

03

Динамические свойства растворов нематических жидких кристаллов в пульсирующих магнитных полях

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

Московский государственный областной университет
E-mail: shevchukmv@rambler.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2003 г.

Исследовано поведение коэффициента вращательной вязкости нематического жидкого кристалла (НЖК) Н8 и его раствора в немезогенном растворителе (бензоле) при изменяющихся термодинамических параметрах состояния (p, T).

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 физико-химические свойства многих ЖК в настоящее время достаточно полно освещены в научной литературе, то публикаций, посвященных растворам ЖК, очень мало.

В данной работе представлены результаты измерений отношения коэффициента вращательной вязкости к диамагнитной восприимчивости ($\gamma_1/\Delta\chi$) НЖК Н8 (эвтектическая смесь 2/3 (в массовых долях) Н-1 (н-п-метоксибензилиден-п-бутиланилин (МББА)) и 1/3 Н-3-н-п-этоксibenзилиден-п-бутиланилин (ЭББА)) и раствора НЖК Н8 в бензоле (отношение масс растворенных веществ 7 : 1 для Н8 и C_6H_6 соответственно) в температурном интервале от 292 до 343 К и диапазоне давлений до 110 МПа.

Термодинамические свойства НЖК Н8 достаточно хорошо изучены [1,2]. Он имеет широкий температурный интервал существования мезофазы (от 263 до 326 К при атмосферном давлении). Оптическими методами установлено, что добавление в Н8 немезогенного растворителя приводит к понижению температуры фазового перехода нематик–изотропная жидкость.

Области существования нематической фазы Н8 и его раствора под давлением определялись нами по экспериментальным значениям измеряемых акустических параметров. В исследуемом интервале давлений зависимость температуры перехода нематик–изотропная жидкость ($T_c(P)$) как для чистого Н8, так и для его раствора достаточно хорошо описываются линейным соотношением:

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

где $dT/dP = 0.29$ К/МПа.

Действие магнитного поля на НЖК приводит к возникновению упорядоченной ориентационной структуры. В больших ($l \geq 10^{-3}$ м) первоначально неориентированных образцах НЖК, размер которых значительно превышает магнитную длину когерентности, после включения магнитного поля происходит переориентация директора \mathbf{n} вдоль поля. Однако вязкие моменты и наличие дефектов препятствуют этому движению. Со временем директор устанавливается вдоль поля и в НЖК образуется монодоменная структура. В работе [4] получено выражение, связывающее изменение коэффициента поглощения ультразвука в магнитном поле с ориентацией директора нематической фазы:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_{\parallel}(t)}{f^2} = c^* + a \cdot \frac{1 - \sqrt{\frac{e^-}{1-e^-}} \arccos \sqrt{e^-}}{1 - e^-} \\ + b \cdot \frac{1 + \frac{e^-}{2} - \frac{3}{2} \sqrt{\frac{e^-}{1-e^-}} \arccos \sqrt{e^-}}{(1 - e^-)^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $e^- = \exp[-2t/\tau_n]$, $\tau_n = 2/\omega_0$ — время релаксации директора, c^* , a , b — параметры угловой зависимости коэффициента поглощения на квадрат частоты. Значение этого параметра для НЖК, ориентированного вдоль волнового вектора, равно $\alpha_{\parallel}/f^2 = c^* + a + b$, а для неориентированного НЖК равно $\alpha_0/f^2 = c^* + 1/3 a + 1/5 b$.

Измерения производились импульсным методом фиксированного расстояния, описанным в работе [3]. Полученные экспериментальные временные зависимости (рис. 1) соответствуют модели, лежащей в основе формулы (2). По рассчитанным по ним значениям τ_n ($\tau_n = \gamma_1/\Delta\chi \cdot \mu_0 \cdot H^2$) найдена величина $\gamma_1/\Delta\chi$ для различных значений

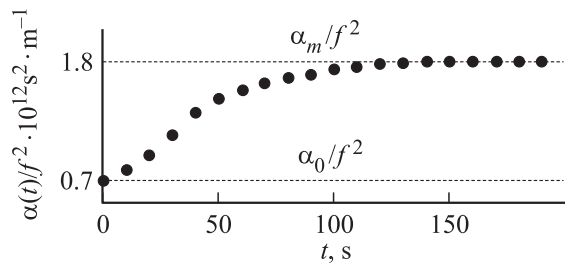


Рис. 1. Временная зависимость $\alpha_{\parallel}(t)/f^2$ для Н8 при $B = 0.052 \text{ Т}$, $P = 0.1 \text{ МПа}$, $T = 315 \text{ К}$, $f = 6.5 \text{ МГц}$.

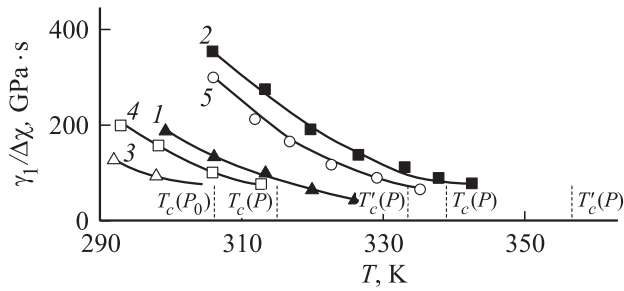


Рис. 2. Зависимость $\gamma_1/\Delta\chi$ от температуры для Н8 при давлениях (P , МПа): 1 — 30 и 2 — 110 и раствора при давлениях (P , МПа): 3 — 0,1, 4 — 30 и 5 — 110.

параметров состояния (P, T). Соответствующие значения для некоторых давлений и температур приведены на рис. 2. Температурные зависимости отношения $\gamma_1/\Delta\chi$ при различных давлениях носят экспоненциальный характер и описываются выражениями вида:

$$\frac{\gamma_1}{\Delta\chi} = A \exp \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

где A — постоянный коэффициент, который является индивидуальной характеристикой НЖК и для Н8 и его раствора не зависит от температуры и давления, E — молярная энергия активации, R —

Значения энергии активации

Вещество P , МПа	Н8 E , kJ/mol.	Раствор E , kJ/mol.
0.1	35.8	—
10	36.1	—
30	36.8	38.3
50	37.4	38.8
70	38.1	39.5
90	38.8	40.1
110	39.4	40.8

универсальная газовая постоянная. Значения энергии активации при различных давлениях для Н8 и его раствора приведены в таблице.

Энергию активации можно представить в виде линейной формулы $E = E_0 + dE/dP(p - p_0)$, где $E_0 = E(p_0)$ — энергия активации при нормальном давлении. Величина dE/dP — называется активационным объемом и в исследуемом интервале давлений и температур составляет 33 и 32 см³/mol. для Н8 и его раствора соответственно, что составляет приблизительно 11% от молярного объема вещества.

Одна из удачных полуфеноменологических теорий вращательной вязкости разработана Диого и Мартиншем [5]. Она основана на приближении среднего поля Майера–Заупе и дает следующее выражение для γ_1 :

$$\gamma_1 = q \cdot S^2 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon \cdot S}{k \cdot T} + \frac{\theta \cdot S^2}{T - T^*}\right), \quad (4)$$

где q , θ — константы; $S = \langle 3/2 \cos^2 \psi - 1/2 \rangle$ — параметр ориентационного порядка Цветкова (степень ориентации), T^* — температура, при которой начинается процесс „замораживания“ вращения директора. Произведение $q \cdot S^2$ в выражении (4) соответствует в наших обозначениях величине $A \cdot \Delta\chi$. Так как в исследуемом веществе A является постоянной, то вдали от фазового перехода степень ориентации $S \sim \Delta\chi$. Температурная зависимость γ_1 определяется двумя экспоненциальными членами, в которых имеется три подгоночных параметра (ε , θ , T^*), определение которых независимым путем не представляется возможным.

Список литературы

- [1] *Богданов Д.Л.* Исследование ориентационных свойств жидких кристаллов в переменных полях акустическим методом. М.: ВЗМИ, 1980. С. 186.
- [2] *Зуев А.Н.* Ориентационная релаксация в жидких кристаллах при изменяющихся P, V, T — термодинамических параметрах состояния. Канд. дис. М.: МПУ, 1992. С. 166.
- [3] *Богданов Д.Л., Осипов А.В.* и др. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Курск, 1997. С. 109–115.
- [4] *Геворкян Э.В.* // Применение ультразвуки к исследованию вещества. М.: ВЗМИ, 1980. В. 32, С. 48–58.
- [5] *Diogo A.C., Martins A.F.* // Mol. cryst. Liquid cryst. 1981. V. 66. P. 133.