АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 2002, том 48, № 4, с. 512–516

УДК 534: 535

ОЦЕНКА РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ПО ПАРАМЕТРАМ АКУСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ

© 2002 г. **О. А. Капустина, Н. А. Колесникова, О. В. Романова**

Акустический институт им. Н.Н. Андреева
117036 Москва, Шверника 4
E-mail: bvp@akin.ru

Поступила в редакцию 20.06.01 г.

Экспериментально продемонстрирована возможность определения времени релаксации холестерических жидких кристаллов с большим шагом спирали по параметрам акустического течения.

Известно, что акустическая релаксация – это проявление внутренних неравновесных процессов в среде, которые связаны с восстановлением ее термодинамического равновесия, нарушаемого колебаниями давления и температуры в звуковой волне. Как всякое неравновесное явление, релаксация не определяется только термодинамическими характеристиками среды, а существенно зависит и от ее макроскопических параметров. Со времени создания Л.И. Мандельштамом и М.А. Леонтовичем [1] релаксационной теории жидкости эта проблема в течение нескольких десятилетий привлекает к себе пристальное внимание многих исследователей. Как было установлено, акустическая релаксация приводит к отклонению частотной зависимости скорости звука и коэффициента поглощения от формы этой зависимости, которую предсказывает классическая гидродинамика [2, 3]. Применительно к жидким кристаллам (ЖК) изучению этой проблемы посвящено довольно большое число работ, основные результаты которых обобщены в монографиях [4–6]. В последних публикациях [6, 8] показано, что релаксационные процессы вносят определяющий вклад и в механизм изменения макроструктуры слоя ЖК под воздействием ультразвука. Так, по данным работы [7], адекватное опытам описание механизма дестабилизации планарной текстуры слоя нематического ЖК в ультразвуковом поле удается получить только в рамках представлений неравновесной гидродинамики. По предварительным данным, этот же подход к анализу ориентационного поведения холестерических ЖК приводит к выводу, что скейлинговые соотношения, которые определяют пороговые характеристики двумерных доменов, индуцированных в планарном слое воздействием ультразвука, зависят от соотношения между частотой ультразвука $\omega/2\pi$ и частотой релаксации [8]. Так, например, пространственный период доменов Λ в области высоких частот, где $\omega\tau \gg 1$, не зависит от частоты ультразвука и пропорционален $(P_0 d\tau)^{1/2}$, тогда как на низких частотах при $\omega\tau \ll 1$ $\Lambda \sim (P_0 d\omega)^{1/2}$. Здесь d – толщина слоя ЖК, P_0 – равновесный шаг холестерической спирали, τ – время релаксации параметра порядка[1]. В свете изложенного представляется вполне очевидным тот факт, что экспериментальная проверка этих скейлинговых соотношений, характерных для релаксационного процесса, который связан с релаксацией параметра порядка в ЖК и приводит к анизотропии динамической упругости $\Delta E(\omega, \tau)$, позволит установить применимость нового подхода к холестерическим ЖК и оценить допустимость некоторых упрощений, введенных в модели [8][2]. Время релаксации параметра порядка – это один из ключевых факторов, определяющих ориентационное поведение ЖК – системы, который необходим для количественного сопоставления предсказаний теории и данных эксперимента. Таким образом, задача определения времени релаксации в холестерических ЖК представляется весьма актуальной. Традиционной методикой исследования релаксирующих сред является ультразвуковая спектроскопия [5], с помощью которой по определяемой экспериментально частотной зависимости акустических параметров ЖК можно найти времена релаксации различных релаксационных процессов. Однако, такая методика требует сложной и громоздкой аппаратуры, позволяющей проводить в широком диапазоне частот измерения абсолютных значений скоро-

[1] Существенно, что анализ этого эффекта в рамках классической гидродинамики Лесли-Эриксена, принятой в физике ЖК [9] , приводит во всей рассмотренной области частот к следующему соотношению: $\Lambda \sim (P_0 d)^{1/2}$ [6].

[2] Экспериментально наблюдаемую акустическую анизотропию ЖК принято [10] трактовать, как вклад суммы двух независимых релаксационных процессов, один из которых связан с релаксацией параметра порядка, а другой с релаксацией концевых групп молекул. Модель [8] учитывает только один из них.

сти ультразвука или его поглощения с высокой точностью.

В настоящей работе обсуждается возможность измерения по параметрам акустического течения времени релаксации в холестерическом ЖК со слабо искаженной структурой (шаг спирали $P \gtrsim 10^{-4}$ см, что значительно больше длины волны света[3]). Этот простой метод был предложен и успешно апробирован в работе [12] для ньютоновских жидкостей.

Рассмотрим акустическое течение холестерической жидкости, которое сопровождает распространение затухающей плоской волны, созданной излучателем с радиусом R, в направлении оси X (рис. 1а). Излучатель располагается в плоскости, соответствующей координате $X = 0$; не отражающая ультразвук граница удалена от излучателя на расстояние $l \gg$ R; λ. Фундаментальная система уравнений, описывающая установившиеся акустические течения в неньютоновской жидкости, согласно [13], имеет вид:

$$(U\nabla)U = -\nabla P/\rho_0 + \alpha n\delta^2 W/\rho_0 + \eta\nabla^2 U/\rho_0 + [1/3\eta(0) + \mu(0)]\nabla\nabla U/\rho, \qquad (1)$$
$$\nabla(U + V\rho/\rho_0) = 0$$

Здесь U – скорость акустического течения, P и V – звуковое давление и колебательная скорость в ультразвуковой волне, W – плотность энергии в волне, $\delta = 1 - Un/C_0$, C_0 – скорость ультразвука в среде, n – единичный вектор, совпадающий по направлению с волновым, ρ и ρ_0 – плотность среды в невозмущенном и возмущенном состояниях, $\eta(0)$ и $\mu(0)$ – сдвиговая и объемная вязкости. В системе уравнений (1) коэффициент α имеет смысл коэффициента поглощения ультразвука в неньютоновской жидкости и связан с ее параметрами соотношением

$$\alpha = \omega^2[4/3\eta(\omega) + \mu(\omega)]/2\rho_0 C^3(\omega), \qquad (2)$$

где

$$\eta(\omega) = G_\infty\tau/(1 + \omega^2\tau^2),$$
$$\mu(\omega) = \rho_0\tau(C_\infty^2 - C_0^2)/(1 + \omega^2\tau^2), \qquad (3)$$
$$C(\omega) = (C_0^2 + C_\infty^2\omega^2\tau^2)^{1/2}/(1 + \omega^2\tau^2)^{1/2}.$$

Здесь C_0 и C_∞ – скорость ультразвука при $\omega \longrightarrow 0$ и $\omega \longrightarrow \infty$, соответственно ; G_∞ – модуль сдвига при значении $\omega \longrightarrow \infty$. Учитывая (3), можно формулу (2) представить в форме

[3] Известно, что, когда длина волны света соизмерима с шагом спирали, оптические свойства холестерических ЖК изменяются коренным образом [11].

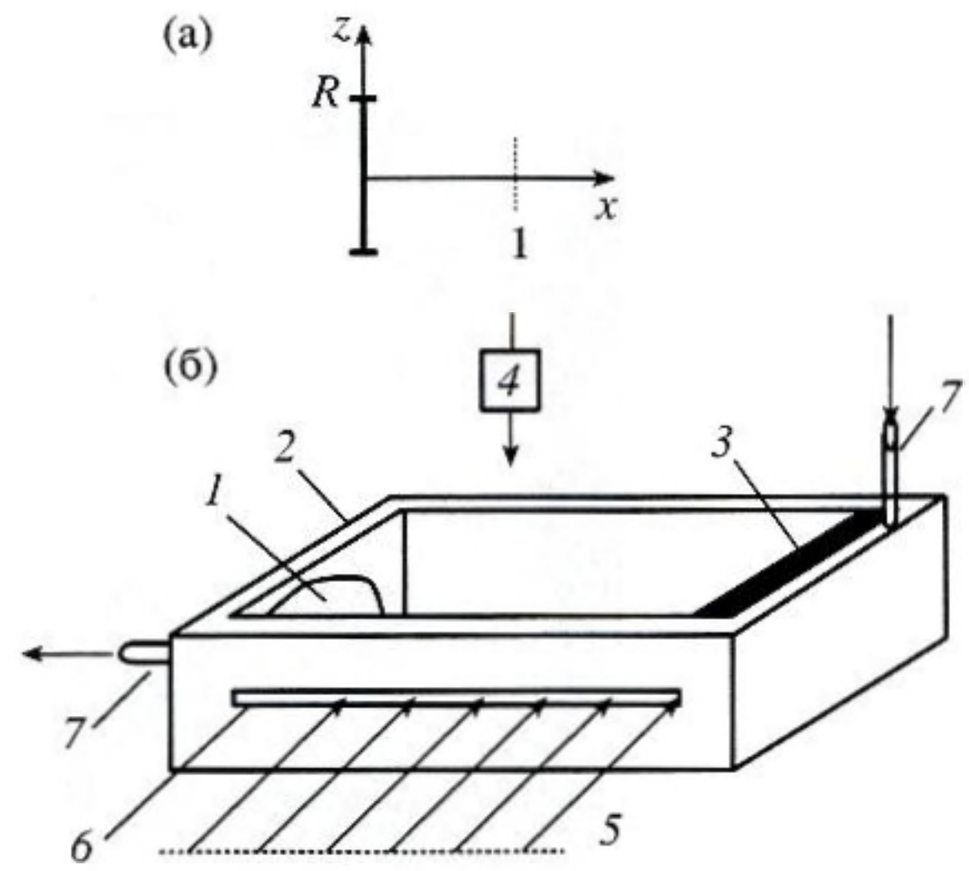

Рис. 1. К описанию метода измерений:
а) геометрия задачи;
б) схема эксперимента: *1* – излучатель ультразвука; *2* – кювета, заполненная ЖК; *3* – слой звукопоглотителя; *4* – бинокулярная лупа в системе наблюдения; *5* – пучок света; *6* – щель; *7* – элементы системы термостабилизации.

$$\alpha = \omega^2\tau(C_\infty^2 - C_0^2)(1 + \omega^2\tau^2)^{1/2}/2C_0^3(1 + \omega^2\tau^2 C_\infty^2/C_0^2)^{3/2}. \qquad (4)$$

Если уровень воздействия и скорость акустического течения ограничить условиями $V/C_0 < 1$, $U/C_0 < 1$, $\mathrm{Re} = U\mathrm{R}/\gamma < 1$ (γ – кинематическая вязкость), то систему уравнений (1) можно привести к такому виду, когда по форме они совпадут с уравнениями акустических течений ньютоновской жидкости [12], а именно:

$$-\nabla P + \alpha W = \eta\nabla^2 U, \qquad (5)$$
$$\nabla U = 0.$$

Это означает, что некоторые выводы, следующие из решения уравнений для течения ньютоновской жидкости, могут быть распространены на жидкости неньютоновские. Поскольку конфигурации этих течений совпадают, то распределение скорости течения неньютоновской жидкости вдоль оси звукового пучка ($y = 0$) подчиняется закономерности, установленной для ньютоновских жидкостей [12], а именно:

$$U_x = U_0(x/\mathrm{R})\exp(-2\alpha x), \qquad (6)$$

где $U_0 = V_0^2\mathrm{R}^2\alpha/2\gamma$. Отсюда следует, что на оси звукового пучка существует точка с координатой

$$x_{\max} = (1/2)\alpha, \qquad (7)$$

где скорость акустического течения принимает максимальное значение. Таким образом, опреде-

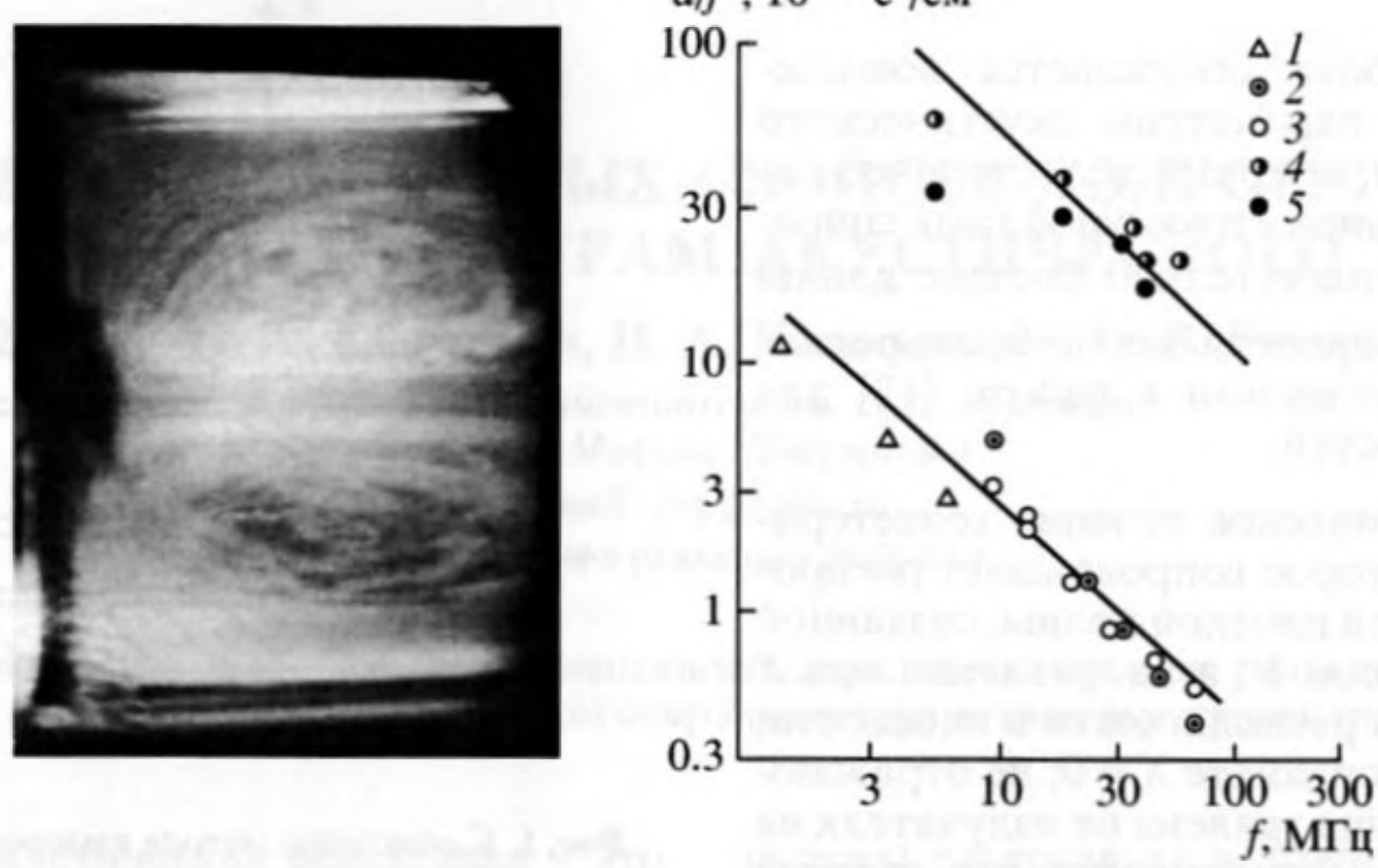

Рис. 2. Сводка основных экспериментальных данных:
а) картина установившегося акустического течения холестерической жидкости на частоте 6.3 МГц;
б) частотная зависимость поглощения ультразвука в смеси ХХ/МББА/ЭББА при температуре 40°С (обозначение *1*), МББА при температуре 30 и 40°С (обозначения *2* и *3*), и холестериллинолеата при температуре 32 и 44°С (обозначения *4* и *5*).

лив в эксперименте значение x_{max}, можно найти коэффициент поглощения, а затем рассчитать с помощью формулы (4) время релаксации τ.

Эксперименты проводились со смесью холестерического и нематических ЖК (20% холестерилхлорида (ХХ) – 80% метоксибензилиден-*п*-*н*-бутиланилина (МББА) и этоксибензилиден-*п*-*н*-бутиланилина (ЭББА)) на установке, схема которой приведена на рис. 1б. Источник ультразвука *1* (излучатель из кварца Х-среза) располагался в торце кюветы *2*, заполняемой исследуемой смесью. Для создания режима бегущей волны другой торец кюветы покрыт слоем звукопоглотителя *3*. Система термостабилизации установки позволяет регулировать температуру жидкости в интервале 20–60°С и поддерживать ее постоянной с точностью ±0.5°С. Геометрия опытов такова: наблюдение поля течений проводится сверху через бинокулярную лупу *4*, освещение осуществляется через щель в боковой стенке кюветы пучком света *5* в направлении, перпендикулярном оси звукового пучка. Уровень воздействия контролируется по электрическому напряжению на излучателе *1*. Частота варьируется в интервале 2–10 МГц.

Суть проведенных экспериментов заключается в следующем: устанавливается уровень воздействия, соответствующий интенсивности ультразвука ~1 Вт/см^2, для чего излучатели, использованные в опытах, предварительно калибруются методом акустического радиометра, а система термостабилизации настраивается так, чтобы температура в объеме ЖК поддерживалась постоянной. При работе установки тонкий слой ЖК, непосредственно прилегающий к поверхности излучателя нагревается вследствии поглощения ультразвука и переходит в изотропное состояние. Так как в этом состоянии ЖК становится прозрачным для луча света, а в холестерической фазе рассеивает свет, то границу раздела двух фаз можно легко различить. Акустическое течение, возникающее в объеме ЖК, сохранающего анизотропное мезоморфное состояние, увлекает изотропный ЖК в свое движение, и он перемещается в анизотропной, рассеивающей свет среде в виде тонкой прозрачной струи, "прочерчивая" линии тока по всему объему кюветы. Типичная картина установившегося акустического течения холестерической жидкости приведена на рис. 2а (вид сверху; частота 6.3 МГц). На этой фотографии светлые линии на темном фоне, идентифицируемые, как линии тока созданы перемещением изотропной фазы, прозрачной для света. Анализируя взаимное расположение этих линий, можно по их плотности определить тот интервал значений x, в пределах которого находится максимум скорости акустического течения на оси звукового пучка, и вычислить значения α и τ. Результаты экспериментов приведены на рис. 2б в виде частотной зависимости поглощения α/f^2 исследуемой смеси при температуре 40°С (обозначение 1)[4]. На этом же рисунке для сравнения даны приведен-

[4] В области частот, где коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости не зависят от частоты, принято для характеристики поглощения звука использовать величину α/f^2, которая в этом случае также не зависит от частоты и является параметром, характеризующим свойства среды.

Сравнительные данные о времени релаксации в смеси ХХ/МББА/ЭББА, *n*-азоксианизоле (ПАА), гептилоксибензойной кислоте (ГОБК) и смеси ХХ/ХМ, полученные различными методами

	ХХ/МББА/ЭББА			ГОБК	ПАА	ХХ/ХМ
$\Delta t = t - t$, °C	14			14	14	
f, МГц	2.1	6.3	10.5	3–50	3–60.5	12
$\tau \times 10^9$, с	2.6	1.1	1	5*)	2.5* / 4.4**	50[14]
метод измерения	по параметрам акустических потоков			методом ультрозвуковой спектроскопии		

* по данным о поглащение ультразвука.

** по данным о дисперсии скорости ультразвука.

ные в литературе [4, 5] значения α/f^2. Результаты получены традиционным методом ультразвуковой спектроскопии для нематического ЖК (МББА при температуре 30 и 40°С, обозначения 2, 3) и холестерического ЖК (холестериллинолеат при температуре 32 и 44°С, обозначения 4, 5). Видно, что экспериментальные значения α/f^2 исследуемой смеси, полученные на частотах 2.1, 6.3 и 10.5 МГц, практически не отличаются от поглощения, наблюдаемого в этой области частот у МББА, тогда как по отношению к холестериллинолеату имеет место значительное количественное различие. Такая неоднозначность представляется вполне закономерной, если учесть соотношение нематической и холестерической компонент в исследуемой смеси. Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что предложенный в работе [12] метод измерения коэффициента поглощения α в ньютоновских жидкостях по конфигурации акустических потоков применительно к холестерическим ЖК с большим шагом спирали дает правильную качественную частотную зависимость $\alpha(f)$ и неплохое количественное совпадение абсолютных значений α с экспериментальными данными, полученными традиционными методами ультразвуковой спектроскопии для близких по составу ЖК-соединений.

Следующий шаг исследования состоит в расчете времени релаксации τ смеси по полученным в опытах значениям α с помощью формулы (2). Из представленных в таблице данных следует, что имеет место некоторое различие в значениях τ исследуемой смеси ХХ/МББА/ЭББА, соответствующих разным частотам. По-видимому, это может быть связано со степенью выполнения на различных частотах условия $\alpha l \geq 1$, отражающего влияние стенки кюветы на конфигурацию течения, справедливость которого предполагают принятые нами теоретические представления о распределении скоростей акустических потоков в ньютоновской жидкости. Для сравнения в таблице также приведены значения времени релаксации τ, полученные традиционными методами ультразвуковой спектроскопии для следующих ЖК-соединений: *n*-азоксианизол (ПАА), гептилоксибензойная кислота (ГОБК), смесь холестерилхлорида и холестерилмиристата (ХХ/ХМ). Все приведенные в таблице значения соответствуют одной и той же разности температур ЖК $\Delta t = t - t_c = 14$°С, где t_c – температура перехода ЖК в изотропное состояние, t-текущее значение температуры. Видно, что времена релаксации, полученные в опытах с акустическими течениями в смеси ХХ/МББА/ЭББА с холестерической структурой, по порядку величин коррелируют со значениями τ нематических ЖК (ПАА, ГОБК), что обусловлено высоким содержанием нематической компоненты в смеси.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что метод оценки времени релаксации по конфигурации акустических течений дает возможность довольно быстро и точно оценивать порядок измеряемой величины. Преимущество данного метода заключается в том, что он весьма прост в реализации и не требует сложной аппаратуры. Существенно также, что для получения информации нет необходимости проводить измерения абсолютных значений скорости акустического течения в среде. Для оценки времени релаксации достаточно лишь установить взаимное расположение линий тока. Исходя из факта корреляции значений времени релаксации, полученных таким методом и традиционными методами ультразвуковой спектроскопии, можно сделать некоторые заключения не только о возможностях предлагаемого метода применительно к холестерическим ЖК с большим шагом спирали, но и о справедливости теоретической модели среды, основанной на линейном реологическом уравнении [13], для этого типа мезофазы в рассмотренном диапазоне частот. Можно также считать вполне оправданными и допущения, введенные при анализе, которые привели к формуле (6).

Следует отметить, что точность метода можно значительно повысить, измеряя, в тех случаях, когда это необходимо, распределение абсолютных значений скорости на оси звукового пучка

известными и давно апробированными методами [15–17].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 00-02-17732).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мандельштам Л.И., Леонтович М.А.* К теории поглощения звука в жидкостях // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. № 3. С. 438–440.
2. Физическая акустика. Т. 2. / Ред. У. Мэзон. М.: Изд-во ин. лит., 1968.
3. *Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М., 1964.
4. Advances in Liquid Crystals Ed. G.H. Brown. N.Y., 1978. V. 3. P. 168–235.
5. *Капустин А.П.* Экспериментальное исследование жидких кристаллов М.: Наука, 1978.
6. Handbook of Liquid Crystal WILEY-VCH Ed.D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill. 1998. Chapter VII. P. 549–568.
7. *Аникеев Д.И., Капустина О.А., Лупанов В.Н.* Структурные превращения в планарных образцах нематических кристаллов в ультразвуковом поле // ЖЭТФ. 1991. Т.100. № 1(7). С. 197–204.
8. *Кожевников Е.Н.* Влияние ультразвукового поля на структуру холестерического жидкого кристалла // Акуст. журн. 2001. Т. 47. № 4. С. 501–508.
9. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. С. 400.
10. *Осипов М.А., Терентьев Е.М.* Вращательная диффузия молекул и реологические свойства жидких кристаллов Препринт № 5. 1988. М.: Институт кристаллографии РАН.
11. *Беляков В.А., Сонин А.С.* Оптика холестерических жидких кристаллов М.: Наука, 1982. С. 360.
12. *Семенова Н.Г., Статников Ю.Г.* К теории акустического ветра в ньютоновских средах при большом коэффициенте поглощения импульса звуковой волны // Акуст. журн. 1973. Т. 19. № 2. С. 105–110.
13. *Ивановский А.И.* Теоретическое и экспериментальное исследование потоков, вызванных звуком. М.: Гидрометеоиздат, 1959.
14. *Miyano K., Ketterson J.B.* Ultrasonic study of liquid crystals // Phys. Rev. A. 1975. V. 12. № 2. P. 615–635.
15. *Gabriali A.M., Richardson E.G.* A study of acoustic streaming in liquids over a wide frequency range // Acustica. 1955. V. 5. № 1. P. 28–32.
16. *Романенко Е.В.* Экспериментальное исследование акустических потоков в воде // Акуст. журн. 1960. Т. 6. № 1. С. 92–96.
17. Физика и техника мощного ультразвука / Ред. Розенберг Л.Д. М.: Наука, 1968. Т. 2. С. 89–128.

Optical Properties of Acoustically Induced Domains in Liquid Crystals

O. A. Kapustina, N. A. Kolesnikova, and O. V. Romanova

Andreev Acoustics Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Shvernika 4, Moscow, 117036 Russia

e-mail: bvp@akin.ru

Abstract—Optical properties of acoustically induced domains in the planar liquid crystal layers are considered: the diffraction of ligh and the focusing of ligh by domains.