

## АКУСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕСИ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

**Алексей Николаевич Ларионов**<sup>1</sup>, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики  
**Валерий Сергеевич Воищев**<sup>1</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,  
 заведующий кафедрой физики

**Нина Николаевна Ларионова**<sup>2</sup>, кандидат физико-математических наук,  
 доцент кафедры естественно-научных дисциплин

**Ольга Васильевна Воищева**<sup>1</sup>, кандидат химических наук, доцент кафедры физики

**Андрей Игоревич Ефремов**<sup>1</sup>, ассистент кафедры физики

<sup>1</sup>Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

<sup>2</sup>Институт международного образования Воронежского государственного университета

Приведены результаты измерений коэффициента поглощения и скорости ультразвука в смеси нематических жидких кристаллов, однородно ориентированной статическим магнитным полем и в неориентированном образце при изменяющихся термодинамических параметрах состояния. Измерения акустических параметров выполнены импульсным методом фиксированного расстояния на частоте ультразвука 2,9 МГц. В рамках гидродинамики нематической фазы интерпретируется зависимость акустических параметров от угла ориентации директора относительно волнового вектора. Выполнен анализ температурной зависимости анизотропии скорости ультразвука с учетом нормальной и критической составляющей. Температурная зависимость времени релаксации нормального вклада в анизотропию скорости ультразвука описывается экспоненциальным законом. Понижение температуры в окрестности фазового перехода приводит к резкому увеличению времени релаксации критического вклада, температурная зависимость которого описывается показательной функцией с критическим показателем, равным  $1,03 \pm 0,04$ . Показана эффективность акустического метода исследования релаксационных свойств НЖК. Полученный количественный материал может быть использован при расчете электронных устройств с жидкокристаллическим рабочим телом.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** релаксация, нематический жидкий кристалл, смесь, коэффициент поглощения, скорость ультразвука.

The authors present the results of measuring the absorption coefficient and ultrasound velocity in the mixture of nematic liquid crystals uniformly oriented by static magnetic field in a non-oriented sample under changeable thermodynamic state parameters. Measurements of acoustic parameters were performed by impulse method at the frequency of ultrasound equal to 2.9 MHz. In the context of hydrodynamics of nematic phase there is a dependence of acoustic parameters from the angle between the director of the nematic liquid crystal and the wave vector. The author has performed the analysis of temperature dependence of anisotropy of ultrasound velocity with the account of existence of normal and critical component. The temperature dependence of relaxation time of normal contribution to anisotropy of ultrasound velocity has an exponential character. A decrease in temperature in the phase transition zone leads to a sharp increase in the duration of relaxation of critical contribution, for which the temperature dependence is described by an exponential function with the critical index equal to  $1.03 \pm 0.04$ . The author shows the efficiency of acoustic method of studying the relaxation properties of NLC. The resulting quantitative material can be used in the calculation of electronic devices with an LCD working body.

**KEY WORDS:** relaxation, nematic liquid crystal, mixture, absorption coefficient, ultrasound velocity.

**В**ведение. Актуальной проблемой физики жидкокристаллического состояния вещества является установление связи интегрального динамического поведения мезофазы с конкретными микроскопическими релаксационными процессами, которые могут быть обусловлены как вращением анизометрических молекул и их фрагментов, так и движением молекулярных ансамблей. В частности, следствием кооперативного вращения молекул относительно коротких осей являются процессы релаксации директора, составляющие основу действия устройств отображения оптической информации. Для образцов малой толщины (10÷100 мкм), используемых [1] в жидкокристаллических индикаторах, эти процессы адекватно описываются в рамках гидродинамической теории нематических

жидких кристаллов (НЖК), учитывающей ориентирующие действия ограничивающих поверхностей. Тем не менее, есть теоретические и экспериментальные основания полагать, что в образцах, линейные размеры которых значительно превышают магнитную длину когерентности, где можно пренебречь влиянием границы, динамика ориентационной макроструктуры не согласуется с выводами гидродинамики. Возможно, это связано с частичным нарушением монодоменности образца. Таким образом, целесообразным представляется исследование релаксационных свойств в больших объемах НЖК, ориентированных внешним электрическим или магнитным полем.

Целью настоящей работы является изучение релаксационных свойств смесей НЖК акустическим методом, позволяющим проводить исследования в больших объемах вещества в автоклавных условиях.

**Метод и объект исследования**

Исследования выполнены импульсным методом фиксированного расстояния [2] при частоте ультразвука  $f = 2,9 \text{ МГц}$ .

Образец ориентировался магнитным полем с индукцией  $0,15 \text{ Тл}$  и  $0,29 \text{ Тл}$ , значительно превышающей значение насыщения ( $0,09 \text{ Тл}$ ), что обеспечивает однородную ориентацию образца.

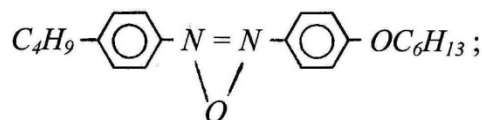
Система термостатирования акустической камеры обеспечила стабильность температуры  $\pm 0,01 \text{ К}$ .

В процессе эксперимента образец подвергался воздействию гидростатического давления, значения которого изменялись в диапазоне  $10^5 \div 6 \cdot 10^7 \text{ Па}$ .

Погрешность измерения давления составила  $0,05 \text{ МПа}$ . Относительная погрешность измерения скорости ультразвука составила  $0,01\%$ , анизотропии скорости –  $2\%$ . Относительная погрешность измерения параметра  $\Delta\alpha/f^2$ , где  $\Delta\alpha = \alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}$ ,  $\alpha^{\parallel}$  и  $\alpha^{\perp}$  – коэффициенты поглощения ультразвука, распространяющегося соответственно параллельно и перпендикулярно директору НЖК,  $f$  – частота ультразвука.

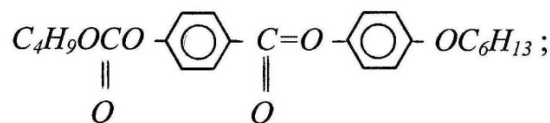
Исследована смесь (Н-96) четырех НЖК:

а) п-н-бутил-п-гексилоксиазоксибензола

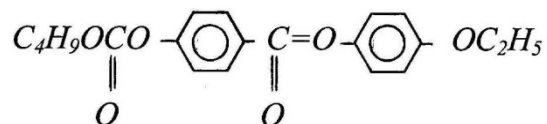


б) п-н-бутил-метоксиазоксибензола (БМОАБ, ЖК-434);

в) н-бутил-п-(н-гексилоксифеноксикарбонил)-фенилкарбоната (Н-22)



г) н-бутил-(н-этоксифеноксикарбонил)-фенилкарбоната (Н-23)



Изучение смеси НЖК обусловлено тем, что присущее смесям расширение температурного интервала нематической фазы относительно компонентов обеспечивает возможность исследования релаксационных свойств в области состояний, не подверженных влиянию предпереходных явлений. Температура  $T_c$  фазового перехода НЖК – изотропная жидкость (ИЖ) смеси Н-96 при атмосферном давлении равна  $348,0 \text{ К}$ .

**Результаты исследования и обсуждение**

Исследована анизотропия свойств жидких кристаллов, которая, в частности, проявляется в зависимости акустических параметров от угла  $\theta$  взаимной ориентации директора

НЖК и волнового вектора. Магнитное поле, параллельное волновому вектору, увеличивает коэффициент поглощения ультразвука ( $a^{\parallel}/f^2$ ), а магнитное поле, перпендикулярное волновому вектору, уменьшает коэффициент поглощения ( $a^{\perp}/f^2$ ) относительно его значения в неориентированном образце.

Температурный коэффициент анизотропии коэффициента поглощения ультразвука ( $\Delta\alpha = \alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}$ ) частотой 2,9 МГц в статическом магнитном поле индукцией 0,15 Тл и 0,29 Тл, измеренного при различных давлениях, меняет знак при температуре  $T_{min}$  (рис. 1), связанной с температурой  $T_c$  фазового перехода НЖК – ИЖ соотношением:  
 $T_c - T_{min} = 20,0 \text{ К}$ .

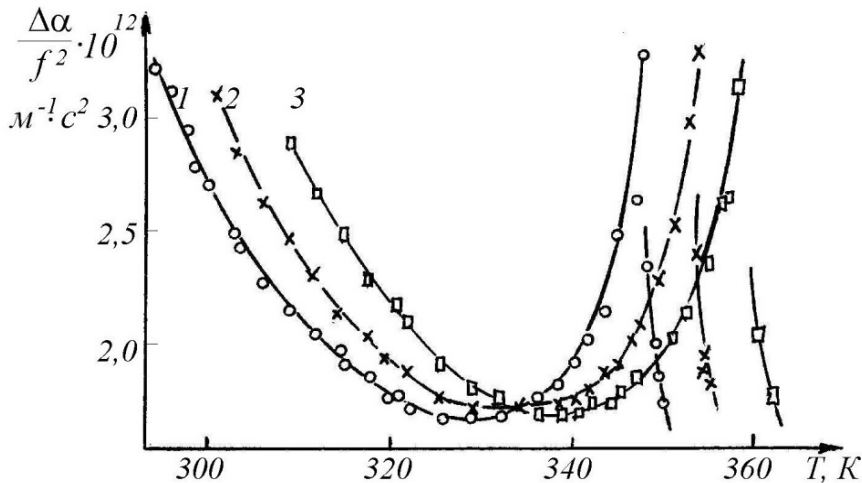


Рис.1. Температурная зависимость параметра  $\Delta\alpha/f^2$  при давлении: 1 –  $10^5 \text{ Па}$ ; 2 –  $2 \cdot 10^7 \text{ Па}$ ; 3 –  $4 \cdot 10^7 \text{ Па}$  в статическом магнитном поле индукцией 1 – 0,15 Тл; 2, 3 – 0,29 Тл

Максимум анизотропии коэффициента поглощения ультразвука в области фазового перехода НЖК – ИЖ при повышении давления смещается в область более высоких температур. В смеси Н–96 повышение давления приводит к увеличению температуры фазового перехода НЖК – ИЖ

$$T_c(P) = T^{\alpha}_{C0} + k \cdot P = T^{\alpha}_{C0} \cdot (1 + k_C \cdot P), \tag{1}$$

где  $T^{\alpha}_{C0} = 348,0 \text{ К}$  – температура, при которой исчезает анизотропия коэффициента поглощения ультразвука при атмосферном давлении,

$k_C = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$  – коэффициент пропорциональности.

Симбатный характер зависимостей  $\Delta\alpha(T)/f^2$ , полученных при различных давлениях (рис. 1), позволяет связать влияние давления на величину  $\Delta\alpha/f^2$  с зависимостью (1) температуры  $T_c$  от давления. Если температуру, при которой проводился эксперимент, обозначить символом  $T_{\Delta}$ , то на температурной шкале соответствующая точка отстоит от температуры  $T_{C0} = T^{\alpha}_{C0}$  на величину  $\Delta T = T_{C0} - T_{\Delta}$ . Увеличение давления приводит к повышению температуры фазового перехода в соответствии с уравнением (1) и к увеличению значения  $\Delta T_C$ , которое определяется выражением

$$\Delta T_C = T_C(P) - T_{\Delta} = T_{C0} + k \cdot P - T_{\Delta} = \Delta T_{C0} + k \cdot P. \tag{2}$$

Экспериментальные изобары  $\Delta\alpha(T)/f^2$  в исследованном диапазоне давлений, построенные в системе координат  $\Delta\alpha(T)/f^2 \sim f(\Delta T_C)$  (рис. 2), в пределах погрешности эксперимента, совпадают с зависимостью  $\Delta\alpha(T)/f^2$  при атмосферном давлении.

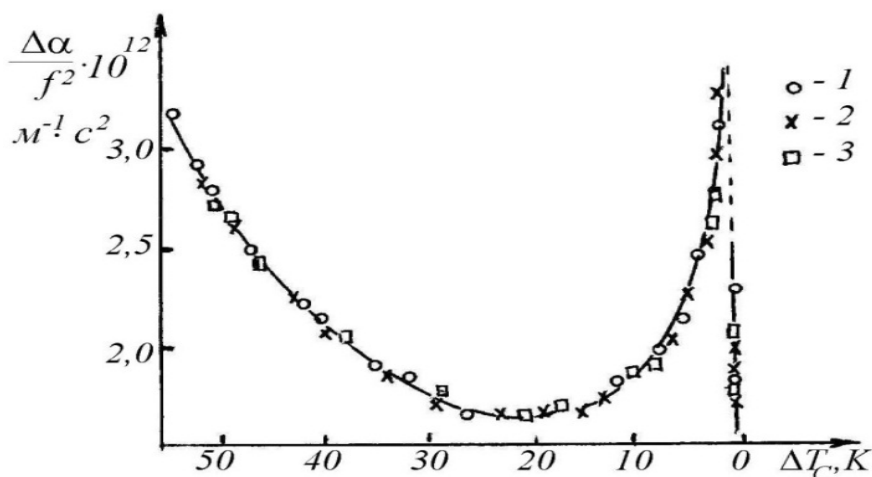


Рис.2. Зависимость  $\Delta\alpha/f^2$  от  $\Delta T_c$  при давлении 1 –  $10^5$  Па; 2 –  $2 \cdot 10^7$  Па; 3 –  $4 \cdot 10^7$  Па в статическом магнитном поле индукцией 1 – 0,15 Тл; 2, 3 – 0,29 Тл

Скорость ультразвука частотой 2,9 МГц в неориентированном образце уменьшается при повышении температуры как в нематической, так и в изотропной фазе, за исключением области фазового перехода НЖК – ИЖ, где наблюдается минимальное значение скорости ультразвука, равное 1320 м/с (табл. 1).

Таблица 1. Скорость ультразвука частотой 2,9 МГц в неориентированном образце при давлении  $P = 10^5$  Па

Т, К	313	318	323	328	333	338	343	348	353	358	363
с, м/с	1484	1456	1436	1416	1397	1375	1360	1320	1337	1322	1314

Величина температурного коэффициента скорости ультразвука  $\partial c/\partial T$  частотой 2,9 МГц незначительно уменьшается при повышении температуры от значения 4,7 м/(с·К) при  $\Delta T_c = T_c - T = 15$  К.

В области фазового перехода параметр  $\partial c/\partial T$  резко возрастает, например  $\partial c/\partial T = 7$  м/(с·К) при  $\Delta T_c = 5$  К.

Зависимость скорости от частоты ультразвука характеризуется дисперсным коэффициентом

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{C_{2,9}}{C_{560}} \right)^2, \quad (3)$$

где  $c_{2,9}$  и  $c_{560}$  – скорость ультразвука частотой соответственно 2,9 МГц и 560 МГц.

Повышение температуры сопровождается уменьшением дисперсионного коэффициента (табл. 2).

Таблица 2. Значения дисперсионного коэффициента при давлении  $P = 10^5$  Па

Т, К	313	318	323	328	333	338	343	348	353	358	363
$\varepsilon \cdot 10^2$	5,18	4,75	4,57	4,11	3,9	3,67	4,01	3,53	3,43	2,88	2,39

Магнитное поле оказывает существенное влияние на скорость ультразвука. Включение магнитного поля, параллельного волновому вектору, приводит к увеличению скорости ультразвука ( $c_{\parallel}$ ). Магнитное поле, нормальное волновому вектору, вызывает уменьшение скорости ультразвука ( $c_{\perp}$ ), то есть  $c_{\parallel} > c_{\perp}$ , поэтому анизотропия скорости ультразвука  $\Delta c = c_{\parallel} - c_{\perp}$  положительна во всем температурном интервале нематической фазы.

Температурная зависимость относительной анизотропии скорости  $\Delta c/c^\perp$  характеризуется наличием максимума в окрестности температуры просветления и резким уменьшением до нуля при  $T \rightarrow T_c$  (рис. 3).

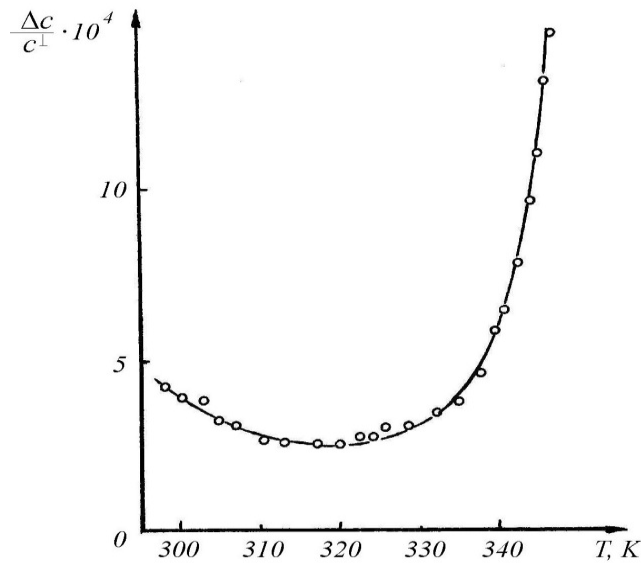


Рис.3. Температурная зависимость параметра  $\Delta c/c^\perp$  в статическом магнитном поле индукцией 0,29 Тл при  $P = 0,1$  МПа

Гидродинамика нематической фазы описывает зависимость скорости ультразвука уравнением [3]

$$\frac{c^\parallel - c(\theta)}{c^\perp} = \alpha \cdot \cos^2 \theta + b \cdot \cos^4 \theta. \quad (4)$$

Экспериментальные исследования показали, что вторым слагаемым правой части уравнения (4) можно пренебречь, то есть

$$\frac{c^\parallel - c(\theta)}{c^\perp} = \frac{\Delta c(\theta)}{c^\perp} = \alpha \cdot \cos^2 \theta. \quad (5)$$

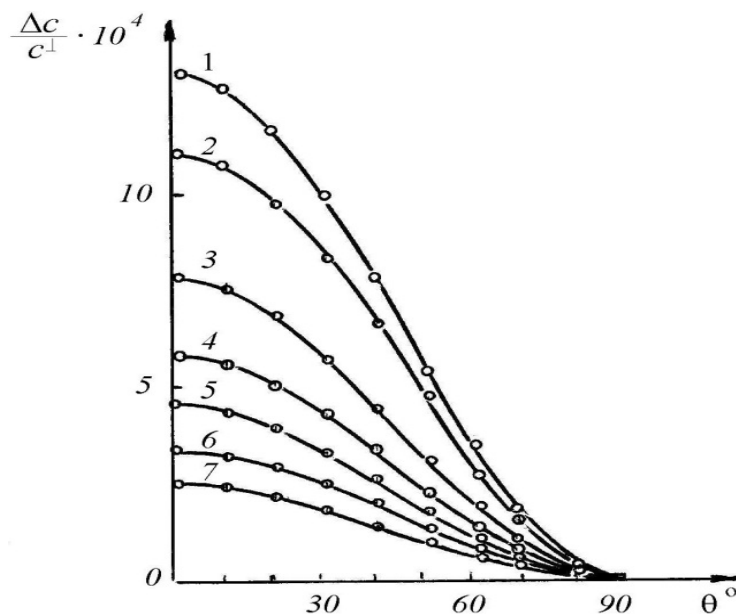


Рис. 4. Зависимость  $\Delta c(\theta)/c^\perp$  от угла взаимной ориентации директора и волнового вектора при давлении  $10^5$  Па в статическом магнитном поле индукцией 0,29 Тл при температуре: 1 – 345,6 К; 2 – 344,3 К; 3 – 342,4 К; 4 – 339,6 К; 5 – 337,4 К; 6 – 333,0 К; 7 – 320,0 К

Из рисунка 4, на котором точками представлены результаты измерений, а сплошные линии построены согласно уравнению (5), следует согласие выводов гидродинамики с экспериментальными данными.

Обнаруженное экспериментально возрастание анизотропии коэффициента поглощения ультразвука  $\Delta\alpha(T)/f^2$  в нематической фазе в окрестности температур фазовых переходов (рис. 1, 2) свидетельствует о существовании релаксационных механизмов, ответственных за анизотропию акустических свойств.

В рамках обобщенной гидродинамики с учетом частотной зависимости упругих свойств решена задача распространения ультразвука в нематической фазе [3-7].

Температурная зависимость анизотропии скорости ультразвука может быть представлена суммой двух составляющих, учитывающих нормальный  $[\Delta c(T)/c^\perp]_n$  и критический  $[\Delta c(T)/c^\perp]_k$  релаксационные процессы

$$\frac{\Delta c(T)}{c^\perp(T)} = \left( \frac{\Delta c(T)}{c^\perp(T)} \right)_n + \left( \frac{\Delta c(T)}{c^\perp(T)} \right)_k, \quad (6)$$

где

$$\left( \frac{\Delta c(T)}{c^\perp(T)} \right)_n = \frac{\Delta c_n(T) \cdot \tau_n^2(T) \cdot \omega^2}{1 + \omega \cdot \tau_n^2}, \quad (7)$$

$$\left( \frac{\Delta c(T)}{c^\perp(T)} \right)_k = \frac{\Delta c_k(T) \cdot \tau_k^2(T) \cdot \omega^2}{1 + \omega \cdot \tau_k^2}, \quad (8)$$

где  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ ,  $\Delta c_n(T) = A_1 \cdot S^2(T)$ . Здесь  $\tau_n$  и  $\tau_k$  – время релаксации соответственно нормального и критического вклада.

В предположении, что в окрестности температуры просветления доминирует критический релаксационный процесс, рассчитано время релаксации  $\tau_k$  (табл. 3).

Таблица 3. Значения  $\tau_k$  при  $f = 2,9$  МГц и давлении  $P = 10^5$  Па

$T_c, K$	337,6	340,8	342,4	343,8	344,3	345,6
$\tau_k, 10^8, c$	2,56	4,04	4,89	6,37	7,76	12,5

Величина  $\tau_k$  возрастает более чем на порядок в окрестности температуры фазового перехода НЖК – ИЖ. Температурная зависимость  $\tau_k$  описывается соотношением

$$\tau_k(T) = \tau_{0k} \cdot \left( \frac{\Delta T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}, \quad (9)$$

где  $\tau_{0k}$  – константа, равная  $7,25 \cdot 10^8$  с для Н-96;

$\gamma$  – критический показатель, равный  $1,03 \pm 0,04$  для Н-96, зависящий от давления.

Величина нормального вклада уменьшается при повышении температуры (табл. 4).

Таблица 4. Значения составляющих  $\Delta c/c^\perp$  при  $P = 10^5$  Па

$T, K$	300,4	310,6	317,1	327,9	337,4	340,8
$(\Delta c/c^\perp)_k \cdot 10^4$	0,29	0,42	0,58	1,16	3,23	5,68
$(\Delta c/c^\perp)_n \cdot 10^4$	3,63	2,23	1,98	1,89	1,29	0,74

Нормальный вклад обусловлен конформационными превращениями (вращательной изомерией) в концевых цепях молекул, что объясняет его слабую температурную зависимость. Критический вклад резко возрастает по мере приближения к температуре фазового перехода НЖК – ИЖ.

### **Заключение**

Показана эффективность акустического метода исследования релаксационных свойств НЖК.

Обнаружено резкое увеличение анизотропии коэффициента поглощения ультразвука в окрестности фазовых переходов.

Зависимость скорости ультразвука от угла взаимной ориентации директора и волнового вектора согласуется с выводами гидродинамики нематической фазы.

Рассчитаны значения нормального и критического вклада в анизотропию скорости ультразвука.

Рассчитаны время релаксации критического вклада и его температурная зависимость.

Полученный количественный материал может быть использован при расчете электронных устройств с жидкокристаллическим рабочим телом.

---

### **Список литературы**

1. Акустические исследования влияния давления и температуры на вязкость нематических жидких кристаллов / Ларионов А.Н. [и др.] // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – 2012. – № 38. – С. 35–39.
2. Акустические исследования динамики ориентационных процессов в низкотемпературном интервале нематической фазы / Ларионов А.Н. [и др.] // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – 2012. – № 38. – С. 40–44.
3. Скорость ультразвука и сжимаемость жидких кристаллов при изменяющихся PVT – термодинамических параметрах состояния / Ларионов А.Н. [и др.] // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – 2010. – № 37. – С. 58–63.
4. Belyaev V.V. Viscosity of Nematic Liquid Crystals / V.V. Belyaev. – Cambridge International Science Publishing, 2009. – 240 p.
5. Jähmig F. Dispersion and absorption of sound in nematics / F. Jähmig. // Z. Physik. – 1973. – Vol. 258. – P. 199–208.
6. Larionov A.N. Viscous properties of nematic mixture at variation of PVT-state parameters / A.N. Larionov, N.N. Larionova, S.V. Pasechnik // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2004. – Vol. 409. – P. 459–466.
7. Nagai S. Ultrasonic investigation of rotational isomerism of mesomorphic compounds / S. Nagai, P. Martinoty, R. Zana // J. Phys. Lett., 1975. – Vol. 36. – No. 1. – P. 13–15.