ЛИТЕРАТУРА

1. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности.– М.:Мир, 1986.
2. Боголюбов Н.Н. Избранные труды.–Киев, 1970, т.2.
3. Белов В.В. Новые интегральные уравнения для простых жидкостей //ДАН БССР, 1988,№2.- С.116–119.
4. Крокстон К. Физика жидкого состояния.–М.:Мир, 1978.
5. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика.– М.:Мир, 1978.- Т.1.
6. Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа.–М.:Мир, 1968.

УДК 536.758

А.В. Кондратенко, аспирант

КИНЕТИКА ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА И ЕГО КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ В НЕОДНОРОДНЫХ НЕМАТИКАХ

The kinetics of orientational order for ingomogeneous nematic liquid crystals is investigated by taking into account of contribution of two-particle terms to static correlation function of tensor order parameter and to diffusion tensor. This consideration gives an opportunity to obtain the value for diffusion coefficient of correct order and to establish formulae for correlation times of tensor order parameter that describe kinetics of orientational order.

При описании свойств нематических жидких кристаллов важную роль играет учет двухчастичных вкладов в корреляционные функции, определяющие материальные коэффициенты этих сред (расчет материальных коэффициентов в одночастичном приближении проводился ранее с помощью различных подходов [1-5]). В связи с этим возникает задача исследования кинетики ориентационного порядка в неоднородных нематиках, которая сводится, как будет показано ниже, к нахождению статической корреляционной функции (СКФ) тензорного параметра порядка и временной корреляционной функции (ВКФ) угловых скоростей как функций координат точки среды. Кроме того, вычисление этих корреляторов само по себе имеет большое значение, так как первый из них играет определяющую роль в теории нематических жидких кристаллов, а второй дает коэффициент взаимной вращательной диффузии, учет которой позволяет получить значение для коэффициента диффузии правильного порядка и не использовать масштабирующий множитель при вычислении коэффициентов вязкости, как это обычно делается.

Для анализа поставленной выше задачи будем использовать релаксационное уравнение для тензорного параметра порядка [1] (в настоящей работе исследование ограничено случаем несжимаемого нематика и рассмотрением изотермических процессов)

$$\frac{d\delta R_{ij}}{dt} = -\sum_{\alpha=1}^{3} \tau_{\alpha}^{-1} B_{ijkl}^{(\alpha)} \delta R_{kl}\,, \tag{1}$$

где $\delta R_{ij} = R_{ij} - R_{ij}^{0}$ - флуктуация тензорного параметра порядка

$$R_{ij}(\mathbf{x}) = \sum_{\nu=1}^{N} R_{ij}^{\nu} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\nu}), \qquad R_{ij}^{\nu} = \frac{3}{2}(c_i^{\nu} c_j^{\nu} - \frac{1}{3}\delta_{ij}), \tag{2}$$

от его равновесного значения $R_{ij}^{0} = \frac{3}{2} ns(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij})$; s - скалярный параметр порядка; $n = N/V$ - плотность (N - число частиц в системе, V - ее объем); δ_{ij} - символ Кронекера; c_i^{ν} - единичный вектор, направленный по оси молекулы ν; n_i - директор; $B_{ijkl}^{(\alpha)}$ - матрицы Стратоновича [6]; $\tau_{\alpha} = g_{\alpha}/F_{\alpha}$ - времена релаксации тензорного параметра порядка; g_{α} - независимые коэффициенты тензора g_{ijkl}, являющегося СКФ тензорного параметра порядка

$$g_{ijk\ell} = V^{-1}\langle \delta R_{ij}(\mathbf{x}) \delta R_{k\ell}(\mathbf{x}')\rangle = \sum_{\alpha=1}^{3} g_{\alpha} B_{ijk\ell}^{(\alpha)}\,; \tag{3}$$

F_{α} - независимые коэффициенты тензора кинетических коэффициентов

$$F_{ijkl} = V^{-1} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \int_0^{\infty} dt e^{-\varepsilon t} \langle J_{ij}^{R}(\mathbf{x},t) J_{kl}^{R}(\mathbf{x}',0)\rangle = \sum_{\alpha=1}^{3} F_{\alpha} B_{ijkl}^{(\alpha)}\,, \tag{4}$$

где плотность потока тензорного параметра порядка J_{ij}^{R} определяется выражением

$$J_{ij}^{R}(\mathbf{x},t) = \sum_{\nu=1}^{N} \omega_n^{\nu}(t)(e_{inm} R_{mj}^{\nu}(t) + e_{jnm} R_{im}^{\nu}(t))\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\nu}(t)), \tag{5}$$

ω_i^{ν} - угловая скорость молекулы ν; e_{imn} - тензор Леви-Чивита. Угловые скобки обозначают равновесное усреднение.

Из уравнения (1) следует, что кинетика ориентационного порядка определяется тремя временами релаксации τ_α, которые выражаются через независимые коэффициенты СКФ тензорного параметра порядка и тензора кинетических коэффициентов.

Преобразуем определение тензора кинетических коэффициентов F_{ijkl} (4), чтобы показать, что он выражается через статический коррелятор тензорного параметра порядка и тензор взаимной вращательной диффузии. Для этого подставим в (4) соотношение (5) и используем условие расцепления корреляций (предположение малости времени релаксации угловой скорости по сравнению с наименьшим из времен релаксации тензорного параметра порядка позволяет расцепить корреляции угловой скорости и тензорного параметра порядка, а также считать последние не зависящими от времени):

$$F_{ijkl} = \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' D_{ns}^{\mathrm{rot}}(\nu,\mu) j_{ijnkl\,s}^{R}(\mathbf{x},\mathbf{x}'), \tag{6}$$

где

$$j_{ijnkl\,s}^{R}(\mathbf{x},\mathbf{x}') = e_{inm}(e_{kps}g_{mjpl}(\mathbf{x},\mathbf{x}') + e_{lps}g_{mjkp}(\mathbf{x},\mathbf{x}')) + \\ + e_{jnm}(e_{kps}g_{impl}(\mathbf{x},\mathbf{x}') + e_{lps}g_{imkp}(\mathbf{x},\mathbf{x}')), \tag{7}$$

$$D_{ns}^{\mathrm{rot}}(\nu;\mu) = \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} \langle \omega_n^{\nu}(t) \omega_s^{\mu}(0) \rangle \tag{8}$$

- двухчастичный тензор вращательной диффузии.

Так как время релаксации по угловым переменным τ_ω гораздо меньше, чем по пространственным, на временах порядка τ_ω центры масс молекул можно считать неподвижными. Следовательно, существуют основания для перехода в формуле (6) от двухчастичного тензора к тензору взаимной вращательной диффузии:

$$D_{ns}^{\mathrm{rot}}(\mathbf{x},\mathbf{x}') = \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} \langle \omega_n(\mathbf{x},t) \omega_s(\mathbf{x}',0) \rangle. \tag{9}$$

Тогда для тензора кинетических коэффициентов получим выражение ($\mathbf{r} = \mathbf{x} - \mathbf{x}'$)

$$F_{ijkl} = \int d\mathbf{r} D_{ns}^{\mathrm{rot}}(\mathbf{r}) j_{ijnkl\,s}^{R}(\mathbf{r}). \tag{10}$$

Таким образом, задача исследования кинетики ориентационного порядка свелась к нахождению СКФ тензорного параметра порядка $g_{ijkl}(\mathbf{x},\mathbf{x}')$ и ВКФ угловых скоростей.

Рассмотрим вначале $g_{ijkl}(\mathbf{x},\mathbf{x}')$. По определению

$$g_{ijkl}(\mathbf{x},\mathbf{x}') = V^{-1}\langle \delta R_{ij}(\mathbf{x})\delta R_{kl}(\mathbf{x}')\rangle . \tag{11}$$

Так как в силу симметрии тензорного параметра порядка независимыми являются лишь пять его компонент, можно ввести пятимерный вектор R_A (A изменяется от 1 до 5), определяемый соотношениями

$$R_{33} = R_1, \quad R_{11} = \tfrac{1}{2}(\sqrt{3}R_2 - R_1), \quad R_{22} = -\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}R_2 - R_1),$$
$$R_{12} = \tfrac{1}{2}\sqrt{3}R_3, \quad R_{13} = \tfrac{1}{2}\sqrt{3}R_4, \quad R_{23} = \tfrac{1}{2}\sqrt{3}R_5. \tag{12}$$

Тогда выражение для СКФ тензорного параметра порядка (11) можно переписать в матричной форме

$$g_{AB}(\mathbf{k}) = V^{-1}\langle R_A(\mathbf{k})R_B(-\mathbf{k})\rangle , \tag{13}$$

причем было использовано пространственное преобразование Фурье для компонент пятимерного вектора R_A:

$$\delta R_A(\mathbf{x}) = V^{-1}\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} R_A(\mathbf{k}). \tag{14}$$

С помощью уравнения Орнштейна-Цернике можно найти выражение для коррелятора (13) вида [1]:

$$g_{AB}(\mathbf{k}) = n\langle \delta R_A^{\nu}\delta R_C^{\nu}\rangle[\delta_{CB} - \beta n\langle \delta R_C^{\nu}\delta R_D^{\nu}\rangle c_{DB}(\mathbf{k})]^{-1}, \tag{15}$$

где c_{AB} - прямая корреляционная функция, а $n\langle \delta R_A^{\nu}\delta R_B^{\nu}\rangle$ - одночастичная часть коррелятора $g_{AB}(\mathbf{k})$; β - обратная термодинамическая температура.

В предположении, что наличие второй оси в среде, задаваемой вектором $\mathbf{k}$, при $\mathbf{k}\to 0$ не оказывает существенного влияния на тензорную структуру СКФ тензорного параметра порядка, для независимых коэффициентов g_α, определяемых формулой (3), из соотношения (15) получаются следующие выражения:

$$g_\alpha(\mathbf{k}) = g_\alpha(0)[1 - \tfrac{2}{3}\beta g_\alpha(0)c_\alpha(\mathbf{k})]^{-1} , \tag{16}$$

где введены обозначения:

$$g_1(0) = \tfrac{3}{2}n\langle \delta R_2^{\nu}\delta R_2^{\nu}\rangle,\ c_1 = c_{22}, \quad g_2(0) = \tfrac{3}{2}n\langle \delta R_1^{\nu}\delta R_1^{\nu}\rangle,\ c_2 = c_{11},$$
$$g_3(0) = \tfrac{3}{2}n\langle \delta R_4^{\nu}\delta R_4^{\nu}\rangle, \quad c_3 = c_{44}. \tag{17}$$

Разложение $c_\alpha(\mathbf{k})$ в ряд по степеням $\mathbf{k}$ при использовании изотропного приближения $k_m k_n = \frac{1}{3}k^2\delta_{mn}$ дает

$$c_\alpha(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} c_\alpha(\mathbf{r}) = c_\alpha(0) - k^2 d_\alpha, \tag{18}$$

где $d_\alpha = \frac{1}{6}\delta_{mn}\int d\mathbf{r} r_m r_n c_\alpha(\mathbf{r})$ - коэффициенты, выражаемые через модули Франка K_{11}, K_{22}, K_{33}:

$$d_\alpha = d = \frac{1}{3}K(ns)^{-2}, \qquad K = \frac{1}{3}(K_{11} + K_{22} + K_{33}). \tag{19}$$

Тогда (16) переписывается в виде

$$g_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{g_\alpha(0)}{R_\alpha^2(\chi_\alpha^2 + k^2)}, \qquad R_\alpha^2 = \frac{2}{3}d\beta g_\alpha(0), \tag{20}$$

где $\chi_\alpha^2 = R_\alpha^{-2}(1 - \frac{2}{3}\beta g_\alpha(0)c_\alpha(0))$ - квадраты обратных радиусов корреляции тензорного параметра порядка, или с учетом формулы

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{k}}{\chi^2 + k^2} = \frac{1}{4\pi r}e^{-\chi r}, \tag{21}$$

в координатном представлении

$$g_\alpha(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3}\int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} g_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{g_\alpha(0)}{4\pi R_\alpha^2 r}e^{-\chi_\alpha r}. \tag{22}$$

Таким образом, при малых волновых векторах $\mathbf{k}$ СКФ тензорного параметра порядка неоднородного нематика выражается через одночастичную СКФ тензорного параметра порядка и его прямую корреляционную функцию, которые зависят от четных степеней средних косинусов угла между директором и ориентацией молекулы [1].

Получим аналогичное выражение для тензора взаимной вращательной диффузии $D_{ns}^{\mathrm{rot}}(\mathbf{r})$, определяемого формулой (9).

Если использовать ротатор в качестве модели молекулы нематика, то справедливо соотношение для динамической величины углового момента $L_i(\mathbf{x})$

$$L_i(\mathbf{x}) = In\omega_i(\mathbf{x}), \tag{23}$$

с помощью которого вводится динамическая величина угловой скорости $\omega_i(\mathbf{x})$; I - момент инерции перпендикулярно оси ротатора. Тогда определение для тензора вращательной диффузии (9) можно переписать в виде

$$D_{ns}^{\text{rot}}(\mathbf{x},\mathbf{x}') = (In)^{-2}\int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} c_{ns}^L(\mathbf{x},\mathbf{x}',t), \tag{24}$$

где ВКФ угловых моментов

$$c_{ns}^L(\mathbf{x},\mathbf{x}',t) = \langle L_n(\mathbf{x},t) L_s(\mathbf{x}',0)\rangle \tag{25}$$

удовлетворяет точному уравнению для ВКФ динамических переменных, которое выведено из уравнений движения для этих переменных с помощью метода проекционных операторов и имеет вид [1]

$$[z\delta_{im} - \Omega_{im}(\mathbf{k}) + i\Sigma_{im}(\mathbf{k},z)]c_{mj}^L(\mathbf{k},z) = i\beta^{-1}\chi_{ij}(\mathbf{k}). \tag{26}$$

В этом уравнении Ω_{im} - частотная матрица, Σ_{im} - матрица функций памяти, $\beta^{-1}\chi_{ij}$ - СКФ угловых моментов; оно записано с использованием преобразования Фурье по пространственным переменным

$$L_i(\mathbf{k},t) = \frac{1}{\sqrt{V}}\int d\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\delta L_i(\mathbf{x},t) \tag{27}$$

и преобразования Лапласа по времени

$$L_i(\mathbf{k},z) = \int_0^\infty dt e^{izt} L_i(\mathbf{k},t), \qquad z = \omega + i\varepsilon. \tag{28}$$

При $z = 0$ в пределе $\mathbf{k} \to 0$ решение уравнения (26) имеет вид

$$c_{mj}^L(\mathbf{k},0) = \beta^{-1}\chi_{im}[e_{mkj}e_{\ell ip}a'_{kjpi} + k_n k_r b_{mn\ell r}^{\text{rot}}]^{-1}\chi_{\ell j}, \tag{29}$$

где

$$a'_{ijkl} = \lim_{\mathbf{k}\to 0}\int_0^\infty dt\langle\tau_{ij}(\mathbf{k},t)\tau_{kl}(-\mathbf{k},0)\rangle \tag{30}$$

- тензор коэффициентов нерелаксирующей вязкости, τ_{ij} - микроскопический тензор напряжений,

$$b_{ijkl}^{\text{rot}} = \lim_{\mathbf{k}\to 0}\int_0^\infty dt\langle\pi_{ij}(\mathbf{k},t)\pi_{kl}(-\mathbf{k},0)\rangle \tag{31}$$

- тензор коэффициентов моментной вязкости, π_{ij} - микроскопический тензор моментных напряжений, а статический коррелятор угловых моментов в этом пределе имеет вид

$$\chi_{ij} = \lim_{\mathbf{k}\to 0}\chi_{ij}(\mathbf{k}) = In(\tfrac{1}{3}(2+s)\delta_{ij} - sn_i n_j). \tag{32}$$

Представляя для простоты тензор взаимной диффузии, а также тензоры a'_{ijkl} и b^{rot}_{ijkl} в изотропном приближении, то есть в виде $D^{\text{rot}}_{ij} = D^{\text{rot}}\delta_{ij}$, получим, подставляя (29) в (24) с учетом (32), выражение для эффективного коэффициента взаимной вращательной диффузии:

$$D^{\text{rot}}(\mathbf{k}) = \frac{2+s^2}{(2\pi)^3 3\beta b^{\text{rot}}}(\chi_0^2 + k^2)^{-1}, \quad \chi_0^2 = \gamma'_1 / b^{\text{rot}} \tag{33}$$

или в координатном представлении

$$D^{\text{rot}}(\mathbf{r}) = \frac{2+s^2}{12\pi\beta b^{\text{rot}} r} e^{-\chi_0 r}, \tag{34}$$

где γ'_1 - коэффициент вращательной нерелаксирующей вязкости, b^{rot} - эффективный коэффициент моментной вязкости.

Выражение (33) замечательно в том смысле, что в нем на основании микроскопического подхода установлена связь между коэффициентами вращательной диффузии, моментной вязкости и вращательной вязкости.

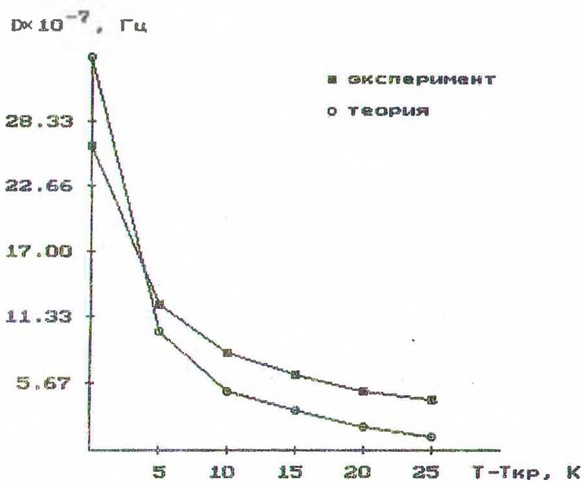

Рис.

На основании соотношения (34) можно провести сопоставление вычисленного коэффициента вращательной диффузии с экспериментом. На рис. представлена зависимость коэффициента вращательной диффузии от отклонения температуры нематика T от температуры перехода нематик - жидкость $T_{\text{кр}}$. Видно, что учет двухчастичных вкладов в коэффициент вращательной диффузии позволяет получить его значение, правильное по порядку величины, и избавляет от необходимости вводить масштабирующий коэффициент.

В конечном итоге, подставляя полученные выражения для СКФ тензорного параметра порядка и тензора взаимной вращательной диффузии в формулу (6) для тензора кинетических коэффициентов, для его независимых коэффициентов F_α находим

$$F_1 = 16(s^2 - 1)f_1 + 2(2+s)^2 f_3, \qquad F_2 = 6(2+s)^2 f_3,$$

$$F_3 = 2(2+s)^2 (f_1 + \tfrac{3}{2} f_2) + 4(1-s)^2 f_3, \tag{35}$$

где $f_\alpha = 4\pi \int drr^2 D^{\mathrm{rot}}(r) g_\alpha(r)$. Тогда соотношения для τ_α имеют следующий вид ($\mathrm{X}_\alpha = (1 + \chi_\alpha / \chi_0)^{-1}$):

$$\tau_1 = 6A(1 - s - b^{-1})[8(s^2 - 1)\mathrm{X}_1 + (2+s)^2 \mathrm{X}_3]^{-1},$$

$$\tau_2 = \frac{2A}{3(2+s)^2}(1 + s - 3b^{-1} - 2s^2)\mathrm{X}_3^{-1}, \tag{36}$$

$$\tau_3 = 2Ab^{-1}[(2+s)^2 (2\mathrm{X}_1 + 3\mathrm{X}_2) + 4(s-1)^2 \mathrm{X}_3]^{-1},$$

Таким образом, с помощью проведенного расчета удалось получить выражения для времен релаксации тензорного параметра порядка, в которых учитываются двухчастичные вклады в тензор кинетических коэффициентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Немцов В.Б. Неравновесная статистическая механика систем с ориентационным порядком. - Мн.: Тэхналогія, 1997.
2. Немцов В.Б.// Труды БГТУ. - 1996. Сер. IV. Физ.-мат. науки. Вып. 3. - С. 42.
3. Бокун Г.С., Немцов В.Б., Кондратенко А.В.// Труды БГТУ. - 1996. Сер. IV. Физ.-мат. науки. Вып. 3. - С. 50.
4. Немцов В.Б., Кондратенко А.В.// Труды БГТУ. - 1997. Сер. IV. Физ.-мат. науки. Вып. 4.
5. Nemtsov V.B., Kondratenko A.V.// Adv. in Synergetics. - 1996. - V. 7. - P. 119.
6. Стратонович Р.Л.// ЖЭТФ. - 1976. - Т. 70, вып. 4. - С. 1290.