

УДК 548.0:535.783

## АНИЗОТРОПИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И МОДУЛЯ СДВИГА НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

*Немцов В. Б., Табидзе А. А.*

Для трех взаимно перпендикулярных ориентаций молекул жидкого кристалла в диапазоне частот ультразвука 5—35 МГц экспериментально определены динамический модуль сдвига и динамическая вязкость гексоксибензилиденэтиланилина и бутилгексаноилоксиазоксибензола. Установлена анизотропия сдвиговых динамических свойств исследованных НЖК. Теоретически получены выражения коэффициентов вязкости для этих ориентаций с учетом частотной дисперсии вязкости и релаксационного поведения директора.

Экспериментальные исследования сдвиговых динамических свойств нематических жидких кристаллов (НЖК) не позволяют в настоящее время однозначно судить о наличии анизотропии динамической вязкости. Так, в работах [1, 2] на частотах ультразвука 5—80 МГц экспериментально установлено, что  $\eta'_a > \eta'_b = \eta'_c$ . Здесь  $\eta'_a$  — динамическая вязкость для планарно-перпендикулярной ориентации НЖК (молекулы ориентированы перпендикулярно потоку и градиенту скорости),  $\eta'_b$  — для планарно-параллельной ориентации (молекулы ориентированы параллельно потоку и перпендикулярно градиенту скорости) и  $\eta'_c$  для гомеотропной ориентации молекул НЖК. Равенство Рапини ( $\eta'_b = \eta'_c$ ) согласно [3] является следствием соотношений Онсагера, но при этом неявно предполагается, что НЖК вырождены по ориентации директора, т. е. все возможные направления директора равноправны. Между тем в экспериментах приходится иметь дело с ориентированными нематиками, у которых указанное вырождение снимается (ликвидируется) граничными условиями, т. е. директору придается определенная ориентация. Поэтому возможно нарушение равенства Рапини [4]. В дальнейшем НЖК, у которых вырождение снято тем или иным способом, называются невырожденными, в противном случае используется термин «вырожденный нематик».

Действительно, в работах [5—7] обнаружено различие трех коэффициентов вязкости:  $\eta'_a > \eta'_c > \eta'_b$ , т. е. имеет место нарушение равенства Рапини. Кроме того, здесь наблюдались вязкоупругие свойства нематической и изотропной фаз НЖК в диапазоне частот 3—35 МГц. Отмечаемое отклонение от равенства Рапини не связано однако с нарушением соотношений взаимности Онсагера, так как они учитываются в исходных уравнениях (3) и (4) (см. ниже). Для сравнения укажем на эксперимент Месовича (см., например, [3]), в котором различие всех трех коэффициентов вязкости не вызывает сомнений в справедливости соотношений взаимности. Как известно, в этом случае директор фиксирован сильным магнитным полем и не поворачивается сдвиговым потоком. В условиях, когда вырождение снято граничными условиями, сдвиговая акустическая волна наклоняет директор. При расчете его поворота учтем, в отличие от [3], что в невырожденных НЖК директор перестает быть гидродинамической переменной [4].

Целью данной работы являлось изучение анизотропии динамической вязкости НЖК на основе экспериментальных исследований частотной и ориентационной зависимостей акустического импеданса НЖК и ее интерпретации на основе уравнений нематодинамики, обоснованных с помощью статистической теории.

Был использован резонансный метод измерения сдвигового импеданса жидких кристаллов [8]. Измерительным элементом служила тонкая



кварцевая пластина АТ-среза, совершающая сдвиговые колебания по толщине; работа проводилась на частотах ультразвука 5–35 МГц. В эксперименте находился сдвиговой акустический импеданс среды  $Z=R+jX$ , где  $R$  и  $X$  — активная и реактивная составляющие импеданса. Компоненты комплексного модуля сдвига  $G^*=G'+j\omega\eta'$  рассчитывались из соотношений

$$\eta' = 2RX(\omega\rho)^{-1}, \quad G' = (R^2 - X^2)\rho^{-1}, \quad (1)$$

где  $\eta'$  — сдвиговая динамическая вязкость,  $G'$  — динамический модуль сдвига,  $\rho$  — плотность исследуемой среды;  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  — частота ультразвука.

Частотная зависимость компонент импеданса гексоксибензилиденэтиланилина (ГОБЭА) для температуры 61,3° С

$f$ , МГц	$R_a, 10^3$ кг/м <sup>2</sup> ·с	$X_a, 10^3$ кг/м <sup>2</sup> ·с	$R_c, 10^3$	$X_c, 10^3$	$R_b, 10^3$	$X_b, 10^3$
4,9	13,2	11,9	11,0	9,7	9,3	8,9
14,6	22,5	20,5	18,5	17,1	16,3	15,0
24,2	30,1	26,7	24,7	21,3	21,0	19,6
33,9	35,0	31,2	29,5	25,8	25,5	23,0

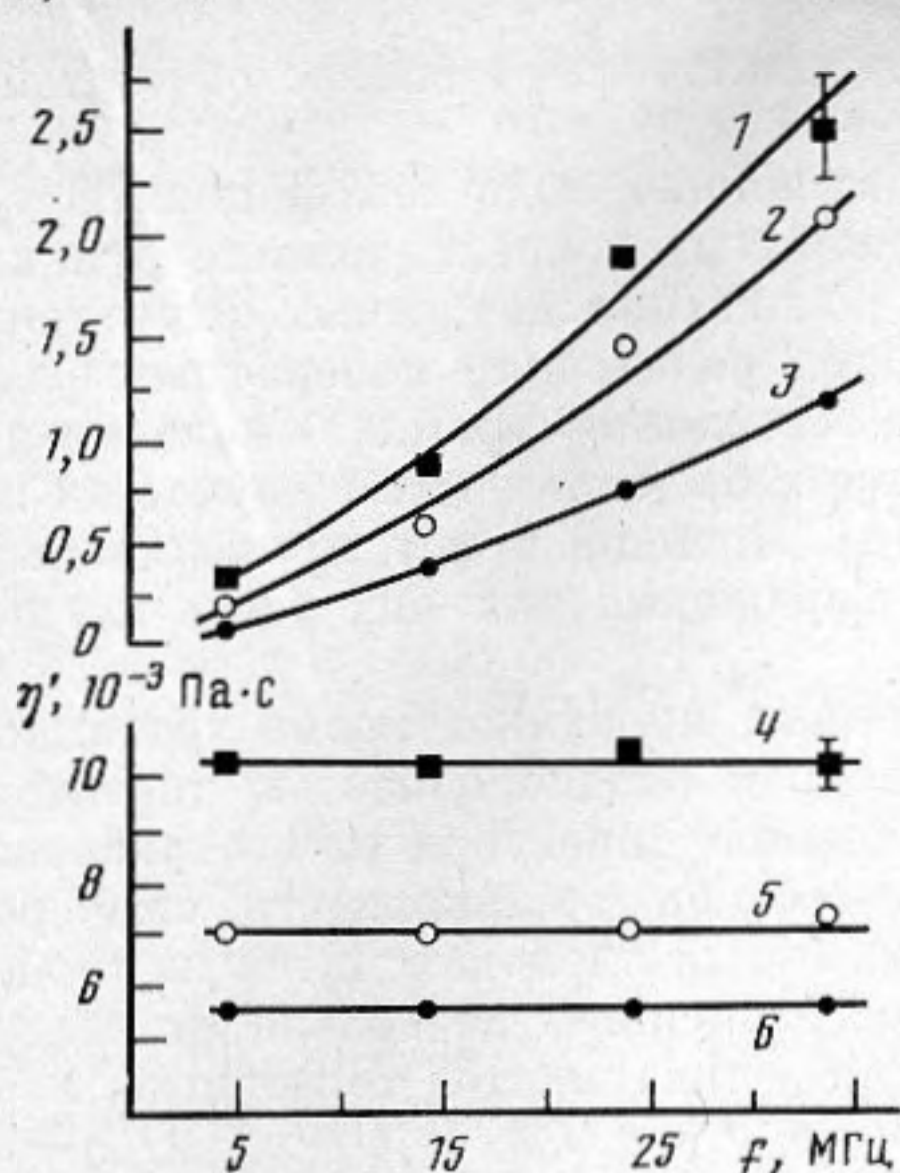
Погрешность измерений активной составляющей  $R$  не превышала 1,5%, реактивной  $X$  — 2,5%; соответственно динамической вязкости  $\eta'$  — 3%. Погрешность измерений плотности — 0,1%. Исследуемые жидкие кристаллы имели следующие наименования и температурный интервал нематической фазы: гексоксибензилиден-этиланилин (ГОБЭА), 59,5–69,9° С; бутилгексаноилокси-азобензол (БГОАБ), 58–65,1° С. Вещества дополнительной очистке не подвергались. Ориентация молекул осуществлялась с помощью поверхностно-связующих веществ, наносимых на измерительный элемент согласно методике, описанной в [9]. Наблюдения с помощью поляризационного микроскопа показали, что сдвиговое ультразвуковое поле не меняет оптическую картину ориентированного нематика.

В таблице представлены результаты измерения частотной и ориентационной зависимостей активной  $R$  и реактивной  $X$  составляющих импеданса ГОБЭА в нематической фазе в интервале частот 5–35 МГц для температуры 61,3° С вдали от температуры просветления. Из таблицы видно, что в нематической фазе  $R > X$ . Разность  $(R-X)$  превышает погрешность измерений. С увеличением частоты ультразвука разность  $(R-X)$  возрастает. Аналогичное поведение  $R$  и  $X$  наблюдалось и для БГОАБ. Превышение действительной компоненты над мнимой и возрастание  $(R-X)$  с ростом частоты указывает на вязкоупругое поведение и существование в нематиках акустической сдвиговой релаксации. Также из эксперимента следует, что компоненты импеданса зависят от ориентации молекул:  $R_a > R_c > R_b$  и  $X_a > X_c > X_b$ .

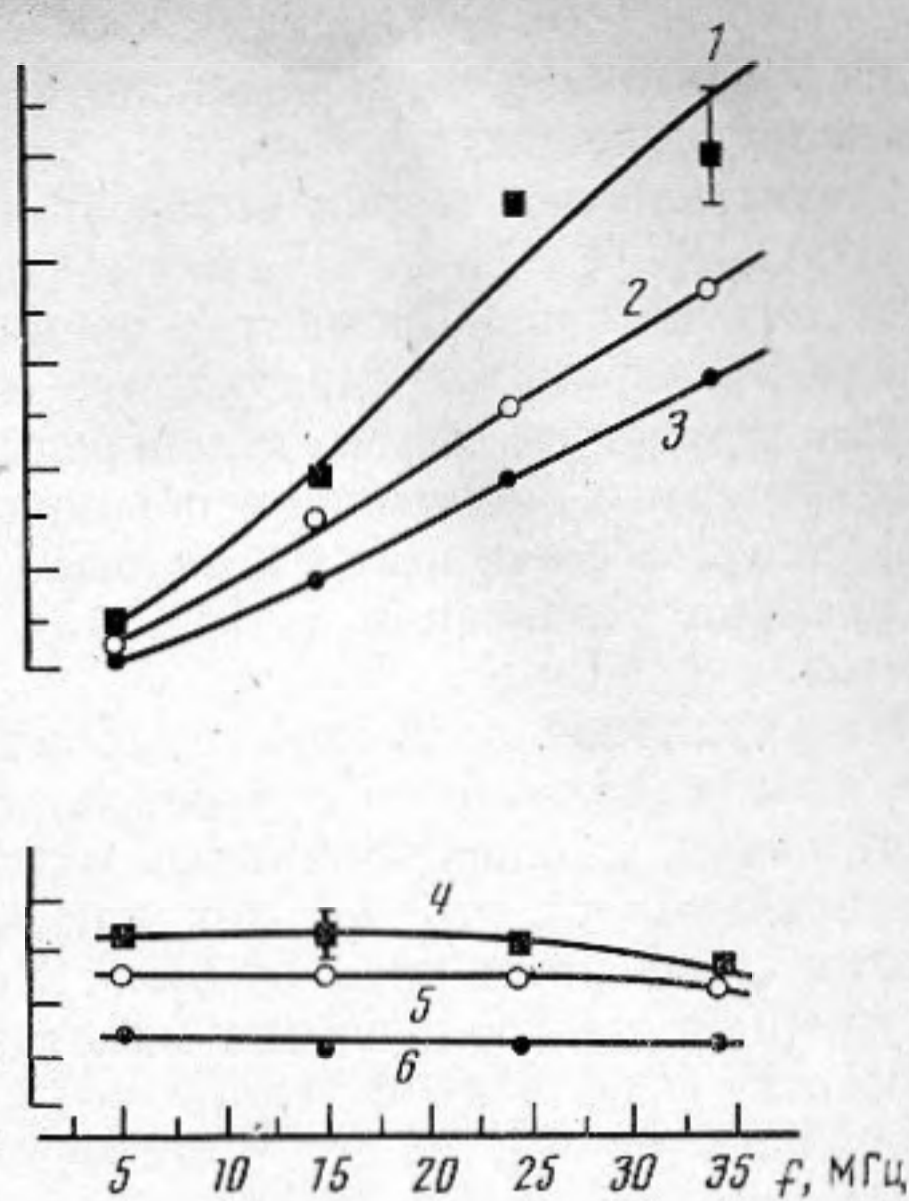
На фиг. 1 представлена частотная зависимость модулей сдвига  $G'_a, G'_c, G'_b$  и динамических вязкостей  $\eta'_a, \eta'_c, \eta'_b$  ГОБЭА, рассчитанных по формуле (1) из экспериментальных данных, взятых из таблицы. На фиг. 2 представлена частотная зависимость для трех взаимно перпендикулярных динамических вязкостей и модулей сдвига для БГОАБ (60,5° С). Из фиг. 1 и 2 видно:  $G'_a > G'_c > G'_b$  и  $\eta'_a > \eta'_c > \eta'_b$ , т. е. наблюдается анизотропия модулей сдвига и динамических вязкостей; при этом отмечается слабая частотная зависимость динамической вязкости. Таким образом, вывод работ [1, 2] о равенстве  $\eta'_c = \eta'_b$  не подтверждается. Разность  $(\eta'_c - \eta'_b)$  в нашем эксперименте для ГОБЭА (61,3° С) равна  $1,5 \cdot 10$  мПа·с, что составляет ~20% от  $\eta'_c$ ; для БГОАБ (60,5° С) — 1,3 мПа·с (~20%). Для МББА (30,0° С) разность  $(\eta'_c - \eta'_b) = 1,9$  мПа·с (~8%), для ПЦБ (25,0° С) — 1,7 мПа·с (~7%) [7].

Установим выражения для коэффициентов вязкости трех взаимно перпендикулярных ориентаций директора, скорости течения и волнового вектора на основе уравнений нематодинамики в форме, полученной Гарвардской группой [3, 10]. При этом в отличие от указанных работ учтем на



$G', 10^5 \text{ Па}$ 

Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Частотная зависимость динамического модуля сдвига (1 —  $G_a'$ , 2 —  $G_c'$ , 3 —  $G_b'$ ) и динамической вязкости (4 —  $\eta_a'$ , 5 —  $\eta_c'$ , 6 —  $\eta_b'$ ) ГОБЭА для температуры  $61,3^\circ \text{C}$

Фиг. 2. Частотная зависимость динамического модуля сдвига (1 —  $G_a'$ , 2 —  $G_c'$ , 3 —  $G_b'$ ) и динамической вязкости (4 —  $\eta_a'$ , 5 —  $\eta_c'$ , 6 —  $\eta_b'$ ) БГОАБ для температуры  $60,5^\circ \text{C}$

основе статистической теории частотную дисперсию коэффициентов вязкости [11, 12] и релаксационное поведение директора, связанное с ликвидацией его вырождения за счет граничных условий [4].

Уравнения динамики нематиков записываются в виде:

$$\rho \frac{dv_i}{dt} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad (2)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = (\Omega \times \eta)_i + \lambda n_k e_{ik} + \gamma_1^{-1} h_i, \quad (3)$$

где  $v_i(x_i, t)$  — гидродинамическая скорость,  $n_i(x_i, t)$  — поле директора,  $h_i$  — молекулярное поле [3],  $\Omega = 2^{-1} \text{rot } v$ ,  $e_{ik} = 2^{-1} (\partial v_i / \partial x_k) + (\partial v_k / \partial x_i)$  — тензор скоростей деформации,  $\sigma_{ij}$  — тензор напряжений,  $\gamma_1$  — вращательная вязкость,  $\lambda = -\gamma_2 / \gamma_1$  — коэффициент, описывающий ориентирование директора гидродинамическим потоком.

Тензор напряжений определяется как

$$\sigma_{ij} = 2\nu_2 e_{ij} + 2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3) n_i n_j n_k e_{kl} + 2(\nu_3 - \nu_2) \times \\ \times (n_k n_j e_{ki} + n_i n_k e_{kj}) - 2^{-1} \lambda (n_j h_i + n_i h_j) + 2^{-1} (n_i h_j - n_j h_i), \quad (4)$$

где  $\nu_i$  — коэффициенты вязкости в обозначениях работы Гарвардской группы.

Согласно статистической теории, эти коэффициенты вязкости обладают частотной зависимостью [11, 13]. Выпишем выражения для коэффициентов вязкости  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\gamma_1$  и коэффициента  $\lambda$ , необходимые для дальнейшего расчета:

$$\nu_2 = \nu_2^\infty + \bar{\nu}_2 (1 + i\omega\tau_2)^{-1}, \quad (5)$$

$$\nu_3 = \nu_3^\infty + \bar{\nu}_3 (1 + i\omega\tau_4)^{-1}, \quad (6)$$

$$\lambda = \xi_1 + \xi_3 (1 + i\omega\tau_3)^{-1} + \xi_4 (1 + i\omega\tau_4)^{-1}, \quad (7)$$



$$\gamma_1 = \gamma_1^\infty + \tilde{\gamma}_1 (1 + i\omega\tau_5)^{-1}. \quad (8)$$

Индексом  $\infty$  отмечены нерелаксирующие величины, а волнистой чертой — релаксирующие части.

Статистическая теория определяет входящие сюда коэффициенты  $v_2^\infty$ ,  $\tilde{v}_2$ ,  $v_3^\infty$ ,  $\tilde{v}_3$ ,  $\xi_1$ ,  $\xi_3$ ,  $\xi_4$ ,  $\gamma_1^\infty$ ,  $\tilde{\gamma}_1$  в виде временных корреляционных функций некоторых потоков. Время  $\tau_2$  — время релаксации двухосных флуктуаций тензорного параметра порядка,  $\tau_3$  — время релаксации поперечных флуктуаций тензорного параметра порядка. Указанное время  $\tau_3$  конечно для невырожденных нематиков и обращается в бесконечность в случае их вырождения по ориентации директора [14]. Времена  $\tau_4$  и  $\tau_5$  пропорциональны времени релаксации  $\tau_3$  [12, 15], выражения для них здесь не приводятся.

Молекулярное поле для невырожденных нематиков кроме традиционного вклада, связанного с пространственной неоднородностью директора, имеет вклад, пропорциональный отклонению директора от его равновесного значения  $\delta n_i = n_i - n_i^0$ , так как  $h_i = -\delta\phi/\delta n_i$ , а плотность свободной энергии  $\phi$  содержит член  $2^{-1}B\delta n_i^2$ . Указанный член находится из свободной энергии невырожденного нематика, зависящей не только от квадратичного  $x = Q_{ij}Q_{ji}$  и кубического  $y = Q_{ik}Q_{ki}Q_{ji}$  инвариантов тензорного параметра порядка  $Q_{ij}$ , но и от инвариантов  $U = n_i Q_{ij} n_j$  и  $U = n_i Q_{ik} Q_{ki} n_i - U^2$ , включающих директор [4, 14]. Небезынтересно, что вклад сил Ван-дер-Ваальса в свободную энергию пленок НЖК имеет аналогичный вид [16, 17], что позволяет оценить ван-дер-ваальсово значение величины  $B$ . Она может быть найдена также из статистической теории [14]. Указанный вклад  $h_i = -B\delta n_i$  и определяет релаксационное поведение директора. Неоднородным вкладом в  $h_i$ , как обычно [3], пренебрегаем.

Рассматривая случаи а, в, с на основе уравнений (3) и (4), получим выражения для комплексных коэффициентов вязкости:

$$\eta_a^* = v_2, \quad (9)$$

$$\eta_b^* = v_3 + 4^{-1}\gamma_1(\lambda - 1)(1 + i\omega\tau)^{-1}, \quad (10)$$

$$\eta_c^* = v_3 + 4^{-1}\gamma_1(\lambda + 1)(1 + i\omega\tau)^{-1}, \quad (11)$$

где  $\tau$  — время релаксации директора,  $\tau = \gamma_1/B$ . Коэффициенты  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $\gamma_1$ ,  $\lambda$  зависят от частоты; вывод этих соотношений почти аналогичен выводу, приведенному в работе [3]. Имеющиеся различия связаны с учетом релаксации директора и поэтому в качестве примера рассмотрим подробнее вывод выражений для коэффициента вязкости  $\eta_b^*$ , учитывая уравнения движения директора, отклоняемого сдвиговой волной. Для этого случая тензор напряжений имеет вид

$$\sigma_{23} = 2v_3 e_{23} + 2^{-1}(1 - \lambda)h_3, \quad (12)$$

где  $h_3 = -B\delta h_3$ , а уравнения движения директора записываются в следующей форме:

$$\dot{n}_3 = (\lambda - 1)e_{23} - \delta n_3 \tau^{-1}. \quad (13)$$

Учитывая еще уравнение движения среды  $\rho \frac{\partial v_2}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial x_3}$ , после перехода

к фурье-представлению по частоте получим искомое выражение для коэффициента вязкости  $\eta_b^*$ .

Случай ориентации а, с рассматриваются аналогично. Отметим, что в случае а директор не увлекается сдвиговой волной. Как видно из формул (10) и (11), коэффициенты вязкости  $\eta_b^*$  и  $\eta_c^*$  не равны друг другу. Равенство их наступает для вырожденного нематика, когда время релаксации директора обращается в бесконечность.

При интерпретации опытных данных примем во внимание наблюдаемую экспериментальную слабую частотную зависимость коэффициентов вязкости. Это обстоятельство может быть связано с преобладанием нер-



лаксирующих вязкостей  $\nu_2^\infty$ ,  $\nu_3^\infty$  над релаксирующими  $\bar{\nu}_2$ ,  $\bar{\nu}_3$ , а также с условием  $\omega\tau \ll 1$ .

На основе выражений для коэффициентов вязкостей, зависящих согласно теории от частоты, могут быть получены и выражения для комплексных модулей сдвига:

$$G_m^*(\omega) = i\omega\eta_m^*(\omega) = G_m'(\omega) + i\omega\eta_m''(\omega), \quad (14)$$

где  $m = a, b, c$ .

При обработке экспериментальных данных будем учитывать частотную зависимость коэффициентов  $\nu_2$  и  $\nu_3$  и пренебрежем зависимостью от частоты величин  $\gamma_1$  и  $\lambda$ . Тогда из (9), (10) и (11) получим динамические вязкости:

$$\eta_a' = \nu_2^\infty + \bar{\nu}_2(1 + \omega^2\tau_2^2)^{-1}, \quad (15)$$

$$\eta_b' = \nu_3^\infty + \bar{\nu}_3(1 + \omega^2\tau_4^2)^{-1} + 4\gamma_1(\lambda - 1)^2(1 + \omega^2\tau^2)^{-1}, \quad (16)$$

$$\eta_c' = \nu_3^\infty + \bar{\nu}_3(1 + \omega^2\tau_4^2)^{-1} + 4\gamma_1(\lambda + 1)^2(1 + \omega^2\tau^2)^{-1}. \quad (17)$$

Согласно выражениям (14) и (15), частотная зависимость  $G'(\omega)$  НЖК подчиняется однорелаксационной модели; отсюда могут быть получены численные значения времени релаксации  $\tau_2$ . Так, в нематической фазе вдали от точки просветления время релаксации двухосных флуктуаций  $\tau_2$  составило для ГОБЭА и БГОАБ  $\sim 0,8 \cdot 10^{-8}$  с, ПЦБ  $\sim 0,9 \cdot 10^{-8}$  с, расчет для МББА по экспериментальным данным работы [5] дает значение  $\sim 3,0 \cdot 10^{-8}$  с ( $30^\circ\text{C}$ ).

Для подтверждения факта о конечности времени релаксации директора  $\tau$  воспользуемся экспериментальными значениями динамических вязкостей  $\eta_b'$  и  $\eta_c'$ . В связи с принятым выше упрощением их частотной зависимости ограничимся здесь оценкой порядка величины некоторого среднего по исследуемому интервалу частот времени  $\tau$ . На основании (16) и (17)  $\tau = \omega^{-1} \sqrt{|\gamma_2| \cdot (\eta_c' - \eta_b')^{-1} - 1}$ . Принимая  $|\gamma_2| \sim 0,1$  Па·с и учитывая, что по данным фиг. 1 и 2  $(\eta_c' - \eta_b') \sim 1,5$  мПа·с, получим при  $f \sim 10^7$  Гц  $\tau \sim 10^{-7}$  с. Последующая оценка разности модулей сдвига по формуле  $G_c' - G_b' = \gamma_2 \omega^2 \tau \cdot (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1}$  следующей из (10), (11) и (14), дает при  $f \sim 10^7$  Гц  $(G_c' - G_b') \sim 10^6$  Па, в то время как по данным эксперимента  $(G_c' - G_b') \sim 10^5$  Па. Различие связано с пренебрежением частотной зависимостью коэффициентов  $\gamma_1$  и  $\lambda$  (а значит,  $\gamma_2$  и  $\tau$ ), а также с понижением точности экспериментального определения модулей сдвига, представляемых согласно (1) в виде разности близких величин.

После определения  $\tau$  может быть найдено по (16) и (17)  $\tau_4$ . Время релаксации  $\tau_4$  составило для ГОБЭА  $\sim 0,6 \cdot 10^{-8}$  с, БГОАБ и ПЦБ —  $\sim 0,5 \cdot 10^{-8}$  с.

Приведенные результаты указывают на существенное влияние граничных условий на вязкоупругие свойства НЖК, измеряемые в акустическом эксперименте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kiry F., Martinoty P. Ultrasonic investigation of anisotropic viscosities in a nematic liquid crystal // J. de Physique. 1977. Т. 38. № 2. P. 153–157.
2. Hunnisset S. D., Van der Sluijs J. C. A. Ultrasonic shear and capillary viscosity study of 4-cyano-n-heptybiphenil in the nematic and the isotropic state // J. de Physique-Letters. 1983. Т. 44. № 2. P. L-59–L-63.
3. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
4. Немцов В. Б. Новые результаты статистической теории вязкоупругих свойств нематиков // Тез. докл. V Всесоюз. конф. Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново: Изд. Ивановского госуниверситета, 1985. Т. 1. Кн. 1, 2. С. 111.
5. Lee Y. S., Golub S. L., Brown G. H. An ultrasonic shear wave study of the mechanical properties of a nematic liquid crystal // J. Physic. Chem. 1972. V. 76. № 17. P. 2409–2417.
6. Кошкин Н. И., Табидзе А. А., Казаков Р. Х. Сдвиговый акустический импеданс нематических жидких кристаллов в диапазоне частот 25 кГц — 35 МГц // Докл. X Всесоюз. акуст. конф. М.: АКИИ, 1983. Сек. Г. С. 60–62.
7. Кошкин Н. И., Табидзе А. А., Казаков Р. Х. Методика измерения ориентационной вязкости жидких кристаллов на высоких ультразвуковых частотах // Тр.



- VIII Всесоюз. конф. по информационной акустике. М.: АКИН, 1984, С. 63–64.
8. Табидзе А. А., Казаков Р. Х. Ультразвуковой высокочастотный измеритель комплексного модуля сдвига жидкостей // Измерительная техника. 1983. № 1. С. 34–36.
  9. Табидзе А. А., Кошкин Н. И. Сдвиговая акустическая релаксация в ориентированных нематических жидких кристаллах // ЖФХ. 1986. Т. 60. С. 1501–1508.
  10. Forster D. et al. Hydrodynamics of Liquid Crystals // Phys. Rev. Letters. 1971. V. 26. № 17. P. 1016–1019.
  11. Немцов В. Б. Статистическая теория гидродинамических и кинетических процессов в жидких кристаллах // Теоретическая и математическая физика. 1975. Т. 25. № 1. С. 118–131.
  12. Nemtsov V. B. Statistical Hydrodynamics of Cholesteric Liquid Crystals // Physica. 1977. V. 86. A. P. 513–534.
  13. Немцов В. Б. Частотная дисперсия кинетических коэффициентов нематических жидких кристаллов // Межведомств. науч. сб. Физика жидкого состояния. 1977. № 5, С. 53–60.
  14. Немцов В. Б. Корреляционные функции параметра порядка для ориентированных нематических жидких кристаллов // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 2. С. 135–138.
  15. Немцов В. Б. Молекулярно-статистическое вычисление коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов // Теоретическая и прикладная механика. 1985. Вып. 12. С. 111–114.
  16. Кац Е. И. Влияние ван-дер-ваальсовых сил на ориентацию пленки нематического жидкого кристалла // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 4. С. 411–415.
  17. Блинов Л. М., Сонин А. А. Определение энергии сцепления нематиков с кристаллическими подложками по данным измерения электрооптических эффектов // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. Вып. 2(8). С. 476–482.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
20.III.1986

Московский областной педагогический  
институт им. Н. К. Крупской