

ДИСПЕРСИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ ЛЕСЛИ В НЕМАТИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

Е.Н. Кожевников¹

Описаны релаксационные процессы, возникающие в НЖК при распространении в них вязких волн. Определены частотная и температурная зависимости дисперсии коэффициентов вязкости Лесли. Использован молекулярно-кинетический подход.

Исследование вязкоупругих свойств нематического жидкого кристалла (НЖК) в звуковых и вязких волнах при соответствующей интерпретационной теории позволяет судить о процессах, происходящих в кристалле при периодическом сжатии или сдвиге. Основанные на феноменологическом подходе [1-3] или корреляционном анализе флуктуаций [4] такие теории, приводя к удовлетворительному согласию с экспериментом, при должном подборе свободных параметров, оставляют вместе с тем открытым вопрос о поведении кристалла на молекулярном уровне. С этой точки зрения большую информацию дает статистическое описание НЖК кристалла, при котором изменение состояния НЖК, описываемое угловым распределением ориентаций молекул, при внешнем воздействии определяется из представления о поведении отдельной молекулы. Такое описание позволяет вычислить коэффициенты вязкости Лесли при статическом течении кристалла [5], рассчитать дисперсию скорости и поглощение в звуковой волне [6,7], описать релаксационную часть коэффициентов вязкости в вязких волнах [8,9]. В работах [6,8] учитываются моменты углового распределения второго порядка, в то время как учет высших моментов значительно меняет результаты, позволяя, в частности, описать акустическую анизотропию НЖК без привлечения дополнительных релаксационных процессов, молекулярная природа которых неясна [7]. В работе [9] молекулярно-кинетический подход применен для расчета коэффициентов вязкости и их дисперсии в высокомолекулярных жидких кристаллах с большой степенью ориентационной упорядоченности.

В данной работе на основе статистического подхода, предложенного в [6,8,9], описана релаксация углового распределения ориентаций молекул НЖК в вязких волнах и определена дисперсия коэффициентов вязкости Лесли. В основе описания лежит микроскопическая модель нематического кристалла, которая строится на основе принципов неравновесной термодинамики, примененных для описания вращения отдельной молекулы. При наличии градиентов скорости движения жидкости возникают вязкие моменты, приводящие к вращению молекулы и уравновешенные

¹ Кожевников Евгений Николаевич. Кафедра механики сплошной среды Самарского государственного университета

упругими моментами, обусловленными взаимодействием с силовым полем и тепловым движением, а также микроскопические напряжения, создаваемые единичной молекулой при ее вращении. Макроскопические вязкоупругие напряжения определяются усреднением микроскопических напряжений, создаваемых одной молекулой по угловому распределению ориентаций молекул, плотность которого f определяется из уравнения Фоккера-Планка.

Считаем молекулы НЖК неполярными и будем описывать ориентацию длинных осей молекул единичным вектором $\vec{L}$ (направления $\vec{L}$ и $-\vec{L}$ эквивалентны). Взаимодействие частицы с окружающей средой моделируем, с одной стороны, вязкими напряжениями, возникающими в среде, и вязкими моментами, действующими на частицу и вращающими ее, с другой – действием на частицу силового поля с заданным видом потенциала. Не учитываем флуктуации, считая, что параметры самосогласованного поля однородны по пространству на масштабах меньших длины звуковых и вязких волн. Считаем также, что на микроскопическом уровне можно применять методы неравновесной термодинамики: силы и потоки, обусловленные вкладом отдельной молекулы, раскладываем по термодинамическим силам; соотношения между кинетическими коэффициентами находятся способами, применяемыми в случае макроскопического описания.

Термодинамическими силами, определяющими диссипацию энергии при вращении частицы, служат тензор скорости деформации v_{ij} и вектор $\vec{N}_L = \dot{\vec{L}} - \frac{1}{2}(\text{rot } \vec{v} \times \vec{L})$, ($\vec{v}$ – скорость среды). Диссипативная функция, приходящаяся на одну молекулу НЖК при деформации среды, может быть представлена в виде:

$$D = \vec{N}_L \vec{G} + \sigma'_{ij} v_{ij}, \quad (1)$$

где σ'_{ij} – вклад одной молекулы в тензор вязких напряжений, $\vec{G}$ – вязкая сила, действующая на одну молекулу в направлении, ортогональном направлению $\vec{L}$, точка сверху означает дифференцирование по времени. В соответствии с формулой (1) силы $\vec{G}$ и микронапряжения σ_{ij} играют роль термодинамических потоков. σ'_{ij} и $\vec{L}$ строим в виде линейной комбинации термодинамических сил:

$$\sigma'_{ij} = -b^{-1}(a_2 N_{L,i} L_j + a_3 N_{L,j} L_i + a_5 v_{i\alpha} L_\alpha L_j + a_6 v_{j\alpha} L_\alpha L_i + a_1 v_{\alpha\beta} L_\alpha L_\beta L_i L_j) \quad (2)$$

$$G_i = b^{-1}(N_{L,i} - \lambda k_{ijk} v_{jk}), \quad (3)$$

где b – вращательная подвижность, a_k – кинетические коэффициенты, тензор k_{ijk} имеет вид

$$k_{ijk} = \frac{1}{2}(\delta_{ij} L_k + \delta_{ik} L_j - 2L_i L_j L_k),$$

при котором выполняется условие ортогональности векторов $\vec{L}$ и $\vec{G}$: $\vec{L} \vec{G} = 0$.

Следуя работам [5-10], коэффициент угловой диффузии $D \sim (bT)^{-1}$ предполагаем изотопным; некоторые результаты для анизотропного коэффициента диффузии получены в работе [11].

Кинетические коэффициенты a_k не являются независимыми, соотношения между ними найдем из условия взаимности Онсагера в виде:

$$-b^{-1} \lambda k_{ijk} v_{jk} N_{L,i} = -b^{-1} [a_2 N_{L,j} L_i + a_3 N_{L,i} L_j] v_{ij},$$

а также из соотношения между моментами, действующими на молекулу, и микронапряжениями

$$(\vec{L} \times \vec{G})_i = \epsilon_{ijk} \sigma'_{jk},$$

где ϵ_{ijk} - символ Леви - Чевитта:

$$a_2 + a_3 = \lambda, \quad a_2 - a_3 = 1, \quad a_6 - a_5 = \lambda. \quad (4)$$

Выразим напряжения через градиенты плотности углового распределения ориентаций молекул $f(\vec{L})$. Для этого представим функцию распределения $f(\vec{L})$ в виде произведения квазиравновесного больцмановского распределения f_0 ($\int_{\Omega} f_0 d\Omega = 1$), записанного для потенциала Майера-Заупе, на возмущающий множитель $(1 + f')$.

$$f = f_0(1 + f') = c \cdot \exp\{d_T P_2\} (1 + f'). \quad (5)$$

Здесь $P_{2k} = P_{2k}(\vec{L}\vec{n})$, (k - целое) - полиномы Лежандра, $d_T = d < P_2 > / T$, $d = 4.506T_c$ - постоянная молекулярного поля, T_c - температура ориентационного плавления. $\vec{n}$ - ось нематического кристалла, под которой понимается главная ось тензора ориентационного порядка $\xi_{ik} = < L_i L_k > - 1/3\delta_{ik} = < P_2 > (n_i n_k - 1/3\delta_{ik})$, интегрирование проводится по ориентациям молекул НЖК, Ω - пространственный угол, угловые скобки $< >$ означают усреднение по распределению $f_0(\vec{L})$. Условие нормировки функции $f_0(\vec{L})$ приводит к равенству $< f' > = 0$.

Выразим силу $\vec{G}$ через градиенты плотности распределения. Для этого рассмотрим уравнение вращения единичной молекулы НЖК. Пренебрегая инерцией частиц НЖК при вращении, запишем уравнение в виде равенства силы $\vec{G}$, обусловленной вязкостью среды, окружающей молекулу, и упругой силы $\vec{G}^y$, а упругую силу $\vec{G}^y$, представляя $\vec{G}^y$, в свою очередь, угловым градиентом свободной ориентационной энергии, приходящейся на одну частицу, в следующем виде:

$$G_i = G_i^y = -\hat{\mathcal{L}}_i(E + T \ln f) = -T \hat{\mathcal{L}}_i f', \quad (6)$$

Здесь $\hat{\mathcal{L}} = \partial_i - L_i L_j \partial_j$ - угловой оператор Гамильтона в пространстве векторов $\vec{L}$.

Подставим в (2) выражение для $\vec{N}_L$, найденное из (3). Умножая σ'_{ij} на число частиц в единице объема n и усредняя по равновесному угловому распределению, получим тензор напряжений в виде микронапряжения

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = & -\frac{nT}{2} \left\langle \left(L_i \frac{\partial}{\partial L_j} - L_j \frac{\partial}{\partial L_i} \right) f' \right\rangle + \\ & + \lambda \frac{nT}{2} \left\langle \left(L_i \frac{\partial}{\partial L_j} + L_j \frac{\partial}{\partial L_i} - 2L_i L_j L_\alpha \frac{\partial}{\partial L_\alpha} \right) f' \right\rangle - \\ & - \frac{n}{2} b^{-1} (\lambda^2 + a_5 + a_6) (v_{i\alpha} < L_\alpha L_j > + v_{j\alpha} < L_\alpha L_i >) - \\ & - n b^{-1} (a_1 - \lambda^2) v_{\alpha\beta} < L_\alpha L_\beta L_i L_j >. \end{aligned} \quad (7)$$

Первые два слагаемых приводят к релаксирующим напряжениям, последние два обусловлены переносом импульса и не связаны с релаксационными процессами.

В частном случае для значений коэффициентов $a_6 = 0$, $-a_5 = a_1 = \lambda = 1$ формула для напряжений (7) может быть преобразована к виду

$$\sigma_{ij} = 3\lambda nT < L_i L_j - 1/3\delta_{ij} >' + n \left\langle L_j \frac{\partial E}{\partial L_i} - L_i L_j L_\alpha \frac{\partial E}{\partial L_\alpha} \right\rangle',$$

где $\langle g \rangle' = \int_{\Omega} g f' f_0 d\Omega$. Это выражение для напряжений совпадает с результатами, полученными из иных соображений в работах [8,9,10] и, без учета первого слагаемого, в [5].

В дальнейших рассуждениях выберем следующую геометрию. Считаем, что равновесная ориентация оси кристалла задана внешним полем, рассматривая для определенности магнитное поле $\vec{h}(h, 0, 0)$. Направление осей 2, 3 выбираем таким образом, чтобы компонента скорости деформации среды v_{23} обращалась в ноль. В выбранной геометрии равновесное направление директора определяется полем $\vec{n} = \vec{h}/h(1, 0, 0)$.

При анализе вязкоупругих явлений в НЖК ограничимся малыми полями h , считая выполняющимся неравенство

$$\omega \tau_h^{-1} \gg 1, \quad (8)$$

где ω - частота сдвига, $\tau_h = \Delta\chi h^2/\gamma_1$ - время релаксации директора к равновесному распределению, $\Delta\chi$ - магнитная анизотропия молекулы НЖК, γ_1 - вращательная вязкость.

Градиенты скорости в вязких волнах приводят к вращению структуры нематика относительно среды со скоростью $\vec{N} = \dot{\vec{n}} - \frac{1}{2}(\text{rot} \vec{v} \times \vec{n})$ и деформации структуры, определяемой возмущениями f' ; эти величины объединены кинетическим уравнением, которое в отсутствие сжатия принимает вид [14]

$$\frac{\partial f'}{\partial t} + 3d_T L_1 L_s N_s + f_0^{-1} \hat{\mathcal{L}}_i [f_0 \hat{\mathcal{L}}_i f'] = f_0^{-1} \hat{\mathcal{L}}_i [f_0 \hat{\mathcal{L}}_i (L_i L_j)] v_{ij}.$$

В слабом ориентирующем поле для возмущения f' справедливо равенство $\langle L_1 L_s f' \rangle = 0$ ($s = 2, 3$), с учетом которого кинетическое уравнение можно разделить на уравнения для f' и $\vec{N}$; деформация структуры НЖК в этом случае определяется через симметричный тензор скорости деформаций v_{ij} и не связана с поворотом директора, а вектор $\vec{N}$ не входит в вязкоупругие напряжения σ_{ij} . Независимость напряжений в вязких волнах от вращения директора в слабых ориентирующих полях легко прослеживается и в гидродинамике Лесли, где скорость вращения $\vec{N}_i = -\gamma_2/\gamma_1 v_{ij} n_j$ можно исключить из выражения для напряжений, приведя их к симметричной комбинации компонент v_{ij} .

Сохраняя в σ_{ij} лишь релаксирующие слагаемые

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = & -\frac{nT}{2} \left\langle \left(L_i \frac{\partial}{\partial L_j} - L_j \frac{\partial}{\partial L_i} \right) f' \right\rangle + \\ & + \lambda \frac{nT}{2} \left\langle \left(L_i \frac{\partial}{\partial L_j} + L_j \frac{\partial}{\partial L_i} - 2L_i L_j L_k \frac{\partial}{\partial L_k} \right) f' \right\rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

преобразуем каждое слагаемое отдельно. Используя правило интегрирования

$$\int_{\Omega} h \hat{\mathcal{L}}_i g d\Omega = 2 \int_{\Omega} L_i h g d\Omega - \int_{\Omega} g \hat{\mathcal{L}}_i h d\Omega$$

и равенство $\langle L_1 L_s f' \rangle = 0$, получим

$$\left\langle \left(L_j \frac{\partial}{\partial L_i} - L_i \frac{\partial}{\partial L_j} \right) f' \right\rangle = 3d_T \langle f' L_1 L_s \rangle (n_i e_j^s - n_j e_i^s) = 0.$$

Перейдем к расчету симметричной части релаксирующих напряжений. Возмущение плотности распределения f' в вязких волнах имеет вид [14]

$$\begin{aligned} f' = & A_{11}(P_2 - \langle P_2 \rangle) + A_{1111}(P_4 - \langle P_4 \rangle) + \\ & + \frac{1}{2}(A_{22} - A_{33})(L_2^2 - L_3^2) + 2A_{1s}L_1L_s + \\ & + \frac{1}{2}(A_{1122} - A_{1133})(L_2^2 - L_3^2)(7L_1^2 - 1) + \\ & + A_{111s}L_1L_s(7L_1^2 - 3), \end{aligned} \quad (10)$$

а коэффициенты A_{ij} в отсутствие сжатия равны

$$\begin{aligned} A_{11} &= \left[h_2 \psi_2 + \frac{\nu_{24}}{\nu_{42}} h_4 \psi_4 \right] v_{11}, \\ A_{1111} &= -[h_2 \psi_4 - h_4 \psi_{24}] v_{11}, \\ A_{1s} &= -\frac{12}{7} d_T Q \lambda \psi_a v_{1s}, \\ A_{111s} &= \frac{6}{7} d_T \lambda \psi_a v_{1s}, \\ A_{22} - A_{33} &= \lambda \psi_{23} (v_{22} - v_{33}), \\ A_{1122} - A_{1133} &= \lambda \psi_{1123} (v_{22} - v_{33}). \end{aligned} \quad (11)$$

В этих формулах через h_2 и h_4 обозначены следующие комбинации параметров кристалла:

$$\begin{aligned} h_2 &= 3\lambda\beta^{-1} \left[1 - \frac{d_T}{7} - \frac{12}{35} \frac{R_{24}}{R_{22}} d_T (\beta - 1) \right], \\ h_4 &= \frac{36}{35} \lambda d_T. \end{aligned}$$

Функции ψ описывают релаксационную зависимость коэффициентов A_{ij} от частоты ω . С точностью до слагаемых порядка малости $d_T^2/49 \approx 10^{-1} \ll 1$ функции ψ_k имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_2 &= \frac{(-i\omega + \tau_4^{-1})}{\Delta_0}, \quad \psi_4 = \frac{\nu_{42}}{\Delta_0}, \\ \psi_{24} &= \frac{(-i\omega + \tau_2^{-1})}{\Delta_0}, \quad \psi_a = \frac{\tau_a}{1 - i\omega \tau_a}, \\ \psi_{23} &\approx 3(1 + d_T/7) \frac{\tau_{23}}{1 - i\omega \tau_{23}}, \\ \psi_{1123} &\approx \frac{3}{7} d_T \frac{-i\omega \tau_{23} \tau_{1123}}{(1 - i\omega \tau_{23})(1 - i\omega \tau_{1123})}, \\ \Delta_0 &= (i\omega - \tau_2^{-1})(i\omega - \tau_4^{-1}) + \nu_{42}\nu_{24}. \end{aligned} \quad (12)$$

Для времен τ_k получены следующие представления:

$$\begin{aligned} \tau_2^{-1} &= \tau^{-1} \left[1 - \frac{12R_{24}}{35R_{22}} \frac{d_T(\beta - 1)}{1 - d_T/7} \right], \quad \tau^{-1} = 6bT\beta^{-1} \left(1 - \frac{d_T}{7} \right), \\ \tau_4^{-1} &= 20bT \left(1 - \frac{3}{77} d_T \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tau_a^{-1} &= 20 b T \left[1 - \frac{3}{35} d_T \left(\frac{17}{88} + \frac{\langle P_4 \rangle}{\langle P_2 \rangle} \right) \right], \\
\tau_{23}^{-1} &= 6 b T \left(1 + \frac{1}{7} d_T \right), \\
\tau_{1123}^{-1} &= 20 b T \left(1 - \frac{6}{385} d_T \right).
\end{aligned} \tag{13}$$

Кинетические коэффициенты связи процессов ν имеют вид:

$$\begin{aligned}
\nu_{24} &= 20 b T \beta^{-1} \left\{ \frac{d_T}{7} + \frac{R_{24}}{R_{42}} d_T (\beta - 1) \left(1 - \frac{3}{77} \right) \right\}, \\
\nu_{42} &= \frac{72}{35} b T d_T, \quad \nu_{1124} = \frac{20}{7} b T d_T, \quad \nu_{1142} = \frac{6}{7} b T d_T,
\end{aligned} \tag{14}$$

а параметры β и моменты R_{22} и R_{24} определяются формулами

$$\begin{aligned}
\beta &= \left(1 - R_{22} \frac{d}{T} + \frac{d_T^2}{c_p} R_{22} \right)^{-1}, \\
R_{22} &= \langle P_2^2 \rangle - \langle P_2 \rangle^2, \quad R_{24} = \langle P_2 \rangle \langle P_4 \rangle - \langle P_2 P_4 \rangle.
\end{aligned}$$

Времена τ , τ_4 являются временами релаксации моментов $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ в отсутствии их кинетической связи; время τ_{23} является временем релаксации двухосности кристалла (параметра $(A_{22} - A_{33})$), а τ_{1123} - временем релаксации двухосности четвертых моментов (параметра $(A_{2222} - A_{3333})$) также в отсутствии их связи друг с другом; τ_a имеет смысл времени релаксации недиагональных моментов распределения. Времена релаксации $\tau_4, \tau_a, \tau_{23}$ слабо зависят от температуры. Зависимость от температуры времени релаксации τ определяется множителем β , результаты численного расчета приводят к степенной зависимости от $\Delta T = T_c - T$:

$$\tau \sim \beta \sim (\Delta T)^{-1/2}.$$

Преобразуем усредненные производные в выражении для напряжений σ_{ij} :

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2} \langle (L_i \partial_j + L_j \partial_i - 2 L_i L_j L_k \partial_k) P_2(L_1) \rangle = \\
&= \frac{9}{2} \langle L_1^2 - L_1^4 \rangle N_{ij} = \Gamma_{11} N_{ij}; \\
&\frac{1}{2} \langle (L_i \partial_j + L_j \partial_i - 2 L_i L_j L_k \partial_k) (L_2^2 - L_3^2) \rangle = \\
&= \frac{1}{2} \langle 1 - L_1^4 \rangle (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3) = \Gamma_{23} (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3); \\
&\frac{1}{2} \langle (L_i \partial_j + L_j \partial_i - 2 L_i L_j L_k \partial_k) L_1 L_s \rangle = \\
&= \frac{1}{2} \langle 2 L_1^4 - P_2 \rangle (n_i e_j^s + n_j e_i^s) = \Gamma_{1s} (n_i e_j^s + n_j e_i^s); \\
&\frac{1}{2} \langle (L_i \partial_j + L_j \partial_i - 2 L_i L_j L_k \partial_k) P_4(L_1) \rangle = \\
&= \frac{15}{4} (7 \langle L_1^4 - L_1^6 \rangle - 3 \langle L_1^2 - L_1^4 \rangle) N_{ij} = \Gamma_{1111} N_{ij}; \\
&\frac{1}{2} \langle (L_i \partial_j + L_j \partial_i - 2 L_i L_j L_k \partial_k) (L_2^2 - L_3^2) (7 L_1^2 - 1) \rangle =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \langle -1 + 15L_1^4 - 14L_1^6 \rangle (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3) = \Gamma_{1123} (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3); \\
&\frac{1}{2} \langle (L_i \partial_j + L_j \partial_i - 2L_i L_j L_k \partial_k) L_1 L_s (7L_1^2 - 3) \rangle = \\
&= \frac{1}{4} \langle 30L_1^2 - 3 - 47L_1^4 + 28L_1^6 \rangle (n_i e_j^s + n_j e_i^s) = \\
&= \Gamma_{111s} (n_i e_j^s + n_j e_i^s).
\end{aligned} \tag{15}$$

Здесь Γ_{ij**} - коэффициенты при произведениях базисных векторов.

Вводя комплексные функции частоты B, C, H , имеем

$$\begin{aligned}
B &= \lambda n T \left[\Gamma_{11} \frac{A_{11}}{v_{11}} + \Gamma_{1111} \frac{A_{1111}}{v_{11}} \right], \\
C &= \lambda \frac{n T}{2} \left[\Gamma_{23} \frac{A_{22} - A_{33}}{v_{22} - v_{33}} + \Gamma_{2233} \frac{A_{1122} - A_{1133}}{v_{22} - v_{33}} \right], \\
H &= \lambda n T \left[\Gamma_{1s} \frac{A_{1s}}{v_{1s}} + \Gamma_{111s} \frac{A_{111s}}{v_{1s}} \right],
\end{aligned} \tag{16}$$

в которых учитывается зависимость коэффициентов A_{ij**} от скорости деформаций v_{ij} . Представим напряжения в виде

$$\sigma_{ij} = B v_{11} N_{ij} + C (v_{22} - v_{33}) (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3) + H v_{1s} (n_i e_j^2 + n_j e_i^2). \tag{17}$$

Первое слагаемое в (17) определяется релаксацией скалярных параметров анизотропии $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$, второе - релаксацией двухосности, третье - релаксацией недиагональных моментов, это слагаемое исчезает, если в плотности распределения ограничиться вторыми моментами распределения.

Подставляя в B, C, H выражения для Γ_{ij**} из (15) и коэффициенты A_{ij**} из (12), получим выражения для B, C, H через молекулярные параметры кристалла, усредненные моменты и функции ψ

$$\begin{aligned}
B &= \lambda 3 n T \frac{T}{d} \frac{A_{11}}{v_{11}} + 10 \lambda n T \frac{T \langle P_4 \rangle}{d \langle P_2 \rangle} \frac{A_{1111}}{v_{11}} = \\
&= \lambda 3 n T \beta^{-1} \left[h_2 \psi_2 + \frac{\nu_{24}}{\nu_{42}} h_4 \psi_4 \right] - \\
&\quad - 10 \lambda n T \frac{T \langle P_4 \rangle}{d \langle P_2 \rangle} \beta^{-1} [h_2 \psi_4 + h_4 \psi_{24}], \\
C &= \lambda \frac{n T}{6} \left\{ \left(1 - \langle P_2 \rangle + \frac{T}{d} \right) \frac{A_{22} - A_{33}}{v_{22} - v_{33}} + \right. \\
&\quad + \left(8 \frac{T \langle P_4 \rangle}{d \langle P_2 \rangle} + \frac{10 T}{3 d} + \langle P_2 \rangle - 1 \right) \frac{A_{1122} - A_{1133}}{v_{22} - v_{33}} \left. \right\} = \\
&= \lambda^2 \frac{n T}{6} \left\{ \left(1 - \langle P_2 \rangle + \frac{T}{d} \right) \psi_{23} + \right. \\
&\quad + \left(8 \frac{T \langle P_4 \rangle}{d \langle P_2 \rangle} + \frac{10 T}{3 d} + \langle P_2 \rangle - 1 \right) \psi_{1123} \left. \right\}, \\
H &= \lambda \frac{n T}{6} \left\{ \left(2 + \langle P_2 \rangle - 4 \frac{T}{d} \right) \frac{A_{1s}}{v_{1s}} + \right. \\
&\quad + \frac{1}{4} \left(2 + 22 \langle P_2 \rangle + 14 \frac{T}{d} - 32 \frac{T \langle P_4 \rangle}{d \langle P_2 \rangle} \right) \frac{A_{111s}}{v_{1s}} \left. \right\} =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \lambda^2 d_T \frac{nT}{6} \left\{ -2 \frac{\langle P_4 \rangle}{\langle P_2 \rangle} \left(2 + \langle P_2 \rangle - 4 \frac{T}{d} \right) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \left(2 + 22 \langle P_2 \rangle + 14 \frac{T}{d} - 32 \frac{T \langle P_4 \rangle}{d \langle P_2 \rangle} \right) \right\} \psi_a.
\end{aligned} \tag{18}$$

Преобразуем формулу (17), исключив из нее базисные векторы $\vec{e}^2, \vec{e}^3$. Используя условие несжимаемости среды в вязких волнах $v_{kk} = 0$ и условие $v_{23} = 0$, определяющее выбор векторов $\vec{e}^2, \vec{e}^3$, представим тензор v_{ij} в виде:

$$v_{ij} = \frac{3}{2} v_{11} N_{ij} + v_{1s} (e_i^s n_j + e_j^s n_i) + \frac{1}{2} (v_{22} - v_{33}) (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3).$$

Определяя отсюда слагаемые, содержащие компоненты e_i^s

$$v_{1s} e_i^s = v_{ik} n_k - v_{11} n_i,$$

а также слагаемые, содержащие разность $(e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3)$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} (v_{22} - v_{33}) (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3) &= v_{ij} + \frac{1}{2} v_{11} (n_i n_j + \delta_{ij}) - \\
&\quad - v_{ik} n_k n_j - v_{jk} n_k n_i,
\end{aligned}$$

и, исключая их из выражения для σ_{ij} , представим его в окончательном виде:

$$\begin{aligned}
\sigma_{ij} &= (C - \frac{1}{3}B) v_{11} \delta_{ij} + (B + C - 2H) v_{11} n_i n_j + \\
&\quad + (H - 2C) (v_{ik} n_k n_j + v_{jk} n_k n_i) + 2C v_{ij}.
\end{aligned} \tag{19}$$

В гидродинамическом приближении тензор вязких напряжений НЖК σ_{ij} описывается формулой Лесли [12]; в вязких волнах, где упругие моменты Франка малы по сравнению с вязкими, σ_{ij} принимает вид:

$$\begin{aligned}
\sigma_{ij} &= \mu_2 v_{11} \delta_{ij} + \alpha_1 v_{11} n_i n_j + \alpha_4 v_{ij} + \\
&\quad + (\alpha_5 + \lambda \alpha_2) v_{i1} n_j + (\alpha_6 + \Lambda \alpha_3) v_{j1} n_i,
\end{aligned} \tag{20}$$

где α_i, μ - коэффициенты вязкости Лесли, $\Lambda = -\gamma_2/\gamma_1$, $\gamma_{1,2}$ - коэффициенты вращательной вязкости.

Сравнивая формулы (19), (20), определим вклад рассмотренных релаксационных процессов в коэффициенты вязкости Лесли, или их комбинацию

$$\begin{aligned}
\delta \mu_2 &= C - \frac{1}{3}B, & \delta \alpha_1 &= B + C - 2H, \\
\delta(\alpha_5 + \Lambda \alpha_2) &= \delta(\alpha_5 + \Lambda \alpha_2) = H - 2C, & \delta \alpha_4 &= 2C.
\end{aligned} \tag{21}$$

Тем самым, зависимость от частоты коэффициента α_4 определяется релаксацией двухосности среды (моментов $\langle L_2^2 - L_3^2 \rangle'$), коэффициентов α_k ($k = 2, 3, 5, 6$) - релаксацией двухосности и релаксацией недиагональных моментов распределения $\langle L_1 L_s (7L_1^2 - 3) \rangle'$, помимо указанных процессов в коэффициент α_1 вносят вклад процессы релаксации $\langle P_2 \rangle, \langle P_4 \rangle$, последние процессы и релаксация оси кристалла определяют дисперсионную часть коэффициента μ_2 . Эти процессы имеют характерные времена релаксации $\tau, \tau_4, \tau_a, \tau_{23}$. С ростом частоты, когда $\omega \rightarrow \infty$, вклад релаксационных процессов в вязкоупругие свойства НЖК исчезает.

Определим дисперсионную часть вязкости $\delta\eta$ в вязких волнах, распространяющихся в НЖК под углом θ к директору; через φ обозначим угол между направлением сдвига и проекцией директора на плоскость, ортогональную направлению распространения волны. Из (19) получим следующее выражение для $\delta\eta$

$$\begin{aligned}\delta\eta = \eta(\omega) - \eta(\omega = \infty) = & C \sin^2\theta \sin^2\varphi + \frac{1}{2}H(1 - \sin^2\theta \sin^2\varphi) + \\ & + \frac{1}{8}(B + C - 2H) \sin^2 2\theta \cos^2\varphi.\end{aligned}\quad (22)$$

В частности, дисперсия второй и третьей вязкости Месовича в волнах, распространяющихся вдоль директора ($\theta = 0$) и волнах, с плоскостью сдвига, ортогональной директору ($\theta = \pi/2, \varphi = 0$), соответственно $\delta\eta_2, \delta\eta_3$, определяются выражениями:

$$\delta\eta_2 = \frac{1}{2}H, \quad \delta\eta_3 = C. \quad (23)$$

Проанализируем численно полученные результаты, определяя температурную и частотную зависимость коэффициентов $\delta\alpha_k$.

В первом случае определим зависимость дисперсии коэффициентов вязкости $D\alpha = \delta\alpha(\omega = 0) - \delta\alpha(\omega = \infty)$ от температуры, а также оценим вклад различных процессов в вязкоупругие свойства кристалла для нематика МББА с молекулярным весом 267, температурой ориентационного плавления $T_c = 318K^\circ$ и теплоемкостью $C_p = 2 \times 10^6$ Дж м⁻³ град⁻¹ [13], время релаксации τ при $T_c - T = 1^\circ$ считаем равным $\tau^{(1)} = 10^{-7}c^{-1}$.

На высоких частотах функции B, C, H обращаются в ноль; дисперсия коэффициентов вязкости определяется через низкочастотные значения функций B_0, C_0, H_0 :

$$\begin{aligned}\Delta\alpha_1 = B_0 + C_0 - 2H_0, \quad \Delta\alpha_4 = 2C_0, \\ \Delta(\alpha_5 + \alpha_2) = \Delta(\alpha_6 + \alpha_3) = H_0 - 2C_0.\end{aligned}\quad (24)$$

которые получим из формул (12), (18), считая в них выполняющимся неравенство $\tau_k^{-1} \gg \omega \gg \tau_H^{-1}$:

$$\begin{aligned}B_0 = \frac{27}{2}nT\tau\beta^{-1}(1 - d_T/7) < L_1^2 - L_1^4 > = \\ = 9nT\tau\beta^{-1}\frac{T}{d}(1 - d_T/7), \\ C_0 = nT\tau\beta^{-1}(1 - d_T/7)\frac{3}{4} < 1 - L_1^4 > = \\ = nT\tau\beta^{-1}(1 - d_T/7)\frac{3}{35}(7 - 5 < P_2 > - 2 < P_4 >), \\ H_0 = nT\tau\beta^{-1}(1 - d_T/7)\frac{9}{35}d_T \times \\ \times \left\{ \frac{1}{4}(30 < L_1^2 > - 3 + 47 < L_1^4 > + 28 < L_1^6 >) - \right. \\ \left. - 2\frac{< P_4 >}{< P_2 >}(2 < L_1^4 > - < P_2 >) \right\}.\end{aligned}\quad (25)$$

Сравним относительную роль описанных процессов в дисперсии коэффициента вязкостей Лесли, сопоставляя значения коэффициентов B_0, C_0, H_0 . Их отношение

$$B_0 : C_0 : H_0 = 1 : \frac{d}{12T} < 1 - L_1^4 > : \frac{< P_2 > d^2}{105T^2} \left[\Gamma_{111s} - 2\frac{< P_4 >}{< P_2 >} \Gamma_{1s} \right],$$

равно $B_0 : C_0 : H_0 = 1 : 0,2 : 0,08$ при температуре $T_c - T = 10^\circ$ и $B_0 : C_0 : H_0 = 1 : 0,15 : 0,12$, при температуре $T_c - T = 30^\circ$. Из приведенных оценок вытекает, что в дисперсию коэффициента $\Delta\alpha_1$ основной вклад вносит релаксация диагональных моментов распределения, релаксация двухосности и недиагональных моментов вносят сравнимые вклады в $\Delta(\alpha_5 + \Lambda\alpha_2)$.

Результаты численного расчета температурной и частотной зависимостей коэффициентов вязкости Лесли представлены на рис.1,2. Сплошные кривые построены с учетом четвертых моментов распределения, пунктирные – с учетом лишь вторых моментов.

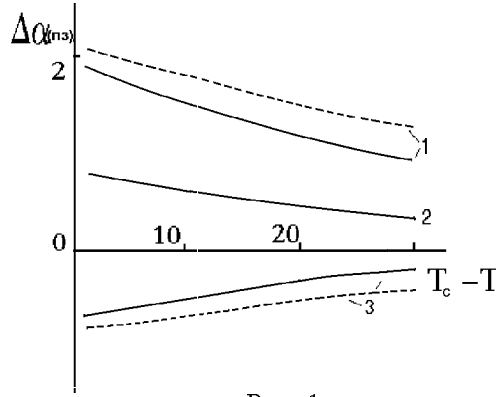


Рис. 1.

Температурная зависимость дисперсии вязких напряжений $D\alpha_4$ (1), $D\alpha_1$ (2), $D(\alpha_5 + \lambda\alpha_2)$ (3)

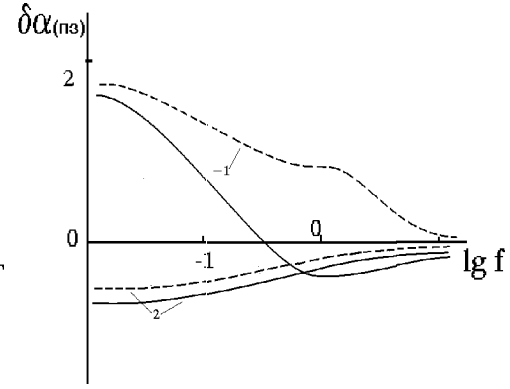


Рис. 2.

Зависимость $Re\delta\alpha_1$ (1), $Re\delta(\alpha_5 + \Lambda\alpha_2)$ (2) от частоты

На рис.1 по формулам (6), (10) построены кривые температурной зависимости для $D\alpha_4$, $D\alpha_1$, $D(\alpha_5 + \lambda\alpha_2)$; на Рис.2 нанесена зависимость $Re\delta\alpha_1$ и $Re\delta(\alpha_5 + \Lambda\alpha_2)$ от частоты при температуре $T_c - T = 5^\circ$, построенная по формулам (21), (18).

В приближении вторых моментов формулы (21) принимают вид

$$\begin{aligned}\delta\mu_2 &= \frac{nT}{2bT} \left\{ \frac{1}{4} \frac{1 - L_1^4}{1 - i\omega\tau_{23}} - \frac{3}{2} \frac{L_1^2 - L_1^4}{1 - i\omega\tau} \right\}, \\ \delta\alpha_1 &= \frac{nT}{2bT} \left\{ \frac{9}{2} \frac{L_1^2 - L_1^4}{1 - i\omega\tau} + \frac{1}{4} \frac{1 - L_1^4}{1 - i\omega\tau_{23}} \right\}, \\ \delta(\alpha_5 + \Lambda\alpha_2) &= -\delta\alpha_4 = \frac{nT}{8bT} \frac{1 - L_1^4}{1 - i\omega\tau_{23}}.\end{aligned}\quad (26)$$

В этих формулах $H = 0$ и выпадает релаксация возмущения $\delta f'$, описывающая сдвиговую деформацию структуры НЖК.

Для сравнения на рис. 1,2 нанесены кривые для дисперсии вязкостей $\Delta\alpha_4$, $\Delta\alpha_1$, $\Delta(\alpha_5 + \Lambda\alpha_2)$ (рис.1) и частотная зависимость $\delta\alpha_1$, $\delta(\alpha_5 + \Lambda\alpha_2)$ (рис.2), построенные с учетом лишь вторых моментов распределения (пунктирные кривые) по формулам (26). Сравнение кривых показывает, что учет высших моментов распределения (больших второго) при расчете вязкоупругих свойств нематика меняет как частотную зависимость коэффициентов вязкости, так и величину эффекта: дисперсия $\delta\alpha_1$ меняется от $10^\circ/\circ$ до $30^\circ/\circ$ с удалением от точки перехода T_c , дисперсия $\delta(\alpha_5 + \Lambda\alpha_2)$ меняется до полутора-двух раз.

Дисперсия коэффициентов вязкости Лесли определялась ранее в работе [8], где возмущение f' представлено комбинацией вторых моментов распределения, и в рабо-

те [9], где δf определяется для высокомолекулярных кристаллов с большой константой самосогласованного поля $d_T > 8$. В выражении для f' в вязких волнах, которое ищется в [9] в виде асимптотического разложения в ряд по обратным степеням постоянной поля $1/d_T$, также фактически учтены лишь вторые моменты. Выражения для B_0, C_0 , пересчитанные по результатам этих работ совпадают с приведенными выше; выражения для $\delta\alpha_k$, полученные в [8], и $\eta_3 = \delta\alpha_4/2$, полученное в [9], также совпадают (с точностью до времен релаксации) с соответствующими выражениями в формулах (26). Процессы, связанные с релаксацией недиагональных моментов $< L_1 L_s (7L_1^2 - 3) >'$ в работах [8,9] выпадают из рассмотрения и коэффициент H_0 , а следовательно, и дисперсия вязкости $\delta\eta_2$, обращаются в ноль. В результате, в работе [9] сделан ошибочный вывод о том, что деформация структуры в вязкой волне, распространяющейся вдоль директора, сводится лишь к повороту оси кристалла.

Литература

- [1] Imura H., Okano K. // Chem. Phys. Lett. 1973. V19. N3. P.387-390.
- [2] Кожевников Е.Н., Чабан И.А. // Акуст. журн. 1978. Т.24. N3. С.363-371.
- [3] Алексеев Н.И., Романов В.П., Ульянов С.В. // Акуст. журн. 1988. Т.34. N3. С.398-401.
- [4] Немцов В.Б., Табидзе А.А. // Акуст. журн., 33 (1987), вып. 3, С.529-524.
- [5] Осипов М.А., Терентьев Е.М. Вращательная диффузия молекул и реологические свойства жидких кристаллов // Препринт N5. М.: Институт кристаллографии. 1988.
- [6] Степанов В.И. Сб. К статистической теории нематических жидких кристаллов. Свердловск: Изд-во. Уральского научного центра, 1982, С.39-61.
- [7] Кожевников Е.Н. // Акуст. журн., 40 (1994), 412.
- [8] Степанов В.И. // Сб. Статистические и динамические задачи упругости и вязкоупругости. Свердловск: Изд-во Уральского научного центра, 1983. С.46-57.
- [9] Семенов А.Н. // ЖЭТФ. 1983. Т.85. Вып 2(8). С.549-460.
- [10] Doi V.J. // J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed. 1981. V.19. P.229.
- [11] Покровский В.Н. // ЖЭТФ. 1976. Т.71. Вып. 5(11). С.1880-1892.
- [12] Де Жен. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
- [13] Сонин А.С. Лекции по жидким кристаллам. М.: Изд-во МГУ, 1779. Ч.1. С.122.
- [14] Кожевников Е.Н., Долматова Н.Г. // Изв. РАН. Сер. физ., 60(1996), N4. С.66-71.

DISPERSION OF LESLIE VISCOUS COEFFICIENTS IN NEMATIC LIQUID CRYSTAL

E.N. Kozhevnikov ²

Relaxation processes in Nematic Liquid Crystal under shear waves are described on the base of molecular-kinetic model. Frequency dependence and dispersion temperature dependence of Leslie viscous coefficients are determined.

²Kozhevnikov Evgeniy Nikolaevich Dept. of Continuum Mechanics of Samara State University.