

УДК 532.783:535.21

НАВЕДЕННОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ В ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Л. М. Сабиров, Д. И. Семенов

В работе описана методика определения времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе жидких кристаллов. По результатам исследования температурного поведения величины двулучепреломления, наведенного акустическим полем, определено поведение времени релаксации в зависимости от близости к температуре перехода в жидкокристаллическую фазу. Эти значения времени релаксации согласуются с результатами измерений по двулучепреломлению в потоке и по спектрам деполяризованного рассеяния света.

Метод спектроскопии рэлеевского рассеяния света в настоящее время является одним из самых информативных при изучении статических и динамических свойств жидких кристаллов вблизи фазового перехода “изотропная жидкость – жидкий кристалл” (ИЖ-ЖК) [1 – 3]. Флуктуациями параметра порядка при переходе ИЖ-ЖК являются флуктуации в распределении направлений анизотропных молекул, поэтому со скоростью затухания этих флуктуаций связана полуширина деполяризованной составляющей рассеянного света – крыла линии Рэлея (КЛР):

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = \pi c \Delta\nu. \quad (1)$$

Здесь τ – время релаксации флуктуаций параметра порядка; c – скорость света; $\Delta\nu$ – полуширина КЛР в см^{-1} .

Как показывает эксперимент [4, 5], частоты релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе жидких кристаллов лежат в мегагерцовом диапазоне. Кроме

того, по мере приближения к температуре фазового перехода ИЖ-ЖК наблюдается резкое сужение ширины спектра КЛР, обусловленное критическим замедлением ориентационной подвижности молекул. По сравнению с обычными жидкостями, характерные значения ширины спектров КЛР в изотропной фазе жидких кристаллов меньше на 4 – 5 порядков величины. Анализ столь узких спектральных линий возможен только при использовании спектральных приборов высокого разрешения (многопроходный плоский или сферический интерферометр Фабри–Перо) или методов спектроскопии оптического смешения, что предъявляет серьезные требования к регистрирующей и измерительной аппаратуре, а также к источникам возбуждающего излучения (одночастотность и долговременная стабилизация частоты излучения). По этой причине число работ, посвященных изучению температурного поведения времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе жидких кристаллов методами светорассеяния, весьма ограничено.

Информацию о характере ориентационного движения молекул можно получить не только из спектров деполаризованного рассеяния света. Хорошо известно, что любая изотропная среда, молекулы которой обладают анизотропией, становится двулучепреломляющей под влиянием ориентирующего воздействия внешнего поля. Соответствующие эффекты известны как эффекты Керра, Коттон–Мутона, Максвелла (соответственно, ориентация молекул в электрическом, магнитном и гидродинамическом поле), а также эффект двулучепреломления в акустическом поле [6].

Нет видимых причин считать, что значения времен релаксации, полученные методом наведенного двулучепреломления, должны радикально отличаться от соответствующих значений времен релаксации, полученных по спектрам деполаризованного рассеяния света. В работе [7] было исследовано поведение величины двулучепреломления Δn , наведенного акустическим полем, от температуры в изотропной фазе МББА. Использование значений времен релаксации, определенных по спектрам деполаризованного рассеяния света, приводит к хорошему согласию между значениями Δn , измеренными в эксперименте и рассчитанными по формулам теории. Таким образом, метод наведенного двулучепреломления для определения времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе жидких кристаллов оказывается более простым и удобным, по сравнению с методами светорассеяния.

В нашей работе [8] была описана экспериментальная установка и методика измерения величины двулучепреломления, наведенного акустическим полем в изотропной фазе жидких кристаллов. В настоящей работе приводится методика определения вре-

мени релаксации флуктуаций параметра порядка τ по данным наведенного двулучепреломления в изотропной фазе жидких кристаллов и приводятся результаты измерений. Определенные для изотропной фазы МББА значения τ сопоставляются с результатами измерений времени релаксации другими методами.

Теоретические основания методики. Для чистых жидкостей, молекулы которых обладают анизотропией формы, двулучепреломление, наведенное полем звуковой волны, тесно связано с эффектом двулучепреломления в потоке [9]. Среднеквадратичное значение величины двулучепреломления, наведенного звуковой волной, может быть записано следующим образом:

$$\Delta n = \sqrt{\frac{Y}{\rho v^3}} \left(\frac{\delta n}{G} \right) \frac{\omega}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (2)$$

Здесь $\left(\frac{\delta n}{G} \right)$ – величина, измеряемая в экспериментах по двулучепреломлению в потоке; Y – интенсивность звука; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота звука; v – скорость звука; τ – время релаксации.

Согласно модели Ландау–де Жена предпереходного поведения в изотропной фазе жидких кристаллов [2, 10], величины $\left(\frac{\delta n}{G} \right)$ и τ пропорциональны $(T - T_C^*)^\gamma$, где T_C^* – температура фазового перехода второго рода, несколько меньшая, чем температура фазового перехода ИЖ–ЖК T_C . В приближении среднего поля $\gamma = 1$ величины $\left(\frac{\delta n}{G} \right)$ и τ можно представить в виде:

$$\tau = \frac{\nu}{A(T)}, \quad (3)$$

$$\frac{\delta n}{G} = \frac{2}{3} \mu \frac{\Delta \epsilon}{n A(T)}. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) $A(T) = \bar{a}(T - T_C^*)$, где \bar{a} – постоянная; $\Delta \epsilon$ – максимальная анизотропия для идеально ориентированного жидкого кристалла; n – среднее значение показателя преломления; μ и ν – слабо зависящие от температуры вязкостные коэффициенты. Подставляя (4) в (2), получаем:

$$\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3} = \frac{2}{3} \mu \frac{\Delta \epsilon}{n A(T)} \frac{\omega}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (5)$$

Из анализа выражения (5) видно, что в гидродинамическом пределе ($\omega \tau \ll 1$):

$$\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3} \sim (T - T_C^*)^{-1}, \quad (6)$$

в то время как при $\omega\tau \gg 1$

$$\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3} \sim \text{const.} \quad (7)$$

Из (3) следует, что время ориентационной релаксации молекул в изотропной фазе жидких кристаллов значительно увеличивается при приближении к температуре перехода ИЖ-ЖК. Таким образом, в экспериментах по наведенному двулучепреломлению в изотропной фазе жидких кристаллов, путем подбора соответствующей частоты звука ω , можно сравнительно легко осуществить переход от режима $\omega\tau \ll 1$ (6) к значениям $\omega\tau \gg 1$ (7) в исследуемом температурном интервале.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Для определения времени релаксации флуктуаций параметра порядка по формулам (6) и (7) необходимо проанализировать поведение величины наведенного двулучепреломления по мере приближения к температуре фазового перехода ИЖ-ЖК. На рис. 1 показано относительное изменение величины $\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3}$ (нормированной к величине при $T = 60^\circ\text{C}$) для звука с частотой $\frac{\omega}{2\pi} = 3.2 \text{ МГц}$. На рис. 2 показано относительное изменение величины $\left(\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3}\right)^{-1}$. Ошибка в измерении величины $\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3}$ в нашем эксперименте не превышает 20%. Температура просветления нашего образца МББА $T_C = 44.9^\circ\text{C}$. Рост величины наведенного двулучепреломления в зависимости от близости к температуре фазового перехода обусловлен взаимодействием звуковой волны с развитыми флуктуациями параметра порядка.

Как видно из рис. 2, в поведении $\left(\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3}\right)^{-1}$ наблюдается отклонение от линейной зависимости по мере приближения к T_C , что соответствует переходу от $\omega\tau \ll 1$ в область значений $\omega\tau \sim 1$. Экстраполяция линейного участка зависимости $\left(\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3}\right)^{-1}$ от T на ось температур дает значение температуры фазового перехода второго рода $T_C^* \approx 44.2^\circ\text{C}$.

Ввиду того, что в (3) величина ν/\bar{a} слабо зависит от температуры, можно представить выражение (3) в виде

$$\tau = B \cdot \Delta T^{-1}, \quad (8)$$

где B – параметр, который можно оценить из вида зависимости $\left(\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3}\right)^{-1}$ от T .

Из (5) следует

$$\left(\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3}\right)^{-1} \Big|_{\omega\tau \ll 1} = \frac{H}{\omega} \Delta T, \quad (9a)$$

$$\left. \left(\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3} \right)^{-1} \right|_{\omega\tau=1} = \frac{\sqrt{2}H}{\omega} \Delta T, \quad (96)$$

где $H = \frac{3}{2} \frac{n\bar{a}}{\Delta\epsilon\mu}$.

Следовательно, при $\omega\tau = 1$ экспериментальное значение $\left(\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3} \right)^{-1}$ будет превышать значение, полученное линейной экстраполяцией из области $\omega\tau \ll 1$, в $\sqrt{2}$ раза.

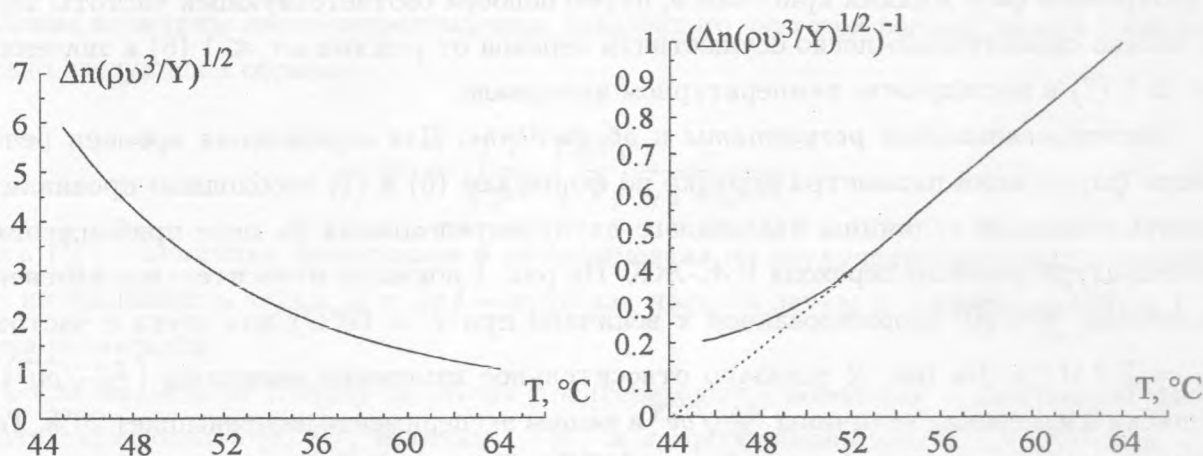


Рис. 1. Относительное изменение величины $\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3}$ в изотропной фазе МББА для частоты звука 3.2 МГц.

Рис. 2. Относительное изменение величины $\left(\frac{\Delta n}{\sqrt{Y}} \sqrt{\rho v^3} \right)^{-1}$ в изотропной фазе МББА для частоты звука 3.2 МГц. Пунктирная линия – экстраполяция линейного участка на ось температур.

Из рис. 2 видно, что это условие выполняется при $T \approx 47.7^\circ\text{C}$. Тогда параметр B равен $[18 \pm 2] \cdot 10^{-8}$ и, следовательно, в изотропной фазе МББА:

$$\tau = [18 \pm 2] \cdot 10^{-8} \Delta T^{-1}. \quad (10)$$

Из формул (3) и (4) видно, что время релаксации ориентации молекул в изотропной фазе жидких кристаллов можно определить также из экспериментов по двулучепреломлению в потоке в виде:

$$\tau = \frac{3}{2} \frac{n\nu}{\Delta\epsilon\mu} \left(\frac{\partial n}{G} \right). \quad (11)$$

Значения $\left(\frac{\delta n}{G}\right)$ в изотропной фазе МББА были измерены в работе [11]. Для исследованного в [11] образца МББА $T_C = 44.5^\circ\text{C}$. Экстраполяция линейного участка зависимости $\left(\frac{\delta n}{G}\right)^{-1}$ на ось температур дает $T_C^* \approx 44.8^\circ\text{C}$.

Для определения τ по формуле (11) необходимо знать температурное поведение вязкостных коэффициентов ν и μ , а также значения n и $\Delta\epsilon$. В изотропной фазе МББА $\Delta\epsilon \approx 0.7$ и $n \approx 1.6$ [12]. Измерение вязкостных коэффициентов ν и μ проводилось в работе [11]. Результаты измерений показывают, что в изотропной фазе МББА величина $\frac{\nu}{\mu} \approx 3$ остается практически постоянной во всем температурном интервале исследований, за исключением области, непосредственно прилегающей к температуре фазового перехода ($T - T_C \leq 0.5^\circ\text{C}$).

Таким образом, время релаксации ориентации молекул в изотропной фазе МББА, определенное из экспериментов по двулучепреломлению в потоке, может быть представлено в виде:

$$\tau_f = [10 \pm 2] \cdot \left(\frac{\partial n}{G}\right). \quad (12)$$

На рис. 3 приведены значения времен релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе МББА, определенные методом наведенного двулучепреломления, по результатам измерений двулучепреломления в потоке [11], а также методом оптического гетеродинамирования рассеянного света [7]. Данные на рис. 3 представлены в зависимости от $\Delta T = T - T_C^*$. Такой выбор температурного масштаба обусловлен тем, что в модели Ландау-де Жена все параметры, необходимые для расчета τ , пропорциональны $(T - T_C^*)$. Кроме того, такой подход позволяет исключить влияние того фактора, что в зависимости от степени очистки температура фазового перехода для одного и того же жидкого кристалла может варьироваться в широких пределах (для МББА, например, в литературе встречаются значения температуры перехода от 41°C до 47°C).

На рис. 3 видно, что наблюдается хорошее согласие между значениями времени релаксации, рассчитанными по двулучепреломлению в потоке и по спектрам деполяризованного рассеяния света. В то же самое время, значения времени релаксации, определенные методом наведенного двулучепреломления, оказываются приблизительно в 2 раза меньше во всем температурном интервале исследований.

Различие в значениях времен релаксации, определенных оптическим (светорассеяние) и акустооптическим (наведенное двулучепреломление) методами может иметь место вследствие взаимодействия ориентационных и трансляционных мод движения

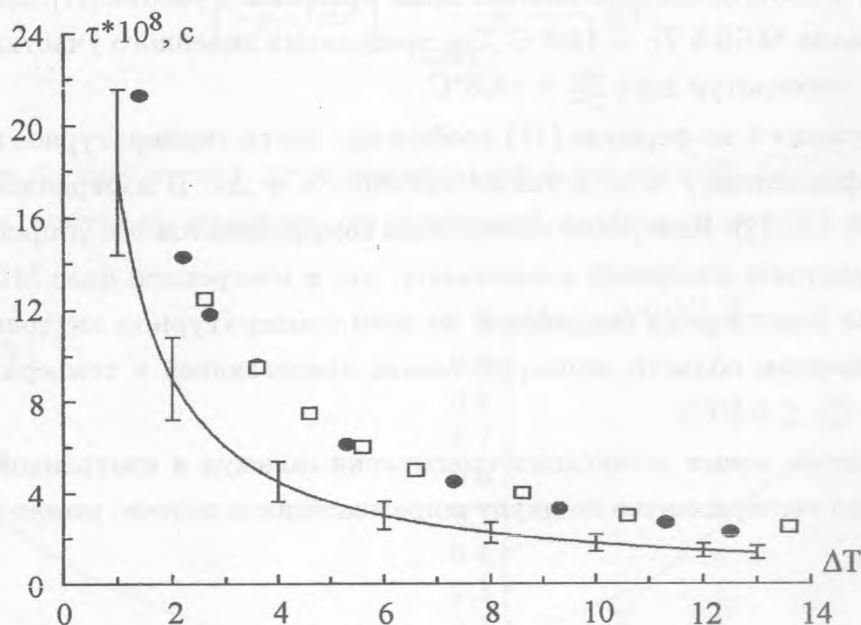


Рис. 3. Температурное поведение времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе МББА: сплошная линия – расчет по данным наведенного двулучепреломления, ● – расчет по данным двулучепреломления в потоке, □ – расчет по спектрам деполаризованного рассеяния света.

среды, характеризуемой высокой степенью локального упорядочения. Это различие напоминает соотношение между временем релаксации флуктуаций параметра порядка τ_{an} , полученным по спектрам КЛР, и временем акустической релаксации τ_0 , предсказанное в работе [13] для изотропной фазы жидких кристаллов и имеющее вид $\tau_{an} = 2\tau_0$. Если это так, то, по-видимому, эксперименты по акустическому двулучепреломлению в изотропной фазе жидких кристаллов позволяют определить время акустической релаксации.

Для обычных (некритических) жидкостей, состоящих из анизотропных молекул, температурное поведение времени релаксации переориентации молекул определяется только изменением вязкости среды [1]. Следует ожидать, что значения времен релаксации, определенные методом светорассеяния и по данным наведенного двулучепреломления, будут совпадать. Эта же ситуация может иметь место в изотропной фазе жидких кристаллов при достаточном удалении от температуры фазового перехода ИЖ-ЖК, т.е. в той области температур, где радиус корреляции флуктуаций параметра порядка становится мал.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фабелинский И. П. Молекулярное рассеяние света, М., Наука, 1965.
- [2] Де Жен П. Физика жидких кристаллов, М., Мир, 1977.
- [3] Вальков А. Ю., Романов В. П., Шалагинов А. Н. УФН, **164**(2), 149 (1994).
- [4] Лерман В. Ю., Сабиров Л. М., Утарова Т. М. ЖЭТФ, **6**(96), 2038 (1989).
- [5] Matsuoka T., Yasuda K., Koda S., and Nomura H. J. Chem. Phys., **11**(4), 1580 (1999).
- [6] Hilyard H. C. and Jerrard H. G. J. Appl. Phys., **33**, 3470 (1962).
- [7] Nomura H., Koda S., and Matsuoka T. Memoirs of the school of engineering: Nagoya University, **51**(2), 107 (1999).
- [8] Сабиров Л. М., Семенов Д. И., Утарова Т. М. Узбекский физический журнал, **4**(3), 169 (2002).
- [9] Bader M. and Martinoty P. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **76**, 269 (1981).
- [10] De Gennes P. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **12**, 193 (1971).
- [11] Martinoty P., Candau P., and Debeauvais F. Phys. Rev. Lett., **27**(17), 1123 (1971).
- [12] Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., Наука, 1978.
- [13] Imura H. and Okano K. Chem. Phys. Lett., **19**(3), 387 (1973).

Самаркандский государственный

университет им. А. Навои

Печатается по представлению

Оптического отдела Отделения оптики ФИАН Поступила в редакцию 2 июня 2005 г.