УДК 548.0:532.783

В.Б.Немцов, профессор

ВРЕМЕННАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ДЛЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Statistical approach have been used to calculate the time correlation functions of the orientational order fluctuations in nematics with the fixed equilibrium director. The three relaxation times of the orientational order is calculated too.

В теории нематических жидких кристаллов (НЖК) важную роль играют временная и статическая корреляционные функции ориентационного параметра порядка, так как существование последнего выделяет рассматриваемые среды из класса других сред. Феноменологическое описание ориентационного порядка осуществляется с помощью симметричного бесследового тензора второго ранга [I] , а в статистической теории для этой цели используется средняя плотность квадрупольного момента распределения массы молекул D_{ij} [2,3] .

Статические (одновременные) корреляторы ориентационного параметра порядка исследовались ранее для НЖК, равновесное состояние которых вырождено по направлению директора $\vec{n}$, задающего направление преимущественной ориентации "длинных" осей молекул. Невырожденный случай рассматривался на основе феноменологического и статистического подходов в работе [4] , где имеются ссылки на известные работы для вырожденного случая.

В настоящей работе проводится вычисление временной корреляционной функции $g_{ijkl}(t)$ тензорного параметра порядка $\hat{D}_{ij}$ для общего случая, когда НЖК невырожден по ориентации директора и находится в неравновесном состоянии, близком к его равновесному состоянию. Искомая функция определяется как

$$g_{ijkl}(t)=V^{-1}\iint\langle\delta\hat{D}_{ij}(\vec{x},t)\,\delta\hat{D}_{kl}(\vec{x}',t)\rangle\,d\vec{x}\,d\vec{x}'. \tag{I}$$

Здесь $\delta\hat{D}_{ij}(\vec{x})=\hat{D}_{ij}(\vec{x})-\hat{D}^{o}_{ij}$ - флуктуация параметра порядка, V - объем системы, угловые скобки означают равновесное гиббсовское усреднение, $\hat{D}^{o}_{ij}=\langle\hat{D}_{ij}\rangle$. Плотность микроскопического параметра порядка записывается в виде

$$\hat{D}_{ij}(\vec{x})=\frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{N}(3c_i^{\nu}c_j^{\nu}-\delta_{ij})\,\delta(\vec{x}-\vec{x}^{\nu}), \tag{2}$$

где N - число молекул в системе, c_i^{ν} - единичный вектор, идущий по "длинной" оси молекулы с номером ν, $\vec{x}^{\nu}$ - радиус-вектор её центра масс, $\vec{x}$ - радиус-вектор точки пространства в лабораторной системе отсчета, δ_{ij} - символ Кронекера, $\delta(\vec{x}-\vec{x}^{\nu})$ - δ-функция Дирака, i, j, k, l - координатные индексы.

Временная корреляционная функция (ВКФ) $g_{ijkl}(t)$ симметрична относительно перестановки индексов $g_{ijkl}=g_{jikl}$, $g_{ijkl}=g_{ijlk}$, $g_{ijkl}=g_{klij}$ и, кроме того, для нее справедливы соотношения $g_{iikl}=g_{ijkk}=0$, обязанные свойству $\hat{D}_{ii}=0$. Поэтому для одноосных центросимметричных сред, к которым принадлежат НЖК, функция $g_{ijkl}(t)$ представима в виде

$$g_{ijkl}(t)=\sum_{\alpha=1}^{3}g_{\alpha}(t)\,B^{\alpha}_{ijkl}, \tag{3}$$

где B^{α}_{ijkl} - идемпотентные матрицы, введенные в работе Р.Л. Стратоновича [5]. Они подчиняются соотношениям

$$B^{\alpha}_{ijmn}\,B^{\beta}_{mnkl}=\delta_{\alpha\beta}\,B^{\alpha}_{ijkl}. \tag{4}$$

Явный вид этих матриц приведен в упомянутой работе [5]. Величины $g_{\alpha}(t)$ представляют собой следующие три существенно разные корреляционные функции: $g_1(t)=2g_{1212}(t)$; $g_2(t)=\frac{3}{2}g_{3333}(t)$; $g_3(t)=2g_{1313}(t)$. При этом ось x_3 системы координат направлена по директору $\vec{n}$, а две другие перпендикулярны к нему.

При слабом отклонении нематика от его равновесного состояния временная эволюция тензорного порядка подчиняется уравнению, полученному с помощью метода неравновесного статистического оператора Д.Н.Зубарева [6] в работах [3,7] :

$$\frac{d\,\delta\hat{D}_{ij}(t)}{dt} = -\sum_{\alpha=1}^{3} \tau_\alpha^{-1} B_{ijmn}^{\alpha}\,\delta\hat{D}_{mn}(t), \tag{5}$$

в котором три различных времени релаксации тензорного параметра порядка определяются равенствами

$$\tau_\alpha = g_\alpha(0)/F_\alpha\,. \tag{6}$$

Величины $g_\alpha(0)$ входят в статическую корреляционную функцию $g_{ijkl}(0)=\sum_{\alpha=1}^{3} g_\alpha(0) B_{ijkl}^{\alpha}$. В свою очередь, параметры F_α определяются интегралом по времени от ВКФ источника тензорного параметра порядка $\hat{\mathcal{I}}_{ij}(\vec{x},t)=\dot{\hat{D}}_{ij}(\vec{x},t)$ (точка означает дифференцирование по времени),

$$F_{ijkl} = V^{-1}\int_0^\infty e^{-\varepsilon t}dt\int d\vec{x}\int d\vec{x}'\,\langle \hat{\mathcal{I}}_{ij}(\vec{x},t)\,\hat{\mathcal{I}}_{kl}(\vec{x}',0)\rangle = \sum_{\alpha=1}^{3} F_\alpha B_{ijkl}^{\alpha}, \tag{7}$$

$\varepsilon\to 0$ после термодинамического предельного перехода. Учитывая явное выражение для матриц B_{ijkl}^{α} [5], можно показать, что

$$F_1 = 2F_{1212}; \quad F_2 = \frac{3}{2}F_{3333}; \quad F_3 = 2F_{1313}. \tag{8}$$

В отличие от первоначальных работ [3,7] здесь уравнение (5) записано с использованием матриц Стратоновича; кроме того, изменены обозначения: прежнее τ_2 сейчас обозначается как τ_1, а τ_1 - как τ_2.

Напомним, что τ_1 является временем релаксации двухосных флуктуаций, τ_2 - временем релаксации продольных флуктуаций упорядоченности, а τ_3 - временем релаксации поперечных одноосных флуктуаций. Небезынтересно, что при переходе к вырожденному по ориентациям директора однородному состоянию НЖК время релаксации τ_3 обращается в бесконечность [4] и тогда компоненты параметра порядка D_{13} и D_{23} описывают так называемые голдстоуновские гидродинамические моды. Если упомянутое вырождение снято внешними полями, в число которых может входить поле ориентирующих сил твердой подложки, то время релаксации τ_3 конечно [4].

Для расчета времен релаксации τ_α используются результаты вычисления статической корреляционной функции [4]. Явные выражения для $g_\alpha(0)$ определяются формулами

$$g_1 = (9/16)\, n\, \overline{\sin^4\theta} \,/\, [1 - (9/256)\, A n \beta (\overline{\sin^4\theta})^3],$$

$$g_2 = \frac{27}{8} n (\overline{\cos^4\theta} - (\overline{\cos^2\theta})^2) / [1 - \frac{243}{32} A n \beta (\overline{\cos^4\theta} - (\overline{\cos^2\theta})^2)^3];$$

$$g_3 = \frac{9}{4} n (\overline{\cos^2\theta} - \overline{\cos^4\theta}) / [1 - \frac{9}{4} A n \beta (\overline{\cos^2\theta} - \overline{\cos^4\theta})^3]. \quad (9)$$

Здесь $n = N/V$, θ - угол между "длинной" осью молекулы и директором, $\beta = (kT)^{-1}$, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, выражение для параметра A приведено в работе [4], $\overline{B} = \langle B \rangle$.

Для расчета коэффициентов F_α учтем явное выражение для источника $\mathcal{I}_{ij}$ [3,7] и предположим, что угловая скорость молекулы релаксирует к равновесию по крайней мере на порядок быстрее релаксации ориентации молекулы. Это предположение позволяет расцепить корреляции угловой скорости и корреляции ориентационных переменных, причем ВКФ угловой скорости оценивается с помощью её времени релаксации $\tau_\omega = I/\zeta$, коррелятор же ориентационных переменных рассчитывается как статический коррелятор. Отметим, что I - момент инерции молекулы относительно её "короткой" оси, ζ - коэффициент вращательного трения, учитывающий диссипацию при повороте "длинных" осей молекул.

Тогда выражения для величин F_α записываются в виде

$$F_1 = (9nkT/4\zeta)\,(1 - \overline{\cos^4\theta});$$

$$F_2 = (27nkT/2\zeta)(\overline{\cos^2\theta} - \overline{\cos^4\theta});$$

$$F_3 = (9nkT/2\zeta)(1 - 3\,\overline{\cos^2\theta} + 4\,\overline{\cos^4\theta}). \quad (10)$$

Не приводя очевидных формул для τ_α ($\tau_\alpha = g_\alpha(0)/F_\alpha$, а $g_\alpha(0)$ и F_α уже рассчитаны), отметим важное обстоятельство. Времена релаксации τ_α описывают релаксацию коллективной переменной (тензорного параметра порядка) и отличаются от времени релаксации ориентации индивидуальной молекулы $\tau_\theta = \zeta/kT$. Времена релаксации τ_α пропорциональны τ_θ с коэффициентами, которые учитывают влияние корреляционных эффектов в анизотропной нематической фазе.

Получим явное выражение для ВКФ $g_{ijkl}(t)$. Для этого умножим уравнение (5) на $\delta\hat{D}_{kl}(0)$ и $1/V$, выполним равновесное усреднение и проинтегрируем результат по $\vec{x}$ и $\vec{x}'$. В итоге установим уравнение для временной корреляционной функции

$$\frac{dg_{ijkl}(t)}{dt}=-\sum_{\alpha=1}^{3}\tau_{\alpha}^{-1}B_{ijmn}^{\alpha}\,g_{mnkl}(t). \tag{11}$$

Учитывая, что $g_{ijkl}(t)=\sum_{\alpha=1}^{3}g_{\alpha}(t)B_{ijkl}^{\alpha}$, $g_{mnkl}(t)=\sum_{\beta=1}^{3}g_{\beta}(t)B_{mnkl}^{\beta}$, с помощью (4) получим простое уравнение для функций $g_{\alpha}(t)$ (α = 1,2,3):

$$dg_{\alpha}(t)/dt=-\tau_{\alpha}^{-1}g_{\alpha}(t). \tag{12}$$

Поэтому $g_{\alpha}(t)=g_{\alpha}(0)\exp(-t/\tau_{\alpha})$, а корреляционная функция представляется в виде

$$g_{ijkl}(t)=\sum_{\alpha=1}^{3}g_{\alpha}(0)\exp(-t/\tau_{\alpha})B_{ijkl}^{\alpha}. \tag{13}$$

Существенно, что корреляторы $g_{\alpha}(0)$ и времена τ_{α} вычислены на основе статистической теории. Коэффициент вращательного трения также рассчитывается с помощью статистической теории [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. - М.: Мир, 1977.

2. Lubensky T.C. Molecular description of nematic liquid crystals.// Phys. Rev. - 1970. - V.2,N 6. - P. 2497 - 2514.

3. Немцов В.Б. Статистическая теория гидродинамических и кинетических процессов в жидких кристаллах. // Теор. и мат. физика. - 1975. - Т. 25, № 1. - С. 118-131.

4. Немцов В.Б. Корреляционные функции параметра порядка для ориентированных нематических жидких кристаллов. // Докл. АН БССР. - 1986. - Т. 30, № 2. - С. 135-138.

5. Стратонович Р.Л. О флуктуациях в жидких кристаллах вблизи перехода жидкая фаза - нематическая фаза // ЖЭТФ. - 1976. - Т. 70, вып. 4. - С. 1290-1299.

6. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. - М.: Наука, 1992.

7. Nemtsov V.B. Statistical hydrodynamics of cholesteric liquid crystals.// Physica. - 1977. V.86A. - P. 513 - 534.

8. Немцов В.Б. Статистическое вычисление коэффициентов самодиффузии жидких кристаллов. // Сб. "Теплофизика конденсированных сред: структура и свойства". - Мн., 1990. - С. 38-46.