УДК 531.19:532.738

Г.С.Бокун, доцент;
В.Б.Немцов, профессор;
А.В.Кондратенко, аспирант

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЙ И СРЕДНЕЙ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ[2]

The independent coefficients of the tensors, describing mutual interaction of flow of nematic liquid crystals and their orientational order, are calculated approximately by Fokker-Planck equation for rotational distribution function.

Взаимосвязь между характеристиками течения и ориентацией молекул проявляется в кинетико-гидродинамических процессах, что приводит, в частности, к возникновению соответствующих вкладов в коэффициенты вязкости. Общие формулы, описывающие эту взаимосвязь, приведены в работе одного из ав-

[2] Работа финансируется Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь

торов (Немцова В.Б.), публикуемой в настоящем сборнике. Ниже используются формулы и обозначения упомянутой работы.

Целью данной работы является приближенный расчет независимых коэффициентов, входящих в тензоры E_{ijkl}, λ_{ijl} и a'_{ijkl}. При расчете используется приближенное решение уравнения Фоккера-Планка [1] для вероятности перехода от начального к текущему состоянию системы ориентируемых частиц.

Выражения для рассчитываемых тензоров через их независимые коэффициенты определяются с учетом симметрии нематических жидких кристаллов. Они приведены в указанной выше работе.

В дальнейшем будем считать вклад ориентационных степеней свободы в микроскопический тензор напряжений определяющим. Такое предположение вполне оправдано, так как ориентационный порядок является главной особенностью исследуемых сред. В качестве микротензора напряжений будем использовать тензор напряжений, полученный в работе Кузуу и Дои [2]. Указанный тензор напряжений уже нашел применение при расчете коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов в работах японских исследователей [2].

В отличие от названной работы, в нашей работе используются строгие выражения для материальных коэффициентов в виде временных корреляционных функций. Так, тензор E_{ijkl} представляется корреляционной функцией потока тензорного параметра порядка и тензора напряжений и может быть записан в виде

$$E_{ijkl} = \iint d\Gamma d\Gamma_0 \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} T_{kl}(0) J_{ij}^d(t) g(\Gamma_0) g(\Gamma_0, \Gamma, t), \tag{1}$$

где $g(\Gamma_0)$ - плотность вероятности равновесного распределения, $g(\Gamma_0, \Gamma, t)$ - плотность вероятности перехода из состояния Γ_0 в состояние Γ к моменту времени t.

В рассматриваемой среде релаксация по трансляционным степеням свободы происходит гораздо быстрее, чем по вращательным, поэтому для $g(\Gamma_0, \Gamma, t)$ используем выражение из работы [1], отвечающее гидродинамической стадии эволюции, где, в свою очередь, учтена более быстрая релаксация по угловым скоростям $\vec{\omega}$ по сравнению с релаксацией единичного вектора $\vec{c}$, направленного по длинной оси молекулы-ротатора:

$$g(\Gamma_0, \Gamma, t) = \prod_{\eta=1}^{N} \left(\frac{I}{2\pi kT} \right) e^{-\frac{I\omega^2}{2kT}} \left[1 + \frac{I}{\varsigma} \omega_l^\eta \left(\frac{M_l^\eta}{kT} - \frac{\partial}{\partial \Theta_l^\eta} \right) \right] g(\vec{c}_0, \vec{c}, t) \tag{2}$$

Здесь I - момент инерции молекулы, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, ζ - коэффициент вращательного трения, M_l^η - момент пары сил, действующих на η-ю молекулу со стороны всех ее соседей,

$$\frac{\partial}{\partial \Theta_l^\eta} = e_{lst} c_s \frac{\partial}{\partial c_t} \tag{3}$$

- оператор дифференцирования по l-ой проекции вектора малого угла поворота молекулы на оси координат. Функция $g(\bar{c}_0, \bar{c}, t)$ подчиняется диффузионному уравнению, решение которого рассмотрим далее.

Момент пары сил определяется в приближении среднего поля выражением

$$M_n(\bar{c}) = 3kTbS\, e_{nst} c_s n_t \cos\Theta, \tag{4}$$

в котором величина b характеризует интенсивность взаимодействия избранной молекулы со всеми окружающими ее соседями, S - скалярный параметр порядка, n_i - директор, $\cos\Theta = n_i c_i$.

Факторизация в соотношении (2) пространств угловых скоростей и ориентаций позволяет выполнить в (1) предварительное усреднение по угловым скоростям. В итоге с учетом выражений

$$J_{ij}^d = \sum_{\nu=1}^{N} \omega_n^\nu (e_{inm} d_{mj}^\nu + e_{jnm} d_{mi}^\nu), \tag{5}$$

$$d_{im}^\nu = \tfrac{3}{2}(c_i c_m - \tfrac{1}{3}\delta_{im}) \tag{6}$$

тензор E_{ijkl} приводится к виду

$$E_{ijkl} = \frac{3}{2\varsigma} \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} \iint d\bar{c}\, d\bar{c}_0 T_{kl}(\bar{c}_0) g(\bar{c}_0)(\delta_{ns} - c_n c_s) \times$$

$$\times (e_{inm} c_m c_j + e_{jnm} c_m c_i)\left(\overset{\circ}{M}_s(\bar{c}) - kT \frac{\partial}{\partial \Theta_s} \right) g(\bar{c}_o, \bar{c}, t). \tag{7}$$

Входящая в (7) функция $g(\bar{c}_0, \bar{c}, t)$ подчиняется диффузиозному уравнению

$$Lg = 0,$$

в котором линейный дифференциальный оператор L имеет вид [3]

$$L = D\left(\frac{\partial^2}{\partial c_m^2} - 2c_m\frac{\partial}{\partial c_m} - c_j c_m \frac{\partial^2}{\partial c_j \partial c_m} - \frac{1}{kT} e_{ijk} c_j M_i \frac{\partial}{\partial c_k}\right), \quad (8)$$

где D - коэффициент вращательной диффузии, $D = {}^{kT}\!/_{\varsigma}$.

Диффузиозное уравнение для $g(\mathbf{c}_0, \mathbf{c}, t)$ при начальном условии

$$g(\mathbf{c}_0, \mathbf{c}, 0) = \delta(\mathbf{c} - \mathbf{c}_0) \quad (9)$$

имеет формальное решение

$$g(\mathbf{c}_0, \mathbf{c}, t) = e^{Lt}\delta(\mathbf{c} - \mathbf{c}_0). \quad (10)$$

Выполнив в (7) с учетом (10) интегрирование по времени и пространству начальных состояний, привлечем перестановочное соотношение $LgK = g\Lambda K$, справедливое для произвольной функции K [4] (новый оператор Λ приведен ниже), и получим

$$E_{ijkl} = \frac{9kTbS}{2\varsigma} E'_{ijkl} + \frac{9kT}{\varsigma} E''_{ijkl}, \quad (11)$$

$$E'_{ijkl} = \left\langle [(n_i c_j + n_j c_i)\cos\Theta - 2c_i c_j \cos^2\Theta]\Psi_{kl}\right\rangle, \quad (12)$$

$$E''_{ijkl} = \left\langle (\tfrac{1}{3}\delta_{ij} - c_i c_j)\Psi_{kl}\right\rangle. \quad (13)$$

Функция Ψ_{kl} удовлетворяет уравнению

$$(\Lambda - \varepsilon)^{-1} T_{kl} = \Psi_{kl}, \quad (14)$$
$$\Lambda = \Lambda_0 + \Lambda_1,$$

причем

$$\Lambda_0 = D\left(\frac{\partial^2}{\partial c_m^2} - 2c_m\frac{\partial}{\partial c_m} - c_j c_m \frac{\partial^2}{\partial c_j \partial c_m}\right), \quad (15)$$

$$\Lambda_1 = -D\frac{M_i}{kT} e_{ijk} c_j \frac{\partial}{\partial c_k}.$$

В соотношениях (12), (13) и далее символ $\langle \ldots \rangle$ означает усреднение по равновесной функции в пространстве ориентаций.

T_{kl} представляет собой упомянутый выше микроскопический тензор напряжений [2]:

$$T_{kl} = 3kT\chi[(c_k c_l - \tfrac{1}{3}\delta_{kl}) + bS(c_k c_l \cos^2\Theta - c_k n_l)]. \quad (16)$$

Коэффициент χ учитывает удлиненность формы молекулы, $\chi = (a^2 - p^2)/(a^2 + p^2)$, a и p - длины полуосей осесимметричной молекулы.

Для определения Ψ_{kl} соотношение (14) преобразуем в дифференциальное уравнение

$$(\Lambda - \varepsilon)\Psi_{kl} = T_{kl}. \tag{17}$$

В данной работе представим результаты, отвечающие учету основного приближения, когда $\Lambda = \Lambda_0$. Решение (17) в этом случае легко разыскивается, так как T_{kl} представляется линейной комбинацией неприводимых декартовых мультипольных тензоров второго и четвертого рангов, являющихся собственными функциями оператора Λ_0. В итоге решение уравнения (17) приводится к виду

$$\Psi_{kl}(\mathbf{c}) = \alpha_1 \cos^2\Theta\delta_{kl} + \alpha_2 c_k n_l \cos\Theta + \alpha_3 c_l n_k \cos\Theta +$$
$$+\alpha_4 c_k c_l + \alpha_5 c_k c_l \cos^2\Theta, \tag{18}$$

где коэффициенты α определяются соотношениями

$$\alpha_1 = \frac{kT\chi bS}{20D}, \quad \alpha_2 = -\frac{2kT\chi bS}{5D}, \quad \alpha_3 = \frac{kT\chi bS}{10D},$$
$$\alpha_4 = \frac{kT\chi}{2D} + \frac{kT\chi bS}{20D}, \quad \alpha_5 = \frac{3kT\chi bS}{20D}.$$

При усреднении в (12) и (13) средние произведений различных комбинаций вектора ориентации $\vec{c}$ рассчитывались с учетом симметрии среды. Для выполнения громоздких преобразований использовалась система аналитических вычислений REDUCE.

В результате указанных вычислений для независимых коэффициентов тензора E_{ijkl} получены аналитические выражения через средние значения четных различных степеней косинуса угла между направлением длинной оси молекулы и директором, которые имеют вид

$$E_1 = \frac{9\chi kTn}{160}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[(bS)^2 + 11bS - 20] + \langle\cos^2\Theta\rangle^2[8(bS)^2 - 28bS + 20] +$$
$$+ \langle\cos^2\Theta\rangle\langle\cos^4\Theta\rangle[-14(bS)^2 + 26bS] + \langle\cos 4\Theta\rangle[-7(bS)^2 + 3bS - 10] +$$
$$+ 6(bS)^2\langle\cos^4\Theta\rangle^2 + \langle\cos^6\Theta\rangle[9(bS^2) - 13bS] - 3(bS^2)\langle\cos^8\Theta\rangle + bS + 10\}, \tag{19}$$

$$E_2 = -\frac{9\chi kTn}{160}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[(bS)^2+11bS-20]+\langle\cos^4\Theta\rangle[(bS)^2-25bS+10]+$$
$$+\langle\cos^6\Theta\rangle[-5(bS)^2+13bS]+3(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle+bS+10\}, \tag{20}$$

$$E_3 = -\frac{9\chi kTn}{160}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[(bS)^2+11bS-20]+\langle\cos^2\Theta\rangle^2[24(bS)^2-84bS+60]+$$
$$+\langle\cos^2\Theta\rangle\langle\cos^4\Theta\rangle[-42(bS)^2+78bS]+\langle\cos^4\Theta\rangle[-23(bS)^2+59bS-50]+$$
$$+18(bS)^2\langle\cos^4\Theta\rangle^2+\langle\cos^6\Theta\rangle[37(bS)^2-65bS]-15(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle+bS+10\}$$
$$\tag{21}$$

,

$$E_4 = -\frac{9\chi kTn}{160}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[13(bS)^2-59bS+60]+\langle\cos^4\Theta\rangle[-49(bS)^2+125bS+60]+$$
$$+\langle\cos^6\Theta\rangle[51(bS)^2-65bS]-15(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle-bS-10\}, \tag{22}$$

$$E_5 = \frac{9\chi kTn}{160}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[7(bS)^2+19bS-60]+\langle\cos^4\Theta\rangle[-11(bS)^2-85bS+50]+$$
$$+\langle\cos^6\Theta\rangle[-11(bS)^2+65bS]+15(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle+bS+10\}. \tag{23}$$

Тензор кинетических коэффициентов λ_{ijk} определяется корреляционной функцией проинтегрированных по объему системы тензора напряжений и потока директора и записывается в форме

$$\lambda_{ilk} = \frac{1}{nkT}\int\limits_0^\infty dt e^{-\varepsilon t}\iint d\Gamma_0 d\Gamma T_{kl}(0) g(\Gamma_0) g(\Gamma_0,\Gamma,t) J_i^\Theta(t), \tag{24}$$

$$J_i^\Theta = \sum_{\nu=1}^{N}\omega_i^\nu .$$

После усреднения по угловым скоростям в (24) получим

$$\lambda_{ilk} = \frac{1}{nkT\varsigma}\langle M_i \Psi_{kl}\rangle . \tag{25}$$

Выполнив расчеты аналогично предыдущему случаю и компьютерные аналитические преобразования, находим

$$\lambda_{ilk} = \lambda_1 e_{ilt} n_k n_t + \lambda_2 e_{ikt} n_l n_t , \tag{26}$$

где

$$\lambda_1 = \frac{3\chi kTn}{40}[\langle\cos^2\Theta\rangle(3(bS)^2+10bS)-10bS\langle\cos^4\Theta\rangle-3(bS)^2\langle\cos^6\Theta\rangle], \tag{27}$$

$$\lambda_2 = -\frac{3\chi kTn}{40}[\langle\cos^2\Theta\rangle(7(bS)^2-10bS)-\langle\cos^4\Theta\rangle(10(bS)^2-10bS)+3(bS)^2\langle\cos^6\Theta\rangle \tag{28}$$

В коэффициенты вязкости вносит вклад автокорреляция тензора T_{ij}. Она представляется в виде

$$a'_{ijkl} = \frac{1}{nkT}\left\langle T_{ij}(\bar{c})\Psi_{kl}\right\rangle. \tag{29}$$

Преобразуя (31) аналогично предыдущему, находим явные выражения для коэффициентов разложения тензора a'_{ijkl}:

$$a'_1 = -\frac{3\chi^2 kTn}{160D}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[(bS)^2+11bS-20]+\langle\cos^2\Theta\rangle^2[8(bS)^2-28bS+20]+$$
$$+\langle\cos^2\Theta\rangle\langle\cos^4\Theta\rangle[-14(bS)^2+28bS]+\langle\cos^4\Theta\rangle[-7(bS)^2+3bS-10]+$$
$$+6(bS)^2\langle\cos^4\Theta\rangle^2+\langle\cos^6\Theta\rangle[9(bS)^2-13bS]-3(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle+bS+10\}, \tag{30}$$

$$a'_2 = \frac{3\chi^2 kTn}{160D}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[(bS)^2+11bS-20]+\langle\cos^4\Theta\rangle[(bS)^2-25bS+10]+$$
$$+\langle\cos^6\Theta\rangle[-5(bS)^2+13bS]+3(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle+10\}, \tag{31}$$

$$a'_4 = \frac{3\chi^2 kTn}{160D}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[(bS)^2+11bS-20]+\langle\cos^2\Theta\rangle^2[24(bS)^2-84bS+60]+$$
$$+\langle\cos^2\Theta\rangle\langle\cos^4\Theta\rangle[-42(bS)^2+78bS]+\langle\cos^4\Theta\rangle[-23(bS)^2+59bS-50]+$$
$$+18(bS)^2\langle\cos^4\Theta\rangle^2+\langle\cos^6\Theta\rangle[37(bS)^2-65bS]-15(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle+bS+10\} \tag{32}$$

$$a'_5 = \frac{3\chi^2 kTn}{160D}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[27(bS)^2+79bS+60]+\langle\cos^4\Theta\rangle[-69(bS)^2+145bS-50]+$$
$$+\langle\cos^6\Theta\rangle[57(bS)^2-65bS]-15(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle-bS-10\}, \tag{33}$$

$$a_6' = -\frac{3\chi^2 kTn}{160D}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[13(bS)^2+39bS-60]+\langle\cos^4\Theta\rangle[-11(bS)^2-105bS+50]+$$
$$+\langle\cos^6\Theta\rangle[-17(bS)^2+65bS]+15(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle+bS+10\}, \tag{34}$$

$$a_7' = -\frac{3\chi^2 kTn}{160D}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[(bS)^2-bS-60]+\langle\cos^4\Theta\rangle[-11(bS)^2-65bS+50]+$$
$$+\langle\cos^6\Theta\rangle[-5(bS)^2+65bS]+15(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle+bS+10\}, \tag{35}$$

$$a_8' = -\frac{3\chi^2 kTn}{160D}\{\langle\cos^2\Theta\rangle[15(bS)^2-123bS+180]+\langle\cos^2\Theta\rangle^2[72(bS)^2-252bS+180]+$$
$$+\langle\cos^2\Theta\rangle\langle\cos^4\Theta\rangle[-126(bS)^2+234bS]+\langle\cos^4\Theta\rangle[-145(bS)^2+597bS-350]+$$
$$+54(bS)^2\langle\cos^4\Theta\rangle^2+\langle\cos^6\Theta\rangle[235(bS)^2-455bS]-105(bS)^2\langle\cos^8\Theta\rangle-bS-10\}. \tag{36}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Куни Ф.М., Сторонкин Б.А. Броуновское вращение во внешних полях // Теор. и матем. физика. - 1978. - Т. 34, № 3. - С. 374-386.
2. Kuzuu N., Doi M. Constitutive equations for nematic liquid crystals under week velocity gradient derived from a molecular kinetic eguation // Journ. Phys. Soc. Jap. - 1983. - V. 52, № 10. - P.3486-3494.
3. Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. - М.: Наука, 1978.
4. Zwanzig R. Dielectric relaxation in a high-temperature dipole lattice // Journ. Chem. Phys. - 1963. - V. 38, № 11. - P. 2766-2772.