

УДК 534—8

## ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА ИЗОТРОПНАЯ ФАЗА — НЕМАТИК

*Алексеев Н. И., Романов В. П., Ульянов С. В.*

Вычисленные теоретически значения коэффициента поглощения звука в нематическом жидком кристалле в окрестности точки перехода из изотропной фазы в нематическую сопоставлены с экспериментальными данными. Показано, что результаты акустического эксперимента могут быть использованы для нахождения критических параметров НЖК, например таких, как время релаксации и радиус корреляции флуктуаций параметра порядка в обеих фазах жидкого кристалла. Выявлено соотношение между вкладами трех главных механизмов в коэффициент поглощения звука в нематической фазе.

В окрестности точки фазового перехода изотропная жидкость — нематик ( $I-N$ ) экспериментально обнаруживается сильная частотная и температурная зависимость коэффициента поглощения и заметная дисперсия скорости звука [1, 2]. В настоящее время установлено, что основным механизмом затухания звука в изотропной фазе является взаимодействие звуковой волны с полем флуктуаций тензорного параметра порядка  $Q$  [3, 4]. В нематической фазе в окрестности точки перехода выделяют три основных механизма поглощения [5, 6]: механизма Ландау — Халатникова, связанный с релаксацией степени упорядоченности системы [7], поглощение на флуктуациях параметра порядка, как в изотропной фазе [5, 6], и поглощение на флуктуациях директора [5, 6, 8]. Хотя все эти механизмы предложены достаточно давно, детальное сопоставление с экспериментом и получение из него информации о системе практически не проводились. Исключение составляет недавняя работа [2], в которой предполагалось, что дисперсия скорости и поглощение звука в окрестности точки  $I-N$  являются универсальными функциями приведенной частоты  $\omega t_0$ , где  $t_0$  — характерное время релаксации. Однако такой подход трудно обосновать, поскольку он, строго говоря, справедлив только для окрестностей критических точек и точек фазовых переходов II-го рода [9]. Переход  $I-N$  является слабым переходом I-го рода, причем в экспериментально исследуемом интервале температур наблюдается переход из области применимости теории Ландау во флуктуационную область.

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу экспериментальных данных в обеих фазах. Для удобства изложения все механизмы поглощения рассматриваются как соответствующие вклады в комплексную объемную вязкость  $\eta_v(\omega)$ , для которой известно строгое статистическое выражение [10]. При этом в изотропной фазе формула для  $\eta_v(\omega)$  написана с учетом двух корреляционных длин, реально существующих в изотропной фазе. При рассмотрении поглощения на флуктуациях директора в отличие от [5, 6, 8] не вводилось одноконстантное приближение для модулей Франка, а кинетика флуктуаций директора принималась не релаксационной, а находилась исходя из уравнений гидродинамики нематической фазы. Вклады в коэффициент поглощения, связанные с механизмами Ландау — Халатникова и релаксации флуктуаций параметра порядка, получаются такими же, как в работах [5, 6], и поэтому приведены без вывода. Показано, что в  $I$ -фазе эксперимент удается описать с априорной точностью, а в  $N$ -фазе точность описания ниже ( $\sim 10\%$ ) из-за необходимости привлекать значительное количество данных из разных экспериментов.

Как известно [10], коэффициент объемной вязкости имеет вид

$$\eta_V(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle (\delta p_{q=0} - \delta p_{q=0}^{(1)}) (\delta p_{q=0} - \delta p_{q=0}^{(1)}) (-t) \rangle, \quad (1)$$

где  $\omega$  — круговая частота,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\delta p$  — флуктуация полного давления,  $\delta p^{(1)}$  — ее термодинамическая часть. Компоненты Фурье определяются формулой

$$V_q = V^{-1/2} \int d\mathbf{r} Y(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

где  $V$  — объем системы. Для выделения вклада каждого конкретного механизма в  $\eta_V(\omega)$  достаточно спроектировать нетермодинамическую часть флуктуации давления в (1) на соответствующую переменную [11].

Фазовый переход  $I-N$  описывается эффективным гамильтонианом в рамках модели Ландау — де Жена [12]:

$$H = \int d\mathbf{r} \left[ \frac{1}{2} a\tau \text{Sp } Q^2 - \frac{1}{2} L_1 \text{Sp}(Q\Delta Q) + \frac{1}{2} L_2 \text{Sp}(\nabla Q)^2 - \frac{1}{3} B \text{Sp } Q^3 + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} C (\text{Sp } Q^2)^2 + \frac{1}{5} E \text{Sp } Q^2 \text{Sp } Q^3 + \frac{1}{6} D_1 (\text{Sp } Q^2)^3 + \frac{1}{6} D_2 (\text{Sp } Q^3)^2 \right], \quad (2)$$

где  $\tau = (T - T^*)/T^*$ ,  $T^*$  — предельная температура существования переохлажденной изотропной фазы.

В одноосном НЖК равновесное значение параметра порядка имеет вид

$$Q_{\alpha\beta}^0 = Q \left( n_\alpha^0 n_\beta^0 - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (3)$$

где  $Q$  — постоянная, имеющая смысл степени упорядоченности длинных осей молекул вдоль вектора директора  $\mathbf{n}^0$ . Флуктуация параметра порядка

$$\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - Q_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}) \quad (4)$$

должна быть симметричным тензором со следом, равным нулю. Такой тензор можно параметризовать в ортогональной системе координат  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{n}^0$  [13]:

$$\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \xi_1(\mathbf{r}) (n_\alpha^0 e_{1\beta} + n_\beta^0 e_{1\alpha}) + \xi_2(\mathbf{r}) (n_\alpha^0 e_{2\beta} + n_\beta^0 e_{2\alpha}) + \\ + \xi_3(\mathbf{r}) (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) + \xi_4(\mathbf{r}) (e_{1\alpha} e_{1\beta} - e_{2\alpha} e_{2\beta}) + \\ + \xi_5(\mathbf{r}) \sqrt{3} \left( n_\alpha^0 n_\beta^0 - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (5)$$

где  $\xi_j(\mathbf{r})$ ,  $j=1, \dots, 5$  — новые переменные. Для конкретизации вычислений удобно выбрать следующую систему ортов  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{n}^0$  [14]:

$$\mathbf{e}_2 = [\mathbf{n}^0 \times \mathbf{q}] / q \sin \theta, \quad \mathbf{e}_1 = [\mathbf{e}_2 \times \mathbf{n}^0],$$

где  $\theta$  — угол между векторами  $\mathbf{n}^0$  и  $\mathbf{q}$ .

В изотропной фазе, где нет выделенного направления  $\mathbf{n}^0$ , флуктуационный тензор можно построить аналогично, если перейти к пространственному спектру  $\varphi_{\alpha\beta, \mathbf{q}}^I$  и в качестве выделенного вектора использовать  $\mathbf{q}/q$  [15]. В этом случае для флуктуационной части термодинамического потенциала в гауссовом приближении получаем [15]

$$\delta\Phi^I = \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left[ a\tau + \left( L_1 + \frac{1}{2} L_2 \right) q^2 \right] (|\xi_{1, \mathbf{q}}^I|^2 + |\xi_{2, \mathbf{q}}^I|^2) + \right. \\ \left. + (a\tau + L_1 q^2) (|\xi_{3, \mathbf{q}}^I|^2 + |\xi_{4, \mathbf{q}}^I|^2) + \left[ a\tau + \left( L_1 + \frac{2}{3} L_2 \right) q^2 \right] |\xi_{5, \mathbf{q}}^I|^2 \right\}. \quad (6)$$

Для флуктуаций  $\langle |\xi_{j, \mathbf{q}}^I|^2 \rangle$ ,  $j=1, \dots, 5$ , в изотропной фазе из (6) находим

$$\langle |\xi_{j, \mathbf{q}}^I|^2 \rangle = \frac{kT}{2(a\tau + L_j q^2)}, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} l_1=l_2=L_1+\frac{1}{2}L_2, \\ l_3=l_4=L_1, \\ l_5=L_1+\frac{2}{3}L_2. \end{aligned} \quad (8)$$

Развитие флуктуаций  $\xi_{j,q}^I(t)$  во времени может быть описано с помощью уравнения релаксации

$$\dot{\xi}_{j,q}^I = -b^I \frac{\partial \Phi^I}{\partial \xi_{j,q}^I}, \quad j=1, \dots, 5$$

где  $b^I$  — кинетический коэффициент. Тогда флуктуация  $\xi_{j,q}^I(t)$  будет затухать по закону

$$\xi_{j,q}^I(t) = e^{-\frac{t}{\tau_{j,q}}} \xi_{j,q}^I(0), \quad j=1, \dots, 5, \quad (9)$$

где

$$\tau_{j,q} = \frac{1}{2b^I(a\tau + l_j q^2)}. \quad (10)$$

Для нахождения поглощения звука на флуктуациях параметра порядка в изотропной фазе достаточно спроектировать  $(\delta p_{q=0} - \delta p_{q=0}^{(1)})$  на набор флуктуаций  $\{\xi_{j,q}^I\}$ ,  $j=1, \dots, 5$ , в результате чего получаем [11]

$$\begin{aligned} \eta_V^{(1)}(\omega) = \\ = \frac{1}{2kT} \sum_{j=1}^5 \sum_q \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \frac{\langle (\delta p_{q=0} - \delta p_{q=0}^{(1)}) | \xi_{j,q}^I |^2 \rangle \langle (\delta p_{q=0} - \delta p_{q=0}^{(1)}) | \xi_{j,q}^I(t) |^2 \rangle}{\langle | \xi_{j,q}^I |^2 \rangle^2} \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя (7) и (9) в (11), используя соотношение [16]

$$\langle \delta p_{q=0}^{(1)} \delta Y \rangle = \frac{kT}{V^h} \rho \left( \frac{\partial Y}{\partial \rho} \right)_s, \quad (12)$$

где  $\rho$  — плотность,  $s$  — энтропия, выполняя интегрирование по  $t$ , переходя от суммирования по  $q$  к интегрированию:  $\sum_q \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q$ , получаем после взятия интеграла по  $q$

$$\eta_V^{(1)}(\omega) = \sum_{j=1}^5 \frac{kT}{16\pi} \rho^2 \left( \frac{\partial \tau}{\partial \rho} \right)^2 \frac{1}{r_j^2 \sqrt{\tau} \omega} \sqrt{2x_j} F(x_j), \quad (13)$$

где

$$x_j = \frac{2}{\omega \tau_{j,q=0}}, \quad F(x) = [(\sqrt{x^2+1} + x)^{1/2} - \sqrt{2x}], \quad (14)$$

$$r_j = \sqrt{\frac{l_j}{a}}. \quad (15)$$

При получении выражения (13) использовалось предположение о том, что  $\langle \delta p_{q=0} | \xi_{j,q}^I |^2 \rangle = 0$ , которое нетрудно обосновать в гауссовом приближении при  $q=0$ , [16].

При рассмотрении поглощения звука в нематической фазе будем пренебрегать затуханием звука, возникающим за счет возбуждения дуосных флуктуаций, т. е. будем полагать  $\xi_3 = \xi_4 = 0$ . Учет этих флуктуаций должен приводить к небольшому увеличению поглощения звука на высоких частотах.

тах [17], однако экспериментально этот эффект пока не обнаружен. При сделанных предположениях для флуктуационной части термодинамического потенциала  $\delta\Phi^N$  в нематической фазе в гауссовом приближении имеем [15]

$$\delta\Phi^N = \sum_q \frac{1}{2} [K_1 |\xi_{1,q}|^2 + K_2 |\xi_{2,q}|^2 + (A_2 + Lq^2) |\xi_{5,q}|^2]. \quad (16)$$

Для флуктуаций  $\langle |\xi_{j,q}|^2 \rangle$ ,  $j=1, 2, 5$ , из (16) получаем

$$\langle |\xi_{j,q}|^2 \rangle = \frac{kT}{K_j(\theta)}, \quad j=1, 2, \quad (17)$$

$$\langle |\xi_{5,q}|^2 \rangle = \frac{kT}{A_2 + Lq^2},$$

где  $K_j(\theta) = q^2 [K_{jj} + (K_{33} - K_{jj}) \cos^2 \theta] / Q^2$ ,  $j=1, 2$ ,  $A_2 = 3 \frac{\partial^2 \Phi^N}{\partial Q^2}$ ,  $L = L_1 + \frac{2}{3} L_2$ .

Развитие во времени флуктуаций  $\xi_{5,q}(t)$  может быть описано подобно тому, как это было проделано для изотропной фазы

$$\xi_{5,q}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_q}} \xi_{5,q}(0), \quad (18)$$

$$\tau_q = \frac{1}{b(A_2 + Lq^2)} \quad (19)$$

где  $b$  — кинетический коэффициент.

Вклады трех механизмов поглощения, о которых говорилось выше, в коэффициент объемной вязкости могут быть найдены также с помощью метода проектирования

$$\eta_V^{(N)} = \eta_V^{(ЛХ)} + \eta_V^{(\PhiЛ)} + \eta_V^{(\pi)}. \quad (20)$$

Здесь  $\eta_V^{(ЛХ)}(\omega)$  — вклад механизма Ландау — Халатникова, связанный с релаксацией моды  $\xi_{5,q=0}(t)$  [7]:

$$\eta_V^{(ЛХ)}(\omega) = \rho^2 \left( \frac{\partial Q}{\partial \rho} \right)_s^2 \frac{1}{b'} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_q^2}, \quad (21)$$

где  $\tau_q = 1/b' \left( \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)$ ,  $b' = 3b$ ,  $E$  — внутренняя энергия. Вклад  $\eta_V^{(\PhiЛ)}(\omega)$  возникает из-за флуктуаций  $\xi_{5,q}$  и он может быть учтен аналогично  $I$ -фазе (11). После интегрирования по  $t$  и по  $q$  получаем [5, 6]

$$\eta_V^{(\PhiЛ)}(\omega) = \frac{kT}{8\pi} \rho^2 \left( \frac{\partial A_2}{\partial \rho} \right)_s^2 \frac{\sqrt{b}}{L^{3/2} \omega^{3/2}} F(y), \quad (22)$$

где

$$y = \frac{2}{\omega \tau_{q=0}}, \quad \text{а } F(y) \text{ — определяется соотношением (14).}$$

Для нахождения вклада флуктуаций директора в коэффициент объемной вязкости  $\eta_V^{(\pi)}(\omega)$  необходимы уравнения релаксации для  $\xi_{j,q}(t)$ ,  $j=1, 2$ , которые могут быть получены из уравнений гидродинамики, описывающих изменение направления директора в линейном приближении. Учитывая связь между локальным направлением вектора директора  $\mathbf{n}$  и величинами  $\xi_{j,q}$ ,  $j=1, 2$ ,

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^0 + \frac{\xi_1}{Q} \mathbf{e}_1 + \frac{\xi_2}{Q} \mathbf{e}_2, \quad (23)$$

уравнения гидродинамики для несжимаемого нематика могут быть написаны в следующем виде [14]:

$$\begin{cases} \rho \dot{v}_{1,q} + P_1 v_{1,q} = i Q_1 \frac{\dot{\xi}_{1,q}}{Q}, \\ i C_1 v_{1,q} + \gamma_1 \frac{\dot{\xi}_{1,q}}{Q} + Q K_1 \xi_{1,q} = 0 \end{cases} \quad (24)$$

и

$$\begin{cases} \rho \dot{v}_{2,q} + P_2 v_{2,q} = i Q_2 \frac{\dot{\xi}_{2,q}}{Q}, \\ i C_2 v_{2,q} + \gamma_1 \frac{\dot{\xi}_{2,q}}{Q} + Q K_2 \xi_{2,q} = 0, \end{cases} \quad (25)$$

где  $v_q$  — фурье-компонента скорости течения нематика,

$$\begin{aligned} v_{1,q} &= (v_q \mathbf{n}^0), \quad v_{2,q} = (v_q \mathbf{e}_2), \\ \gamma_1 &= \alpha_3 - \alpha_2, \quad \gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5, \quad \alpha_s = \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6, \\ \alpha_v &= -\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5, \quad \alpha_m = 2(\alpha_1 + \alpha_4) - \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_6, \\ P_1 &= \frac{1}{2q^2} (\alpha_s q_{\perp}^4 + \alpha_v q_n^4 + \alpha_m q_{\perp}^2 q_n^2), \quad P_2 = \frac{1}{2} (\alpha_4 q_{\perp}^2 + \alpha_v q_n^2), \\ Q_1 &= \frac{q_{\perp}}{q^2} (\alpha_3 q_{\perp}^2 - \alpha_2 q_n^2), \quad Q_2 = \alpha_2 q_n, \\ C_1 &= \frac{1}{2q_{\perp}} [(\gamma_1 + \gamma_2) q_{\perp}^2 + (\gamma_1 - \gamma_2) q_n^2], \quad C_2 = \frac{q_n}{2} (\gamma_2 - \gamma_1), \end{aligned} \quad (26)$$

$$q_n = (q \mathbf{n}^0), \quad q_{\perp} = \sqrt{q^2 - q_n^2}.$$

Здесь  $\alpha_j, j=1, \dots, 6$  — коэффициенты Лесли.

Нетрудно найти решение систем уравнений (24), (25) с начальными условиями. Для  $\xi_{j,q}(t), j=1, 2$  имеем

$$\xi_{j,q}(t) = Q (a_j e^{-M_j t} + b_j e^{-N_j t}), \quad j=1, 2, \quad (27)$$

где

$$\begin{cases} M_j = \frac{1}{\rho \gamma_1} (\gamma_1 P_j - C_j Q_j), \\ N_j = \frac{Q^2 K_j P_j}{\gamma_1 P_j - C_j Q_j} \quad j=1, 2, \end{cases} \quad (28)$$

$$\begin{cases} a_j = \frac{1}{\gamma_1 (M_j - N_j)} \left[ i C_j v_{j,q}(0) + \frac{\xi_{j,q}(0)}{Q} (2\gamma_1 M_j - \gamma_1 N_j - Q^2 K_j) \right], \\ b_j = \frac{1}{\gamma_1 (M_j - N_j)} \left[ -i C_j v_{j,q}(0) + \frac{\xi_{j,q}(0)}{Q} (Q^2 K_j - \gamma_1 M_j) \right], \quad j=1, 2. \end{cases} \quad (29)$$

Показатели  $M_j$  и  $N_j$  выписаны в (28) в предположении  $K_{jj} \rho / \eta_s^2 \ll 1$ , которое обычно выполняется с большим запасом [14]. Оставляя в (27) лишь слагаемое с наибольшим временем релаксации, подставляя (27) и (17) в формулу

$$\begin{aligned} \eta_v^{(x)}(\omega) &= \frac{1}{2kT} \sum_{j=1,2} \sum_{q=0}^{\infty} \int dt e^{i\omega t} \times \\ &\times \frac{\langle (\delta p_{q=0} - \delta p_{q=0}^{(1)}) | \xi_{j,q} |^2 \rangle \langle (\delta p_{q=0} - \delta p_{q=0}^{(1)}) | \xi_{j,q}(t) |^2 \rangle}{\langle | \xi_{j,q} |^2 \rangle^2}, \end{aligned} \quad (30)$$

переходя от  $\sum_q$  к  $\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{q < q_m} d\mathbf{q}$ , где  $q_m$  — параметр обрезания, и используя соотношение (12), получаем после взятия интеграла по  $t$  и по  $q$

$$\eta_V^{(2)}(\omega) = \frac{kT}{8\pi^2 \rho^2} \frac{q_m^3}{\omega} \sum_{j=1,2} \int_{-1}^{+1} dx \frac{\left\{ x^2 \left[ \left( \frac{\partial K_{33}}{\partial \rho} \right)_s - \left( \frac{\partial K_{jj}}{\partial \rho} \right)_s \right] + \left( \frac{\partial K_{jj}}{\partial \rho} \right)_s \right\}^2}{[x^2(K_{33} - K_{jj}) + K_{jj}]^2} g(d_j), \quad (31)$$

где

$$g(d) = d \left\{ 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{d}{2}} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{d + \sqrt{2d} + 1}{d - \sqrt{2d} + 1} + \operatorname{arctg} \left( \sqrt{\frac{2}{d} + 1} \right) + \operatorname{arctg} \left( \sqrt{\frac{2}{d} - 1} \right) \right] \right\}, \quad (32)$$

$$\begin{cases} d_1 = \frac{\omega}{2q_m^2} \frac{x^4 [\gamma_1(\alpha_s + \alpha_v - \alpha_m) - 2\gamma_2^2] + x^2 [4\gamma_2\alpha_3 - \gamma_1(2\alpha_s - \alpha_m)] + \alpha_s\gamma_1 - 2\alpha_3^2}{x^6 2\alpha_1(K_{11} - K_{33}) + x^4 [K_{11}(3\alpha_s + \alpha_v - 2\alpha_m) + K_{33}(\alpha_m - 2\alpha_s)] + x^2 [K_{11}(\alpha_m 3\alpha_s) + K_{33}\alpha_s] + K_{11}\alpha_3}, \\ d_2 = \frac{\omega}{2q_m^2} \frac{x^2 [\gamma_1(\alpha_v - \alpha_4) - 2\alpha_2^2] + \gamma_1\alpha_4}{x^4(\alpha_v - \alpha_4)(K_{33} - K_{22}) + x^2 [K_{22}(\alpha_v - 2\alpha_4) + K_{33}\alpha_4] + K_{22}\alpha_4}. \end{cases} \quad (33)$$

При получении выражений (21), (22), (31) полагали, что выполняются соотношения  $\langle \delta p_{q=0} \xi_{5, q=0} \rangle = 0$ ,  $\langle \delta p_{q=0} | \xi_{j, q} |^2 \rangle = 0$ ,  $j=1, 2, 5$ .

Полученные результаты использовались для сравнения теории с опытом. Экспериментальные данные были взяты из работ [2], где подробно исследовались температурные и частотные зависимости коэффициента поглощения и скорости звука в жидких кристаллах МББА и БМОАБ как в изотропной, так и в нематической фазах. Поскольку свойства МББА изучены более детально, сравнение проводилось только для этого жидкого кристалла. Обработка проводилась по методу наименьших квадратов.

Сопоставим результаты теории с экспериментом для изотропной фазы. Считая, что выполняется  $dT^*/dp = dT_c/dp$ , имеем

$$\rho^2 \left( \frac{\partial Y(T - T^*(p))}{\partial \rho} \right)_s^2 = \rho c^2 T \frac{(\gamma_0 - 1)}{C_{p,0}} \left( 1 - \frac{dT_c}{dp} \frac{\rho C_{p,0}}{T \alpha_T} \right)^2 \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_p^2, \quad (34)$$

где

$$\gamma_0 = \frac{C_{p,0}}{C_V}, \quad C_V \text{ и } C_{p,0} \text{ — соответственно теплоемкость при постоянном объеме и регулярная часть теплоемкости при постоянном давлении в расчете}$$

на единицу объема,  $c$  — скорость звука,  $\alpha_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  — коэффициент

теплового расширения. Подставляя (34) в (13), получаем

$$\eta_V^{(1)}(\omega) = \frac{5}{16\pi} \frac{kT^2}{T^2} \frac{\rho c^2}{C_{p,0}} (\gamma_0 - 1) \frac{1}{r_0^3 V \tau} \left( 1 - \frac{dT_c}{dp} \frac{\rho C_{p,0}}{T \alpha_T} \right)^2 \frac{1}{\omega} \sqrt{2x} F(x), \quad (35)$$

где

$$r_0 = \sqrt{\frac{L_0}{a}}, \quad \frac{5}{L_0} = \frac{1}{l_1} + \dots + \frac{1}{l_5}. \text{ Отметим, что в случае выполнения ра-}$$

венств  $\frac{dT_c}{dp} = 0$ ,  $L_2 = 0$  формула (35) совпадает с соответствующей форму-

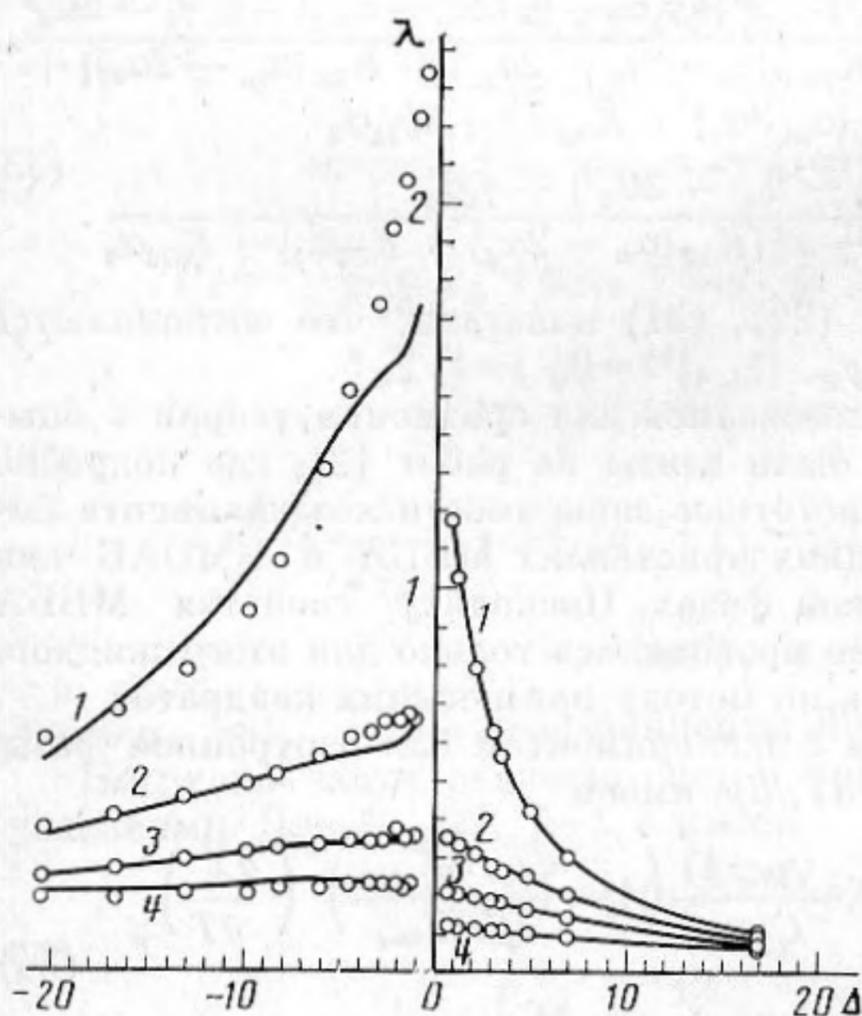
лой в [3] с точностью до ошибочно введенного в [3] множителя  $1/2$  [6].

Сравнение с экспериментом проводилось для коэффициента поглощения, деленного на квадрат частоты  $\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left( \frac{4}{3} \eta_s + \eta_v \right)$ , где  $\eta_s$  — коэффициент сдвиговой вязкости. Учитывая (35), а также регулярные вклады объемной и сдвиговой вязкостей, получаем

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{5\pi}{8} \frac{kT^2}{T^{**}} \frac{(\gamma_0 - 1)}{cC_{p,0}} \left( 1 - \frac{dT_c}{dp} \frac{\rho C_{p,0}}{T\alpha_T} \right)^2 \frac{1}{r_0^3 \sqrt{\tau} \omega} \sqrt{2x} F(x) + \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left( \frac{4}{3} \eta_s + \eta_{v, \text{рег}} \right). \quad (36)$$

Зависимость коэффициента сдвиговой вязкости от температуры учитывалась с помощью эмпирической формулы [2]:  $\eta_s(T) = 0,594 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{4040}{T}\right)$ ,

Пз. Обратим внимание, что в формуле (36) флуктуационный вклад в поглощение не содержит подгоночных параметров, поскольку  $\gamma_0$ ,  $C_{p,0}$ ,  $\alpha_T$ ,



Фиг. 1. Зависимость коэффициента поглощения звука, отнесенного к квадрату частоты  $\lambda = (\alpha/f^2)^2 \cdot 10^{13} \text{ с}^2/\text{см}$ , от расстояния  $\Delta = T - T_c$  К до точки  $I-N$ -перехода. Экспериментальные точки — из [2]. Теоретические кривые — по формулам (36) для  $I$ -фазы и (40) для  $N$ -фазы;  $f$ , МГц: 1 — 3,8, 2 — 9,4, 3 — 15,1, 4 — 20,9

$dT_c/dp$  известны из термодинамических измерений [18–20],  $\tau_{1,q=0}$  — из данных по динамическому эффекту Керра [21] и полуширины центральной компоненты спектра рассеянного света [22], а  $r_0$  — из измерения интегральной интенсивности светорассеяния [22] и температурной зависимости теплоемкости [18]. Регулярная часть объемной вязкости использовалась как подгоночный параметр. Результат сравнения с экспериментом представлен на фиг. 1. При расчетах температурная зависимость теплоемкости  $C_{p,0}$  в обеих фазах МБА была взята из [18]. Температурная зависимость времени релаксации аппроксимировалась выражением [21]

$$\tau_{1,q=0} = \frac{9,1 \cdot 10^{-11}}{T - T_c + 0,95} \exp\left(\frac{2800}{T}\right), \text{ с}. \quad (37)$$

Кроме этого, были взяты  $\gamma_0 - 1 = \rho T c^2 \alpha_T^2 / C_{p,0}$ ,  $\alpha_T = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$  [19],  $dT_c/dp = 3,88 \cdot 10^{-8} \frac{\text{К} \cdot \text{см}}{\text{дин}}$  [10],  $r_0 = 5,6 \text{ \AA}$  [22]. Вклад от  $\eta_{v, \text{рег}}$  в  $\alpha/f^2$  составлял  $230 \cdot 10^{-17} \text{ с}^2/\text{см}$ . Точность описания совпадает с априорной точностью эксперимента. Интересно отметить, что степень согласия теории с опытом сильно зависит от выбора  $r_0$  и существенную роль играет член, содержащий  $dT_c/dp$  поскольку его учет примерно в 5–6 раз меняет величину

флуктуационного поглощения. На необходимость учета члена с  $dT_c/dp$  было впервые указано в [4].

Более сложной задачей является обработка эксперимента в нематической фазе. Как видно из формул (21), (22), (31), требуется знание температурных зависимостей параметра порядка, коэффициентов Лесси, модулей Франка и теплоемкости. Помимо этого необходимо определять регулярный вклад в поглощение, время релаксации параметра порядка и радиус корреляции, которые не удалось найти из других экспериментов. Величины  $\alpha_j(T)$ ,  $j=1, \dots, 6$ , были взяты из [23]. В качестве параметра порядка использовалась анизотропная часть диэлектрической проницаемости  $Q=\epsilon_a$  на оптической частоте  $\lambda=6328 \text{ \AA}$ . Тогда для разложения термодинамического потенциала равновесного НЖК по степеням  $Q$  имеем [24]

$$\Phi^N = \frac{1}{3} a_T Q^2 - \frac{2}{27} B Q^3 + \frac{1}{9} C Q^4 + \frac{4}{135} E Q^5 + \frac{1}{6} D Q^6, \quad (38)$$

где  $D = \frac{4}{81} (6D_1 + D_2)$ . Из (38) по условию устойчивости  $\frac{\partial \Phi^N}{\partial Q} = 0$  находим

$$\frac{2}{3} a_T - \frac{2}{9} B Q + \frac{4}{9} C Q^2 + \frac{4}{27} E Q^3 + D Q^4 = 0. \quad (39)$$

Коэффициенты  $B, C, D, E$  — определялись с помощью обработки данных работы [25] по методу наименьших квадратов. Эта формула позволяет легко определять температурную производную параметра порядка. Модули Франка были взяты из [26]. При вычислении их температурных производных использовались разложения модулей Франка по степеням  $Q$

$$K_{jj} = A_j Q^2 + B_j Q^3 + C_j Q^4 + D_j Q^5, \quad j=1, 2, 3.$$

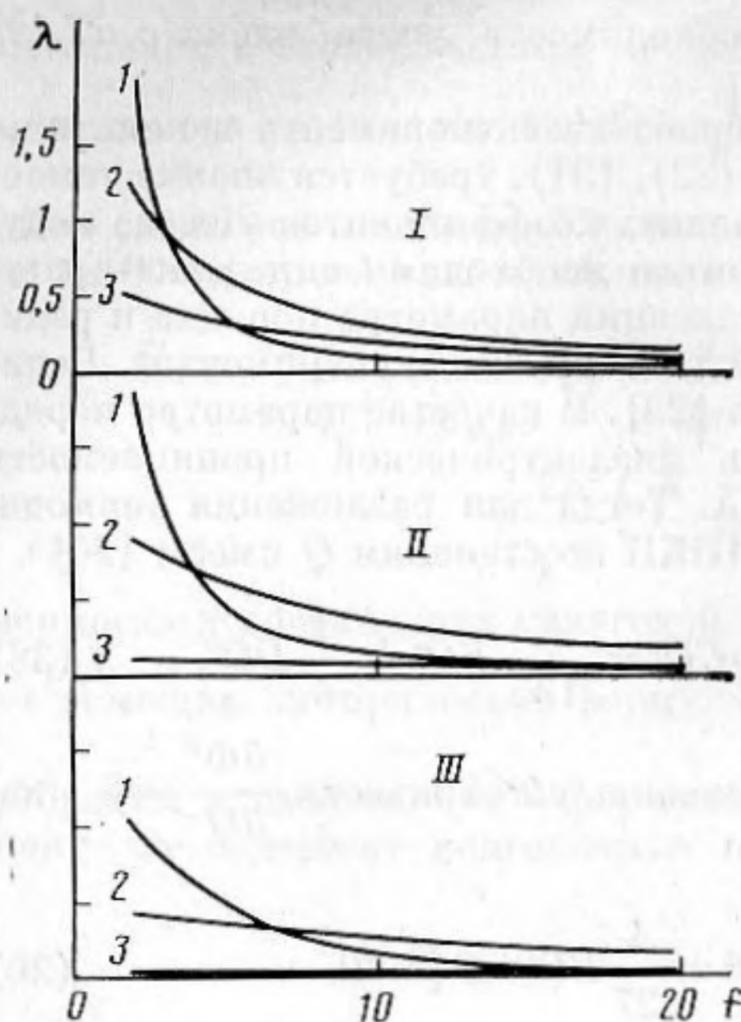
Для сравнения вычисленного значения коэффициента поглощения звука с экспериментально измеренным были взяты данные работы [2]. При расчетах были использованы  $\rho=1,054 \text{ г/см}^3$ ,  $\alpha_T=7,3 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$  [19],  $a=3,2 \cdot 10^8 \text{ эрг/см}^3$  [22].

Так же, как и в  $I$ -фазе, во флуктуационном вкладе учитывалась зависимость от  $dT_c/dp$ . В остальных вкладах пренебрегли зависимостью от плотности величины  $\epsilon_a$  и  $K_{jj}$ ,  $j=1, 2, 3$ , по сравнению с зависимостью от температуры. Учесть этот эффект не позволило отсутствие экспериментальных данных, но, по-видимому, он мал, поскольку в отличие от флуктуационного вклада, где  $dT_c/dp$  отвечает за изменение уровня критических флуктуаций, здесь эффект связан с регулярной зависимостью оптической анизотропии и модулей Франка от давления. Используя соотношение (34), получаем для коэффициента поглощения

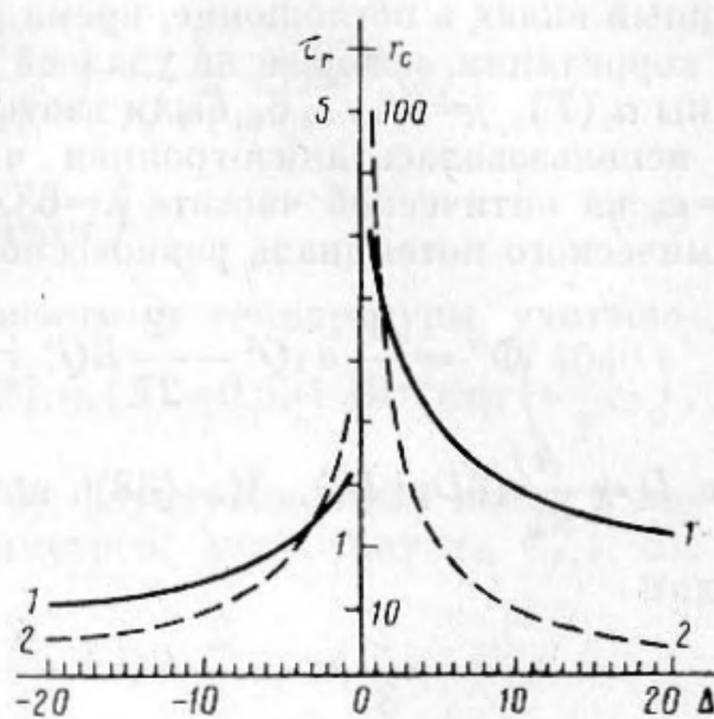
$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} (\eta_v^{(ЛХ)}(\omega) + \eta_v^{(ФЛ)}(\omega) + \eta_v^{(П)}(\omega)) + G\alpha_4, \quad (40)$$

где  $G\alpha_4$  описывает регулярную часть поглощения, причем предполагается, что объемная и сдвиговая вязкость примерно одинаково зависят от температуры, как коэффициент  $\alpha_4$ , который в изотропной фазе пропорционален сдвиговой вязкости [12].

При обработке экспериментальных данных по зависимости  $\alpha(\omega, T)$  варьируемыми параметрами были  $q_m, b, L, G$ . Как показала предварительная обработка, вклад флуктуаций директора заметен только в непосредственной окрестности температуры просветления  $T_c$ . Это позволило упростить процедуру обработки и найти в нулевом приближении  $b, L, G$  по дальним точкам, а затем проводить полную обработку. При этом удалось описать весь эксперимент по температурной и частотной зависимостям поглощения с точностью порядка 10%. Были получены следующие значения коэффициентов:  $q_m=0,6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ ,  $b=0,2 \text{ см}^3/(\text{эрг} \cdot \text{с})$ ,  $L=2,02 \cdot 10^{-6} \text{ дин}$ ,  $G=4,8 \cdot 10^{-15} \text{ с} \cdot \text{см/дин}$ . Результаты расчетов по формуле (40) приведены на фиг. 1 и 2. Фигура 1 показывает точность описания эксперимента. Фи-



Фиг. 2



Фиг. 3

Фиг. 2. Зависимость слагаемых коэффициента поглощения звука, отнесенного к квадрату частоты  $\lambda$ ,  $\text{с}^2/\text{см}$ , от частоты  $f$ , МГц, в  $N$ -фазе МББА: 1 — вклад механизма Ландау — Халатникова, 2 — вклад флуктуаций параметра порядка, 3 — вклад флуктуаций директора, I —  $|\Delta|=1$  К, II —  $|\Delta|=4$ , III —  $|\Delta|=10$  К

Фиг. 3. Температурная зависимость времени релаксации и радиуса корреляции флуктуаций параметра порядка в МББА в окрестности точки  $I-N$ -перехода: 1 —  $r_c$  Å, 2 —  $\tau_r = \tau_{1, q=0} \cdot 10^7$  с в  $I$ -фазе и  $\tau_r = \tau_{q=0} \cdot 10^7$  с в  $N$ -фазе

гура 2 демонстрирует соотношение между вкладом разных механизмов в поглощение звука. На фиг. 3 показана температурная зависимость радиуса корреляции, определяемого в  $I$ -фазе как  $r_c = r_0 / \sqrt{\tau}$ , а в  $N$ -фазе —  $r_c = (L/A_2)^{1/2}$ . На этой же фигуре дана температурная зависимость времени релаксации. Видно, что в изотропной фазе  $r_c$  и  $\tau_{1, q=0}$  заметно быстрее растут при приближении к точке перехода.

Как следует из проведенного анализа, измерение температурной и частотной зависимостей коэффициента поглощения и скорости звука в НЖК позволяет получать температурные зависимости времени релаксации и радиуса корреляции флуктуаций параметра порядка. В  $I$ -фазе они находятся и из других экспериментов, прежде всего оптических [21, 22], а также термодинамических [18]. В  $N$ -фазе акустические данные более существенны, поскольку найти эти параметры оптическими методами пока не удается из-за существования сильно развитых флуктуаций директора [22]. Следует отметить, что усложняющим обстоятельством при использовании акустических данных является необходимость иметь ряд характеристик НЖК, определяющихся из других, не акустических экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eden D., Carland C. W., Williamson R. C. Ultrasonic investigation of the nematic-isotropic phase transition in MBBA // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 1. P. 1861–1868.
2. Анисимов М. А., Воронов В. П., Гольденштейн А. С., Городецкий Е. Е., Кияченко Ю. Ф., Меркулов В. М. Универсальность критической динамики в нематических жидких кристаллах // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 6(12). С. 1969–1983.
3. Imura H., Okano K. Theory of anomalous ultrasonic absorption and dispersion of nematic liquid crystals just above the clearing point // Chem. Phys. Letters. 1973. V. 19. № 3. P. 387–390.
4. Кожевников Е. Н., Чабан И. А. Распространение звука вблизи точки перехода изотропная жидкость — нематический жидкий кристалл // Акуст. журн. 1975. Т. 21. № 3. С. 421–431.

5. Кожевников Е. Н., Чабан И. А. Распространение звука в нематическом жидком кристалле вблизи перехода его в изотропную область // Акуст. журн. 1978. Т. 24. № 3. С. 363–371.
6. Nagai S. A new interpretation of critical ultrasonic absorption in the nematic phase in liquid crystals // Jap. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. № 5. P. 903–908.
7. Kawamura Y., Maeda Y., Okano K., Iwayanagi S. Anomalous ultrasonic absorption and dispersion of nematic liquid crystals near the clearing point // Jap. J. Appl. Phys. 1973. V. 12. № 10. P. 1510–1521.
8. Nagai S., Martinoty P., Candau S. Ultrasonic investigation of nematic liquid crystals in the isotropic and nematic phases // J. de Phys. (Fr.). 1976. V. 37. № 6. P. 769–780.
9. Пташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука. 1982. С. 381.
10. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая механика. М.: Наука, 1971. С. 415.
11. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Романов В. П., Соловьев В. А. О поглощении звука в окрестности критических точек // Акуст. журн. 1979. Т. 25. № 1. С. 23–31.
12. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. С. 336.
13. Покровский В. Л., Кац Е. И. К вопросу о рассеянии света нематическими жидкими кристаллами // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. № 2(8). С. 774–784.
14. Groupe d'Etude des cristaux liquides (Orsay). Dynamics of fluctuations in nematic liquid crystals // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 2. P. 816–822.
15. Вальков А. Ю., Романов В. П. Флуктуации и рассеяние света в нематических жидких кристаллах // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 5(11). С. 1777–1786.
16. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Романов В. П., Соловьев В. А. О высокочастотном поглощении звука в окрестности критической точки расслаивания // Акуст. журн. 1977. Т. 23. № 6. С. 840–845.
17. Каменский В. Г., Кац Е. И. Влияние двухосных флуктуаций параметра порядка на поглощение звука в нематических жидких кристаллах // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 3(9). С. 1045–1051.
18. Анисимов М. А., Мамницкий В. М., Соркин Е. Л. Аномалия теплоемкости вблизи фазового перехода изотропная жидкость – нематический жидкий кристалл // Инж. физ. журн. Т. 39. № 6. С. 1100–1107.
19. Haller I., Huggins H. A., Liliental H. R., McGuire T. R. Order-related properties of some nematic liquids // J. Chem. Phys. 1973. V. 77. № 7. P. 950–954.
20. Kuss E. PVT-data and viscosity-pressure behavior of MBVA and EBVA // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1978. V. 47. № 1–2. P. 71–78.
21. Wong G. K. L., Shen Y. R. Study of pretransitional behavior of laser-field-induced molecular alignment in isotropic nematic substances // Phys. Rev. A. 1974. V. 10. № 4. P. 1277–1284.
22. Зубков Л. А., Орехова Н. В., Романов В. П., Алимов С. В. Анализ кинетики флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе нематиков // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 3. С. 859–868.
23. Кнеппе Н., Schneider F., Sharma N. K. Rotational viscosity  $\gamma_1$  of nematic liquid crystals // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 6. P. 3203–3208.
24. Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Вальков А. Ю., Зубков Л. А., Романов В. П., Мельник И. В. Исследование оптических свойств жидких кристаллов в окрестности точки перехода изотропная жидкость – нематический жидкий кристалл // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 4. С. 1244–1253.
25. Brunet-Germain M. Indices du *p*-methoxybenzilidene *p,n*-butylaniline (MBVA) // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. B. 1970. V. 271B. № 21. P. 1075–1077.
26. De Teu W. H., Claassen W. A. P., Spruit A. M. J. The determination of the elastic constants of nematic liquid crystals // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1976. V. 37. № 1–4. P. 156–162.

Ленинградский Государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
31.VIII.1987