

# Влияние локального упорядочения молекул на температурную зависимость времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе нематического жидкого кристалла ПАА

Н.Ф.Бункин, В.С.Горелик, Л.М.Сабиров, Д.И.Семенов

*По спектрам деполаризованного (неупругого) рассеяния света исследовано поведение времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе нематического жидкого кристалла ПАА в широком интервале температур, включая область, непосредственно прилегающую к температуре перехода в нематическую фазу. Анализ полученных экспериментальных результатов проведен в рамках теории Ландау–де Жена. Выявлены температурные пределы применимости этой теории для описания динамических свойств изотропной фазы. Определен минимальный радиус корреляции, при котором локальное упорядочение оказывает доминирующее влияние на динамику медленной ориентационной моды для молекул изотропной фазы.*

**Ключевые слова:** параметр порядка, рассеяние света в критической точке, фазовый переход.

## 1. Введение

Как известно [1], при фазовом переходе первого рода изотропная фаза – нематический жидкий кристалл (I–N) многие свойства изотропной фазы демонстрируют «критическое поведение» при ее охлаждении до температуры I–N-перехода  $T_c$ . Предпереходные явления в изотропной фазе жидких кристаллов обусловлены наличием корреляций в ориентациях длинных осей молекул, флуктуационным образом возникающих на малых пространственно-временных масштабах [1]. В рамках теории Ландау–де Жена (ЛдЖ) [2] зависимость радиуса корреляции флуктуаций (параметра порядка)  $\xi$  от температуры  $T$  изотропной фазы может быть представлена в виде

$$\xi(T) = \xi_0 \left( \frac{T^*}{T - T^*} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\xi_0$  – величина порядка длины молекулы;  $T^*$  – температура, при которой изотропная фаза теряет устойчивость (в нашем случае это температура фазового перехода второго рода). При температуре  $T^*$  размер упорядоченной области (радиус корреляции) становится бесконечно большим. Для большинства жидких кристаллов  $T_c - T^* \approx 1 - 2$  К. При приближении к  $T_c$  радиус корреляции флуктуаций также растет. Однако фазовый переход первого рода происходит раньше, чем возникает

область сильных флуктуаций, и непосредственно в точке перехода первого рода радиус корреляции флуктуаций параметра порядка не превышает 10–12 нм ( $\sim 20\xi_0$ ) [1].

Применимость теории ЛдЖ для описания предпереходных явлений в изотропной фазе нематиков была подтверждена измерениями таких параметров, как величина двулучепреломления в электрическом [3, 4] и магнитном [5] полях, интенсивность рассеянного света [4, 6], а также в экспериментах по исследованию оптического эффекта Керра [5, 7, 8], неупругого рассеяния света [4, 6] и двулучепреломления, наведенного при прохождении через среду ультразвуковых волн [9, 10]. Проведенные в [11] измерения двулучепреломления в электрическом и магнитном полях в достаточно широком температурном диапазоне показали, что при удалении от температуры фазового перехода на 15–20 К наблюдается отклонение температурной зависимости величины наведенного двулучепреломления от предсказанной теорией ЛдЖ. В работе [12] были проведены измерения интегральной интенсивности светорассеяния в изотропной фазе нематического жидкого кристалла *n*-азоксианизола (ПАА) в широком диапазоне температур. По результатам измерений была рассчитана восприимчивость  $\chi$  изотропной фазы и прослежена ее зависимость от температуры. Анализ зависимости  $\chi^{-1}(T)$  показал, что для ПАА в интервале температур 408–425 К изменение восприимчивости изотропной фазы с температурой хорошо описывается теорией. Вместе с тем вблизи температуры I–N-перехода, а также при  $T > 425$  К наблюдается отклонение зависимости  $\chi^{-1}(T)$  от предсказываемой теорией ЛдЖ.

Следует отметить, что исследования величины двулучепреломления, наведенного постоянным магнитным или электрическим полем, равно как и исследования интенсивности светорассеяния, позволили выявить температурные пределы применимости теории ЛдЖ для описания статических параметров изотропной фазы. Вместе с тем вопрос о том, как изменение радиуса корреляции флуктуаций параметра порядка влияет на динамические

**Н.Ф.Бункин.** Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

**В.С.Горелик.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

**Л.М.Сабиров, Д.И.Семенов.** Самаркандский государственный университет им. А.Навои, Узбекистан, 140104 Самарканд, Университетский б-р, 15

Поступила в редакцию 5 ноября 2008 г., после доработки – 20 января 2009 г.

параметры изотропной фазы, остается во многом открытым и требует дальнейшего исследования. Говоря о динамических параметрах, мы будем главным образом иметь в виду времена ориентационной релаксации молекул.

В обычных жидкостях зависимость времени ориентационной релаксации молекул от температуры среды описывается гидродинамическим уравнением Дебая–Стокса–Эйнштейна [13]

$$\tau = \frac{V_{\text{eff}}\eta(T)}{kT}, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $\eta$  – вязкость;  $V_{\text{eff}}$  – эффективный объем молекулы. Для описания зависимости времени релаксации флуктуаций параметра порядка от температуры изотропной фазы, согласно теории ЛдЖ, необходимо использовать модифицированное уравнение Дебая–Стокса–Эйнштейна [14]

$$\tau = \frac{V_{\text{eff}}\eta(T)}{k(T - T^*)^\gamma}, \quad (3)$$

где  $\gamma$  – критический индекс для восприимчивости изотропной фазы. В теории ЛдЖ (приближение среднего поля)  $\gamma = 1$ . При увеличении температуры изотропной фазы радиус корреляции флуктуаций параметра порядка уменьшается, и можно ожидать, что при достаточном удалении от температуры I–N-перехода будет наблюдаться отклонение температурной зависимости времени релаксации от предсказанной теорией ЛдЖ.

В работах [15–18] были проведены исследования времени ориентационной релаксации в нематиках МББА и 5ЦБ с использованием оптического эффекта Керра в широком диапазоне температур. Результаты исследований подтвердили применимость теории ЛдЖ для описания температурной зависимости времени ориентационной релаксации в интервале от самой низкой из рассматриваемых температур до  $T - T_c \equiv \Delta T \approx 40$  К. При дальнейшем нагреве изотропной фазы этих образцов жидких кристаллов было выявлено отклонение температурной зависимости времени релаксации от предсказанной теорией ЛдЖ. Такого отклонения можно ожидать также в области, непосредственно прилегающей к температуре I–N-перехода, т. е. в области достаточно развитых флуктуаций, где для описания восприимчивости требуются флуктуационные поправки, выходящие за рамки приближения Орнштейна–Зернике [1]. Связано это с тем, что теория ЛдЖ справедлива в предположении малости пространственных флуктуаций параметра порядка.

Как показывают оценки [19, 20], теория применима в области температур, лежащих не слишком близко к температуре I–N-перехода. Ширина этой области связана с молекулярными параметрами соотношением  $\Delta T/T_c \geq \langle r \rangle^6 / r_0^6$ , где  $\langle r \rangle$  – среднее расстояние между молекулами, а  $r_0$  – радиус действия межмолекулярных сил. Дисперсионные силы, ответственные за упорядочение молекулярной структуры в жидких кристаллах, являются короткодействующими ( $r_0 \approx \langle r \rangle$ ), и поэтому трудно ожидать, что теория ЛдЖ может быть применима в широкой области температур. В области температур, где теория неприменима, характер аномалий параметров изотропной фазы определяется взаимодействием флуктуаций [20]. Следовательно, вблизи температуры I–N-перехода следует ожидать кроссоверного (от среднеполевого к флуктуа-

ционному) поведения динамических параметров изотропной фазы жидких кристаллов.

В области невысоких (по сравнению с  $T_c$ ) температур на основании имеющихся сейчас экспериментальных данных можно предполагать, что динамика флуктуаций параметра порядка согласуется с предсказанной теорией ЛдЖ. Критерием применимости этой теории является равенство  $\gamma = 1$ . Отклонение от этого равенства в областях высоких и низких температур можно рассматривать как факт, свидетельствующий о нарушении предсказаний теории и указывающий на пределы применимости приближения среднего поля в рассматриваемой области температур. Корректное определение критического индекса  $\gamma$  и, следовательно, пределов применимости теории ЛдЖ для описания динамических свойств изотропной фазы жидких кристаллов требует проведения экспериментальных исследований в более широком температурном диапазоне, чем это делалось в большинстве случаев до настоящего времени. При этом немаловажную роль играет выбор подходящего метода исследований.

Метод спектроскопии рассеянного света является одним из наиболее перспективных для исследования изотропной фазы жидких кристаллов. При малых интенсивностях возбуждающего излучения на среду оказывается минимальное внешнее воздействие. По этой причине исследование спектральных характеристик рассеянного света позволяет получить ценную информацию о поведении статических и динамических параметров жидких кристаллов в широком интервале температур, особенно в области, непосредственно прилегающей к температуре I–N-перехода, где восприимчивость среды чрезвычайно велика [1]. Подробному рассмотрению теоретических и экспериментальных проблем исследований жидких кристаллов методами светорассеяния посвящена обзорная работа [21].

Ввиду того что флуктуациями параметра порядка при I–N-переходе являются флуктуации в пространственном распределении осей анизотропных молекул, время релаксации  $\tau$  этих флуктуаций связано с полушириной  $\delta\nu_{1/2}$  деполаризованной составляющей рассеянного света – крыла линии Рэлея (КЛР) [22]:

$$\delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi c \tau}, \quad (4)$$

где  $\delta\nu_{1/2}$  – полуширина КЛР в  $\text{см}^{-1}$ ;  $c$  – скорость света. Измерения ширины спектра КЛР позволяют рассчитать время релаксации  $\tau$  и выявить особенности его поведения в широком интервале температур.

Исследования времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе жидких кристаллов по спектрам КЛР немногочисленны. Это связано с тем, что характерные частоты релаксации в изотропной фазе лежат в мегагерцевом диапазоне. По сравнению с обычными жидкостями ширина спектра КЛР в изотропной фазе жидких кристаллов на несколько порядков меньше. Для изучения столь узких линий необходимо использовать спектральные приборы высокого разрешения, такие как многопроходный или сферический интерферометр Фабри–Перо с областью дисперсии порядка сотых долей обратного сантиметра [22].

В настоящей работе приводятся результаты наших исследований времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе нематического жидкого кристалла ПАА по спектрам КЛР в интервале темпера-

тур  $\Delta T = 0.1 - 50$  К. Целью работы являлось выяснение характера температурной зависимости времени релаксации вблизи температуры I–N-перехода и пределов применимости теории ЛдЖ для описания динамики флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе нематических жидких кристаллов.

## 2. Эксперимент

Спектры КЛР (VV-геометрия рассеяния) регистрировались с помощью экспериментальной установки со сферическим интерферометром Фабри–Перо высокого разрешения [12]. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Сканирование спектров осуществлялось посредством изменения давления в барокамере, в которую помещен интерферометр. Граница области дисперсии интерферометра соответствует частоте  $0.0156 \text{ см}^{-1}$ , резкость интерференционной картины составляет  $\sim 40$ . Полуширина аппаратной функции равна 5 МГц. В качестве источника возбуждающего излучения использовался одночастотный стабилизированный He–Ne-лазер ЛГ-77 (длина волны излучения 632.8 нм, мощность  $\sim 0.5$  мВт).

Исследуемый образец жидкого кристалла (химически чистый) предварительно обеспыливался путем «продавливания» в откачанную до низкого давления кювету через фильтр с диаметром пор 0.2 мкм. Кювета с образцом помещалась в термостат, электронная схема которого позволяла стабилизировать температуру образца с погрешностью  $\pm 0.05$  К. Температура фазового перехода первого рода (температура просветления) образца ПАА  $T_c = 406.3$  К. Температура фазового перехода второго рода для этого образца  $T^* = 403.5$  К была определена методом экстраполяции линейного участка зависимости  $I^{-1}(T)$  на ось температур ( $I$  – интегральная интенсивность рассеянного света). При этом один и тот же образец жидкого кристалла, запаянный в кювету, использовался как для определения температур  $T_c$  и  $T^*$ , так и для исследования спектров КЛР.

Спектры КЛР были исследованы для трех углов рассеяния:  $\alpha = 13^\circ, 90^\circ$  и  $167^\circ$ . Погрешность фиксации угла

рассеяния не превышала  $0.2^\circ$ . Для  $\alpha = 13^\circ$  и  $167^\circ$  измерения проводились в интервале температур 406.4–425 К, а для  $\alpha = 90^\circ$  – в интервале 406.5–453 К. Для расчета времени релаксации флуктуаций параметра порядка по формуле (4) необходимо определение истинной ширины спектров рассеянного света  $\delta\nu_{\text{true}}$ . Для этого в каждом конкретном случае нужно было учесть аппаратную функцию установки. Подробности методики обработки спектров приведены в работе [23]. Аппаратную функцию можно описать функцией Фойгта с двумя параметрами –  $\beta_L^{\text{app}}$  и  $\beta_G^{\text{app}}$  (лоренцевский и гауссов вклады соответственно). Поскольку истинный контур КЛР описывается лоренцианом, то при свертке аппаратной функции с этим контуром изменяется параметр  $\beta_L^{\text{obs}}$ , в то время как параметр  $\beta_G^{\text{obs}}$  (гауссов вклад) остается постоянным. Ширина истинного контура определяется как

$$\delta\nu_{\text{true}} = \beta_L^{\text{obs}} - \beta_L^{\text{app}},$$

при этом

$$\beta_G^{\text{obs}} = \beta_G^{\text{app}}. \quad (5)$$

Выполнение равенства (5) является одним из критериев адекватности обработки спектров.

Погрешности определения  $\delta\nu_{\text{true}}$ , как показывают многократные измерения, при  $\delta\nu^{\text{obs}}/\delta\nu^{\text{app}} \geq 2$  составляли 7%–10%, а при  $\delta\nu^{\text{obs}}/\delta\nu^{\text{app}} \approx 1.2$  были равны  $\sim 15\%$ . Здесь  $\delta\nu^{\text{obs}}$  – полуширина наблюдаемого контура, а  $\delta\nu^{\text{app}}$  – полуширина аппаратной функции.

## 3. Анализ результатов и их обсуждение

Анализ результатов наших экспериментов по изучению формы контура КЛР в изотропной фазе ПАА показывает, что для всех углов рассеяния контур описывается одним лоренцианом, полуширина которого  $\delta\nu_{1/2} \equiv \delta\nu_{\text{true}}$  в согласии с формулой (4) не зависит от угла рассеяния, но сильно зависит от температуры. Типичные спектры КЛР для двух температур образца приведены на рис.2.

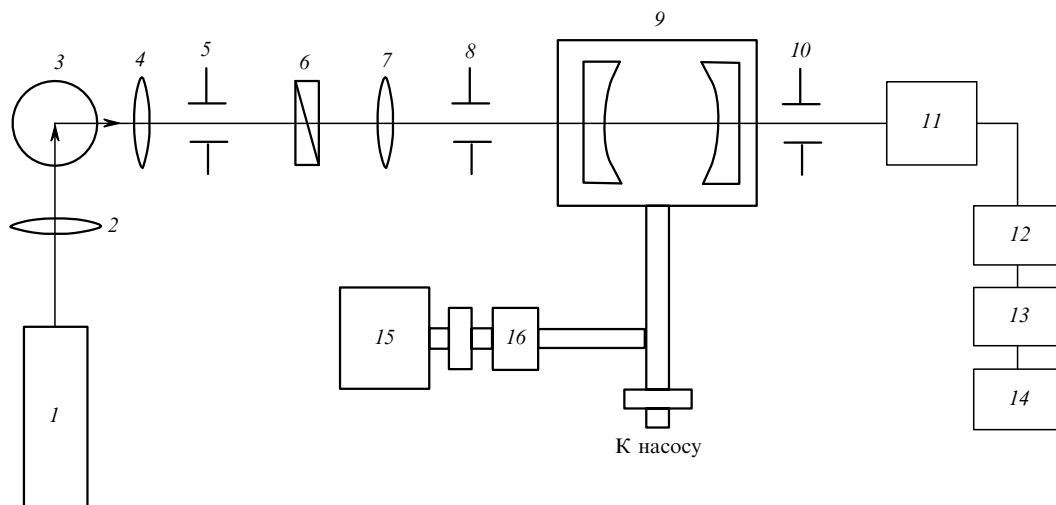


Рис.1. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров КЛР в изотропной фазе жидких кристаллов:

1 – лазер; 2 – фокусирующая линза; 3 – термостат с образцом; 4 – коллиматорный объектив; 5, 8, 10 – диафрагмы; 6 – поляризатор; 7 – согласующий объектив; 9 – сферический интерферометр Фабри–Перо в барокамере; 11 – ФЭУ; 12 – источник питания ФЭУ; 13 – эмиттерный повторитель; 14 – измеритель мощности с подключенным самописцем; 15 – баллон с азотом; 16 – натекатель.

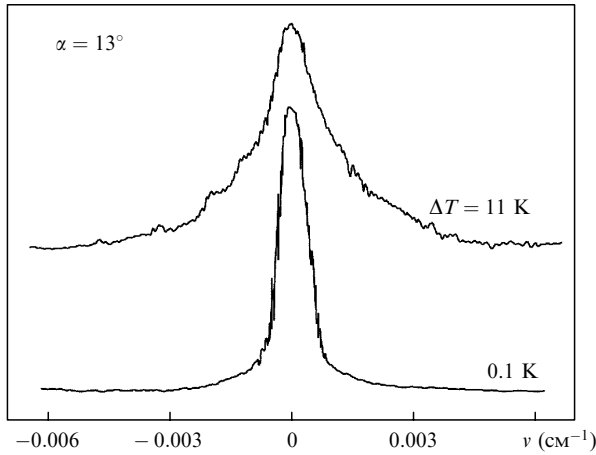


Рис.2. Типичные спектры КЛР в изотропной фазе ПАА.

По мере приближения к температуре перехода  $T_c$  наблюдается уменьшение полуширины спектра КЛР. При температуре 453 К ( $\Delta T = 49.5$  К) полуширина  $\delta\nu_{1/2} \approx 8 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , в то время как при температуре 406.4 К ( $\Delta T = 0.1$  К) она составляет  $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , т. е. при изменении температуры образца от 453 до 406.4 К полуширина спектра КЛР монотонно уменьшается примерно в 40 раз. Такое сужение спектра КЛР обусловлено, очевидно, ростом времени релаксации флуктуаций параметра порядка при приближении к температуре перехода.

Рассчитанные по формуле (4) времена релаксации приведены на рис.3,а. Расчеты показывают, что при уменьшении температуры изотропной фазы от 453 до 406.4 К время релаксации увеличивается от  $6.4 \times 10^{-10}$  до  $2.7 \times 10^{-8}$  с. На рис.3,б показаны зависимости времени релаксации от температуры, рассчитанные по спектрам КЛР для угла рассеяния света  $\alpha = 90^\circ$  и в рамках теории ЛдЖ. Видно, что результаты эксперимента и расчетов хорошо согласуются только лишь в интервале температур 453–440 К. При охлаждении изотропной фазы ниже 440 К и вплоть до температуры перехода время релаксации растет значительно быстрее, чем это предсказывает теория.

Как уже упоминалось выше, теория ЛдЖ справедлива в предположении малости пространственных флуктуаций параметра порядка и, следовательно, оказывается неприменимой в области развитых флуктуаций. Однако, судя по рис.3,б, отклонение температурной зависимости времени релаксации от предсказанной теорией начинает проявляться при достаточно больших  $\Delta T$  ( $\sim 30$  К). Вряд ли можно ожидать, что при таких  $\Delta T$  изотропная фаза характеризуется сильно развитыми флуктуациями параметра порядка, что предполагает неприменимость данной теории в этой области температур. Теория оказалась несостоятельной для описания динамических свойств изотропной фазы в жидких кристаллах и с более низкой температурой I–N-перехода [15–25].

В высокотемпературной области существенным фактором, отвечающим за «избыточный» (по сравнению с рассчитанным по формулам) рост времени релаксации, может оказаться температурная зависимость вязкости изотропной фазы. Несмотря на то что увеличение вязкости с уменьшением температуры сравнительно невелико, эта зависимость может оказать существенное влияние на результаты анализа поведения времени релаксации. Для иллюстрации роли вязкости проведем анализ наблюдаемого в нашем эксперименте температурного поведения

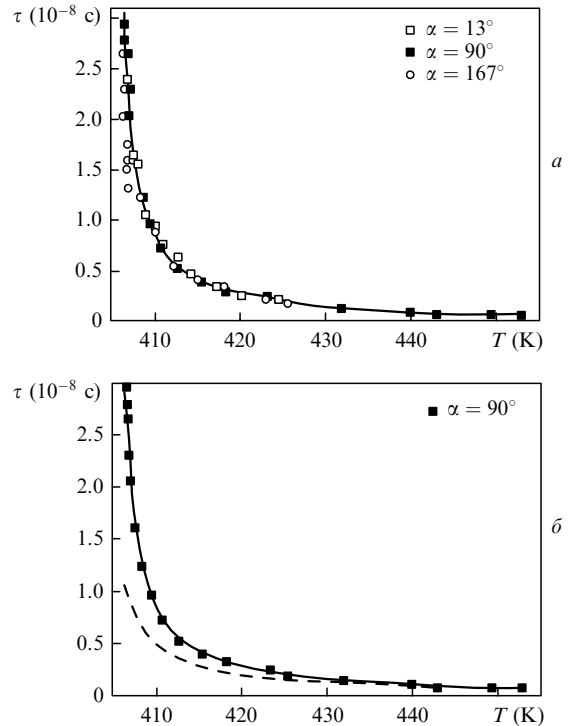


Рис.3. Температурные зависимости времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе ПАА, рассчитанные по экспериментальным спектрам КЛР для различных углов рассеяния света  $\alpha$ . Сплошные кривые – аппроксимация для  $\alpha = 90^\circ$ , штриховая кривая – расчет по теории ЛдЖ.

времени релаксации в рамках теории ЛдЖ сначала в пренебрежении вязкостью, а затем с учетом ее вклада, зависящего от температуры.

Если изменение времени релаксации с температурой описывается равенством

$$\tau = \frac{D}{(T - T^*)^\gamma}, \quad (6)$$

где  $D$  – коэффициент, температурной зависимостью которого можно пренебречь, то после логарифмирования обеих частей этого равенства получаем

$$\lg\left(\frac{1}{\tau}\right) = \gamma \lg(T - T^*) + \lg\left(\frac{1}{D}\right).$$

Таким образом, графическое представление зависимости  $\lg(1/\tau)$  от  $\lg(T - T^*)$  позволяет по наклону прямой определить критический индекс  $\gamma$ .

На рис.4 приведена зависимость  $\lg(1/\tau)$  от  $\lg(T - T^*)$  для времен релаксации, рассчитанных по спектрам КЛР при угле рассеяния  $\alpha = 90^\circ$ . Видно, что в широком диапазоне температур эта зависимость является линейной. Наклон прямой соответствует критическому индексу для восприимчивости изотропной фазы  $\gamma \approx 1.3$ . При охлаждении изотропной фазы до температуры 408 К и ниже зависимость также близка к линейной и ее наклон соответствует  $\gamma \approx 2.1$ . Последний результат следует считать приближенным ввиду малости этого температурного интервала и меньшего числа экспериментальных точек по сравнению с областью более высоких температур. Результаты аппроксимации зависимости  $\lg(1/\tau)$  от  $\lg(T - T^*)$  линейной функцией приведены в табл.1.

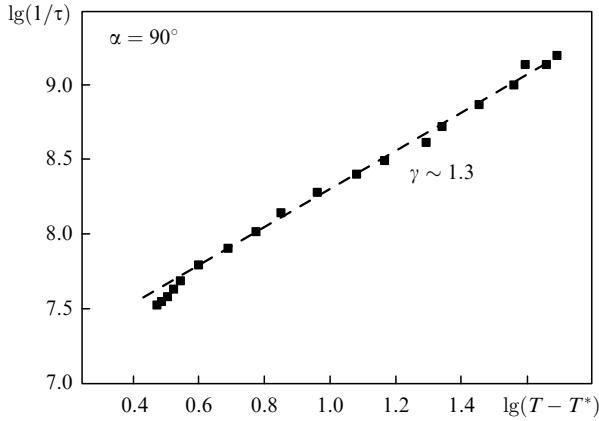


Рис.4. Зависимость  $\lg(1/\tau)$  от  $\lg(T - T^*)$  для изотропной фазы ПАА.

Табл.1. Результаты аппроксимации зависимости  $\lg(1/\tau)$  от  $\lg(T - T^*)$  для изотропной фазы ПАА.

$\alpha$ (град)	$a$	$\gamma$	$\delta_a$	$\delta_\gamma$	$dT$ (К)	$T_i$ (К)
90	7.03071	1.26973	0.02889	0.02312	408–453	408
	6.51278	2.13699	0.05989	0.11415	406–408	

Примечания:  $\alpha$  и  $\gamma$  – коэффициенты линейной аппроксимации  $\lg(1/\tau) = a + \gamma \lg(T - T^*)$ ;  $\delta_a$  и  $\delta_\gamma$  – погрешности для коэффициентов  $a$  и  $\gamma$ ;  $dT$  – температурный интервал аппроксимации;  $T_i$  – температура, при которой изменяется коэффициент  $\gamma$ .

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что во всем рассматриваемом температурном диапазоне зависимость времени релаксации флуктуаций параметра порядка от температуры не согласуется с предсказанной теорией ЛдЖ и критический индекс для восприимчивости превышает теоретическое значение. Можно полагать, что увеличение времени релаксации флуктуаций параметра порядка при охлаждении изотропной фазы жидких кристаллов обусловлено ростом как радиуса корреляции флуктуаций, так и вязкости изотропной фазы. Для учета температурного вклада вязкости изотропной фазы мы использовали модифицированное гидродинамическое уравнение (3). Согласно данным, представленным в [24], температурная зависимость вязкости изотропной фазы ПАА может быть хорошо описана выражением

$$\eta(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta T}{B}\right) + C,$$

где  $A = 5.42091$  сП;  $B = 99.65846$  К;  $C = -2.03133$  сП.

Выражение (3) может быть записано в виде

$$\lg\left[\frac{\eta(T)}{\tau}\right] = \gamma \lg(T - T^*) + \lg\left(\frac{k}{V_{\text{eff}}}\right).$$

На рис.5,а приведена зависимость  $\lg(\eta/\tau)$  от  $\lg(T - T^*)$  для времен релаксации, рассчитанных по спектрам КЛР при  $\alpha = 90^\circ$ . Видно, что в широком диапазоне температур эта зависимость является линейной. Наклон прямой соответствует критическому индексу восприимчивости изотропной фазы  $\gamma \approx 1$ . При охлаждении изотропной фазы до температуры  $\sim 408$  К и ниже зависимость также близка к линейной и ее наклон соответствует  $\gamma \approx 1.75$ . По причинам, указанным выше, этот результат должен считаться приближенным. Аналогичные зависимости для углов рассеяния  $13^\circ$  и  $167^\circ$  приведены на рис.5,б и в

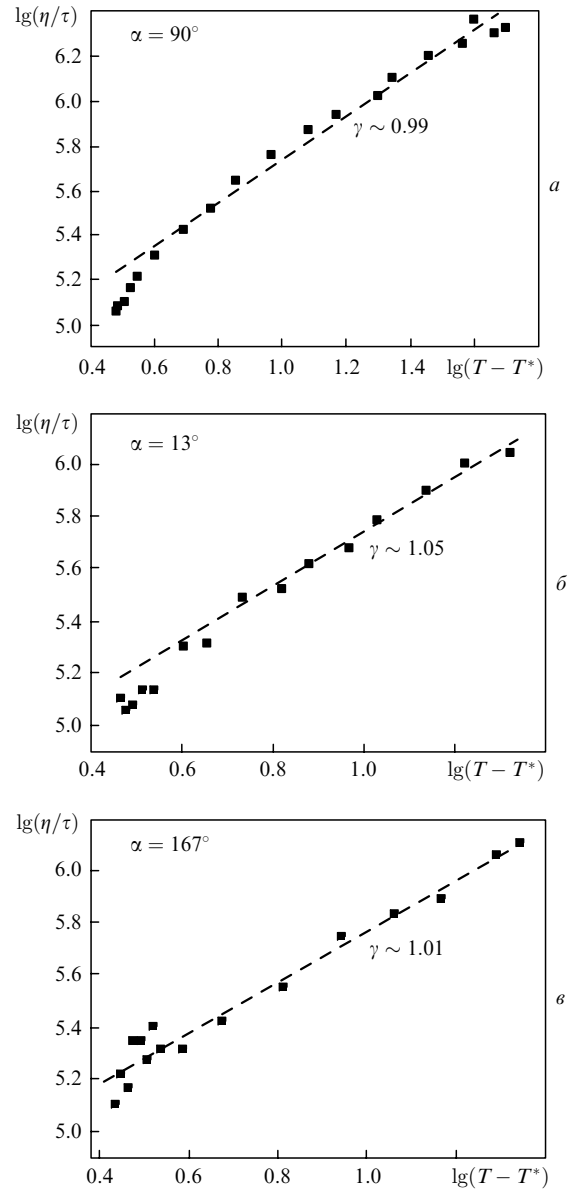


Рис.5. Зависимости  $\lg(\eta/\tau)$  от  $\lg(T - T^*)$  для изотропной фазы ПАА при различных углах рассеяния света  $\alpha$ .

соответственно. Из рис.5 видно, что зависимость  $\lg(\eta/\tau)$  от  $\lg(T - T^*)$  линейна в широком интервале температур для всех трех рассматриваемых углов рассеяния. Результаты обработки экспериментальных данных, представленных на рис.5, приведены в табл.2.

Анализ представленных в табл.2 и на рис.5 результатов показывает, что для изотропной фазы ПАА можно

Табл.2. Результаты аппроксимации зависимости  $\lg(\eta/\tau)$  от  $\lg(T - T^*)$  для изотропной фазы ПАА.

$\alpha$ (град)	$a$	$\gamma$	$\delta_a$	$\delta_\gamma$	$dT$ (К)	$T_i$ (К)
13	4.70880	1.03562	0.05408	0.05244	409–425	409
	4.39666	1.44164	0.10359	0.19268	406–409	
90	4.73645	0.99099	0.04209	0.03554	408–453	408
	4.23925	1.74748	0.06306	0.11437	406–408	
167	4.75136	1.01137	0.03134	0.03206	407–426	407
	4.63322	1.30288	0.29139	0.58568	406–407	

Примечание. Обозначения те же, что и в табл.1.

выделить два интервала температур, в пределах которых температурная зависимость времени релаксации флуктуаций параметра порядка имеет различный характер. В области температур от 453 до  $\sim 408$  К эта зависимость соответствует критическому индексу  $\gamma = 1.01 \pm 0.04$ , что свидетельствует о применимости теории ЛдЖ для описания динамики флуктуаций параметра порядка в этом интервале температур. При охлаждении изотропной фазы ниже 408 К наблюдается отклонение зависимости  $\tau/\eta$  от  $(T - T^*)^{-\gamma}$  от линейной и рост времени релаксации происходит быстрее, чем это предсказывается теорией. Отклонение температурной зависимости времени релаксации от предсказываемой теорией имеет место в интервале  $\Delta T \approx 2$  К. В этом небольшом интервале температур  $\tau/\eta \sim (T - T^*)^{-\gamma}$ , а показатель  $\gamma = 1.5 \pm 0.3$ . Однако малость данного интервала обуславливает заметный разброс значений  $\gamma$  при разных углах рассеяния. По этой причине невозможно достоверно утверждать, является ли показатель  $\gamma = 1.5$  постоянным при температурах, близких к температуре I–N-перехода, или же его поведение имеет асимптотический характер.

Согласно (1) при температуре 408 К радиус корреляции  $\xi \approx 10\xi_0$ . Другими словами, приближение среднего поля теории ЛдЖ адекватно описывает динамику флуктуаций параметра порядка до тех пор, пока пространственный размер флуктуаций не превышает  $10\xi_0$ . Ввиду того что  $\xi_0$  порядка длины молекулы, такие флуктуации охватывают объем, содержащий  $\sim 1000$  молекул. Нематические жидкие кристаллы характеризуются весьма широким диапазоном температур перехода  $T_c$ . По этой причине следует ожидать, что ширина температурного интервала применимости теории ЛдЖ для описания динамических свойств изотропной фазы (и его нижний предел) будет различной для разных жидких кристаллов. На нижний температурный предел применимости теории ЛдЖ может оказывать влияние также разность температур I–N-перехода  $T_c$  и фазового перехода второго рода  $T^*$ . Во всяком случае этот вопрос представляется интересным и заслуживает дальнейшего экспериментального изучения. Вместе с тем величина  $10\xi_0$ , соответствующая максимальному радиусу корреляции, для которого динамика флуктуаций  $\xi$  еще описывается в рамках приближения среднего поля, может оказаться более адекватным (и, возможно, универсальным) критерием, характеризующим предел применимости теории ЛдЖ для описания динамических свойств изотропной фазы жидких кристаллов вблизи I–N-перехода.

Как показывают результаты эксперимента, температурный диапазон применимости теории ЛдЖ для нашего образца ПАА оказывается достаточно широким. Начиная с температуры 408 К, поведение времени релаксации флуктуаций параметра порядка описывается теорией вплоть до самой высокой из рассматриваемых температур (453 К). В наших экспериментах не удалось точно определить верхний температурный предел применимости теории ЛдЖ; нагрев ПАА до более высоких температур оказался невозможным из-за начинающегося изменения химического состава образца, обусловленного началом процесса разложения молекул при высоких температурах. Анализ данных, приведенных на рис.5, показывает, что вблизи температуры 450 К температурная зависимость времени релаксации слабо отличается от зависимости, предсказываемой теорией. Для температуры 453 К формула (1) дает радиус корреляции  $\xi \approx 3\xi_0$ . Следова-

тельно, можно утверждать, что температурная зависимость времени релаксации флуктуаций параметра порядка соответствует предсказанной теорией ЛдЖ вплоть до температуры, при которой радиус корреляции уменьшается до примерно трех размеров молекулы. Величину  $3\xi_0$  можно считать минимальным размером флуктуации, при котором локальное упорядочение оказывает доминирующее влияние на динамику медленной ориентационной моды для молекул изотропной фазы.

#### 4. Заключение

В настоящей работе проведены исследования времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе нематического жидкого кристалла ПАА по спектрам деполяризованного (неупругого) рассеяния света в интервале изменения температуры от 0.1 до  $\sim 50$  К. Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. Метод спектроскопии деполяризованного рассеяния света является одним из наиболее перспективных для исследования времени релаксации флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе жидких кристаллов. При малых интенсивностях возбуждающего излучения на среду оказывается минимальное внешнее воздействие. По этой причине исследование спектральных характеристик рассеянного света позволяет получить ценную информацию о поведении динамических параметров изотропной фазы в широком интервале температур, особенно в области, непосредственно прилегающей к температуре I–N-перехода, где восприимчивость среды чрезвычайно велика.

2. Увеличение времени релаксации флуктуаций параметра порядка при охлаждении обусловлено ростом как радиуса корреляции флуктуаций, так и вязкости изотропной фазы. Анализ полученных экспериментальных результатов без учета зависящего от температуры вклада вязкости дает завышенные значения критического индекса для восприимчивости и, следовательно, не позволяет определить достоверно пределы применимости теории ЛдЖ.

3. Для изотропной фазы ПАА можно выделить три температурных интервала, в пределах которых времена релаксации флуктуаций параметра порядка по-разному зависят от температуры. В промежуточной области температур, когда радиус корреляции удовлетворяет условию  $3\xi_0 \leq \xi \leq 10\xi_0$ , температурная зависимость времени релаксации описывается в рамках теории ЛдЖ при критическом индексе для восприимчивости  $\gamma = 1$ . В области температур, где  $\xi > 10\xi_0$ , наблюдается «избыточный» (по сравнению с предсказываемым теорией) рост времени релаксации. В области высоких температур, где  $\xi < 3\xi_0$ , также наблюдается изменение характера температурной зависимости времени релаксации. Уменьшение радиуса корреляции приводит к тому, что температурная зависимость времени релаксации, характеризующего переориентацию молекулы на большие углы, становится все больше похожей на зависимость, типичную для жидкостей, температура которых выше или ниже критической. При этом изменение времени релаксации флуктуаций анизотропии с температурой определяется в основном изменением вязкости среды. В области температур, где  $\xi_0 < \xi < 3\xi_0$ , ориентационная динамика молекул изотропной фазы не согласуется с теорией ЛдЖ, но, тем не

менее, оказывается сильно зависящей от особенностей локальной структуры жидкости. В этой области температур тепловое движение молекул еще не является достаточно интенсивным, чтобы можно было пренебречь силами межмолекулярных взаимодействий, ответственными за упорядочение молекул в жидких кристаллах и оказывающими сильное влияние на характер ориентационного движения молекул изотропной фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-90252-Узб\_а) и Комитета по координации развития науки и технологий при кабинете министров Республики Узбекистан (проект № М-Р-32).

1. Анисимов М.А. *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (М.: Наука, 1987).
2. De Gennes P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 193 (1971).
3. Fillipini J.C., Poggi Y. *J. Phys. Lett.*, **35**, L-99 (1974).
4. Litster J.D., Stinson T.W. *J. Appl. Phys.*, **41**, 996 (1970).
5. Coles H.J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **49**, 67 (1978).
6. Stinson T.W., Litster J.D. *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 503 (1970).
7. Wong G.K.L., Shen Y.R. *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 527 (1974).
8. Hanson E.G., Shen Y.R., Wong G.K.L. *Phys. Rev. A*, **14**, 1281 (1976).
9. Martinoty P., Bader M. *J. Phys.*, **42**, 1097 (1981).
10. Сабиров Л.М., Семенов Д.И. *Оптика и спектроскопия*, **101** (2), 314 (2006).
11. Fillipini J.C., Poggi Y. *J. Phys. Lett.*, **37**, L-17 (1976).
12. Лерман В.Ю., Сабиров Л.М., Утарова Т.М. *ЖЭТФ*, **96** (6), 2038 (1989).
13. Kivelson D., in *Rotational Dynamics of Small and Macromolecules*. Ed. by Th.Dorfmueller, R.Pecora (Berlin: Springer, 1987, p. 1).
14. Де Жен П. *Физика жидких кристаллов* (М.: Мир, 1977).
15. Deeg F.W., Greenfield S.R., Stankus J.J., Newell V.J., Fayer M.D. *J. Chem. Phys.*, **93** (5), 3503 (1990).
16. Deeg F.W., Fayer M.D. *Chem. Phys. Lett.*, **167** (6), 527 (1990).
17. Cang H., Li J., Fayer M.D. *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 82 (2002).
18. Gottke S.D., Cang H., Bagchi B., Fayer M.D. *J. Chem. Phys.*, **116** (14), 6339 (2002).
19. Сонин А.С. *Введение в физику жидких кристаллов* (М.: Наука, 1983).
20. Паташинский А.З., Покровский В.Л. *Флуктуационная теория фазовых переходов* (М.: Наука, 1982).
21. Вальков А.Ю., Романов В.П., Шалагинов А.Н. *УФН*, **164** (2), 149 (1994).
22. Фабелинский И.Л. *Молекулярное рассеяние света* (М.: Наука, 1965).
23. Утарова Т.М. *Труды ФИАН*, **118**, 29 (1980).
24. Porter R.L., Johnson J.F. *J. Appl. Phys.*, **34** (1), 51 (1963).
25. Сабиров Л.М., Семенов Д.И. *Оптика и спектроскопия*, **100** (6), 952 (2006).