

Краткие сообщения

05;08;12

Релаксация ориентации нематического жидкого кристалла Н8 и его раствора в немезогенном растворителе при наложении магнитного поля

© Д.Л. Богданов, Э.В. Геворкян, А.А. Романов, М.В. Шевчук

Московский государственный областной университет,
105005 Москва, Россия
e-mail: shevchukmv@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 24 апреля 2003 г. В окончательной редакции 21 октября 2003 г.)

Исследованы временные зависимости коэффициента поглощения ультразвука в пульсирующем магнитном поле в нематическом жидком кристалле (НЖК) Н8 и его растворе в немезогенном растворителе (бензоле) при изменяющихся термодинамических параметрах состояния (p, T); найдено отношение вращательной вязкости к диамагнитной восприимчивости ($\gamma_1/\Delta\chi$); определена энергия активации для различных давлений; найден активационный объем.

Исследование диссипативных свойств жидких кристаллов (ЖК) и их растворов в области существования мезофазы представляет интерес как в научном, так и в прикладном аспектах. Однако если молекулярно-кинетические, термодинамические, гидродинамические и другие физические свойства многих ЖК в настоящее время достаточно полно изучены, то исследований, посвященных растворам ЖК, крайне мало.

В качестве объекта исследования выбран НЖК Н8, состоящий из *n*-метоксидибензилиден-*n*-*n*-бутиланилина (МББА) и *n*-этоксидибензилиден-*n*-*n*-бутиланилина (ЭББА), имеющих структурные формулы, изображенные на рис. 1, а также раствор Н8 в немезогенном растворителе — бензоле (отношение масс растворенных веществ 7:1 Н8 и C_6H_6 соответственно). Этот выбор обусловлен большим температурным интервалом существования мезофазы, позволяющим определить ее диссипативные свойства в регулярной области. При добавлении немезогенного растворителя в ЖК можно изучать не только жидкокристаллические свойства, но и их исчезновение, т.е. при переходе нематик—изотропная жидкость.

Известно, что добавление в Н8 немезогенного растворителя, т.е. вещества, не имеющего жидкокристаллической фазы, приводит к понижению температуры фазового перехода нематик—изотропная жидкость (T_C). Если в Н8 температура просветления $T_C = 325$ К, то в исследованном нами растворе $T_C = 306$ К.

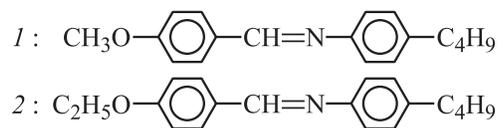


Рис. 1. Структурные формулы МББА (1) и ЭББА (2).

Для изучения свойств самого ЖК необходимо выделить свойства в чистом виде, когда ориентирующее воздействие стенок не искажает измеряемых параметров. Вследствие этого исследовался значительный объем образца. После этого при известных параметрах объемного ЖК теоретически могут быть вычислены и свойства тонких пленок, применяемых в различных современных индикаторных и других устройствах.

Исследования проводились в полях 0.1...0.2 Т. Наложение магнитного поля на неориентированный образец НЖК в области существования мезофазы приводит к возникновению анизотропии коэффициента поглощения ультразвука. В этом случае ЖК можно рассматривать как монокристалл, в то время как при выключенном поле структура ЖК соответствует поликристаллу. При температуре перехода нематик—изотропная жидкость анизотропия пропадает, что позволяет определить температуру этого перехода для различных давлений по исчезновению анизотропии коэффициента поглощения.

В исследуемом интервале давлений зависимости температуры перехода $T_C(P)$ как для чистого Н8, так и для его раствора линейны и удовлетворяют соотношению

$$T_C(P) = T_C + \frac{dT}{dP}P, \quad (1)$$

где $dT/dP \approx 0.29$ К/МПа для Н8 и 0.3 К/МПа для его раствора.

В области существования мезофазы наложение магнитного поля сопровождается замедленной реакцией физических свойств НЖК, в том числе и коэффициента поглощения ультразвука. Этот процесс имеет конечное время релаксации, зависящее от величины вращательной вязкости. На рис. 2 приведена временная зависимость коэффициента поглощения ультразвука, отнесенного к квадрату частоты $\alpha^{\parallel}(t)/f^2$ в пульсирующем магнитном

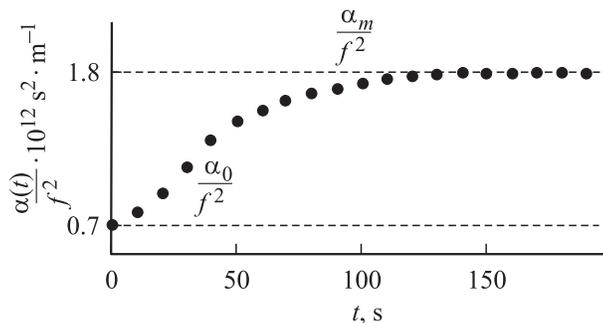


Рис. 2. Временная зависимость $\alpha_{\parallel}(t)/f^2$ для Н8 при $B = 0.052$ Т, $P = 0.1$ МПа, $T = 315$ К, $f = 6.5$ МГц.

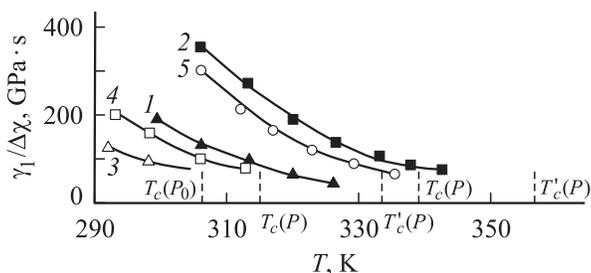


Рис. 3. Зависимость $\gamma_1/\Delta\chi$ от температуры для Н8 при давлениях (P , МПа): 1 — 30, 2 — 110 и раствора при давлениях (P , МПа): 3 — 0.1, 4 — 30, 5 — 110.

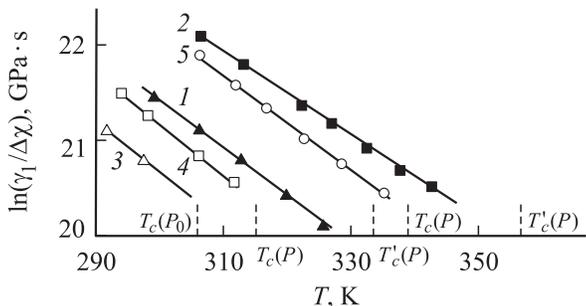


Рис. 4. Зависимость $\ln(\gamma_1/\Delta\chi)$ от температуры для Н8 при давлениях (P , МПа): 1 — 30, 2 — 110 и раствора при давлениях (P , МПа): 3 — 0.1, 4 — 30, 5 — 110.

поле при параллельной ориентации вектора магнитной индукции и волнового вектора. В момент времени t_1 включается магнитное поле и в интервале времени (t_1, t_2) параметр $\alpha_{\parallel}(t)/f^2$ возрастает от α_0/f^2 (α_0 — поглощение в отсутствии поля), достигая при $t \approx 10^2$ с значения α_m/f^2 .

Известны выражения [1], описывающие временные зависимости коэффициента поглощения ультразвука в пульсирующем магнитном поле параллельной ориентации относительно волнового вектора при наложении поля, которые учитывают собственное время τ_b включения

электромагнита,

$$f^{-2}\alpha(t) = c^* + a \frac{1 - \left(\frac{e^-}{1-e^-}\right)^{1/2} \arccos((e^-)^{1/2})}{1 - e^-} + b \frac{1 + \frac{e^-}{2} - \frac{3}{2} \left(\frac{e^-}{1-e^-}\right)^{1/2} \arccos((e^-)^{1/2})}{(1 - e^-)^2}, \quad (2)$$

где временная зависимость параметра e^- от времени определяется формулой

$$e^- = \exp \left[-\frac{1}{\tau_n} \left(2t - 3\tau_b + 4\tau_b \exp \left(-\frac{t}{\tau_b} \right) - \tau_b \exp \left(-\frac{2t}{\tau_b} \right) \right) \right]. \quad (3)$$

Здесь τ_n — время релаксации коэффициента поглощения ультразвука. Время включения электромагнита τ_b определяется выражением

$$e(t) = \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_b} \right) \right] B_m. \quad (4)$$

Время τ_n находится методом наименьших квадратов из выражения (2) по наилучшему соответствию экспериментальной и теоретической зависимостей. Значения параметров угловой зависимости коэффициента поглощения a и b для чистого Н8 и его раствора взяты из работы [2].

Зависимости времени τ_n от давления и температуры для Н8 и его раствора приведены в табл. 1 и 2.

По значениям времен релаксации коэффициента поглощения ультразвука τ_n определено отношение вращательной вязкости к диамагнитной восприимчивости $\gamma_1/\Delta\chi = \tau_n B^2/\mu_0$.

На рис. 3 приведены зависимости $\gamma_1/\Delta\chi$ от температуры для чистого Н8 при давлениях 30 и 110 МПа и раствора при давлениях 0.1, 30 и 110 МПа. Эти зависимости носят экспоненциальный характер и описываются выражениями вида:

$$\frac{\gamma_1}{\Delta\chi} = A \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (5)$$

где A — коэффициент, который практически не зависит от температуры и давления, является индивидуальной характеристикой НЖК и составляет 7.5 и 2.8 Па · с для

Таблица 1. Зависимость времени τ_n от давления при температуре 306 К

B, T	P, MPa						
	0.1	30	70	110	30	70	110
	Н8				Раствор		
0.070	17	28	49	71	21	38	66
0.060	28	46	69	114	29	52	90
0.050	40	62	115	155	48	79	141

Таблица 2. Зависимость времени τ_n от температуры при давлении 30 МПа

В, Т	Н8				Раствор			
	$T = 298 \text{ K}$	$T = 306 \text{ K}$	$T = 312 \text{ K}$	$T = 320 \text{ K}$	$T = 293 \text{ K}$	$T = 298 \text{ K}$	$T = 306 \text{ K}$	$T = 312 \text{ K}$
0.070	43	28	19	12	45	31	21	19
0.060	58	46	30	20	68	46	29	30
0.050	87	62	47	33	96	70	48	47

Н8 и для раствора соответственно; E — молярная энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

Значения энергии активации при различных давлениях для Н8 и раствора приведены в табл. 3.

Энергию активации E можно аппроксимировать линейной формулой: $E = E^* + dE/dP \cdot P$, где E^* — энергия активации при $P = 0$. Величина dE/dP имеет размерность молярного объема. Ее значения при различных давлениях приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения E и dE/dP при различных давлениях для Н8 и для раствора

Вещество	$P, \text{ МПа}$	$E, \text{ kJ/mol}$	$dE/dP, 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Н8	0.1	35.8	41
	30	36.8	37
	50	37.4	34
	70	38.1	32
	90	38.8	31
	110	39.4	30
Раствор	0.1	37.4	44
	30	38.6	38
	50	39.3	33
	70	40	30
	90	40.5	29
	110	41	29

Таблица 4. Сравнение значений $d(\ln(\gamma_1/\Delta\chi))/dP$, рассчитанных по выражению (6) и полученных из экспериментальных зависимостей

$T, \text{ K}$	$dQ/dP, \text{ GPa}^{-1}$	$d(\ln(\gamma_1/\Delta\chi))/dP, \text{ МПа}$	
		расчет по (6)	эксперимент
300	1.78	0.014	0.0132
305	2	0.0121	0.0129
310	2.33	0.0109	0.0127
315	2.91	0.0107	0.0125
320	4.36	0.0123	0.0123

$T, \text{ K}$	$d(\ln(\gamma_1/\Delta\chi))/dP, \text{ МПа}^{-1}$	
	расчет по (6)	эксперимент
300	0.0171	0.0132
305	0.0133	0.0129
310	0.0106	0.0127
315	0.0097	0.0125
320	0.0090	0.0123

Из приведенных данных следует, что с увеличением давления происходит уменьшение параметра dE/dP . Это соответствует уменьшению тангенса угла наклона изохор на рис. 4. Если при атмосферном давлении для Н8 параметр dE/dP составляет $41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, что соответствует 14% от объема вещества, то при давлении в 110 МПа этот параметр почти на треть меньше. Из этого следует, что увеличение давления приводит к уменьшению свободного объема между молекулами, что затрудняет переход молекул из одного равновесного положения в другое.

Полуфеноменологическая теория вращательной вязкости, разработанная Диого и Мартиншем [3] и основанная на приближении среднего поля Майера–Заупе, дает следующее выражение для γ_1 :

$$\gamma_1 = qQ^2 \exp \left[\frac{\varepsilon \cdot Q}{kT} + \frac{\theta \cdot Q^2}{T - T^*} \right], \quad (6)$$

где q, θ — константы; T^* — температура, при которой начинается процесс „замораживания“ вращения директора.

В температурном интервале $T_C < T < T^*$ поведение γ_1 определяется главным образом изменением вероятности перехода молекул из возбужденного в основное состояние, связанным с изменением „свободного объема“

$$\gamma_1(T_C < T < T^*) \approx q \cdot Q^2 \exp \left[\frac{\theta \cdot Q^2}{T - T^*} \right]. \quad (7)$$

От давления зависят два параметра: Q и T^* . Величина параметра порядка прежде всего зависит от разности $T_C - T$. При $T_C - T = \text{const}$ параметр ориентационного порядка Q практически не меняется с давлением. Таким образом, зависимость параметра ориентационной упорядоченности от давления сводится к его зависимости от $T_C(P)$

$$\frac{dQ}{dP} = \frac{dQdT_C}{dT_C dP}. \quad (8)$$

Результаты расчета $d(\ln(\gamma_1/\Delta\chi))/dP$ в Н8 при $dT^*/dP \approx 0.14 \text{ K/MPa}$ приведены в табл. 4.

Список литературы

- [1] Хабибуллаев П.К., Геворкян Э.В., Лагунов А.С. Реология жидких кристаллов. Ташкент: Фан, 1992. 300 с.
- [2] Вековищев М.П. Канд. дис. М.: МПУ, 1997. 170 с.
- [3] Diogo A., Martins A.F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 66. P. 133.