

УДК 532.783:534.6

А. Н. Ларионов¹, Н. Н. Ларионова², А. И. Ефремов²

ВЛИЯНИЕ P, V, T – ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ НА ДИНАМИКУ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

¹Воронежский государственный аграрный университет,
ул. Мичурина, 1, 394087 Воронеж, Россия. E-mail: larionovan@yandex.ru

²Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

Представлены результаты исследования влияния термодинамических параметров состояния на коэффициент Лесли α_1 и коэффициент вращательной вязкости *p*-н-бутоксибензилиден-*p*-бутиланилина. Измерения выполнены импульсным методом фиксированного расстояния при частоте ультразвука 3 МГц. Влияние термодинамических параметров состояния на коэффициент вращательной вязкости интерпретируется в рамках теории свободного объема. Температурная зависимость коэффициента вращательной вязкости имеет экспоненциальный характер с энергией активации, не зависящей от давления. Рассчитана энергия формирования свободного объема. Увеличение удельного объема сопровождается уменьшением коэффициента вращательной вязкости и коэффициента Лесли α_1 . Коэффициент α_1 меняет знак при температуре инверсии анизотропии коэффициента поглощения ультразвука. В области положительных значений коэффициента α_1 повышение температуры сопровождается экспоненциальным уменьшением его значения с энергией активации, линейно возрастающей при повышении давления.

Ключевые слова: вращательная вязкость, ориентационная релаксация, коэффициент Лесли, ультразвук.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.1.22

A. N. Larionov¹, N. N. Larionova², A. I. Efremov²

INFLUENCE OF P, V, T – TERMODYNAMIC STATE PARAMETERS UPON DYNAMICS OF ORIENTATIONAL PROCESSES OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS

¹Voronezh State Agrarian University,
1 Michurin St., Voronezh, 394087, Russia. E-mail: larionovan@yandex.ru

²Voronezh State University,
1 University Squire, Voronezh, 394006, Russia

*The results of the experimental researches of thermodynamic state parameters upon Leslie coefficient α_1 and twist viscosity of *p*-*n*-butoxybezylidene-*p*-*n*-butylaniline are presented. The pulse method of fixed distance at the frequency 3 MHz has been used. The influence of the thermodynamic state parameters upon the coefficient of rotational viscosity in a framework of free volume theory has been implemented. The coefficient of twist viscosity is exponentially depends on the temperature. The absence of the pressure and the temperature influence upon the activation energy was obtained. The energy of the free volume formation has been calculated. The enlargement of the specific volume leads to the diminution of the Leslie coefficient α_1 . At the inversion temperature of the ultrasound attenuation coefficient anisotropy the sign of Leslie coefficient α_1 is changes. The increase of the tempera-*

ture leads to the exponential decrease of the coefficient α_1 in the range of positive values of this coefficient. The activation energy is linearly increased when the pressure is enlarged.

Key words: twist viscosity, orientation relaxation, Leslie coefficient, ultrasound.

Введение

Одним из основных параметров, определяющих границы применимости нематических жидких кристаллов (НЖК) в качестве рабочего тела электронных устройств, является время ориентационной релаксации τ_0 , связанное прямой пропорциональной зависимостью с коэффициентом вращательной вязкости γ_1 , зависящей от температуры и давления [1]. В этой связи особое значение приобретает изучение влияния термодинамических параметров состояния на динамику молекулярных процессов, связанных с ориентационной релаксацией, включая области полиморфных превращений. Наличие ориентационной степени свободы обусловило уникальные свойства жидких кристаллов (ЖК), проявляющиеся в высокой чувствительности пространственного распределения ориентационной структуры к изменению температуры и давления и воздействию внешних электрических и магнитных полей. Вращательная вязкость не связана с макроскопическими сдвигами, а отражает степень ориентации молекул, т. е. является функцией не только температуры, но и параметра порядка S [2]. Однако предположение о том, что температурная зависимость коэффициента вращательной вязкости определяется зависимостью параметра порядка от температуры и давления [3] не согласуется с результатами эксперимента [4]. Существенное влияние молекулярной структуры нематика на характер зависимости коэффициента вращательной вязкости от термодинамических параметров состояния [2] обусловило отсутствие единого выражения для описания температурной зависимости значения γ_1 . Новые возможности раскрываются при изучении влияния давления и температуры на релаксационные свойства НЖК в периодически изменяющихся магнитных полях. Поэтому целью данной работы является исследование влияния P , V , T – термодинамических параметров на кинетику ориентационных процессов в нематической фазе.

Эксперимент

Наряду с высокой чувствительностью акустических параметров к структурным изменениям

в анизотропных жидких средах перспективность акустической спектроскопии в целях вискозиметрии связана с возможностью изменения в широких пределах параметра $\omega \cdot \tau_m$, где $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$, f – частота ультразвука, τ_m – время релаксации m -го процесса. Измерения выполнены методом фиксированного расстояния на частоте ультразвука $f = 3$ МГц. При раздельном измерении скорости и коэффициента поглощения ультразвука, значения которых используются для расчета диссипативных коэффициентов, возникает необходимость согласования температур фазовых переходов, что приводит к дополнительным погрешностям. Для исключения указанного недостатка разработана двухканальная акустическая камера (рис. 1) [5], расположенная в автоклаве, корпус 2 которой изготовлен из драмагнитной нержавеющей стали марки 10Х17Н13М2Т и способен выдерживать давления до $1,2 \cdot 10^8$ Па.

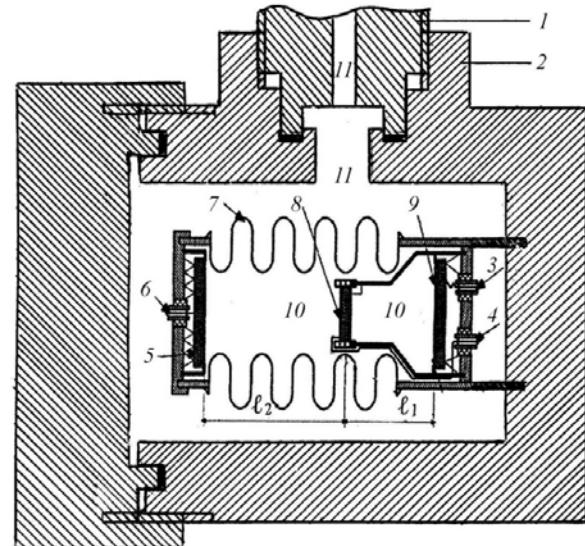


Рис. 1. Акустическая камера высокого давления

Электрические импульсы подаются на излучающий пьезоэлемент 8 с помощью электроввода 4, а с помощью электроводов 2 и 6 передаются с принимающих пьезоэлементов 5 и 9. Электроввод в измерительную камеру 7, находящуюся в автоклаве 2, осуществляется с помощью высокочастотных кабелей, расположенных в трубке 1. Гидростатическое давление, создаваемое грузопорш-

невым манометром МП-600, передается маслом 11 исследуемому веществу 10 с помощью сильфона 7, изготовленного из химически стойкой диамагнитной нержавеющей стали. Расстояние ℓ_1 между излучающим пьезоэлементом 8 и принимающим пьезоэлементом 9 жестко фиксировано. Поэтому данный канал используется для определения скорости ультразвука. Под действием давления расстояние ℓ_2 между излучающим пьезоэлементом 8 и принимающим пьезоэлементом 5 изменяется, что используется для измерения плотности [5]. Электрический сигнал подается в измерительную камеру с помощью высокочастотных кабелей, проложенных в трубке высокого давления 1.

Измерительная камера располагается между полюсами магнита, индукция магнитного поля которого изменяется в диапазоне 0,15–0,29 Тл, что обеспечивает однородную ориентацию образца. Давление изменяется в переделах 10^5 – $6 \cdot 10^7$ Па и фиксируется с абсолютной погрешностью $\pm 0,5$ МПа. Относительная погрешность определения отношения $\Delta\alpha/f^2$ (где $\Delta\alpha = \alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}$ анизотропия коэффициента поглощения ультразвука, α^{\parallel} и α^{\perp} – коэффициент поглощения ультразвука, распространяющегося соответственно параллельно и перпендикулярно директору нематика) составляет 2 %, относительная погрешность измерения скорости ультразвука частотой 3 МГц составляет 0,01 %, относительная погрешность определения времени ориентационной релаксации не превышает 2 %.

Выбор в качестве объекта исследования *n*-бутоксибензилиден-*n*-бутиланилина (ББА) обусловлен высокой надежностью классификации смектических фаз и широким температурным интервалом нематической фазы, что позволяет выполнять исследования релаксационных свойств нематической фазы в отсутствие влияния предпредых эффектов. Зависимость температур фазовых переходов от давления в исследованном диапазоне давлений 10^5 – $6 \cdot 10^7$ Па имеет линейный характер

$$T_C(P) = T_{0C} + k_C \cdot P, \quad T_{NA}(P) = T_{0NA} + k_{NA} \cdot P, \quad (1)$$

где $T_{0C} = 344,9$ К и $T_{0NA} = 313,3$ К – температуры фазовых переходов соответственно нематик – изотропная жидкость и нематик – смектик-А при атмосферном давлении, $k_C = 3,1 \cdot 10^{-7}$ К·Па $^{-1}$ и $k_{NA} = 2,1 \cdot 10^{-7}$ К·Па $^{-1}$ – коэффициенты пропорциональности. Поскольку $k_C > k_{NA}$, повышение давления приводит к расширению температурного интервала нематической фазы.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено уменьшение коэффициента вращательной вязкости НЖК при повышении температуры. Подстановка выражений температурной зависимости коэффициентов Лесли α_2 и α_3 нематической фазы, полученных разложением тензора вязких напряжений по параметру порядка, который предполагается малым, с учетом членов до второй степени параметра S включительно, в уравнение $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ приводит к выражению коэффициента вращательной вязкости:

$$\gamma_1 = \frac{\alpha \cdot \rho \cdot S^2}{\frac{1}{3} \cdot (S+2) - 2 \cdot S^*}, \quad (2)$$

где $S^* = 2/15 + 2 \cdot S/21$, ρ – плотность.

Предположение о том, что температурная зависимость вращательной вязкости определяется зависимостью параметра порядка от температуры, не согласуется с экспериментальными результатами. Зависимость $\gamma_1 \sim S^2$ является нелинейной (рис. 2).

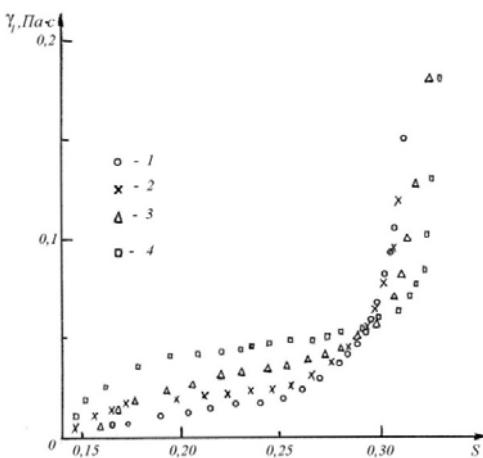


Рис. 2. Зависимость γ_1 от S^2 в ББА при давлении: 1 – 0,1 МПа; 2 – 10 МПа; 3 – 40 МПа; 4 – 60 МПа

Зависимость коэффициента вращательной вязкости от температуры и давления может быть интерпретирована в предположении, что ориентационное движение молекулы или молекулярного комплекса вокруг короткой оси связано с необходимостью преодоления потенциального барьера

$$E = D(\theta)_{\max} - D(\theta)_{\min} = \frac{3}{2} \cdot \frac{A}{m \cdot V_N^2} = \varepsilon \cdot S, \quad (3)$$

где $D(\theta)$ – потенциал среднего поля теории Майера и Заупе [6], V_N – объем, приходящийся на молекулу или молекулярный комплекс, m – координационное число, θ – угол между длинной осью молекулы и директором, A – молекулярный параметр, связанный с анизотропией поляризуемости молекулы. Экспериментально установлено, что температурная зависимость коэффициента вращательной вязкости в БББА имеет активационный характер с энергией активации, не зависящей от давления и температуры. Молекулярно-статистическая интерпретация ориентационной релаксации связывает движение молекул или молекулярных комплексов с вращательными скачками вокруг оси [7], перпендикулярной преимущественной ориентации между двумя равновесными состояниями, разделенными углом в π радиан. Если НЖК находится в равновесии при некоторой температуре T , то частота таких перескоков $\nu_0(T)$ связана с коэффициентом вращательной вязкости соотношением:

$$\gamma_1 = \frac{k \cdot T}{\pi^2 \cdot V_i^2 \cdot \nu_0(T)}, \quad (4)$$

где V_i – объем молекулы нематика, экстраполированный из изотропной фазы, частота

$$\nu_0(T) \sim \exp\left(\frac{\epsilon \cdot S}{k \cdot T}\right) \quad (5)$$

обратна пропорциональна времени диэлектрической релаксации. Для реализации вращательного движения относительно короткой оси в окрестности поворачивающейся молекулы должно происходить локальное расширение решетки, причем свободный микроскопический объем V_N в приближении среднего поля связан с соответствующим объемом изотропной жидкости V_i соотношением $V_N \sim V_i S^2$. Подстановка выражения (5) в уравнение (4) с учетом последнего соотношения позволяет выразить коэффициент вращательной вязкости:

$$\gamma_1(T) = c \cdot S^2 \cdot \exp\left(\frac{\epsilon \cdot S}{k \cdot T}\right). \quad (6)$$

Уравнение (6) учитывает влияние скачкообразного изменения параметра порядка в окрестности температур фазовых переходов на коэффициент вращательной вязкости. Отклонение зависимости $\gamma_1(T)$ от экспоненциальной в области фазовых переходов можно объяснить в рамках теории свободного объема. Для нахождения связи вращательной вязкости со свободным объемом исследована зависимость коэффициента γ_1 от давления.

В соответствии с соотношениями (1) повышение давления сопровождается увеличением температуры фазовых переходов. Вводя температуру $T^* = T - k \cdot P$ и выражая в уравнении (6) температуру эксперимента $T = T^* + k \cdot P$, а также учитывая, что для молекул с длинными системами сопряжений коэффициент вращательной вязкости пропорционален первой степени параметра порядка [8], можно получить явный вид зависимости коэффициента вращательной вязкости от температуры и давления:

$$\gamma_1(P, T) = C \cdot \exp\left(\frac{E_p}{R \cdot (T^* + k \cdot P)}\right), \quad (7)$$

где $C = a \cdot S$, $k = \partial T / \partial P$, $E_p = 34,1$ кДж/моль – энергия активации при постоянном давлении. Вводя свободный объем $V = (k \cdot E) / T^*$, выражение коэффициента вращательной вязкости можно преобразовать к виду:

$$\gamma_1(P, T) = C \cdot \exp\left(\frac{E + V \cdot P}{k \cdot T}\right). \quad (8)$$

Свободный объем уменьшается при повышении давления или понижении температуры и имеет значение порядка 10^{-5} м³/(моль·Па). Из уравнения (8) следует экспоненциальный характер зависимости коэффициента вращательной вязкости, что согласуется с экспериментальными результатами (рис. 3).

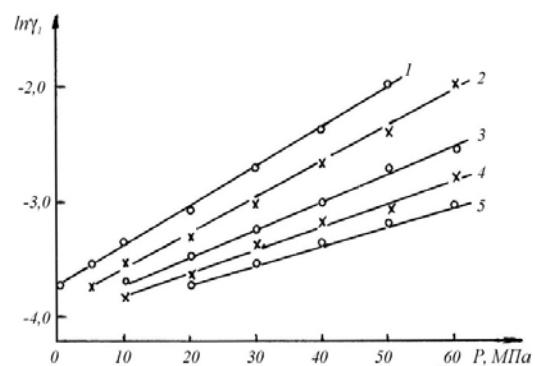


Рис. 3. Зависимость $\ln \gamma_1$ от давления при температуре: 1 – 324,0 К; 2 – 326,0 К; 3 – 330,0 К; 4 – 334,0 К; 5 – 342,0 К

Применение двухканальной акустической камеры позволило исследовать влияние удельного объема на коэффициент вращательной вязкости (рис. 4), а также зависимость коэффициента вращательной вязкости от температуры и давления при постоянном объеме (рис. 5).

Энергия активации вращательной вязкости при постоянном объеме

$$E_V = R \cdot \left[\frac{d(\ln \gamma_i)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_V \quad (9)$$

характеризует исключительно температурную зависимость коэффициента вращательной вязкости без учета влияния плотности.

Энергия формирования E_V , рассчитанная из термодинамического уравнения

$$E_V = E_p - R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{dP}{dT} \right) \cdot \alpha_{VISC^*}, \quad (10)$$

где α_{VISC^*} – наклон изотермы $\ln \gamma_i(P)$ (рис. 3), а значения $(dP/dT)_V$ определяются графически, не зависит от давления и плотности в пределах погрешности эксперимента и равна 16 кДж/моль в нематической фазе за исключением области фазовых переходов ($\Delta T_C = T_C - N > 5$ К, $\Delta T_{NA} = T - T_{NA} > 5$ К). Объем дырки $\Delta V = R \cdot T \cdot \alpha_{VISC}$ увеличивается при повышении температуры.

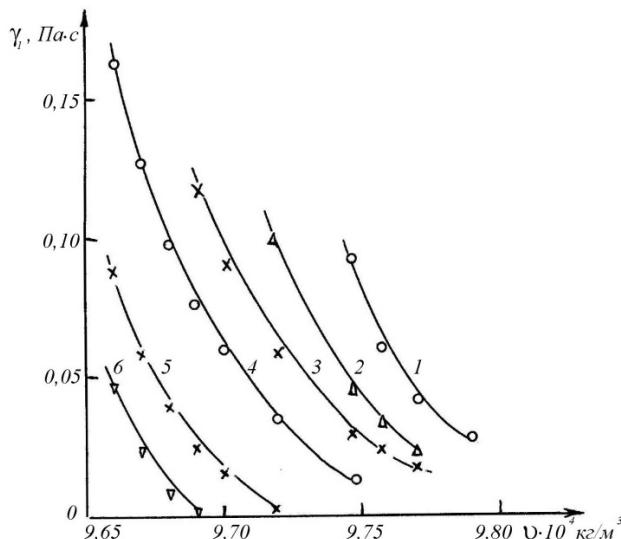


Рис. 4. Зависимость коэффициента вращательной вязкости от удельного объема при давлении:
1 – 10 МПа; 2 – 20 МПа; 3 – 30 МПа; 4 – 40 МПа; 5 – 50 МПа;
6 – 60 МПа

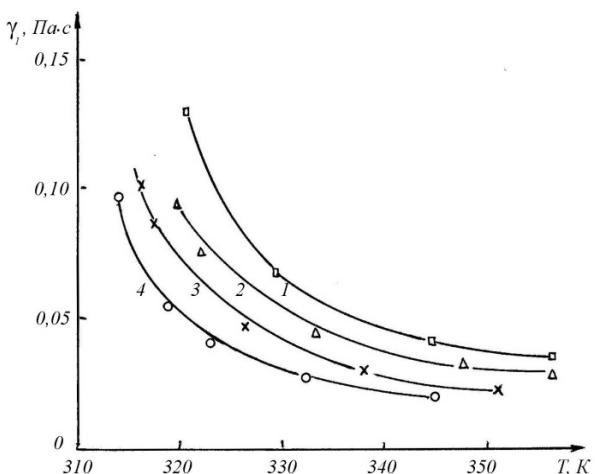


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента вращательной вязкости при удельном объеме:
1 – $9,69 \cdot 10^{-4}$ м³/кг; 2 – $9,72 \cdot 10^{-4}$ м³/кг; 3 – $9,75 \cdot 10^{-4}$ м³/кг;
4 – $9,77 \cdot 10^{-4}$ м³/кг

По результатам акустических измерений впервые рассчитаны значения коэффициента Лесли α_1 при изменяющихся P , V , T – термодинамических параметрах состояния. Повышение давления сопровождается увеличением экстремальных значений коэффициента Лесли α_1 в области фазовых переходов (рис. 8).

Температура, при которой коэффициент α_1 меняет знак, не зависит от давления (рис. 7) и равна температуре инверсии анизотропии коэффициента поглощения ультразвука ($T_i = 334$ К). Увели-

чение удельного объема сопровождается уменьшением коэффициента Лесли α_1 , причем повышение давления вызывает увеличение коэффициента α_1 (рис. 8).

В области положительных значений коэффициента α_1 его температурная зависимость имеет экспоненциальный характер с энергией активации, возрастающей с давлением $E_a(P) = E_1 \cdot (1 + k_a \cdot P)$, где E_1 – энергия активации при атмосферном давлении, коэффициент пропорциональности $k_a = 4 \cdot 10^{-6}$ Па⁻¹.

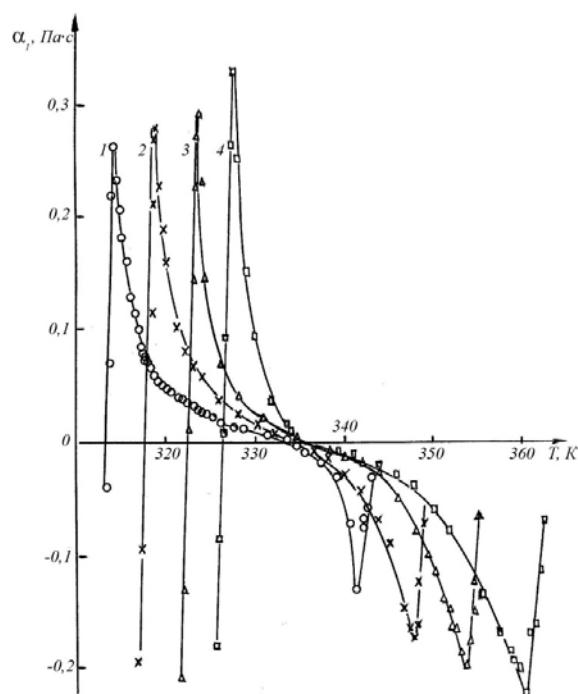


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента Лесли α_1 при давлении:
1 – 0,1 МПа; 2 – 20 МПа; 3 – 40 МПа; 4 – 60 МПа

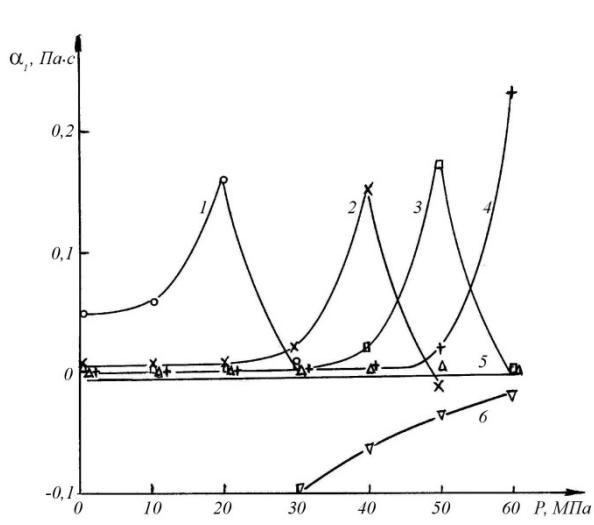


Рис. 7. Зависимость коэффициента Лесли α_1 от давления при температуре: 1 – 320,0 К; 2 – 324,0 К; 3 – 326,0 К; 4 – 328,0 К; 5 – 334,0 К; 6 – 348,0 К

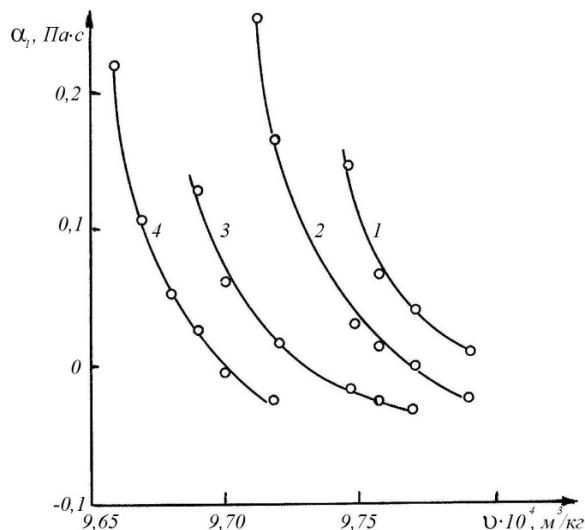


Рис. 8. Зависимость коэффициента Лесли α_1 от удельного объема при давлении:
1 – 10 МПа; 2 – 20 МПа; 3 – 30 МПа; 4 – 40 МПа

Выводы

Показана перспективность акустического метода исследования релаксационных свойств жидкокристаллических материалов. Применение двухканальной измерительной камеры позволяет исследовать зависимость диссипативных коэффициентов НЖК от давления и температуры при фиксированном объеме. Температурная зависимость коэффициента вращательной вязкости имеет экспоненциальный характер с энергией активации, не зависящей от давления. Влияние термодинамических параметров состояния на коэффициент вращательной вязкости интерпретируется в рамках теории свободного объема. Энергия формирования свободного объема не зависит от давления и температуры.

Коэффициент Лесли α_1 меняет знак при температуре, не зависящей от давления в исследованном диапазоне давлений, равной температуре инверсии анизотропии коэффициента поглощения ультразвука частотой 3 МГц, и принимает отрицательные значения в окрестности фазовых переходов. Увеличение удельного объема сопровождается уменьшением коэффициента Лесли α_1 . Результаты исследований могут быть использованы для расчета времени ориентационной релаксации и установления влияния термодинамических параметров состояния на характеристики электронных устройств с жидкокристаллическим рабочим телом.

Список литературы / References

1. Беляев В. В. Жидкие кристаллы в оптических системах преобразования и отображения информации. М. : ЦНИИ «Комета», 1996. 324 с. [Belyaev V.V. Liquid crystals for reflect and transform information systems. Moscow : CNII «Kometa», 1996, 324 p. (in Russian)].
2. Беляев В. В. Вязкость нематических жидкокристаллов. М. : Физматлит, 2002. 224 с. [Belyaev V.V. Viscosity of Nematic Liquid Crystals. Publisher : Cambridge International Science Publishing, 2009, 240 p. ISBN 10: 1904602088 / ISBN-13: 9781904602088].
3. Imura H. Okano K. Temperature dependence of the viscosity coefficients of liquid crystals. *Japan Journal of Applied Physics*, 1972, **11** (10), 1440–1445.
4. Лагунов А. С., Ларинов А. Н. Ориентационная релаксация в растворе нематических жидкокристаллов // *Журнал физической химии*. 1986. Т. LX, № 9. С. 2206–2211. [Lagunov A.S., Larionov A.N. Orientation relaxation in the solution of nematic liquid crystals. *Zhurnal fizicheskoi himii = Journal of physical chemistry*, 1976, LX (9), 2206–2211 (in Russian)].
5. Larionov A.N., Larionova N.N., Pasechnik S.V. Viscous properties of nematic mixture at variation of PVT-state parameters. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, **409**, 459–466.
6. Maier W., Saupe A. Eine einfache molecular-statistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase. *Z. Naturforschg. Teil A*, 1960, **15** (4), 287–292.
7. Diogo A.C., Martins A.F. Thermal behavior of the twist viscosity in a series of homologous nematic liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1981, **66**, 133–166.
8. Беляев В. В. Физические методы измерения коэффициентов вязкости нематических жидкокристаллов // *Успехи физических наук*. 2001. Вып. 171, № 3. С. 296–298. [Belyaev V.V. Physical methods for measuring the viscosity coefficients of nematic liquid crystals. *Physics-Uspekhi*, 2001, **44**, (3), 255–284].

DOI: 10.1070/PU2001v044n03ABEH000831].

Поступила в редакцию 14.09.2015 г.

Received 14 September, 2015