

АНИЗОТРОПИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ СМЕКТИКА Б ПБГА (5 0.6)

А.А. Табидзе

Установлено, что вязкоупругие свойства смектика Б пентилоксибензилиден-гексиланилина (5 0.6) не описываются гексагональной матрицей. Показано, что коэффициенты упругой и вязкой матрицы описываются тригональной (ромбоздрической) симметрией группы $C_{3i} = S_6$.

Наряду с рентгеноструктурными методами, исследования упругих, акустических свойств СЖК являются одними из прямых методов изучения симметрии структур ЖК мезофаз. Акустические методы позволяют определить коэффициенты не только упругой, но и вязкой матрицы анизотропной системы и, следовательно, сопоставить симметрию этих двух матриц кристаллам той или иной сингонии.

В работе на частоте ультразвука 3 МГц проведены измерения ориентационной зависимости модуля сдвига $G'(\theta)$ и сдвиговой динамической вязкости $\eta'(\theta)$ смектика Б ПБГА (5 0.6)

В эксперименте использован акустический метод измерений комплексного модуля сдвига $G^* = G' + j\omega\eta'$. Погрешность измерения G' и η' – $\pm 5\%$. Возбуждение колебаний частотой 3 МГц осуществлялось полированным кварцевым резонатором с золотыми электродами. Исследуемый жидкий кристалл ПБГА (пентилоксибензилиден-гексиланилин) имел следующий интервал температуры мезофазы Б: 315,2–323,8 К.

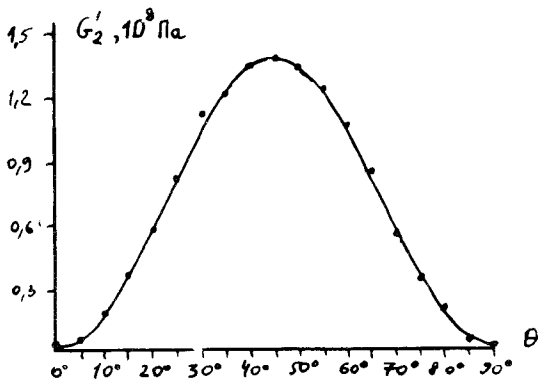


Рис. 1. Ориентационная зависимость модуля сдвига $G'_2(\theta)$ "второго" звука смектика Б ПБГА, $f = 3$ МГц, $T = 318$ К. Сплошная линия – теоретическая кривая (1)

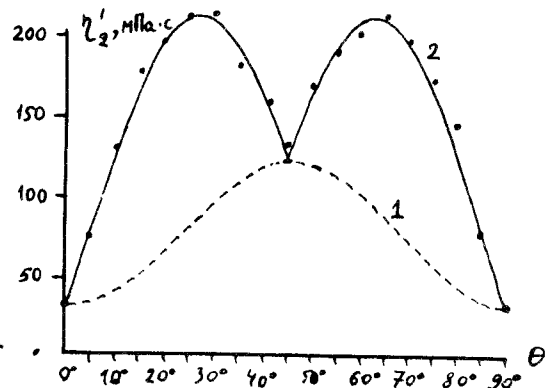


Рис. 2. Ориентационная зависимость динамической вязкости "второго" звука $\eta'_2(\theta)$. Кривая 1 соответствует выражению (2), кривая 2 – (4), (10)

Ориентация молекул ПБГА создавалась магнитным полем индукции 2,2 Тл в нематической фазе с последующим понижением температуры в смектик Б. Описание деталей эксперимента дано в ^{1, 2}.

Изменение ориентации образца проводилось от 0 до 90° через 5° для углов θ между волновым вектором \mathbf{q} и нормалью к смектическому слою \mathbf{n} , при этом вектор смещения колебаний ξ расположен в плоскости \mathbf{q}, \mathbf{n} . Для углов 0 и 90° поверхность измерительного элемента обрабатывалась сурфактантами.

Ориентационные значения модуля сдвига $G'(\theta)$ и вязкости $\eta'(\theta)$, полученные в эксперименте при температуре 318 К, представлены на рис. 1, 2.

Для анализа этих зависимостей в акустике жидких кристаллов используют выражения, опи-

сывающие скорость $v_2(\theta)$ и поглощение $\alpha_2(\theta)$ "второго" звука ^{3, 4}:

$$G_2(\theta) = \rho v_2^2(\theta) = C_{44} \cos^2 2\theta + 0,25B_0 \sin^2 2\theta, \quad (1)$$

$$\eta_2(\theta) = \frac{\rho \alpha_2(\theta) v_2^3(\theta)}{2\pi^2 f} = \eta_{44} \cos^2 2\theta + \eta_{(2)} \sin^2 2\theta. \quad (2)$$

В теории упругости соотношение (1) обычно получается из решения уравнения Кристоффеля для матрицы упругих модулей C_{ij} гексагональной системы, содержащей 5 коэффициентов: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66} = 0,5(C_{11} - C_{12})$. Матрица вязких коэффициентов η_{ij} имеет запись, аналогичную матрице упругости C_{ij} , и соотношение (2) принимает вид, симметричный выражению (1) ³.

Здесь $B_0 = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13})$ – модуль поперечного сжатия смектических слоев, $\eta_{(2)} = 0,25(\eta_{11} + \eta_{33} - 2\eta_{13})$ – вязкость "второго" звука, ρ – плотность ЖК, f – частота ультразвука.

Экспериментальная зависимость $G_2'(\theta)$ описывается выражением

$$G_2'(\theta) = 7 \cdot 10^5 \cos^2 2\theta + 1,37 \cdot 10^8 \sin^2 2\theta, \text{ Па}, \quad (3)$$

что согласуется по форме с теоретической (1). Сопоставляя (1) и (3) получаем: $C_{44} = 7 \cdot 10^5$ Па, $B_0 = 5,5 \cdot 10^8$ Па. Наличие модуля межслоевого сдвига C_{44} свидетельствует о том, что данный смектик является фактически трехмерным кристаллом, но слабым – кристаллическая модуляция плотности мала по сравнению со средней. Поэтому все упругие модули, отличающие смектик от кристалла (например, C_{44}), малы и по вязко-упругим свойствам этот кристалл близок к обычным смектикам. Но так как это кристалл – распространяются три акустические моды: продольный звук ("первый") и два поперечных ("второй" и "третий").

Хотя ориентационная зависимость $G_2'(\theta)$ и соответствует упругим свойствам кристалла гексагональной сингонии, $\eta_2'(\theta)$ не следует этому соответствию. Ее зависимость

$$\eta_2'(\theta) = 29 \cos^2 2\theta + 120 \sin^2 2\theta + 130 \sin 4\theta, \text{ мПа} \cdot \text{с} \quad (4)$$

существенно отличается от теоретической (2).

В экспериментальной зависимости присутствует член $\sim \sin 4\theta$, не предсказываемый теорией: его численное значение лежит далеко за пределами погрешности эксперимента. Для выполнения условия положительности вязкости $\eta_2'(\theta) > 0$, $\sin 4\theta$ берется по модулю.

С целью проверки и дальнейшего исследования этого эффекта были проведены измерения $G_3'(\theta)$ и $\eta_3'(\theta)$, соответствующих распространению моды "третьего" звука ($\vec{\xi} \perp \mathbf{q}, \mathbf{n}$). Третий корень уравнения Кристоффеля для гексагональной матрицы дает соответствующие этому случаю простые точные выражения ³:

$$G_3(\theta) = C_{44} \cos^2 \theta + C_{66} \sin^2 \theta, \quad (5)$$

$$\eta_3(\theta) = \eta_{44} \cos^2 \theta + \eta_{66} \sin^2 \theta. \quad (6)$$

На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные зависимости $G_3'(\theta)$ и $\eta_3'(\theta)$. Здесь модуль сдвига $G_3'(\theta)$ и вязкость $\eta_3'(\theta)$ подчиняются следующим зависимостям:

$$G_3'(\theta) = 7 \cdot 10^5 \cos^2 \theta + 0,92 \cdot 10^8 \sin^2 \theta + 10^7 \sin 2\theta + 0,8 \cdot 10^7 \sin 4\theta, \text{ Па} \quad (7)$$

$$\eta_3'(\theta) = 29 \cos^2 \theta + 250 \sin^2 \theta + 120 \sin 2\theta + 55 \sin 4\theta, \text{ мПа} \cdot \text{с}. \quad (8)$$

В отличие от теоретических соотношений (5), (6), в экспериментальных зависимостях (7), (8) появляются два дополнительных слагаемых $\sim \sin 2\theta$ и $\sim \sin 4\theta$.

В связи с этим было предположено, что отличие ориентационных зависимостей $\eta'_2(\theta)$, $G'_3(\theta)$ и $\eta'_3(\theta)$ от теоретических обусловлено несоответствием используемой гексагональной матрицы реальному случаю.

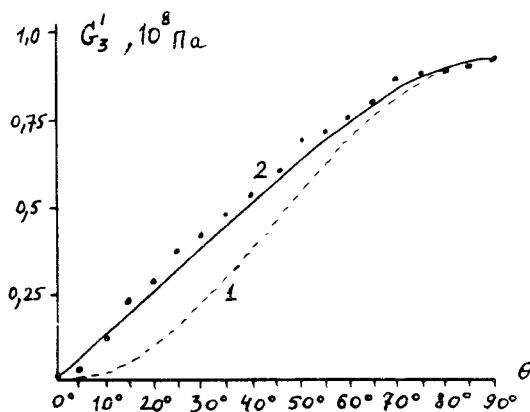


Рис. 3. Ориентационная зависимость модуля сдвига $G'_3(\theta)$ "третьего" звука, $f=3$ МГц, $T=318$ К. Кривая 1 соответствует выражению (5), 2 – (7), (11)

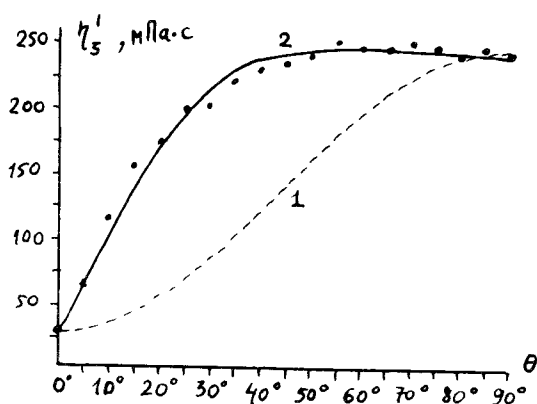


Рис. 4. Ориентационная зависимость динамической вязкости $\eta'_3(\theta)$ "третьего" звука. Кривая 1 – выражение (6), 2 – (8), (12)

Решение уравнения Кристоффеля для существующих 9 типов анизотропных сингоний⁵ показало, что наибольшее соответствие экспериментальным данным может быть получено при выборе матрицы кристалла тригональной сингонии, класс 3 и $\bar{3}$ (тригонально-пирамидальный C_3 и ромбоэдрический $C_{3i} = S_6$), в которой присутствуют еще два коэффициента: C_{25} и C_{14} .

Решение уравнения Кристоффеля для этой матрицы дает следующие выражения модуля сдвига и вязкости "второго" и "третьего" звука

$$G_2(\theta) = C_{44} \cos^2 2\theta + 0,25B_0 \sin^2 2\theta - C_{25} \sin 4\theta, \quad (9)$$

$$\eta_2(\theta) = \eta_{44} \cos^2 2\theta + \eta_{(2)} \sin^2 2\theta + \eta_{25} \sin 4\theta, \quad (10)$$

$$G_3(\theta) = C_{44} \cos^2 \theta + C_{66} \sin^2 \theta + C_{25} \sin 2\theta + C_{14} \varphi(\theta), \quad (11)$$

$$\eta_3(\theta) = \eta_{44} \cos^2 \theta + \eta_{66} \sin^2 \theta + \eta_{25} \sin 2\theta + \eta_{14} \varphi(\theta). \quad (12)$$

Видно, что для "второго" звука зависимость (10) в точности соответствует экспериментальной (4). Значение модуля сдвига C_{25} мало и поэтому в (3) и (9) не проявляется.

Для "третьего" звука выражения (7), (8) и (11), (12) близки по форме. Для этой матрицы точное решение кубического уравнения Кристоффеля затруднительно; в приближенном решении (11), (12) вид небольшого вклада четвертого слагаемого (7), (8) выбираем из эксперимента: $\varphi(\theta) = \sin 4\theta$.

В ряде работ по рентгенографии ЖК⁶⁻⁸ показано, что структура некоторых кристаллических смектиков Б соответствует ромбоэдрической ячейке (симметрия $C_{3i} = S_6$), что обусловлено типом упаковки смектических слоев – АВСАВС... Именно эту упаковку слоев имеет исследуемый смектик Б ПБГА (5 0.6)⁷

Приведем полученные в работе сдвиговые коэффициенты упругой и вязкой матрицы тригонального кристалла: $C_{44} = 7 \cdot 10^5$ Па, $\eta_{44} = 29$ мПа · с, $C_{66} = 0,92 \cdot 10^8$ Па, $\eta_{66} = 250$ мПа · с, $C_{25} = 10^7$ Па, $\eta_{25} = 120$ мПа · с, $C_{14} = 0,8 \cdot 10^7$ Па, $\eta_{14} = 55$ мПа · с, а также значения упругого модуля межслоевого сжатия $B_0 = 5,5 \cdot 10^8$ Па и его диссипативной части $\eta_{(2)} = 120$ мПа · с. Результаты измерений C_{44} , η_{44} , η_{25} , полученные независимо для "второго" и "третьего" звука в пределах 10% совпадают.

Следует отметить, что полученные здесь значения анизотропных вязкостей η_{44} , η_{66} , η_{25} , η_{14} имеют порядок нематических, т.е. в них нет дополнительной малости, связанной со слабостью кристаллической модуляции плотности. Модули сдвига C_{44} , C_{66} , C_{25} , C_{14} значительно меньше модулей объемного сжатия смектика Б (C_{11} , C_{13} , $C_{33} \sim 2 \cdot 10^9$ Па). Это позволяет отнести исследуемую мезофазу к слабо кристаллизующимся смектикам Б¹⁰.

Выражаю благодарность Кошкину Н.И., Кацу Е.И., Лебедеву В.В., Гуровичу Е.В., Абрамкину Г.П., Островскому Б.И., Валькову С.В. за плодотворное обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Литература

1. Табидзе А.А., Казаков Р.Х. Измерительная техника, 1983, 1, 34.
2. Табидзе А.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 386; Абрамкин Г.П. и др. Сб. тр.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. М.: ВЗМИ, 1986, 37, 28.
3. Miyano K., Ketterson J.B. Phys. Acoust. Principles and Methods. N.-Y., 1979, 14, 93; Cheng B.I. et al. Phys. Lett. A. 1982, 88, 70.
4. Кац Е.И., Лебедев В.В. Динамика жидких кристаллов. М.: Наука, 1988.
5. Современная кристаллография. Т. 1, Т. 4. Под ред. акад. Вайнштейна Б.К. М.: Наука, 1981.
6. Вальков С.В., Чистяков И.Г. ЖТФ, 1982, 52, 792.
7. Hirth J.P. et al. Phys. Rev. Lett., 1984, 53, 437.
8. Gierlotka S., Przedmojski J. Cryst. Res. Technol., 1988, 23, 112.
9. Лагунов А.С., Баландин В.А. Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 3.
10. Кац Е.И. и др. ФТТ, 1989, 31, 189.

Московский областной педагогический институт
им. Н.К.Крупской

Поступила в редакцию
17 января 1990 г.