УДК 531.9:532.738

В.Б.Немцов, профессор

К ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ[1]

The explicit expressions for viscosity coefficients of the nematic liquid crystals are derived on the base of statistical theory taking into account mutual interaction of the medium's flow and its orientational order.

Определяющей особенностью жидких кристаллов является их ориентационная упорядоченность, выступающая как причина анизотропии их материальных свойств [1]. В свою очередь, кинетика тензорного параметра порядка вносит весомый дополнительный вклад в коэффициенты вязкости нематических жидких кристаллов (НЖК) [2,3,4]. Последнее обстоятельство осталось незамеченным в работах Форстера [5,6], который пытался построить теорию вязких свойств НЖК путем учета анизотропии в коэффициентах вязкости, выражаемых, как и в

---

[1]Работа финансируется Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь

простых жидкостях, через автокорреляционную функцию микроскопического тензора напряжений.

К настоящему времени уже канонизированы феноменологическая гидродинамика Лесли-Эриксена или гидродинамика в гарвардской форме (см. напр. [1]), которые используются при интерпретации эксперимента по измерению коэффициентов вязкости. Имеются и другие независимо разработанные эквивалентные варианты феноменологической гидродинамики НЖК [7].

Целью работы является вывод явных выражений для коэффициентов вязкости НЖК на основе статистической теории [2-4].

Так как исходные уравнения статистической гидродинамики отличаются по своей форме от уравнений феноменологической теории, уравнения статистической теории нужно преобразовать к виду уравнений феноменологического подхода и путем их сопоставления найти искомые выражения для коэффициентов вязкости.

В данной работе ограничимся изучением изотермического поведения несжимаемых НЖК, описываемого сравниваемой феноменологической теорией Лесли-Эриксена. Поэтому здесь не рассматриваются важные вклады в коэффициенты объемной вязкости, обусловленные взаимодействием кинетики одночастичной функции распределения с другими кинетическими и гидродинамическими движениями, которые изучаются в недавней более общей статистической теории [8].

Следуя [4], уравнения статистической гидродинамики НЖК представим в форме

$$\tau_{ij} = -P\delta_{ij} + a'_{ijkl}\varepsilon_{kl} + E_{klij}\nu_{kl} - \lambda_{kij}M_k, \qquad (1)$$

$$e_{ikl}n_k\dot{n}_l = \omega_i + \lambda_{ikl}\varepsilon_{kl} - A_{kli}\nu_{kl} + b_{ik}M_k, \qquad (2)$$

$$\dot{R}_{ij} = -F_{ijkl}\nu_{kl} + \beta E_{ijkl}\varepsilon_{kl} + \beta A_{ijk}M_k. \qquad (3)$$

Здесь τ_{ij} - тензор напряжений, P - давление, R_{ij} - тензорный параметр порядка, являющийся квадрупольным членом массовой плотности молекул [6], n_l - директор, ν_{ij} - термодинамический параметр, сопряженный параметру порядка R_{ij}, M_k - объемная плотность квазиравновесного (недиссипативного) момента пары сил; $\varepsilon_{ij} = \partial v_i / \partial x_j - \omega_k e_{kij}$, причем v_i - гидродинамическая скорость, ω_i - средняя угловая скорость собственного вращения молекул, e_{ijk} - тензор Леви-Чивита, δ_{ij} - символ Кронекера; точка над величиной означает дифференцирование по времени, $\beta = (kT)^{-1}$ - обратная температура.

Уравнения статистической гидродинамики устаовлены на основе метода неравновесного статистического оператора Д.Н.Зубарева [9].

Тензоры a'_{ijkl}, b_{ij}, E_{ijkl}, λ_{ijk}, A_{ijk}, F_{ijkl} выражаются формулами типа Грина-Кубо через соответствующие микроскопические потоки. Величины R_{ij} и ν_{ij} связаны соотношением

$$R_{ij} - R^0_{ij} = g_{ijkl}\nu_{kl}, \tag{4}$$

в котором g_{ijkl} - статическая корреляционная функция параметра порядка R_{ij}, а R^0_{ij} - его равновесное значение. Для неизотермического и сжимаемого НЖК в формуле (4) имеются дополнительные члены, учитывающие отклонения температуры и плотности от их равновесных значений [3].

Упомянутые выражения для материальных тензоров имеют вид

$$a'_{ijkl} = \frac{\beta}{V}\int_0^\infty dte^{-\varepsilon t}\left\langle T_{ij}(t)T_{kl}(0)\right\rangle,$$

$$A_{ikl} = \frac{1}{nV}\int_0^\infty dte^{-\varepsilon t}\left\langle J^\theta_i(t)J^R_{kl}(0)\right\rangle,$$

$$E_{ijkl} = \frac{1}{V}\int_0^\infty dte^{-\varepsilon t}\left\langle J^R_{ij}(t)T_{kl}(0)\right\rangle,$$

$$\lambda_{ijl} = \frac{\beta}{nV}\int_0^\infty dte^{-\varepsilon t}\left\langle J^\theta_i(t)T_{jl}(0)\right\rangle,$$

$$F_{ijkl} = \frac{1}{V}\int_0^\infty dte^{-\varepsilon t}\left\langle J^R_{ij}(t)J^R_{kl}(0)\right\rangle,$$

$$b_{ik} = \frac{\beta}{n^2V}\int_0^\infty dte^{-\varepsilon t}\left\langle J^\theta_i(t)J^\theta_k(0)\right\rangle. \tag{5}$$

Здесь символ $\langle\ \rangle$ означает равновесное усреднение, величины T_{ij}, J^θ_i и J^R_{ij} представляют собой интегралы по объему системы V от плотности потока импульса и динамических величин малого угла поворота и тензорного параметра порядка соответственно [4], n - плотность числа частиц, $\varepsilon \to 0$ после термодинамического предельного перехода [9].

Тензор a'_{ijkl} представляет собой вклад в коэффициенты вязкости за счет автокорреляции тензора напряжений. Указанный вклад является единственным в теории Форстера [5, 6].

В свою очередь, макроскопическое взаимодействие гидродинамического течения со средней ориентацией молекул, характеризуемой директором и тензорным параметром порядка, учитывается с помощью тензоров E_{ijkl}, λ_{ijk}, A_{ijk}.

Структура материальных тензоров определяется с учетом одноосной симметрии нематиков, принадлежащей к группе $D_{\infty h}$, и может быть представлена через независимые коэффициенты, входящие в приводимые ниже формулы

$$
\begin{aligned}
&a'_{ijkl} = a'_1\delta_{ij}\delta_{kl} + a'_2\delta_{ik}\delta_{jl} + a'_3\delta_{il}\delta_{jk} + a'_4(\delta_{ij}n_k n_l + \delta_{kl}n_i n_j) + \\
&+ a'_5\delta_{ik}n_j n_l + a'_6(\delta_{il}n_j n_k + \delta_{jk}n_i n_l) + a'_7\delta_{jl}n_i n_k + a'_8 n_i n_j n_k n_l, \\
&b_{ik} = b_1\delta_{ik} + b_2 n_i n_k, \\
&E_{ijkl} = E_1\delta_{ij}\delta_{kl} + E_2(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + E_3\delta_{ij}n_k n_l + \\
&+ E_4(\delta_{ik}n_j n_l + \delta_{jk}n_i n_l) + E_5(\delta_{il}n_j n_k + \delta_{jl}n_i n_k) - \\
&-(3E_1 + 2E_2)\delta_{kl}n_i n_j - (3E_3 + 2E_4 + 2E_5)n_i n_j n_k n_l, \qquad (5') \\
&A_{ijl} = \frac{1}{2}A(e_{ilm}n_j n_m + e_{jlm}n_i n_m), \\
&\lambda_{ikl} = \frac{1}{2}\lambda_2(e_{sik}n_l n_s + e_{sil}n_k n_s), \\
&F_{ijkl} = F_1 B^{(1)}_{ijkl} + F_2 B^{(2)}_{ijkl} + F_3 B^{(3)}_{ijkl}, \\
&g_{ijkl} = g_1 B^{(1)}_{ijkl} + g_2 B^{(2)}_{ijkl} + g_3 B^{(3)}_{ijkl}.
\end{aligned}
$$

Здесь $B^{(\alpha)}_{ijkl}$ (α = 1,2,3) - идемпотентные матрицы, введенные в работе Р.Л.Стратановича [10], в которой приведен их явный вид.

Для преобразований уравнений (1) и (2) к традиционной форме уравнений феноменологической теории исключим сначала из (1) и (2) тензорные параметры R_{ij} и ν_{ij}. Для этого, совершив фурье-преобразование по времени, с помощью (4) уравнение (3) представим в виде

$$A_{ijkl}\nu_{kl} = \beta E_{ijkl}\varepsilon_{kl} + \beta A_{ijk}M_k, \qquad (6)$$

где (ω - частота)

$$A_{ijkl} = i\omega g_{ijkl} + F_{ijkl}.$$

Уравнение (6) легко разрешается относительно ν_{ij}:

$$\nu_{ij} = \beta A^{-1}_{ijkl} E_{klmn} \varepsilon_{mn} + \beta A^{-1}_{ijkl} A_{kls} M_s, \tag{7}$$

причем

$$A^{-1}_{ijkl} = K^{-1}_{\alpha} B^{(\alpha)}_{ijkl}, \quad K_{\alpha} = F_{\alpha}(1 + i\omega\tau_{\alpha}), \quad (\alpha = 1,2,3), \tag{8}$$

а $\tau_{\alpha} = g_{\alpha} / F_{\alpha}$ - времена релаксации тензорного параметра порядка [3,11].

Подставляя выражение (7) в соотношение (1), установим материальное уравнение для тензора напряжений

$$\tau_{ij} = -P\delta_{ij} + (a_1\delta_{ij} + a_4 n_i n_j)e_{nn} + (a_2 + a_3)e_{ij} + a_4\delta_{ij} n_m n_n e_{mn} +$$
$$+ (a_5 + a_6)e_{il} n_l n_j + (a_6 + a_7)e_{jl} n_l n_i + (a_6 - a_5)B_i n_j +$$
$$+ (a_7 - a_6)B_j n_i + a_8 n_i n_j n_m n_n e_{mn} + \frac{1}{2}\left(\lambda_2 + \beta A \frac{E_2 + E_4}{K_3}\right) h_i n_j +$$
$$+ \frac{1}{2}\left(\lambda_2 + \beta A \frac{E_2 + E_5}{K_3}\right) h_j n_i, \tag{8}$$

где

$$e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right),$$

$$B_i = (\omega_m - \Omega_m) n_l e_{mli}, \quad \vec{\Omega} = \frac{1}{2} \operatorname{rot} \vec{v}, \tag{9}$$

так называемое молекулярное поле [1] h_l определяется соотношением $M_i = e_{ijl} n_j h_l$.

Аналогично с помощью (7) преобразуем и уравнение (2) для директора, представив его в форме

$$\frac{dn_i}{dt} = (\omega \times \mathbf{n})_i - \bar{\lambda}_2 n_k e_{ik} + \bar{\lambda}_3 B_i + \bar{b}_1 h_i. \tag{10}$$

Материальные коэффициенты в полученных уравнениях выражаются следующим образом:

$$\bar{\lambda}_2 = \lambda_2 + \beta A \frac{2E_2 + E_4 + E_5}{K_3},$$

$$\bar{\lambda}_3 = -\beta A \frac{E_5 - E_4}{K_3}, \quad \bar{b}_1 = b_1 - \frac{\beta A^2}{2K_3},$$

$$a_2 + a_3 = a_2' + a_3' + \frac{4\beta E_2^2}{K_1}, \quad a_5 = a_5' + \frac{2\beta(E_2 + E_4)^2}{K_3} - \frac{2\beta E_2^2}{K_1}, \qquad (11)$$

$$a_6 = a_6' + \frac{2\beta(E_2 + E_4)(E_2 + E_5)}{K_3} - \frac{2\beta E_2^2}{K_1}$$

$$a_7 = a_7' + \frac{2\beta(E_2 + E_5)^2}{K_3} - \frac{2\beta E_2^2}{K_1},$$

$$a_7 = a_7' + \frac{2\beta(E_2 + E_5)^2}{K_3} - \frac{2\beta E_2^2}{K_1}.$$

Формулы для коэффициентов a_1 и a_4 здесь не выписаны, так как они содержат дополнительные вклады за счет изменения температуры и плотности [3] и одночастичной функции распределения [8] и относятся к не рассматриваемому здесь случаю сжимаемого нематика.

Для последующих преобразований воспользуемся уравнением моментов пар сил $e_{ikl}\tau_{lk} + M_i = 0$, которое следует из уравнения баланса собственного кинетического момента в пренебрежении скоростью его изменения. Кроме того, как это принято в феноменологическом подходе, ограничиваемся учетом недиссипативного вклада в момент пары сил.

Принимая во внимание выражение (8) для тензора напряжений, уравнение моментов пар сил запишем в форме

$$\gamma_1^0 B_i + \gamma_2^0 n_k e_{ik} = (1 + \bar{\lambda}_3) h_i, \qquad (12)$$

где

$$\gamma_1^0 = a_7 - 2a_6 + a_5 + 2(a_2 - a_3), \quad \gamma_2^0 = a_7 - a_5. \qquad (13)$$

Используя уравнение (12), исключим в уравнении (10) величину $\omega \times \mathbf{n}$ (она содержится в величине B_i). В итоге установим традиционное уравнение движения для директора [5,6]

$$\frac{dn_i}{dt} = (\Omega \times \mathbf{n})_i + \lambda n_k e_{ik} + \gamma_1^{-1} h_i, \qquad (14)$$

в котором материальные коэффициенты равны:

$$\lambda = -\bar{\lambda}_2 + \gamma_2^0 \frac{1 + \bar{\lambda}_3}{\gamma_1^0}, \quad \gamma_1^{-1} = \bar{b}_1 + \frac{1 + \bar{\lambda}_3}{\gamma_1^0}. \qquad (15)$$

Отметим, что в теории Форстера [6], в которой не рассматривается кинетика тензорного ориентационного порядка, имеют место соотношения

$\lambda = -\lambda_2$, $\gamma_1^{-1} = b_1$. Очевидное их отличие от (15), подчеркивает важную роль кинетики ориентационного порядка.

Наконец, исключая с помощью (12) вектор B_i из выражения (8), получим представление для тензора напряжений, отвечающее так называемой гарвардской формулировке нематодинамики [1]

$$\tau_{ij} = -P\delta_{ij} + (a_2 + a_3)e_{ij} + a_8 n_i n_j n_k n_l e_{kl} +$$
$$+\frac{1}{2}\left(a_5 + 2a_6 + a_7 - \frac{(\gamma_2^0)^2}{\gamma_1^0}\right)(n_k n_j e_{ki} + n_k n_i e_{kj}) -$$
$$-\tfrac{1}{2}\lambda(h_i n_j + h_j n_i) + \tfrac{1}{2}(h_i n_j - h_j n_i). \tag{16}$$

В этом уравнении опущены члены, учитывающие объемную вязкость.

Для перехода от (8) к тензору напряжений Лесли-Эриксена из уравнения (14) найдем h_i:

$$h_i = \gamma_1 N_i + \gamma_2 n_k e_{ik},\ \ \gamma_2 = -\lambda\gamma_1,\ \ N_i = \frac{dn_i}{dt} - (\Omega \times \mathbf{n})_i \tag{17}$$

и подставим его в (16).

В результате установим следующее выражение для тензора напряжений:

$$\tau_{ij} = -P\delta_{ij} + (a_2 + a_3)e_{ij} + a_8 n_i n_j n_k n_l e_{kl} +$$
$$+\frac{1}{2}\left(a_5 + 2a_6 + a_7 - \frac{(\gamma_2^0)^2}{\gamma_1^0} + \frac{\gamma_2^2}{\gamma_1} - \gamma_2\right) n_k n_j e_{ki} +$$
$$+\frac{1}{2}\left(a_5 + 2a_6 + a_7 - \frac{(\gamma_2^0)^2}{\gamma_1^0} + \frac{\gamma_2^2}{\gamma_1} + \gamma_2\right) n_k n_i e_{kj} +$$
$$+\tfrac{1}{2}(\gamma_2 + \gamma_1) n_i N_j + \tfrac{1}{2}(\gamma_2 - \gamma_1) n_j N_i, \tag{18}$$

которое полностью совпадает с выражением Лесли-Эриксена ($\sigma_{ji} = \tau_{ij}$):

$$\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + \alpha_1 n_i n_j n_k n_l e_{kl} + \alpha_4 e_{ij} + \alpha_5 n_k n_j e_{ki} +$$
$$+ \alpha_6 n_k n_i e_{kj} + \alpha_2 n_j N_i + \alpha_3 n_i N_j. \tag{19}$$

Сопоставление (18) и (19) позволяет выразить коэффициенты Лесли-Эриксена через коэффициенты a_i и γ_i, определяемые на основе статистической теории:

$$\alpha_1 = a_8,\ \alpha_2 = \tfrac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2),\ \alpha_2 = \tfrac{1}{2}(\gamma_2 - \gamma_1),\ \alpha_4 = a_2 + a_3,$$

$$\alpha_{5,6} = \frac{1}{2}\left(a_5 + 2a_6 + a_7 - \frac{(\gamma_2^0)^2}{\gamma_1^0} + \frac{\gamma_2^2}{\gamma_1} \mp \gamma_2\right). \tag{20}$$

В итоге проведено не только статистическое обоснование феноменологическим теориям, но и установлены выражения для коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов.

Выражения для так называемых коэффициентов вращательной вязкости γ_1 и γ_2 имеют сложную структуру, связанную с нетривиальным взаимодействием кинетики тензорного параметра порядка и директора с гидродинамическим течением среды. Остальные коэффициенты вязкости также представляют собой продукт упомянутых корреляций.

Важной особенностью выражений для коэффициентов вязкости, полученных на основе статистической теории, состоит в том, что коэффициенты вязкости зависят от частоты. Частотная дисперсия обусловлена релаксацией тензорного параметра порядка.

Низкочастотные значения коэффициентов вязкости находятся из (11) при помощи предельного перехода $\omega \to 0$. При выполнении указанного перехода нужно различать случаи невырожденного и вырожденного по ориентациям директора состояния нематиков. Для невырожденного случая τ_3 конечно [11] и переход осуществляется тривиально.

Если же имеет место вырождение по ориентации директора, при переходе к длинноволновому пределу время релаксации $\tau_3 \to \infty$ [11]. Поэтому низкочастотные значения коэффициентов вязкости, в которых содержится τ_3, зависят от порядка предельных переходов к нулевой частоте и к длинным волнам. Если сначала реализуется переход $\omega \to 0$, то имеется ненулевой вклад релаксации параметра порядка со временем τ_3. Если же сначала выполняется переход к длинным волнам, а затем к нулевым частотам, то вклад рассматриваемой релаксации равен нулю.

Разработанная теория исходит из представления о самостоятельном характере временной эволюции директора как направления преимущественной ориентации "длинных" осей молекул. В то же время на основе предлагаемой теории можно рассмотреть более простое описание кинематики коллективных вращений, когда директор является собственным вектором тензорного параметра порядка, отвечающим его наибольшему собственному значению [5,6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. - М.: Мир, 1977.
2 Немцов В.Б. Статистическая теория гидродинамических и кинетических процессов в жидких кристаллах // Теор. и матем. физика. - 1975. - №1. - С. 118-131.

3. Nemtsov V.B. Statistical hydrodynamics of cholesteric liquid crystals // Physica. - 1977. - V. 86A, №3. - P. 513-534.
4. Nemtsov V.B. Statistical theory of hydrodynamic and relaxation processes in liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1990. - V. 192. - P. 137-141.
5. Forster D. Hydrodynamics and correlation functions in ordered systems: Nematic liquid crystals // Annals of Physics. - 1974. - V. 85. - P. 505-534.
6. Форстер Д. Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. - М.: Атомиздат, 1980.
7. Аэро Э.Л., Булыгин А.Н. Гидромеханика жидких кристаллов. Итоги науки и техники. Серия : Гидромеханика. : ВИНИТИ, - 1973. - Т. 7. - С. 106-213.
8. Вихренко В.С., Немцов В.Б. Неравновесная статистическая механика ориентационно упорядочивающихся сред // Труды БГТУ. Сер.V. - Физ.-мат. науки. - Мн. : БГТУ, 1994. - Вып.2. - С. 3-23.
9. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамики. - М.: Наука, 1971.
10. Стратанович Р.Л. О флуктуациях в жидких кристаллах вблизи перехода жидкая фаза - нематическая фаза // ЖЭТФ - 1976. - Т. 70, вып. 4. - С. 1290-1299.
11. Немцов В.Б. Временная корреляционная функция параметра порядка для ориентированных нематических жидких кристаллов // Труды БТИ. Сер. V. - Физ.-мат. науки. - Мн.: БТИ, 1993. - Вып. 1. - С. 55-59.