

УДК 534.231.

А. С. Кашицын

АКУСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СМЕКТИКА В

ACOUSTIC PARAMETERS OF SMECTIC B

ГОУ ВПО «Шуйский государственный педагогический университет»,
кафедра физики и методики обучения, 155900 Шуя, ул. Кооперативная, д. 24

Получены температурные зависимости скорости и коэффициента поглощения продольного ультразвука в окрестности фазового перехода в смектическую В-фазу пентилоксибензилиденгексиланилина (ПБГА) в диапазоне частот 3 – 27 МГц. Измерения акустических параметров проведены при различных ориентациях волнового вектора относительно направления преимущественной ориентации нормалей к смектическим слоям. Установлено, что при фазовом переходе смектик С – смектик В имеет место резкое увеличение скорости ультразвука и инверсия знака ее анизотропии.

The temperature dependencies of velocity and attenuation coefficient of longitudinal ultrasound at frequency 3 – 27 MHz were obtained. The measurements were carried out for different orientation of wave vector and primary orientation of smectic normals. Experimental results are compared with theoretical predictions. It is shown that ultrasound velocity is increased at temperature phase transition to smectic B. The inverse sign of ultrasound velocity anisotropy is observed at phase transition smectic C – smectic B.

Ключевые слова: смектик, скорость ультразвука, коэффициент поглощения, фазовые переходы, анизотропия, модуль упругости, коэффициент вязкости, релаксация, дисперсия

Key words: smectic, ultrasound velocity, attenuation coefficient, phase transitions, anisotropy, elastic module, viscosity coefficient, relaxation, dispersion

Введение

Ранее акустические методы успешно применялись для исследования особенностей термодинамической неравновесности нематических, смектических А и С-фаз, включая области соответствующих фазовых превращений [1, 2]. Смектические В-фазы жидких кристаллов в этом плане изучены значительно менее подробно, а существующие теоретические модели нуждаются в дополнительных экспериментальных сведениях.

Считается, что кристаллические смектики В возникают при структурировании центров тяжести молекул в пределах смектических слоев [3]. При этом, длинные оси молекул могут быть ориентированы перпендикулярно или наклонно относительно плоскости слоя. Опубликованные по рассматриваемому вопросу результаты являются недостаточно полными, что объясняется как экспериментальными трудностями, так и проблемами теоретического характера [4, 5].

Акустический метод дает возможность получить некоторые дополнительные сведения о природе динамических процессов в окрестности фазовых превращений и о структурных особенностях образцов смектических фаз в условиях, когда влиянием ограничивающих образец поверхностей можно пренебречь. Последнее имеет существенное значение при экспериментальном исследовании жидких кристаллов.

В работе представлены результаты экспериментального исследования температурной зависимости скорости и коэффициента поглощения продольных ультразвуковых волн в смектических фазах пентилоксибензилиденгексиланилина (ПБГА), включая области фазовых превращений. Исследованное соединение является полимезоморфным. При температуре 72 °С имеет место фазовый переход изотропная жидкость – нематическая фаза, при температуре 59,7 °С нематическая жидкость переходит в смектическую *A*-фазу, которая при $T = 51,2$ °С превращается в смектик *C*, а при температуре 49,6 °С имеет место фазовый переход смектик *C* – смектик *B*. Температурный интервал существования последнего составляет около 9 градусов. При дальнейшем охлаждении исследуемое вещество последовательно проходит ряд состояний, соответствующих низкосимметричным смектическим фазам и при температуре 33 °С кристаллизуется. Идентификация фаз осуществлялась по наблюдению текстуры образца в проходящем поляризованном свете под микроскопом.

Экспериментальные методы

Измерения акустических параметров проведены импульсно-фазовым методом в интервале частот 3 – 27 МГц [6]. Применяемый метод позволяет с высокой точностью проводить измерения приращений скорости и коэффициента поглощения ультразвука, вызванные различными внешними воздействиями. Основу метода составляет регистрация результата интерференции радиоимпульса с приемного пьезопреобразователя измерительной камеры, которая заполнена исследуемым веществом, и когерентного ему импульса задающего генератора, прошедшего через аттенюатор. Для проведения измерений использована многоканальная измерительная камера, в которой были размещены четыре пары пьезопреобразователей, способные генерировать акустический сигнал на частотах 3; 5; 8,7; 13; 27 МГц.

Длительность импульса возбуждения существенно превышала период колебаний, поэтому для расчета приращения скорости и коэффициента поглощения ультразвука использовались математические соотношения, справедливые для непрерывных сигналов. Если приращение скорости ультразвука, вызванное внешними воздействиями, значительно меньше ее абсолютного значения и, учитывая сдвиг фаз в пьезопреобразователях при изменении частоты в окрестности резонансной, можно получить:

$$c = c_0 \left[\left(\frac{f}{f_0} - 1 \right) \frac{c_0}{d(f_2 - f_1)} + 1 \right], \quad (1)$$

где f_1 и f_2 – частоты вблизи резонанса излучающего пьезопреобразователя, при которых наблюдаются последовательно два минимума при сложении электрического сигнала с приемного пьезопреобразователя и сигнала задающего генератора; c_0 – скорость ультразвука, относительно которой проводятся измерения; d – расстояние между излучающим и принимающим пьезопреобразователями; f_0 – частота, соответствующая минимуму суммарного сигнала при скорости c_0 ; f – текущее значение частоты.

Приращение коэффициента поглощения ультразвука определялось по изменению амплитуды электрического сигнала с приемного пьезопреобразователя в соответствии с выражением:

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta A - \Delta E}{8,68 \cdot d}, \quad (2)$$

где ΔA – отношение амплитуд сигналов, обусловленных изменением коэффициента поглощения, выраженное в децибелах; ΔE – поправка, учитывающая амплитудно-частотную характеристику системы пьезопреобразователей вблизи резонансной частоты.

Акустические параметры определялись относительно значений, измеренных в изотропной фазе исследованного соединения. Максимальная погрешность определения относительных изменений акустических параметров не превышала 1 %. Систематическая погрешность в определении абсолютных значений скорости и коэффициента поглощения ультразвука не более 0,5 % и 10 % соответственно.

Эксперименты проведены с образцами, которые приготовлены в режиме медленного охлаждения из изотропной фазы в присутствии внешнего магнитного поля индукции 0,3 Тл. Проведенные ранее исследования [2] показали, что в этих условиях формируется образец с преимущественной ориентацией нормалей к смектическим слоям вдоль направления магнитного поля.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости скорости ультразвука на частотах 3 и 13 МГц при продольной ориентации волнового вектора относительно направления внешнего магнитного поля, задающего направление преимущественной ориентации нормалей к смектическим слоям.

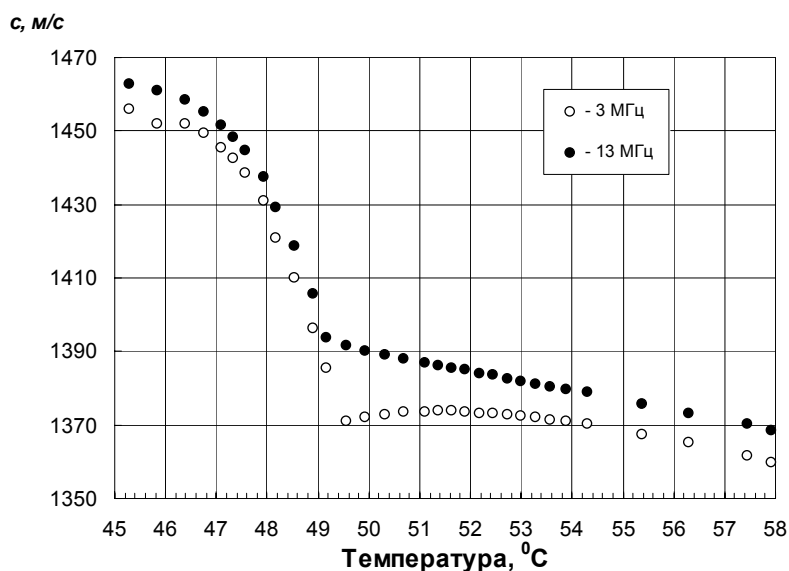


Рис. 1. Температурная зависимость скорости ультразвука (ПБГА) в окрестности фазового перехода в смектическую В-фазу при продольной ориентации волнового вектора относительно направления преимущественной ориентации нормалей к смектическим слоям

Из рис. 1 следует, что фазовый переход смектик *A* – смектик *C*, наблюдаемый оптически при температуре 51,2 °С, проявляется как изменение температурного коэффициента скорости ультразвука на низких частотах. Наблюдаемый факт характеризует увеличение сжимаемости смектических *C*-слоев, по сравнению с смектическими *A*-слоями, что качественно соответствует представлениям модели, учитывающей согласованный наклон молекул в пределах молекулярного слоя смектической *C*-фазы.

Фазовый переход в смектическую *B*-фазу характеризуется значительным увеличением скорости ультразвука для всех частот исследованного диапазона. Дисперсия характерна для всего температурного интервала существования смектических фаз. При фазовом переходе в смектик *B* величина дисперсии значительно уменьшается. Таким образом, характер термодинамической неравновесности смектической *B*-фазы существенно отличается от соответствующих характеристик более симметричных смектических *A* и *C*-фаз.

На рис. 2 приведена температурная зависимость скорости ультразвука на частоте 3 МГц для трех различных ориентаций волнового вектора относительно преимущественного направления нормалей к смектическим слоям ($\theta = 0^\circ$, $\theta = 45^\circ$, $\theta = 90^\circ$). Из представленных на рисунке данных следует, что анизотропия скорости ультразвука в смектической *A*-фазе ПБГА в большей степени возникает вследствие изменения упругих свойств среды в направлении, перпендикулярном преимущественной ориентации нормалей к смектическим слоям. Характер температурной зависимости скорости для различных направлений распространения ультразвука в смектических *A* и *C*-фазах оказывается сходным. Значения скорости ультразвука в направлениях, определяемых углами $\theta = 45^\circ$ и $\theta = 90^\circ$, оказываются практически одинаковыми в смектических *A* и *C*-фазах. При фазовом переходе в смектик *B* ситуация изменяется коренным образом и характер угловой зависимости скорости ультразвука претерпевает существенные изменения.

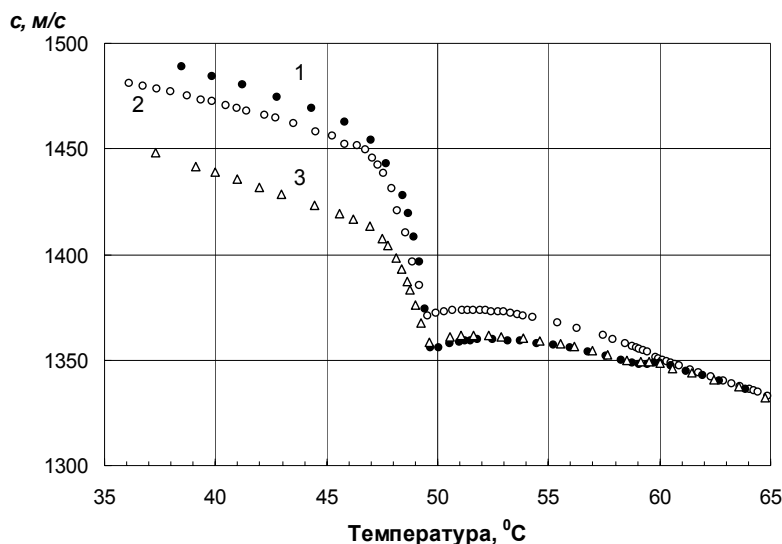


Рис. 2. Температурная зависимость скорости ультразвука на частоте 3 МГц в смектических фазах ПБГА при различных углах (θ) между волновым вектором и направлением преимущественной ориентации нормалей к смектическим слоям: 1 – $\theta = 90^\circ$, 2 – $\theta = 0^\circ$, 3 – $\theta = 45^\circ$

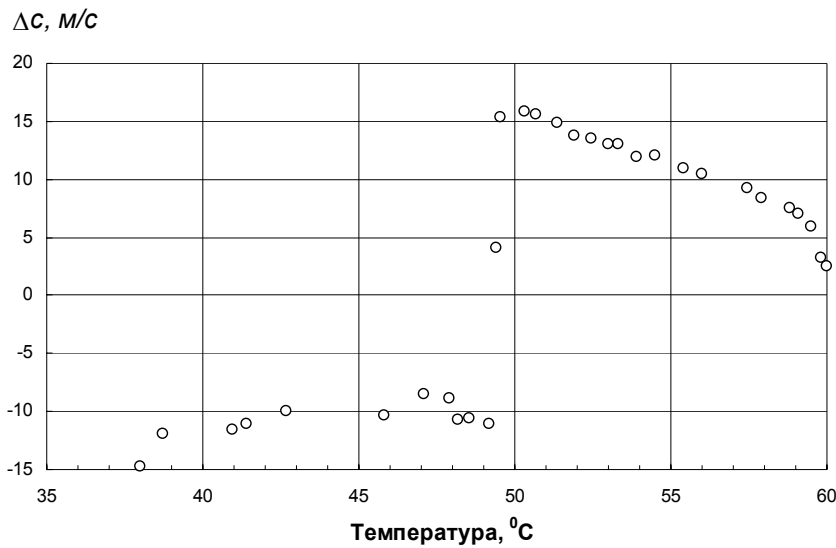


Рис. 3. Температурная зависимость анизотропии скорости ультразвука Δc в смектических фазах ПБГА на частоте 3 МГц

Анизотропия скорости ультразвука в смектиках *A* и *C* значительно превышает соответствующее значение в нематической фазе. При фазовом переходе смектик *C* – смектик *B* имеет место резкое увеличение скорости ультразвука и инверсия знака ее анизотропии (рис. 3). Отрицательный знак анизотропии скорости распространения ультразвуковых колебаний в пространственно ориентированных образцах смектических фаз жидких кристаллов обнаружен впервые.

Из приведенных на рис. 3 данных следует, что в окрестности фазового перехода смектис *C* – смектик *B* наблюдается смена знака анизотропии скорости ультразвука. Отсюда следует вывод о том, что смектические *B*-слои перестают играть определяющее значение в анизотропии упругих характеристик образца. Экспериментальные данные, полученные акустическими методами, свидетельствуют о том, что взаимодействие молекул в пределах смектического *B*-слоя оказывается более значительным, чем в смектических *A* и *C*-фазах.

Полагая, что возможный наклон молекул в смектическом *B*-слое невелик, вследствие небольшого температурного интервала существования смектика *C*, можно провести обработку полученных экспериментальных данных в рамках модели гексагональной структуры образца смектической *B*-фазы. Матрица упругих модулей для кристаллов гексагональной системы имеет пять независимых ненулевых элементов: $C_{11}=C_{22}$, C_{12} , $C_{13}=C_{23}$, C_{33} , $C_{44}=C_{55}$. Уравнение Кристоффеля в этом случае имеет три корня, которые дают выражения для угловой зависимости скорости распространения трех мод упругих колебаний, так называемых первого, второго и третьего звука [2]:

$$\begin{aligned} \rho c_1^2(\theta) &= C_{11} \sin^2 \theta + C_{33} \cos^2 \theta + C_{44} - \rho c_2^2(\theta) \\ \rho c_2^2(\theta) &= C_{44} \cos^2 2\theta + 0,25 B_0 \sin^2 2\theta \\ \rho c_3^2(\theta) &= C_{44} \cos^2 \theta + C_{66} \sin^2 \theta \end{aligned} \quad , \quad (3)$$

где c_1 , c_2 , c_3 – скорость распространения акустических мод первого, второго и третьего звука соответственно, θ – угол между волновым вектором и направлением оси симмет-

рии кристалла, $C_{66} = 0,5(C_{11} - C_{12})$, $B_0 = C_{11} + C_{33} - 2C_{13}$ – коэффициент, характеризующий сжатие смектических слоев. Выполняя необходимые преобразования для продольных звуковых волн получим:

$$\rho c_1^2(\theta) = C_{11} - 2(C_{11} - C_{13} - 2C_{44})\cos^2\theta + (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4C_{44})\cos^4\theta, \quad (4)$$

где ρ – плотность среды.

Таким образом, появляется возможность провести вычисление параметров C_{11}/ρ , $(C_{11} - C_{13} - 2C_{44})/\rho$ и $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4C_{44})/\rho$. Расчеты показывают, что параметр C_{11}/ρ заметно возрастает при уменьшении температуры и при $T = 47^\circ\text{C}$ имеет значение $21 \cdot 10^5 \text{ (м/с)}^2$. Комбинации модулей упругости $(C_{11} - C_{13} - 2C_{44})/\rho$ и $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4C_{44})/\rho$ имеют значения, не зависящие от температуры и приблизительно равные $2,5 \cdot 10^5 \text{ (м/с)}^2$ и $4,5 \cdot 10^5 \text{ (м/с)}^2$ соответственно. Обработка экспериментально полученных результатов показывает, что при фазовом переходе в смектическую B -фазу достаточно резко увеличиваются коэффициенты упругости, характеризующие деформации в перпендикулярном к нормали смектического слоя направлении. Это обстоятельство можно объяснить значительным увеличением взаимодействия между молекулами в слое, что качественно соответствует теоретической модели.

Результаты расчета также показывают, что в температурном интервале смектической B -фазы, в котором влиянием соответствующего фазового перехода можно пренебречь, значения упругих модулей C_{11} и C_{33} практически одинаковы. Исследования, проведенные с использованием сдвиговых волн [2], показали, что $C_{44} \ll C_{11}$. Из этого факта следует, что $C_{11} \approx C_{13}$, а температурная зависимость $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4C_{44})/\rho$ отражает температурную зависимость модулей упругости сжатия смектических слоев. Эта величина возрастает более чем в четыре раза по сравнению с ее значением в смектической C -фазе исследованного соединения.

Температурный интервал существования смектической B -фазы исследованного соединения характеризуется дисперсией скорости ультразвука, величина которой не превышает 8 % в исследованном диапазоне частот. Частотная зависимость скорости ультразвука для всех исследованных ориентаций волнового вектора относительно направления преимущественной ориентации нормалей к смектическим слоям в пределах точности проведенного эксперимента соответствует модели с единственным временем релаксации. В смектической B -фазе значение времени релаксации слабо зависит от температуры и составляет приблизительно 20 нс. Процессы с аналогичным значением динамических параметров характерны для других смектических фаз исследованного соединения, в условиях, когда можно пренебречь влиянием соответствующих фазовых переходов. Таким образом, можно утверждать, что основные выводы теоретической модели гексагональной упорядоченности центров тяжести молекул в смектическом B -слое не противоречат экспериментальным результатам измерения скорости распространения продольных акустических волн.

Матрица коэффициентов вязкости кристаллов гексагональной симметрии η_{ik} имеет вид, аналогичный матрице модулей упругости C_{ik} . Выражение угловой зависимости коэффициента поглощения ультразвука, определяемое вязкостью в этом случае имеет вид, аналогичный выражению (2):

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho \cdot c^3} \left[\eta_{11} - 2(\eta_{11} - \eta_{13} - 2\eta_{44})\cos^2\theta + (\eta_{11} + \eta_{33} - 2\eta_{13} - 4\eta_{44})\cos^4\theta \right], \quad (5)$$

где ω – циклическая частота ультразвуковой волны, $(\eta_{11} + \eta_{33} - 2\eta_{13})$ – комбинация коэффициентов вязкости, которая характеризует диссипативные процессы, возникающие при сжатии смектических слоев.

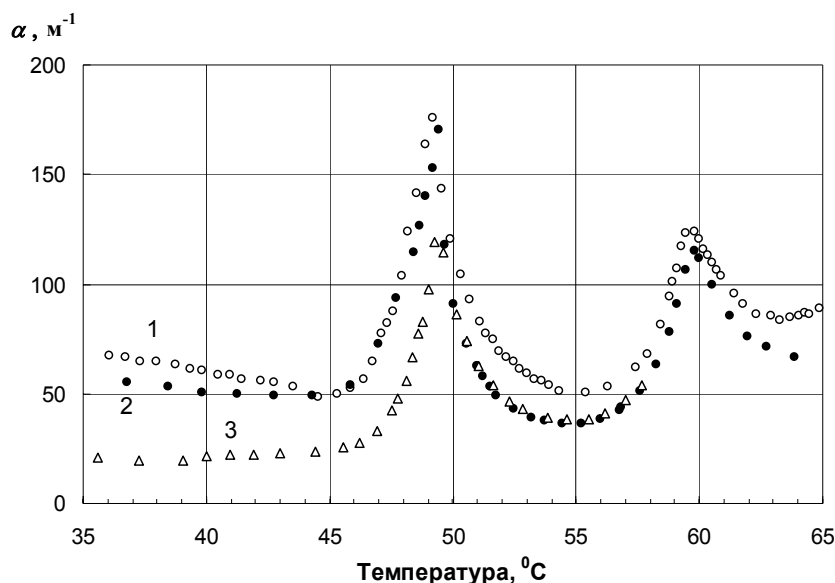


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента поглощения первого звука на частоте 3 МГц при $\theta = 0$ (1), $\theta = \pi/2$ (2), $\theta = \pi/4$ (3)

На рис. 4 приведена температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвука, измеренного на частоте 3 МГц при различных ориентациях волнового вектора относительно направления внешнего магнитного поля, задающего направление преимущественной ориентации нормалей к смектическим слоям. Из рис. 4 следует, что в окрестности температуры фазового перехода смектик *C* – смектик *B* наблюдается аномальный рост коэффициента поглощения ультразвука. Полная анизотропия коэффициента поглощения в смектической *B*-фазе оказывается существенно меньше, чем в более симметричных смектических фазах. В отличие от анизотропии скорости анизотропия коэффициента поглощения не изменяет свой знак при переходе в смектическую *B*-фазу, оставаясь положительной во всем температурном интервале существования мезофаз.

Несмотря на то, что полная анизотропия поглощения в смектической *B*-фазе не велика, среда является сильно анизотропной. При $\theta = \pi/4$ коэффициент поглощения оказывается приблизительно вдвое меньше, чем его значение вдоль и перпендикулярно направлению преимущественной ориентации нормалей к смектическим слоям. Отмеченная закономерность наблюдается во всем температурном интервале существования низкосимметричных смектических фаз исследованного соединения и характерна также для скорости ультразвука (рис. 1).

Используя угловую зависимость коэффициента поглощения ультразвука можно получить значения некоторых комбинаций коэффициентов вязкости, входящих в (5). Проведенные расчеты показывают, что в смектической *B*-фазе $\eta_{33} > \eta_{13} + 2\eta_{44}$, а величина $\eta_{13} + \eta_{44}$ имеет отрицательное значение, модуль которого составляет около 0,1 Па·с (плотность среды принята равной 1 г/см³), что превышает величину погрешности проведенных измерений.

~~~~~

Параметр  $\alpha/f^2$  ( $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $f$  – частота) во всем температурном интервале существования смектической  $B$ -фазы ПБГА зависит от частоты колебаний в волне, что свидетельствует о влиянии релаксационных процессов на распространение ультразвука. В первом приближении, частотная зависимость  $\alpha/f^2$  может быть описана в рамках модели с единственным временем релаксации, рассчитанное значение которого составляет 30 нс.

Учитывая, что дисперсия скорости ультразвука составляет всего несколько процентов, а параметр  $\alpha/f^2$  при изменении частоты от 3 МГц до 27 МГц уменьшается более чем в 5 раз, значение 30 нс можно считать достаточно надежной оценкой времени релаксации, в первом приближении достаточно адекватно описывающим экспериментальные результаты по измерению скорости и коэффициента поглощения продольного ультразвука в смектической  $B$ -фазе исследованного соединения. Аналогичный релаксационный процесс характерен для других смектических фаз ПБГА при условии отсутствия влияния соответствующих фазовых превращений.

Таким образом, упругие характеристики смектической  $B$  фазы исследованного соединения находятся в соответствии с теоретической моделью гексагонального упорядочения центров тяжести молекул в слое, в то время как некоторые результаты измерения коэффициентов вязкости не могут найти свое объяснение в рамках рассматриваемой модели.

#### Список литературы

1. Баландин В. А., Гурович Е. В., Кашицын А. С. и др. // ЖЭТФ. 1990. Т. 96. Вып. 2(8). С. 485.
2. Табидзе А. А., Геворкян Э. В., Баландин В. А. и др. // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 2. С. 463.
3. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. 336 с.
4. Martin P. C., Parodi O., Pershan P. S. // Phys. Rev. A. 1972. Vol. 6. № 6. P. 2401.
5. Кац Е. И., Лебедев В. В. Динамика жидких кристаллов. М.: Наука, 1988. 144 с.
6. Кашицын А. С., Коротков Г. Г. // Учебный эксперимент в высшей школе. 2004. № 1. С. 50.
7. Miyano K., Retterson J. B. // Phys. Rev. A. 1975. Vol. 12. № 2. P. 615.

Поступила в редакцию 23.06. 2008 г.