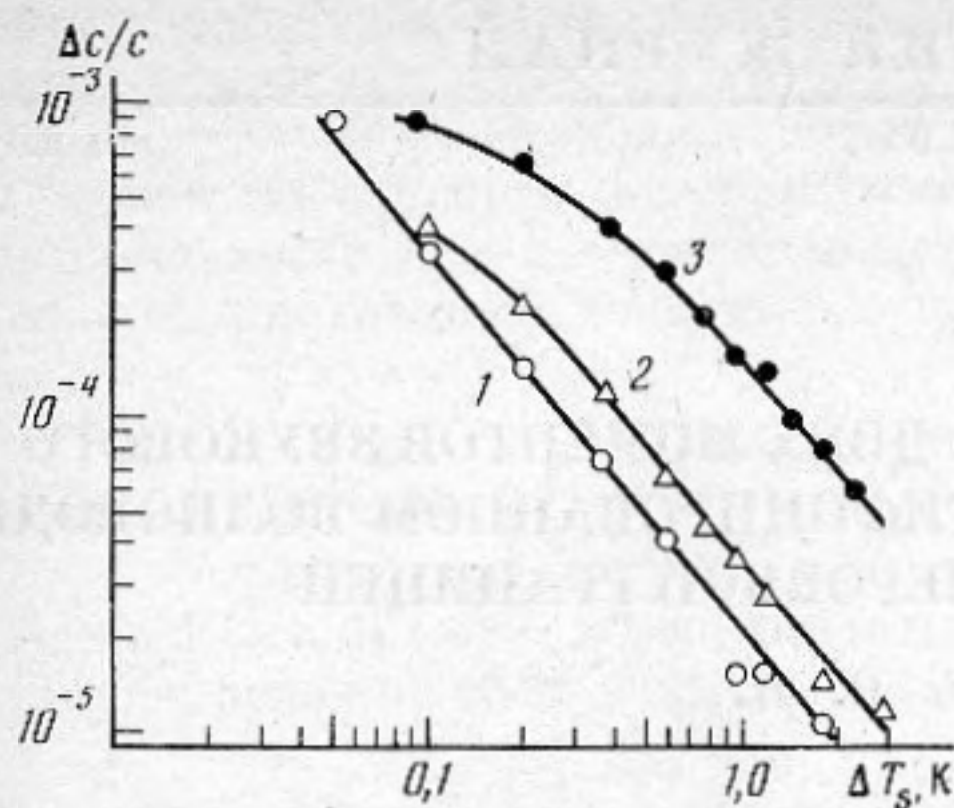
Альтернативный подход, связывающий поведение акустических параметров в окрестности  $T_s$  с релаксацией смектического параметра порядка, был развит в работе [3]. При этом выражение для  $\alpha^{\perp}/f^2$  имеет вид

$$\frac{\alpha^{\perp}}{f^2} = \frac{2\pi^2 \beta_{\perp}^2}{\rho c^3 \eta} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (4)$$

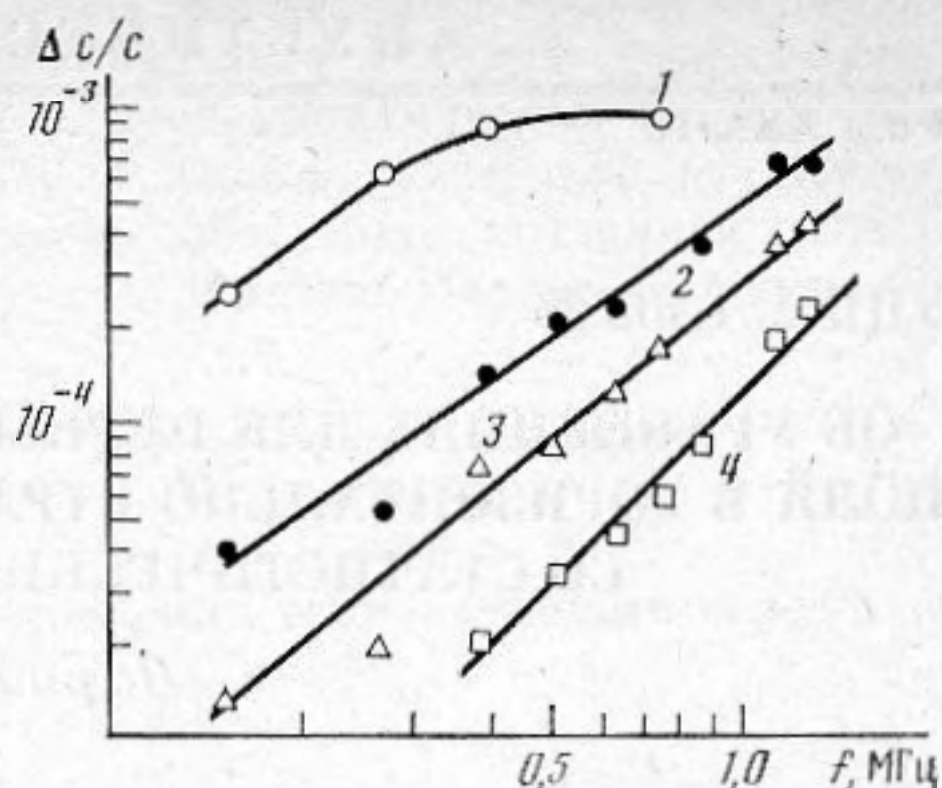
где  $\eta$  — кинетический коэффициент, имеющий размерность, обратную вязкости,  $\beta_{\perp}$  — безразмерный материальный коэффициент, описывающий динамическую связь параметра смектического порядка с гидродинамическими переменными.

Если считать, что данный механизм является доминирующим, то на основе приведенных ранее экспериментальных данных по  $\tilde{\alpha}^{\perp}/f^2$  можно по-





Фиг. 5. Температурная зависимость анизотропии скорости ультразвука  $\Delta c/c$  на частотах: 1 — 0,39 МГц; 2 — 0,63; 3 — 1,25 МГц



Фиг. 6. Зависимость параметра  $\Delta c/c$  от частоты ультразвука при значениях  $\Delta T_s$  равных: 1 — 0,05 К; 2 — 0,20; 3 — 0,37; 4 — 0,78 К

лучить зависимости  $\tau$  и  $\beta_{\perp}/\eta$  от  $\Delta T_s$ , показанные ниже

$\Delta T_s$ , К	0,05	0,10	0,20	0,37	0,57
$\tau$ , $10^{-7}$ , с	2,28	1,81	1,35	1,05	0,65
$\beta_{\perp}^2/\eta$ , $\text{кгм}^{-1} \text{с}^{-1}$	4,54	2,77	1,68	10,8	0,76

Несмотря на то что при уменьшении  $\Delta T_s$  время релаксации возрастает по степенному закону, однако показатель расходимости ( $r=0,4$ ) существенно меньше теоретического значения ( $-1$ ). Кроме того, расчет по данным вывода величины  $\alpha^{\perp}/f^2$  для частоты  $f=3$  МГц дает значения  $\alpha^{\perp}/f^2$ , практически не зависящие от температуры вблизи  $T_s$ , что противоречит экспериментальным данным (см. фиг. 1). Таким образом, в данном диапазоне частот рассмотренный механизм не является определяющим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jähnig F. Critical damping of first and second sound at a smectic A-nematic phase transition // J. Physique. 1975. V. 36. № 4. P. 315–324.
2. Swift J., Mulvaney B. J. Sound attenuation and dispersion near the nematic-smectic A phase transition of a liquid crystal // J. Physique Lett. 1979. V. 40. № 13.
3. Liu M. Hydrodynamic theory near the nematic-smectic A transition // Phys. Rev. 1979. V. A19. № 5. P. 2090–2094.
4. Ряциков А. С., Баландин В. А., Пасечник С. В. Релаксационные свойства нематической фазы октилбензилдентолуидина на частотах ниже 1 МГц // Ж. Физ. Химии. 1982. Т. 1. С. 2320–2322.
5. Kiry F., Martinoty P. Ultrasonic attenuation in CVOOA near the nematic-smectic A transition // J. Physique. 1978. V. 39. № 9. P. 1019–1035.
6. Кононенко В. С., Прокопьев В. И., Ряциков А. С. Устройство для прецизионных измерений акустических параметров в малом объеме // Тез. 5-й Всесоюз. конф. «Методика и техника ультразвуковой спектроскопии». Вильнюс: Изд-во Вильнюсск. государств. ун-та. 1984. С. 66–67.
7. Баклагин А. С., Шмелев О. Я. Прецизионный программируемый терморегулятор // ПТЭ. 1983. № 5. С. 216–218.
8. Шмелев О. Я., Прокопьев В. И. Кварцевый измеритель температуры // ПТЭ. 1985. № 5. С. 209–211.
9. Баландин В. А., Лагунов А. С. Различный характер поведения акустических параметров в окрестности фазового перехода нематик-смектик А // Применение ультразвука к исследованию вещества. 1981. С. 41–48.
10. Forster D., Lubensky T. S., Martin P. C., Swift J., Persham P. S. Hydrodynamics of liquid crystals // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. № 17. P. 1016–1019.
11. Natale G. G. The contribution of ultrasonic measurements to the study of liquid crystals // J. Acoust. Soc. Amer. 1978. V. 63. № 5. P. 1265–1278.
12. Castro C. A., Hikata A., Elbaum C. Ultrasonic attenuation anisotropy in a nematic liquid crystal // Proc. 6th Int. Conf. Tokyo. 1977. P. 313–317.
13. Swift J., Mulvaney B. J. Anisotropic dispersion and attenuation of sound near the nematic-smectic A phase transition // Phys. Rev. 1980. V. 22. B. № 9. P. 4523–4526.

Всесоюзный заочный  
машиностроительный институт

Поступила в редакцию  
3.XII.1986