

ДК 535.36+534.2

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗВУКА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ ХОЛЕСТЕРИЛМИРИСТАТА

© 2004 г. Л. М. Сабиров, Д. И. Семенов, Т. М. Утарова

Самаркандский государственный университет им. А. Навои
Узбекистан, 703004 Самарканд, Университетский бульвар, 15

E-mail: sabirov@uni.uzsci.net

Поступила в редакцию 5.01.03 г.

Исследован характер распространения и поглощения высокочастотного звука в изотропной фазе холестерилмиристата в широком диапазоне частот по спектрам Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния света и акусто-оптическим методом. По результатам измерения скорости и поглощения звука рассчитаны параметры релаксационного процесса, связанного с релаксацией объемной вязкости.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании акустических характеристик среды обычно определяют время релаксации. Хотя еще не все известно о динамическом поведении холестериков на молекулярном уровне, однако, можно указать основные группы релаксационных процессов для изотропной фазы этого материала.

В первую группу входят релаксационные процессы, связанные с релаксацией развитых флуктуаций параметра порядка. В изотропной фазе нет дальнего порядка в направлении различных осей молекул, и тензор параметра порядка равен нулю. Однако в относительно малых пространственно-временных масштабах локальное упорядочение существует на некотором расстоянии ξ , называемом корреляционной длиной. В приближении Ландау – де Жена [1] зависимость ξ имеет вид:

$\xi(T) \approx l [T^*/(T - T^*)]^{1/2}$, где l – длина молекулы, T – температура в градусах Кельвина, T^* – критическая температура. Эта зависимость согласуется с экспериментальными данными для интенсивности рассеяния света в изотропной фазе нематиков [2]. В непосредственной близости от фазового перехода имеет место отклонение от линейного хода температурной зависимости величины, обратной интегральной интенсивности рассеяния света, связанное с флуктуационными добавками [3, 4]. Гораздо более существенное отклонение от линейной зависимости этой величины имеет место в изотропной фазе холестерилмиристата [5]. Времена релаксации флуктуаций параметра порядка для нематиков лежат в пределах 10^{-8} – 10^{-6} с. Для холестерилмиристата они на порядок больше (10^{-7} – 10^{-5} с) [5].

Вторая группа релаксационных процессов связана с вращением молекул вокруг длинных осей и трансляционной самодиффузией. Времена релаксации таких процессов в значительной степени связаны с вязкостью среды и мало зависят от близости к температуре фазового перехода (по сравнению с релаксационными процессами первой группы). Оценочное значение времени релаксации этих процессов лежит в интервале 10^{-12} – 10^{-11} с.

Еще одну группу релаксационных процессов в изотропной фазе жидких кристаллов составляют процессы внутримолекулярной релаксации, связанные с движениями концевых молекулярных групп. Эти процессы также имеют слабую температурную зависимость времени релаксации, значения которого могут лежать от 10^{-8} с до 10^{-11} с. Так у нематика МББА время внутримолекулярной релаксации составляет 10^{-8} с [6].

В настоящей работе мы провели исследования скорости распространения и затухания звука в изотропной фазе холестерилмиристата (ХМ) в широкой области частот (от 22 МГц до 7 ГГц) и температур (от 100 до 82°C) с целью получения информации о высокочастотных релаксационных процессах. Измерения скорости распространения и коэффициента поглощения звука на частоте $f = 22$ МГц проводились методом дифракции света на ультразвуке. Звук регистрировался с помощью дифракции света. В интервале частот от 1.1 ГГц до 7 ГГц использовался метод спектроскопии Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния света. Исследования проводились для одного и того же образца холестерилмиристата.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для определения скорости распространения и коэффициента поглощения ультразвука исполь-

зовался акусто-оптический метод, основанный на явлении дифракции света на ультразвуке. Этот метод был модифицирован для работы в импульсном режиме, что необходимо для проведения измерений вблизи фазовых переходов, где восприимчивость жидких кристаллов очень велика. Подробное изложение методики и результатов измерения скорости распространения и коэффициента поглощения на ультразвуковых частотах приведено в нашей работе [7]. По углу дифракции определялась скорость распространения ультразвука, а по интенсивности дифрагированного светового импульса, в зависимости от близости к пьезоизлучателю, – поглощение ультразвука. Точность измерения скорости и поглощения ультразвука была, соответственно, 0.5% и 10%. Кювета с образцом холестерилмиристана находилась в электронном термостате, который стабилизировал температуру с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Скорость и поглощение гиперзвука в области частот 1–7 ГГц определялись по смещению и ширине компонент спектра Мандельштама-Бриллюэна [8]. Спектры регистрировались под углами рассеяния света $19.6 \pm 0.2^\circ$, $90 \pm 0.2^\circ$ и $167 \pm 0.2^\circ$ на установке с двухпроходным интерферометром Фабри–Перо (детальное описание установки приведено в [9]). Контраст интерференционной картины составлял 5×10^4 , острота – 35. Режим двойного прохода позволил исследовать спектры Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния света вблизи фазового перехода изотропная жидкость – холестерический жидкий кристалл (ИЖ-ХЖК). Точность определения скорости и поглощения звука зависит от угла рассеяния и составляла от 1% до 0.5% для скорости, и от 20% до 10–15% для коэффициента поглощения звука. С ростом угла рассеяния ошибки уменьшаются.

Исследованный образец холестерилмиристана после предварительного обеспыливания путем продавливания под вакуумом через фильтр с диаметром пор 0.2 мкм запаивался в цилиндрической кювете. Кювета с образцом помещалась в электронный термостат, который стабилизировал температуру с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Характеристики исследованного нами образца следующие: температура просветления t_c при нагревании холестерической фазы составляла $83.1 \pm 0.02^\circ\text{C}$, а фаза тумана при охлаждении возникала при $83.6 \pm 0.02^\circ\text{C}$. Измерения проводились от более высоких температур к более низким, и переохлаждение позволяло дойти до температуры $\sim 81^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты температурных измерений скорости распространения гиперзвука для трех углов рассеяния света в холестерилмиристане приведе-

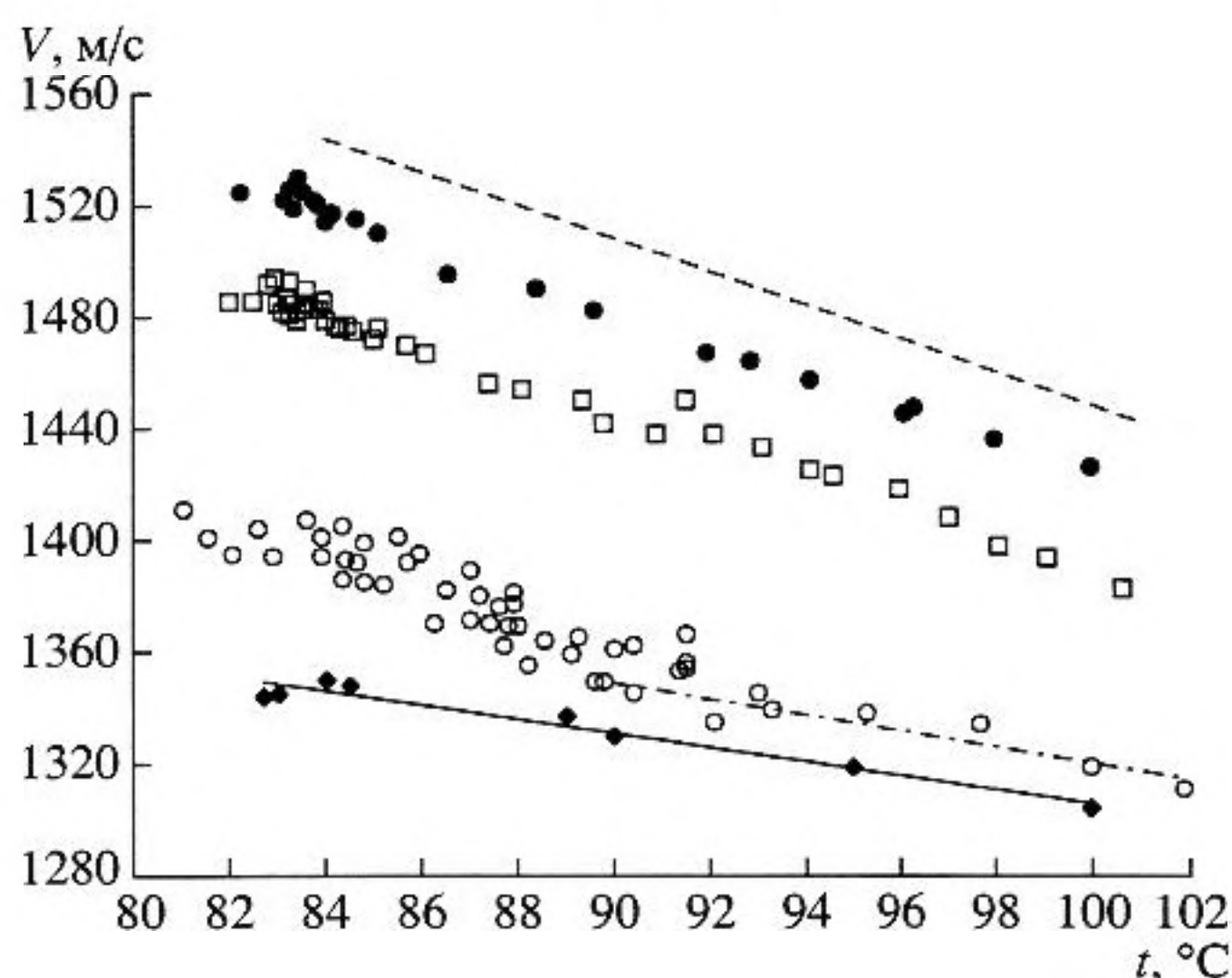


Рис. 1. Температурная зависимость скорости звука. \blacklozenge – 22 МГц, \circ – 1.1–1.04 ГГц, \square – 4.9–4.5 ГГц, \bullet – 7–6.5 ГГц. Сплошная линия – результат усреднения для частоты 22 МГц; пунктирная линия – V_∞ , рассчитанная согласно [8]; штрихпунктирная линия – линейная часть зависимости скорости звука на частоте 1.1 ГГц при $t > 90^\circ\text{C}$.

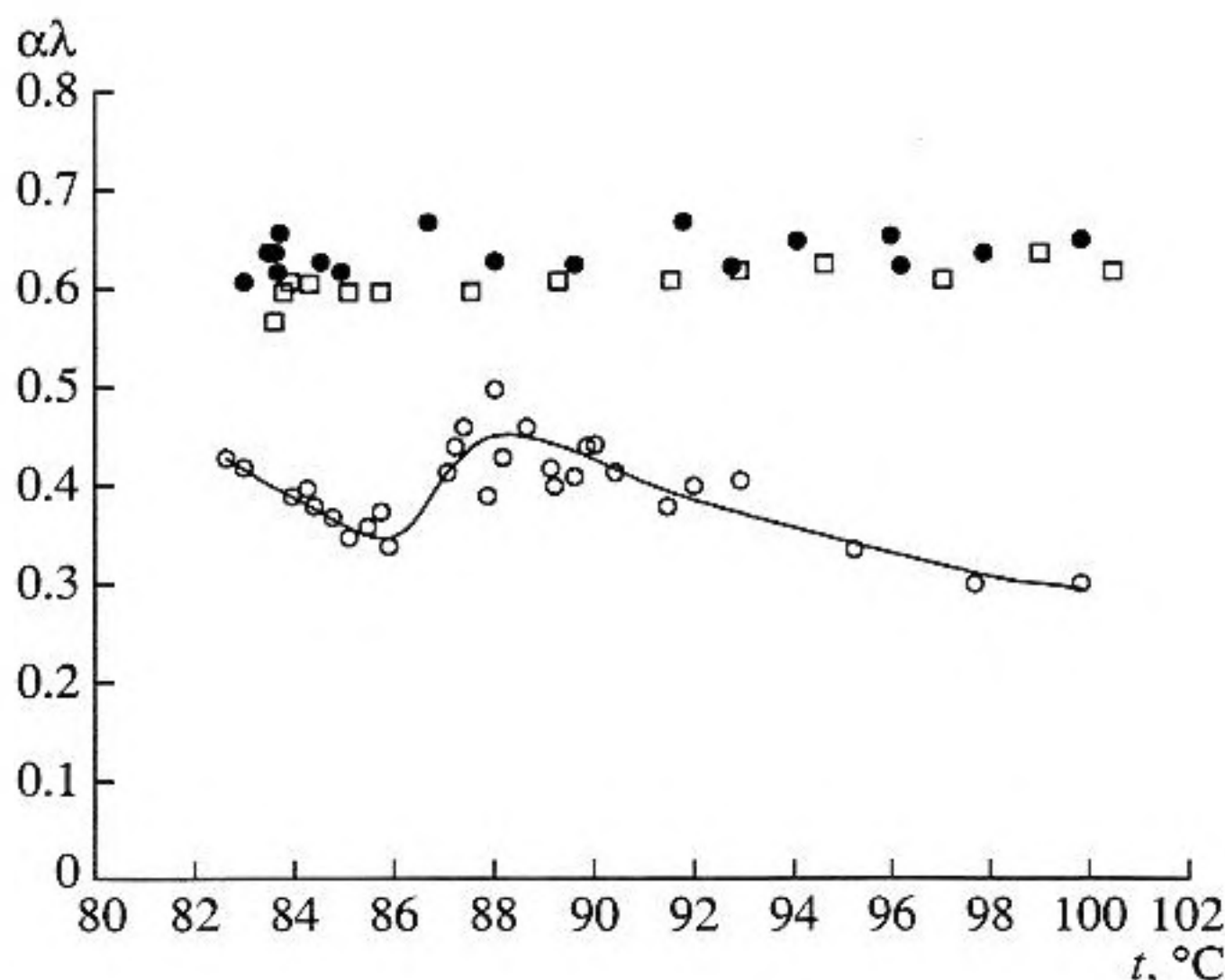


Рис. 2. Температурная зависимость величины $\alpha\lambda$. \circ – 1.1–1.04 ГГц, \square – 4.9–4.5 ГГц, \bullet – 7–6.5 ГГц. Сплошная линия нанесена для наглядности (гид-линия).

ны на рис. 1. Здесь же приведены результаты измерений скорости ультразвука, полученные на частоте 22 МГц. На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента поглощения, умноженного на длину волны звука, для трех частот, соответствующих трем углам рассеяния света.

Параметры релаксационных процессов, связанных с релаксацией объемной вязкости, для изотропной фазы холестерилмиристата

$t, ^\circ\text{C}$	$A, \text{см}^{-1} \text{с}^2$	$C, \text{см}^{-1} \text{с}^2$	$V_\infty, \text{м/с}$	$f_r, \text{Гц}$	$\tau, \text{с}$
100	5×10^{-17}	17×10^{-17}	1448	2.0×10^9	8×10^{-11}
95			1470	1.7×10^9	9×10^{-11}
90			1500	2.3×10^9	7×10^{-11}
Ультразвук [10]					
79	40.5×10^{-14}	1.9×10^{-14}	1360	5.3×10^6	3.0×10^{-8}
90.2	11.3×10^{-14}	1.4×10^{-14}	1324	7.3×10^6	2.2×10^{-8}

Из рис. 1 видно, что скорости гиперзвука в диапазонах частот (4.5–4.9) ГГц и (6.5–7) ГГц увеличиваются с уменьшением температуры с близкими температурными коэффициентами $dV/dt \approx 3 \text{ м с}^{-1} \text{ град}^{-1}$. В диапазоне частот 1.04–1.1 ГГц примерно с таким же температурным коэффициентом скорость гиперзвука изменяется в температурном интервале от 100 до 90°C. При $t < 90^\circ\text{C}$ поведение скорости звука в этом частотном диапазоне имеет более сложный характер.

В ультразвуковой области частот величина скорости для $f = 22 \text{ МГц}$ совпадает со значениями V_∞ , полученными в [10]. Порядок величины времени релаксации, указанный в [10], предполагает, что этот процесс связан с движениями концевых молекулярных групп.

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что в исследованном интервале температур от 100 до 82°C в холестерилмиристате наблюдается значительная дисперсия скорости высокочастотного звука (порядка 10%). И это значение дисперсии, в пределах ошибок эксперимента, сохраняется во всем интервале температур для частот 1.1, 4.9 и 7 ГГц, исключая область температур $t < 90^\circ\text{C}$ для частоты 1.1 ГГц.

Такой порядок величины дисперсии, а также относительная независимость ее от температуры, обычно наблюдается в маловязких жидкостях и связывается с одиночным релаксационным процессом, обусловленным релаксацией объемной вязкости [8]. Анализ экспериментально наблюдаемой дисперсии скорости и поглощения высокочастотного звука проводился нами при $t > 90^\circ\text{C}$, и это позволило считать, что можно пренебречь вкладом диссипации энергии звука вследствие взаимодействия ориентационных и звуковых мод вблизи перехода ИЖ-ХЖК (температура перехода для нашего образца $t_c = 83.1^\circ\text{C}$). Для оценки параметров релаксационного процесса, который вызывает 10%-ную дисперсию скорости звука в гиперзвуковом диапазоне частот, мы использовали выражения, описывающие дисперсию скорости и поглощение звука, обусловленные одиночным релаксационным процессом, в соответствии

с релаксационной теорией Мандельштама–Леонтовича [11]:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + (\omega\tau)^2} + C \quad (1)$$

$$\frac{V_\omega^2 - V_0^2}{V_\infty^2 - V_0^2} = \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2)$$

где α – коэффициент поглощения звука, f – частота звука, $\omega = 2\pi f$, τ – время релаксации, V_∞ – значение скорости при $\omega \rightarrow \infty$, V_0 – значение скорости при $\omega \rightarrow 0$, V_ω – значение скорости на частоте ω , A и C – постоянные для данного процесса.

В ультразвуковом диапазоне частот значения A , C , τ , V_∞ и V_0 приведены в [10]. В гиперзвуковом интервале эти величины мы определили из экспериментальных данных о скорости и поглощении гиперзвука.

Расчеты параметров релаксационного процесса, наблюдаемого в гиперзвуковой области частот, проводились при следующих условиях: значения V_0 принимались равными величине скорости ультразвука на частоте 22 МГц (следует отметить, что значения V_∞ для ультразвукового релаксационного процесса [10] совпадают с нашими значениями V_0). Поскольку мы проводили измерения в гиперзвуковой области на трех частотах, то можно составить систему уравнений для определения параметров V_∞ и τ . Ввиду того, что на частоте 1.1 ГГц температурное поведение скорости звука имеет сложный характер, мы при расчете пользовались значениями скоростей при $t > 90^\circ\text{C}$. Кроме того, по экспериментальным значениям α/f^2 для трех частот можно рассчитать τ и коэффициенты A и C по формуле (1). При расчетах использовались усредненные значения поглощения, величину которого можно оценить из величин $\alpha\lambda$, скорости V и частоты f .

В результате расчета по дисперсии скорости и поглощению гиперзвука для холестерилмиристата были получены значения частот релаксации, приведенные в табл. 1.

Таким образом, в изотропной фазе холестерилмиристата наблюдаются два релаксационных процесса с существенно различными временами релаксации. Вычисленные параметры позволяют учесть, в общем случае, вклады этих процессов как в поглощение, так и в дисперсию скорости звука. Результаты расчета V_{∞} для гиперзвукового диапазона нанесены на рис. 1 пунктирной линией. Наши расчеты показали, что полная дисперсия скорости гиперзвука имеет небольшую температурную зависимость: при 100°C она равна $\approx 11\%$, а при 86°C значение ее увеличивается до $\approx 13\%$. Небольшой рост дисперсии скорости гиперзвука при понижении температуры, по-видимому, отражает факт взаимодействия флуктуаций параметра порядка со звуковой волной.

Расчетные значения V_{∞} соответствуют частоте гиперзвука, не превышающей 7.5 ГГц. Следовательно диапазон исследованных нами частот практически полностью охватил рассмотренный релаксационный процесс.

Таким образом в изотропной фазе ХМ вдали от температуры перехода ИЖ-ХЖК наблюдаются два релаксационных процесса в частотном интервале от 1 МГц до 7 ГГц. Низкочастотный внутримолекулярный релаксационный процесс [10] со временем релаксации $\tau \approx 3 \times 10^{-8}$ с связан, по-видимому, с движением концевых молекулярных групп. Высокочастотный релаксационный процесс с временем релаксации $\tau \approx 7 \times 10^{-11}$ с, параметры которого представлены в настоящей работе, очевидно связан с вращением молекул вокруг длинных осей и трансляционной самодиффузией.

Из рис. 2 видно, что температурное поведение величины $\alpha\lambda$ на частоте 1.1 ГГц существенно отличается от того, что мы наблюдаем на более высоких частотах. Как видно из рисунка, в области температуры $\sim 87^{\circ}\text{C}$ наблюдается слабый максимум, а при температурах $t < 85^{\circ}\text{C}$ имеет место рост поглощения, умноженного на длину волны звука. Температурная область наблюдаемого максимума совпадает с областью особенности в поведении скорости звука на частоте 1.1 ГГц, связанной с отклонением от линейной зависимости от температуры (см. рис. 1).

Температурное поведение поглощения и скорости распространения звука на частоте 1.1 ГГц дает возможность предположить, что на фоне релаксационного процесса объемной вязкости с большой дисперсией скорости звука (около 12%) проявляется еще один релаксационный процесс, параметры которого зависят от близости к температуре перехода ИЖ-ХЖК. Природа этого процесса, по всей видимости, связана с взаимодействием звуковой моды с флуктуациями параметра порядка. Так как флуктуациями параметра порядка при переходе ИЖ-ХЖК являются флуктуации в распределении осей анизотропных молекул

ХМ, то для исследования характеристик этого процесса необходимо привлечение данных о температурной динамике ширины крыла линии Реллея [8] и теории взаимодействующих мод [12, 13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
2. *Stinson T.W., Litster J.D.* Correlation range of fluctuations of short range order in the isotropic phase of a liquid crystal // *Phys. Rev. Lett.* 1973. V. 30. № 15. P. 688–692.
3. *Аджемян Л.В., Аджемян Л.Ц., Вальков А.Ю. и др.* Исследование оптических свойств жидких кристаллов в окрестности точки перехода изотропная жидкость – жидкий кристалл // *ЖЭТФ.* 1984. Т. 87. № 4. С. 1244–1253.
4. *Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Поднек В.Э.* Влияние смектических флуктуаций на переходные явления в изотропной фазе нематического жидкого кристалла // *Письма ЖЭТФ.* 1983. Т. 37. № 8. С. 352–355.
5. *Lerman V.Yu., Sabirov L.M., Sabirov R.L., Utarova T.M.* Anisotropic light scattering spectra and fine wing structure near transition to the mesophase // *J. Mol. Struct.* 1995. V. 348. P. 201–204.
6. *Капустин А.П., Капустина О.А.* Акустика жидких кристаллов. М.: Наука, 1986. 248 с.
7. *Лерман В.Ю., Кадыров Ш.А., Кашаева Л.М.* Оптоакустическая спектроскопия в изотропной фазе холестерилмиристата // *Узбекский физический журнал.* 1997. № 3. С. 22–24.
8. *Фабелинский И.Л.* Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. 512 с.
9. *Лерман В.Ю., Сабиров Л.М., Утарова Т.М.* Распространение гиперзвука в изотропной фазе жидкого кристалла ПАА // *Физика жидкого состояния.* Киев. 1989. В. 14. С. 22–28.
10. *Капустин А.П.* Электрооптические и акустические свойства жидких кристаллов. М.: Наука, 1973. 232 с.
11. *Мандельштам Л.И., Леонтович М.А.* К теории поглощения звука в жидкости // *ЖЭТФ.* 1937. № 7. С. 437–441.
12. *Imura H., Okano K.* Theory of anomalous ultrasonic absorption and dispersion of liquid crystals just above the clearing point // *Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 19. № 3. P. 387–390.
13. *Кожевников И.А., Чабан И.А.* Распространение звука вблизи перехода изотропная жидкость – нематический жидкий кристалл // *Акуст. журн.* 1975. Т. 21. № 3. С. 421–431.

Sound Propagation and the Relaxation Processes in the Isotropic Phase of Cholesterylmiristate

L. M. Sabirov, D. I. Semenov, and T. M. Utarova

The propagation and absorption of high-frequency sound in the isotropic phase of cholesterylmiristate is studied in a wide frequency range using the data of both Brillouin spectroscopy and acoustooptic measurements. The parameters of the relaxation process associated with the volume viscosity relaxation are calculated using the experimental data on the velocity and absorption of sound.