

УДК 532.783+534.22

ПОШИРЕННЯ ЗВУКУ В РІДКОМУ КРИСТАЛІ 5ЦБ ТА СУСПЕНЗІЯХ АЕРОСИЛУ НА ЙОГО ОСНОВІ

А. В. ГЛУЩЕНКО*, В. С. СПЕРКАЧ**, О. В. ЯРОЩУК*

*Інститут фізики НАН України, Київ

**Національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

Одержано 4.07.2000

Досліджені швидкість та поглинання звуку в нематичному рідкому кристалі 4-п-пентил-4'-ціанобіфенілі (5ЦБ) та його сумішах з аеросилом при температурах нематичної та ізотропної фаз. Як у чистому 5ЦБ, так і в його сумішах з аеросилом виявлені дві області релаксації з частотами $f_{r1} \approx 10$ МГц та $f_{r2} \approx 400$ МГц. Частота релаксації f_{r1} критичним чином зростає в області переходу нематик–ізотропна рідина та зменшується із зростанням концентрації аеросилу. В той же час, частота f_{r2} не проявляє критичності в області фазового переходу та практично не змінюється при внесенні аеросильної домішки. Вважається, що перша область релаксації обумовлена особливостями мезоморфного стану, а друга характерна для всіх рідин. Лінійне зростання поглинання та монотонний спад швидкості звуку при зростанні концентрації аеросилу свідчать про утворення в суспензії окремих агрегатів аеросилу та відсутність структури тривимірної сітки.

Исследованы скорость и поглощение звука в нематическом жидком кристалле 4-п-пентил-4'-цианобифениле (5ЦБ) и его смесях с аеросилом при температурах нематической и изотропной фаз. Как в чистом 5ЦБ, так и в его смесях с аеросилом обнаружены две области релаксации с частотами $f_{r1} \approx 10$ МГц и $f_{r2} \approx 400$ МГц. Частота релаксации f_{r1} критически увеличивается в области перехода нематик–изотропная жидкость и уменьшается при возрастании концентрации аеросила. В то же время, частота f_{r2} не имеет критического поведения в области фазового перехода и практически не изменяется при внесении аеросильной добавки. Считается, что первая область релаксации обусловлена особенностями мезоморфного состояния, а вторая характерна для всех жидкостей. Линейное возрастание поглощения и монотонное уменьшение скорости звука при возрастании концентрации аеросила свидетельствуют об образовании в суспензии отдельных агрегатов аеросила и об отсутствии структуры трехмерной сетки.

The sound speed and absorption in nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) and its mixtures with aerosil within the temperatures of nematic and isotropic phases of 5CB are investigated. In both pure 5CB and its mixtures with aerosil the two relaxation regions with frequencies $f_{r1} \approx 10$ MHz and $f_{r2} \approx 400$ MHz are revealed. The relaxation frequency f_{r1} critically increases in the nematic–isotropic phase transition and decreases with the increase of the aerosil concentration. Simultaneously, the frequency f_{r2} does not demonstrate critical behaviour in the transition region and practically does not change at the insetion of aerosil dopant. It is beleaved, that the first relaxation region is connected with the peculiarities of mesomorphic state, whereas the second one is typical for all liquids. A linear increase of the absorption coefficient and monotonous decrease of the sound velocity at the increasing of aerosil concentration reflect the constitution of aerosil in form of separated aggregates and lack of three-dimensional aerosil network.

ВСТУП

Стійкий інтерес до акустичних методів дослідження рідких кристалів, що спостерігається на протязі останніх трьох десятиріч, обумовлений їхньою високою ефективністю при вивченні особливостей мезоморфного стану. Дослідження, проведені в області фазових переходів, дають унікальну інформацію про передперехідні процеси в мезофазах, поведінку ряду термодинамічних параметрів (адіабатичного стиску, в'язкості та ін.) в критичних точках [1–3]. Дослідження орієнтованих зразків виявили різку анізотропію швидкості поширення звуку та коефіцієнта його поглинання, обумовлених орієнтаційним впорядкуванням молекул рідкого кристала. Це, в свою чергу, дає можливість оцінити анізотропію ряду параметрів рідких кристалів, як, наприклад, констант в'язкості та часів їхньої релаксації [4, 5] чи коефіцієнтів переносу [6].

Окреме і зовсім нове поле застосування акустич-

них методів пов'язано з дослідженням колоїдних систем на основі рідких кристалів [7, 8]. Зокрема, результати вимірювання поглинання та швидкості звуку в таких системах можуть бути використані для дослідження їхньої структурної організації. Як показано у [8], для визначення параметрів структури колоїдних систем на основі рідких кристалів у першому наближенні може бути застосований формалізм, раніше розвинений для колоїдних систем на основі ізотропних рідин. Слід очікувати, що диспергування в рідкому кристалі іншої фази суттєво змінить умови поширення звукової хвилі, пов'язані з додатковими факторами дисипації енергії, зміною часів релаксації та ефективних значень матеріальних констант, що визначають швидкість звуку. В даній роботі вивчається вплив домішки твердої фази (аеросилу) на характеристики поширення звуку в рідкому кристалі. Аналізуються можливі причини виявлених ефектів. Запропонована модель структурної організації твердої фази в рідкокристалічній ма-

триці.

1. ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

1.1. Зразки

Як рідкокристалічна матриця нами використовувався 4-п-пентил-4'-ціанобіфеніл (5ЦБ), вироблений фірмою Merck. Він має нематичну фазу в діапазоні температур $T = 18 \div 35^\circ\text{C}$. Як наповнювач використовувався гідрофобізований аеросил R812 фірми Degussa (Німеччина) з середнім розміром частинок 100 \AA . Перед приготуванням суспензій аеросил просушувався протягом двох годин при 120°C для видалення води, адсорбованої на його поверхню. Суспензії готувалися безпосередньо перед проведенням вимірювань. Рідкий кристал та аеросил змішувалися в ультразвуковому змішувачі. Інтенсивність та частота звуку при змішуванні були, відповідно, 4000 Вт/м^2 та 22 кГц . Було виготовлено серію суспензій з різною концентрацією аеросилу (0.35, 2.5, 4, 5, та 6 об'ємних процентів).

1.2. Метод

Вимірювання коефіцієнта поглинання α проводилися в діапазоні частот $f = 2.5 \div 1800 \text{ МГц}$, а швидкості звуку c – при частотах 5, 7, 10 та 500 МГц , що близькі до граничних частот досліджуваного спектрального діапазону. Сумарна відносна похибка у вимірюваннях коефіцієнта поглинання складала $2 \div 5 \%$, а швидкості звуку – $0.5 \div 1 \%$.

Принцип вимірювання та експериментальна схема залежали від досліджуваного частотного діапазону. Детальніше розглянемо вимірювання коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку на більш низьких частотах (від 2.5 до 130 МГц). Коефіцієнт поглинання в цьому діапазоні вимірювався імпульсним методом, а швидкість звуку – резонансним методом. Досліджуваний рідкий кристал та суспензії на його основі розміщувалися в акустичній камері в неорієнтованому стані. Порожнинний корпус камери заповнювався термостатуючою рідиною. Термостатування здійснювалося в межах $22 \div 40^\circ\text{C}$ з точністю 0.1°C . Акустична камера розміщувалася вертикально. В її нижній частині вмонтовувався приймальний п'єзокристал. Передавальний п'єзокристал, що розміщувався над приймальним, мав можливість пересуватися у вертикальному напрямку. Передавальний та приймальний п'єзокристали за допомогою півки силиконового масла акустично з'єднувалися з лініями затримки,

виготовленими з плавленого кварцу. Лінії затримки мали форму циліндрів однакової висоти. Вони використовувалися для того, щоб уникнути накладання на досліджуваний імпульс інших імпульсів, які відбиваються від стінок камери і повторно проходять через рідину. Відстань між лініями затримки складала акустичний шлях l . Його зміна $\Delta l = l_1 - l_2$ призводила до зміни амплітуди прийнятого сигналу $\Delta A = A_1 - A_2$. У свою чергу, вважалося Δl і ΔA пов'язані з коефіцієнтом поглинання α наступним чином [9]:

$$\alpha = \frac{\Delta A}{20 \lg e \Delta l}. \quad (1)$$

Усі вимірювання в даній роботі проводилися при інтенсивностях звукової хвилі, при яких величина ΔA залишалася пропорційною Δl . Це свідчило про роботу в межах лінійної акустики, коли звукова хвиля не змінює структуру досліджуваної системи.

При умові $\tau > 2l/c$ (τ – тривалість імпульсу) в камері відбувається інтерференція випроміненої та відбитої хвилі. За умови резонансу $\Delta l = n\lambda/2$, де λ – довжина хвилі; n – число півхвиль. Тоді швидкість звуку можна визначити зі співвідношення

$$c = \frac{2\Delta l}{n} f. \quad (2)$$

Нами використовувалися дві різні звукові камери для вимірювання в діапазонах $2.5 \div 10 \text{ МГц}$ та $10 \div 130 \text{ МГц}$ відповідно. Для спрощення ми опускаємо опис електронної частини схеми, призначеної для генерації звукових імпульсів, їхнього прийому та підсилення.

Для вимірювання швидкості та поглинання звуку в ще більш високому діапазоні частот (на частотах гіперзвуку) використовувався метод нерезонансного збудження монокристалів ніобату літію. Принцип вимірювань та схема такого експерименту детально описані в роботі [10].

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

2.1. Акустичні характеристики рідкого кристалу 5ЦБ

Спочатку наведемо акустичні характеристики бездомішкового 5ЦБ, які далі будемо порівнювати з характеристиками суспензій. Акустичний спектр поглинання 5ЦБ зображений на рис. 1. На цьому спектрі видно дві області релаксації з частотами порядку $f_{r1} \approx 10 \text{ МГц}$ та $f_{r2} \approx 400 \text{ МГц}$, які спостерігаються як у нематичній, так і в ізотропній фазі. Низькочастотна область релаксації є ду-

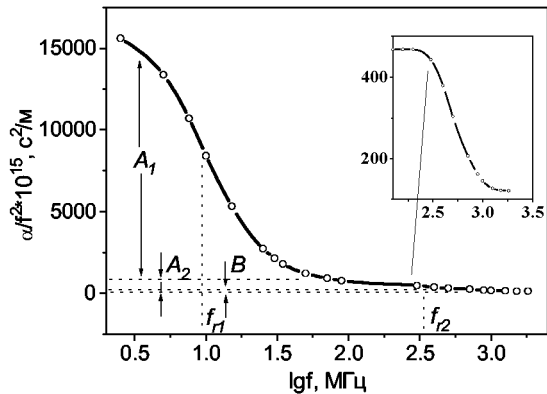


Рис. 1. Акустичний спектр поглинання рідкого кристалу 5ЦБ

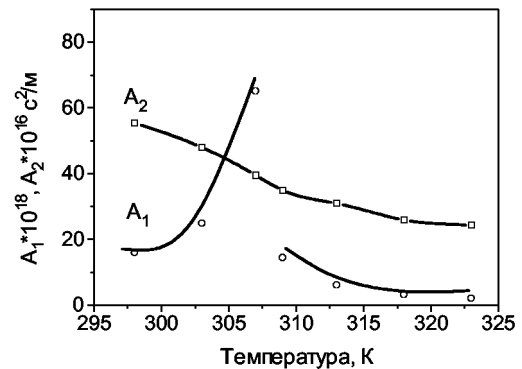


Рис. 2. Температурна залежність параметрів A_1 та A_2

же чітко і раніше спостерігалася для ряду рідких кристалів [1]. Високочастотна область релаксації – нечітка і була виявлена лише при скрупульозному аналізі спектру в області гіперзвукових частот. Ми не маємо даних про більш ранні спостереження цієї області релаксації.

Експериментальна крива була апроксимована розрахунковою залежністю

$$\alpha f^{-2} = \frac{A_1}{1 + (f/f_{r1})^2} + \frac{A_2}{1 + (f/f_{r2})^2} + B \quad (3)$$

шляхом підбору параметрів A_1 , A_2 та B . Похибка розрахунку цих параметрів складала 5÷10%. Температурна залежність параметрів A_1 та A_2 представлена на рис. 2. Як видно, залежність $A_1(T)$ демонструє критичне наростання в області температури переходу нематик – ізотропна рідина T_c . Рівночасно, критичність не спостерігається для кривої $A_2(T)$: ця залежність монотонно спадає зі зростанням температури. Аналогічні залежності спостерігались для часів релаксації $\tau_{r1} = f_{r1}^{-1}$ і $\tau_{r2} = f_{r2}^{-1}$ (рис. 3).

Температурна залежність швидкості звуку c у 5ЦБ для частот 5 та 500 МГц представлена на рис. 4. Як і для інших рідких кристалів [1], у діапазоні ультразвукових частот спостерігається критичне спадання $c(T)$, у той час як для частот гіперзвуку це явище відсутнє.

Отже, температурні залежності параметрів звуку досить схожі й принципово змінюються лише при переході від ультразвукових до гіперзвукових частот. Цей факт ще раніше наштовхував на думку, що два спектральні діапазони розділяє нова область релаксації [11]. Автори роботи [11] вважають, що механізмом цієї релаксації, як і в звичайних ізотропних рідинах, може бути переда-

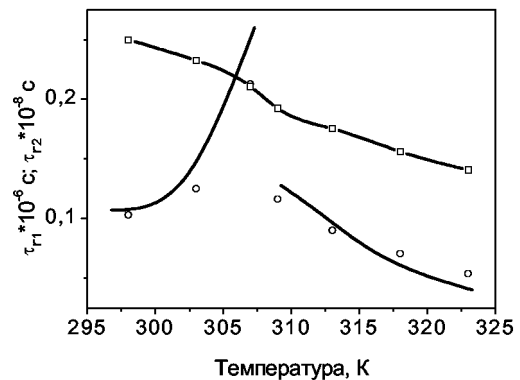


Рис. 3. Температурні залежності часів релаксації τ_{r1} і τ_{r2}

ча енергії в молекулі з поступальних на вібраційні ступені свободи, а також флуктуації величини параметра порядку. Саме ця релаксаційна область була виявлена нами при аналізі акустичного спектру поглинання. Критичність акустичних параметрів при ультразвукових частотах в області T_c , як вважається, обумовлена взаємодією ультразвуку з флуктуаціями впорядкованої фази. При гіперзвуці такі флуктуації є несуттєвими, тому температурні залежності акустичних параметрів мають регулярний хід [1].

2.2. Акустичні характеристики суспензій 5ЦБ-аеросил

Внесення аеросилу в рідкий кристал викликає надлишкове, у порівнянні з бездомішковим рідким кристалом, поглинання звуку. Причини такого по-

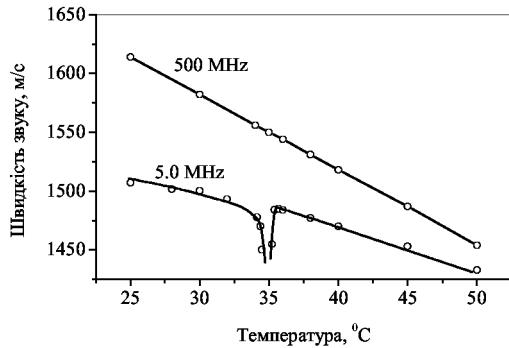


Рис. 4. Температурна залежність швидкості звуку в 5ЦБ для 5 та 500 МГц

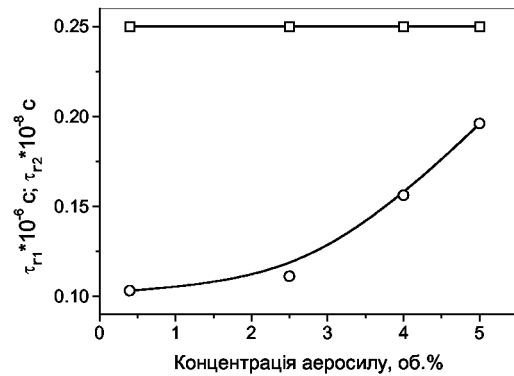


Рис. 6. Залежність параметрів τ_{r1} і τ_{r2} від концентрації аеросилу для суспензії аеросил – рідкий кристал

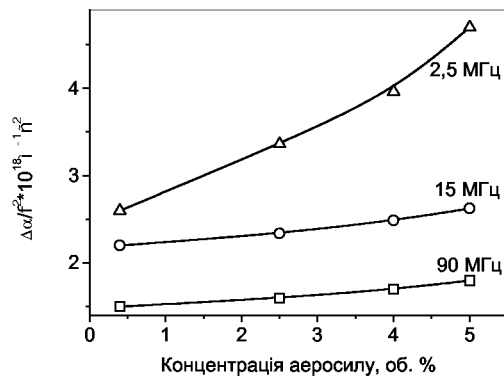


Рис. 5. Залежність залишкового поглинання звуку від концентрації аеросилу в суспензії аеросил – рідкий кристал

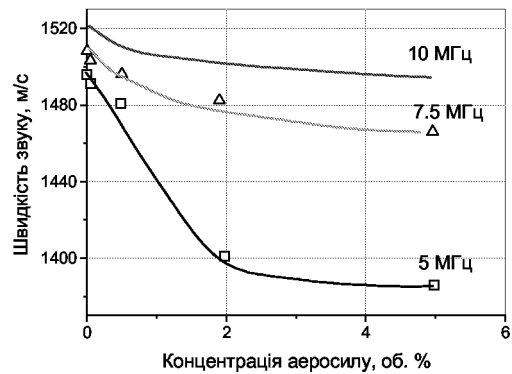


Рис. 7. Залежність швидкості звуку в суспензії від концентрації аеросилу

Залишкове поглинання

$$\frac{\Delta\alpha}{f^2} = \frac{\alpha_s}{f^2} - \frac{\alpha_{LC}}{f^2},$$

глинання в колоїдних системах на основі ізотропних рідин детально аналізувалися в [12, 13]. При цьому бралися до уваги втрати за рахунок внутрішнього тертя, нагрівання та розсіяння на неоднорідностях системи. Розрахунок їхніх внесків показав, що надлишкове поглинання в основному обумовлене в'язкісними втратами, які на порядок перевищують інші види втрат. У рідкокристалічній матриці ситуація може бути іншою. У цьому випадку частинки аеросилу (чи їхні агрегати) генерують орієнтаційні дефекти, які можуть мати досить великі (мікронні) розміри за рахунок великої довжини орієнтаційної кореляції рідких кристалів. Отже, вклад пов'язаний з розсіянням в мезофазах, може бути досить значним.

де α_{LC}/f^2 і α_s/f^2 – поглинання звуку в чистому рідкому кристалі та в суспензії відповідно, практично лінійно залежало від об'ємної частки аеросилу φ у діапазоні досліджених концентрацій (рис. 5). Це може свідчити про адитивний вклад частинок аеросилу в акустичне поглинання, а, отже, про їхню структурну організацію у формі агрегатів, які слабо взаємодіють між собою [12, 13].

Акустичний спектр суспензії та його температурна поведінка принципово не відрізнялися від відповідних характеристик чистого рідкого кристалу. Внесення аеросилу не викликало появи нових областей релаксації. Поряд з цим, зі збільшен-

ням концентрації аеросилу спостерігалось збільшення часу релаксації τ_{r1} у нематичній фазі 5ЦБ, тоді як час τ_{r2} практично не змінювався (рис. 6). В ізотропній фазі 5ЦБ чіткої концентраційної залежності часів релаксації зафіксовано не було. Концентраційна залежність часу τ_{r1} у мезофазі вимагає додаткових досліджень. Виходячи з загальних міркувань, вона може бути пояснена зростанням ефективної в'язкості системи при зростанні в суспензії частки аеросилу. Мікроскопічним механізмом цього процесу може бути формування ефективних водневих зв'язків між молекулами 5ЦБ та сіланоольними групами аеросилу [14]. Такі зв'язки набагато слабші в ізотропній фазі, де і не зафіксовано концентраційної залежності часу τ_{r1} .

Концентраційна залежність швидкості звуку наведена на рис. 7. Залежність $c(\varphi)$ монотонно спадає, що є особливо суттєвим для малих частот. Такий результат істотно контрастує з аналогічною залежністю, одержаною для суспензій аеросилу в деяких ізотропних рідинах. Так, залежність $c(\varphi)$ для суміші аеросил–додекан проходить через мінімум [14]. Зростання швидкості звуку в цьому випадку пояснюється формуванням неперервної тривимірної аеросильної сітки, яка є каркасом, по котрому проходить звукова хвиля. Зауважимо, що таке пояснення досить часто зустрічається в акустиці колоїдних систем. Зокрема, в [15] воно було наведене для системи повітря–сніг. Виходячи з аналогічних міркувань, можна припустити, що при досліджених нами концентраціях аеросилу в рідкому кристалі не відбувається формування його тривимірної неперервної структури. Це означає, що аеросил у системі знаходиться у вигляді агрегатів, які слабо взаємодіють один з одним. Такий же висновок був зроблений вище при аналізі концентраційної залежності надлишкового поглинання. Розмір, середня кількість частинок та об'ємна частка аеросилу в агрегаті були оцінені раніше в [8], виходячи із формалізму, розвиненого для колоїдних систем на основі ізотропних рідин. Значення цих параметрів такі: 50–20 і 0.4 нм відповідно.

ВИСНОВКИ

Проведені перші дослідження суспензій аеросилу в рідкому кристалі акустичними методами. Основні результати цих досліджень можна сформулювати наступним чином.

1. Акустичний спектр рідкого кристала 5ЦБ та суспензій на його основі містить дві області релаксації з частотами релаксації

$f_{r1} = 10$ МГц та $f_{r2} = 400$ МГц відповідно. Область релаксації з $f_{r2} = 400$ МГц, що розділяє ультра- та гіперзвуковий діапазони, в рідкому кристалі виявлена вперше. Частота f_{r1} спадає зі зростанням концентрації аеросилу в суміші, в той час як частота f_{r2} практично не змінюється.

2. Внесення аеросилу в рідкий кристал призводить до поглинання, надлишкового порівняно з чистим рідким кристалом. Вагомий вклад в таке поглинання можуть вносити внутрішнє тертя та розсіяння на дефектах, що створюються агрегатами аеросилу.
3. Одержані результати знаходять своє пояснення в рамках уявлень про структуру аеросилу в суспензії у вигляді агрегатів, що слабо взаємодіють між собою.

ПОДЯКИ

Дана робота була проведена в рамках проекту INTAS номер 97-1513. Автори дякують професору Ю. О. Резнікову за обговорення одержаних результатів.

1. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов.– М.: Наука, 1978.– 368 с.
2. Collin D., Reys V., Gallani J. L., L. G. Beniguigui, Poeti G., Martinoty P. Sound propagation and damping in the vicinity of the smectic-A-hexatic-B phase transition of 4-propionyl-4'-n-heptanoyloxyazobenzene // Phys. Rev. E.– 1998.– **58**, N 1.– P. 630–642.
3. Kuzel P., Dugautier C., Pavel M., Moch P. Brillouin study of acoustic modes in isotropic, smectic-A, and smectic-C* phases in a ferroelectric liquid crystal // Phys. Rev. E.– 1996.– **54**, N 6.– P. 6404–6412.
4. Белоусов А. В. В сборн. Применение ультразвука к исследованию вещества.– М.: МОПИ, 1975.– С. 69.
5. Forster D., Lubencky T. C., Martin P. S., Swift J., Pershan P. S. Hydrodynamics of liquid crystals // Phys. Rev. Let.– 1971.– **26**.– P. 1016–1019.
6. Nakemi H., Labes M. Self-diffusion coefficients of a nematic liquid crystal via an optical method // J. Chem. Phys.– 1975.– **63**.– P. 3708–3712.
7. Etoh A., Yamamoto K., Mitaku S., Okano K. Anomalous ultrasonic absorption of liposome suspensions in the liquid crystal phase // Jap. J. Appl. Phys.– 1997.– **36**, N 5A.– P. 2922–2928.
8. Сперкач В. С., Гвозденко А. В., Глущенко А. В. Акустична релаксація в 4-4'-пентилціанобіфенілі та поглинання звуку в системі аеросил–рідкий кристал // Укр. фіз. ж.– 1996.– N 10.– С. 924–925.
9. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики / Ред. И. Г. Михайлова.– М.: Наука, 1964.– 514 с.

10. Сперкач В. С., Гуша Т. О., Чолпан П. Ф. Экспериментальные методы определения поглощения звука в жидкостях // Методич. рекомендації для студентів фізич. спеціальностей. – К.: УМК ВО при Мінвузе УРСР, 1989. – 68 с.
11. Dvorak V., Kuzel P., Moch P. Anisotropic relaxation in liquid crystals // Phys. Rev. E. – 1998. – **57**, N 2. – P. 1812–1816.
12. Гамера А. В., Круглицкий Н. Н., Макаров А. С., Сперкач В. С. Исследования механизма поглощения ультразвуковой волны в дисперсной системе аэросил–вода // Акуст. ж. – 1986. – **32**, N 5. – С. 610–613.
13. Кольцова И. С., Михайлов И. Г., Трофимов Г. С. Структурная акустическая релаксация во взвесьх взаимодействующих частиц // Акуст. ж. – 1980. – **26**, N 4. – С. 582–586.
14. Puchkovska G., Reznikov Yu., Yakubov A., Yaroshchuk O., Glushchenko A. Molecular interaction and memory of filled liquid crystals // J. Mol. Struct. – 1997. – **404**. – P. 121–128.
15. Богородский В. В., Гаврило В. П., Никитин В. А. Некоторые особенности распространения звука в снеге // Акуст. ж. – 1974. – **20**, N 2. – С. 195–198.