

УДК 534.231

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СДВИГОВЫХ ВОЛНАХ

© 1997 г. Н. Г. Долматова, Е. Н. Кожевников

Самарский государственный университет
443011 Самара, ул. Академика Павлова, 1

Поступила в редакцию 8.12.95 г.

Для микроскопической модели нематического жидкого кристалла с ориентационной энергией частиц в виде Майера–Заупе определен тензор вязкоупругих напряжений в сдвиговых волнах, обусловленный релаксацией углового распределения молекул НЖК. Определяются дисперсионные слагаемые в коэффициентах вязкости Лесли и температурная зависимость дисперсии этих коэффициентов. Показана необходимость учета четвертых моментов углового распределения при определении вязкоупругих свойств НЖК.

Исследование вязкоупругих свойств нематического жидкого кристалла (НЖК) в вязких волнах позволяет судить о процессах, происходящих в кристалле при периодическом сдвиге в условиях изотермичности и постоянства внешнего давления. Теории этих процессов, основанные на феноменологическом подходе [1] или корреляционном анализе флуктуаций [2], содержат значительное число свободных параметров и оставляют открытым вопрос о поведении кристалла на молекулярном уровне. С этой точки зрения большую информацию дает статистическое описание НЖК, при котором изменение состояния нематика, описываемое угловым распределением ориентаций молекул, определяется при внешнем воздействии из представления о поведении отдельной молекулы. Такое описание позволяет вычислить коэффициенты вязкости Лесли при статическом течении кристалла [3], рассчитать дисперсию скорости и поглощение в звуковой волне [4, 5], описать релаксационную часть коэффициентов вязкости в вязких волнах [6]. В работе [6] учитываются моменты углового распределения второго порядка, в то время как учет высших моментов может значительно менять результаты, что, в частности, имеет место при описании акустических аномалий и акустической анизотропии НЖК [4, 7].

В данной работе на основе статистического подхода, предложенного в [5, 6], описаны вязкоупругие напряжения, возникающие в нематическом жидком кристалле при распространении вязких волн, и определен дисперсионный вклад в коэффициенты вязкости, обусловленный релаксацией углового распределения ориентаций молекул в сдвиговом поле. В основе описания лежит

микроскопическая модель нематического кристалла, в которой каждая молекула рассматривается как вытянутый жесткий эллипсоид, погруженный в вязкую жидкость из окружающих частиц; при наличии градиентов скорости движения жидкости возникают вязкие моменты, приводящие к вращению молекулы и уравновешенные упругими моментами, обусловленными взаимодействием с самосогласованным полем Майера–Заупе и тепловым движением. Релаксирующая часть вязких напряжений определяется усреднением микроскопических напряжений, создаваемых одной молекулой, по угловому распределению ориентаций молекул, плотность которого f определяется из уравнения Фоккера–Планка. Распределение ориентаций частиц рассматривается в пространстве векторов L , определяющих направление длинных осей молекул НЖК, плотность углового распределения f является функцией компонент вектора L : $f = f(L)$; в плотности распределения $f(L)$ учитываются четвертые по L моменты.

Диссипативная функция D , приходящаяся на одну молекулу НЖК, при деформации среды может быть представлена в виде

$$D = \left(\dot{L} - \frac{1}{2} \text{rot} v \times L \right) G + \sigma_{ij} v_{i,j} / n, \quad (1)$$

где G – вязкий момент, действующий на одну молекулу, σ_{ij}/n – вклад одной молекулы в тензор вязких напряжений, n – число частиц в единице объема, v – скорость среды, точка сверху означает дифференцирование по времени. Термодинами-

ческие потоки и силы в (1) связаны кинетическими уравнениями

$$G_i = b^{-1} \left[\dot{L}_i - \frac{1}{2} (v_{i,k} - v_{k,i}) L_k - \kappa_{ijk} v_{j,k} \right],$$

$$\sigma_{ij}/n = -b^{-1} \kappa_{ijk} \left[\dot{L}_k - \frac{1}{2} (v_{k,m} - v_{m,k}) L_m \right] + \eta'_{ijkm} v_{k,m}/n, \quad (2)$$

учитывающими соотношения взаимности Онсагера [8]. Здесь b – вращательная подвижность, η'_{ijkm} тензор вязкости, обусловленной переносом импульса, тензор κ_{ijk} представим в виде

$$\kappa_{ijk} = \frac{1}{2} (\delta_{ij} L_k + \delta_{ik} L_j - 2L_i L_j L_k)$$

(более общий вид κ_{ijk} , учитывающий анизотропию НЖК, приведен в [7]). Подставляя \dot{L}_i , найденное из первого уравнения в (2), во второе и вводя обозначение $\eta_{ijkm} = \eta'_{ijkm} - b^{-1} \kappa_{sij} \kappa_{skm}$, получим

$$\sigma_{ij} = -n \kappa_{ijk} G_k + \eta_{ijkm} v_{k,m}. \quad (3)$$

Пренебрегая инерцией частиц НЖК при вращении, представим вязкий момент G в виде суммы моментов, один из которых обусловлен действием самосогласованного поля с энергией молекулы $E = E(\mathbf{L})$, второй – действием теплового движения жидкости при температуре T

$$G_i = -\hat{\mathcal{L}}_i (E + T \ln f), \quad (4)$$

где $\hat{\mathcal{L}}_i = \partial/\partial L_i - L_i L_j \partial/\partial L_j$ – угловой оператор Гамильтона в пространстве векторов \mathbf{L} .

Представим плотность распределения $f = f(\mathbf{L})$ в виде произведения квазиравновесного больцмановского распределения $f_0 = \exp(-E/T) / \int_{\Omega} \exp(-E/T) d\Omega$ на поправочный множитель $(1 + f')$

$$f = f_0 (1 + f'), \quad (5)$$

где E – энергия самосогласованного поля в виде Майера–Заупе: $E = -d \langle P_2 \rangle P_2$, $P_{2k} = P_{2k}(L_1)$ (k – целое) – полиномы Лежандра, $L_1 = (\mathbf{nL})$, \mathbf{n} – ось нематического кристалла, под которой понимается главная ось тензора $\xi_{ik} = \langle L_i L_k \rangle - 1/3 \delta_{ik} = \langle P_2 \rangle (n_i n_k - 1/3 \delta_{ik})$, $d = 4.506 T_c$ – постоянная молекулярного поля, T_c – температура перехода в изотропную фазу, интегрирование проводится по ориентациям молекул НЖК, Ω – пространственный угол, угловые скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по распределению $f(\mathbf{L})$. Условие нормировки плотности распределения накладывает условие на возмуще-

ние f в виде $\int_{\Omega} f' f_0 d\Omega = 0$. Подставляя (4–5) в (3), получим

$$\sigma_{ij} = n T \kappa_{ijk} \hat{\mathcal{L}}_k f' + \eta_{ijkm} v_{k,m}. \quad (6)$$

Выделим релаксирующую часть напряжений $\delta\sigma_{ij}$ (первое слагаемое в (6)), подставим в нее выражение для κ_{ijk} и усредним по равновесному распределению. Учитывая ортогональность вектора \mathbf{L} и оператора Гамильтона $\hat{\mathcal{L}}$ ($L_k \hat{\mathcal{L}}_k = 0$), получим для $\delta\sigma_{ij}$ следующее представление

$$\delta\sigma_{ij} = \frac{1}{2} n T \langle (L_i \hat{\mathcal{L}}_j + L_j \hat{\mathcal{L}}_i) f' \rangle. \quad (7)$$

Возмущение углового распределения в вязких волнах f' найдем из уравнения угловой диффузии, которое построим следующим образом. Плотность распределения $f(\mathbf{L})$ в рассматриваемом пространстве удовлетворяет уравнению неразрывности в виде

$$\frac{\delta f}{\delta t} + \hat{\mathcal{L}}_i (L_i f) = 0.$$

Подставив в это уравнение плотность распределения из (5) и преобразуя его с учетом (2), (4), получим

$$\frac{\partial f'}{\partial t} - b T \hat{\mathcal{L}}_i (f' \hat{\mathcal{L}}_i f') = -\hat{\mathcal{L}}_i \left\{ f' \left[\kappa_{ijk} + \frac{1}{2} (\delta_{ij} L_k - \delta_{ik} L_j) \right] \right\} v_{j,k}. \quad (8)$$

В дальнейшем считаем, что ось \mathbf{n} (директор) направлена вдоль невозмущенной оси кристалла, а направление азимутальных осей $\mathbf{e}^2, \mathbf{e}^3$ выбираем таким образом, чтобы компонента скорости деформации среды v_{23} обращалась в нуль: $v_{23} = 0$, соответствующие индексы в компонентах векторов и тензоров обозначим через 1, 2, 3.

При внешнем воздействии изменяются направление оси кристалла, параметры молекулярного поля и температура; выделяя эти изменения в плотности f_0 , представим ее в виде

$$f_0 = f_{00} [1 + 3 d_T L_1 L_s \delta n_s + (P_2 - \langle P_2 \rangle) \delta d_T] \quad (9)$$

$$s = 2, 3.$$

Здесь f_{00} – равновесное распределение в отсутствие внешнего воздействия, $d_T = d \langle P_2 \rangle / T$, $\delta \mathbf{n}$ – отклонение директора от исходного положения ($\delta n_1 = 0$), изменение молекулярного поля и температуры описываются слагаемым δd_T . Подставим f_0 из (9) в уравнение (8) и линеаризуем его по возмущениям. Заимствуя выражение для δd_T из работы [6] и

полагая в нем равным нулю акустическое давление, получим следующее уравнение для $f(L, t)$ и δn :

$$3d_T L_1 L_s N_s + \frac{\partial f}{\partial t} - bT f_{00}^{-1} \hat{\mathcal{L}}_i [f_{00} \hat{\mathcal{L}}_i f] + \\ + (P_2 - \langle P_2 \rangle) \frac{d\beta}{T} \xi \int_{\Omega} P_2 f_{00} \frac{\partial f}{\partial t} d\Omega = \quad (10) \\ = -f_{00}^{-1} \hat{\mathcal{L}}_i \left\{ f_{00} \left[\kappa_{ijk} + \frac{1}{2} (\delta_{ij} L_k - \delta_{ik} L_j) \right] \right\} v_{j,k},$$

где

$$N_s = \dot{n}_s - 1/2 (\text{rot } v \times n)_s,$$

$$R_{22} = \langle P_2^2 \rangle - \langle P_2 \rangle^2,$$

$$\beta = (1 - R_{22} \xi d/T)^{-1},$$

$$\xi = 1 - nd \langle P_2 \rangle / TC_p,$$

C_p — удельная теплоемкость, индекс s в первом слагаемом пробегает значения $s = 2, 3$. Угловые скобки в (10) и везде далее означают усреднение по равновесному распределению f_{00} .

Возмущение f ищется в виде разложения по собственным функциям оператора $\hat{\mathcal{L}}_i^2$, исследование которого показывает следующее. Собственной функцией оператора $\hat{\mathcal{L}}_i^2$, соответствующей собственному числу $\lambda_m = -m(m+1)$, является тензор $\hat{\Lambda}^{(m)}$ ранга m , образованный комбинацией диадных произведений $L^{(k)}$ вектора L : $L^{(k)} = \underbrace{L \otimes L \otimes \dots \otimes L}_k$

и единичного тензора $\hat{\delta}$

$$\hat{\Lambda}^{(m)} = L^{(m)} + a_2 L^{(m-2)} \otimes \hat{\delta} + a_4 L^{(m-4)} \otimes \hat{\delta} \otimes \hat{\delta} + \dots$$

с коэффициентами

$$a_{2k} = (-1)^k 2^k \frac{(m-1)!(2m-2k-1)!}{(2m-1)!(m-1-k)!},$$

в слагаемых в правой части (7) перебираются всевозможные неповторяющиеся комбинации индексов единичных тензоров; функции $\hat{\Lambda}^{(m)}$ имеют следующие свойства: а) тензор $\hat{\Lambda}^{(m)}$ симметричен по перестановке индексов, б) свертка тензора $\hat{\Lambda}^{(m)}$ по любой паре индексов равна нулю, в) тензоры $\hat{\Lambda}^{(m)}$ разных рангов ортогональны, г) изотропное усреднение по азимутальным направлениям, ор-

тогональным оси кристалла (двойные скобки $\langle\langle \dots \rangle\rangle$), дает величину $\langle\langle \hat{\Lambda}^{(m)} \rangle\rangle = P_m(L_1) \hat{\Lambda}_n^{(m)}$, где $\hat{\Lambda}_n^{(m)}$ — тензор $\hat{\Lambda}$, ранга m , построенный на векторах n .

В соответствии с указанными свойствами $\hat{\Lambda}^{(m)}$ и условием нормировки плотности распределения в виде $\int_{\Omega} f_0 f d\Omega = 0$ возмущение f можно представить линейной комбинацией

$$f = \sum_{m=1}^{\infty} \hat{\Lambda}^{(2m)} [L^{(2m)} - \langle P_{2m} \rangle n^{(2m)}]$$

с зависящими от времени тензорными коэффициентами $\hat{A}^{(2m)}$ ранга $2m$, имеющими нулевую свертку по любой паре индексов.

Ограничиваясь вторыми и четвертыми моментами распределения, представим f в виде

$$f = A_{ij} (L_i L_j - \langle P_2 \rangle n_i n_j) + \\ + A_{ijkl} (L_i L_j L_k L_l - \langle P_4 \rangle n_i n_j n_k n_l). \quad (11)$$

Подставляя f из (11) в (10) и считая равным нулю сжатие среды ($p = 0$, $v_{\alpha\alpha} = 0$), получим после преобразований следующее уравнение:

$$3d_T L_1 L_s N_s + \hat{A}_{ij} (L_i L_j - \langle P_2 \rangle n_i n_j) + \\ + \hat{A}_{ijkl} (L_i L_j L_k L_l - \langle P_4 \rangle n_i n_j n_k n_l) + \\ + 6bTA_{ij} (L_i L_j - \langle P_2 \rangle n_i n_j) + \\ + 20bTA_{ijkl} (L_i L_j L_k L_l - \langle P_4 \rangle n_i n_j n_k n_l) - \\ - 3bTd_T L_1 \hat{\mathcal{L}}_i [A_{ij} (L_i L_j - \langle P_2 \rangle n_i n_j) + \\ + A_{ijkl} (L_i L_j L_k L_l - \langle P_4 \rangle n_i n_j n_k n_l)] + \quad (12)$$

$$+ (P_2 - \langle P_2 \rangle) \frac{d\beta}{T} \xi \int_{\Omega} P_2 f_{00} [\hat{A}_{ij} (L_i L_j - \langle P_2 \rangle n_i n_j) + \\ + \hat{A}_{ijkl} (L_i L_j L_k L_l - \langle P_4 \rangle n_i n_j n_k n_l)] d\Omega = \\ = 3L_i L_j v_{ij} + \frac{3}{2} d_T L_1 (2L_1 L_i L_j - n_i L_j - n_j L_i) v_{i,j}.$$

Чтобы решить уравнение (12), представим f в виде разложения по ортогональным функциям, которые определяются степенями компонент L_k . Для этого преобразуем f следующим образом. Учитывая условия нулевой свертки $A_{kk} = 0$ и оче-

видное соотношение $n_i n_j + e_i^2 e_j^2 + e_i^3 e_j^3 = \delta_{ij}$, представим тензор A_{ij} в виде

$$A_{ij} = \frac{3}{2} A_{11} N_{ij} + \frac{1}{2} (A_{22} - A_{33}) (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3) + A_{1s} (n_i e_j^s + n_j e_i^s) + A_{23} (e_i^2 e_j^3 + e_i^3 e_j^2).$$

При преобразовании тензора A_{ijklm} учтем условие $A_{ijkk} = 0$ и разложим его аналогично A_{ij} вначале по первой паре индексов, а затем в каждом слагаемом – по второй; выражение для A_{ijklm} не приводится ввиду громоздкости. Подставляя эти разложения для A_{ij} и A_{ijklm} в выражении (11) для f получим

$$f = A_{11} (P_2 - \langle P_2 \rangle) + A_{1111} (P_4 - \langle P_4 \rangle) + 2A_{1s} L_1 L_s + \frac{1}{2} (A_{22} - A_{33}) Y_{2,1} + 2A_{23} Y_{2,2} + \left(\frac{1}{8} A_{1111} - A_{2233} \right) Y_{4,6} + \frac{8}{7} A_{111s} Y_{4,1s} + \frac{1}{2} (A_{1122} - A_{1133}) Y_{4,2} - 2A_{1123} (Y_{4,32} + Y_{4,33}) + \frac{2}{7} (A_{2223} - A_{2333}) (Y_{4,32} - Y_{4,33}) + (A_{1112} + 4A_{1233}) Y_{4,52} + (A_{1113} + 4A_{1322}) Y_{4,53} \quad (13)$$

$$(s = 2, 3),$$

где через Y_* обозначены следующие функции компонент L_k :

$$Y_{2,1} = L_2^2 - L_3^2; \quad Y_{2,2} = L_2 L_3;$$

$$Y_{4,1s} = L_1 L_s (7L_1^2 - 3); \quad Y_{4,2} = (L_2^2 - L_3^2) (7L_1^2 - 1);$$

$$Y_{4,32} = L_2 L_3 (7L_2^2 - 3); \quad Y_{4,33} = L_2 L_3 (7L_3^2 - 3);$$

$$Y_{4,52} = L_1 L_2 (3L_3^2 - L_2^2); \quad Y_{4,53} = L_1 L_3 (3L_2^2 - L_3^2);$$

$$Y_{4,6} = (L_2^2 + L_3^2)^2 - 8L_2^2 L_3^2.$$

Формула (13) представляет разложение f по системе ортогональных функций $1, P_2, P_4, L_1 L_s, Y_*$; в угловом представлении компонент L_k эти функции аналогичны сферическим функциям разных порядков и могут быть сконструированы на их основе. Уравнения для коэффициентов $A_{ij..}$ выделим из уравнения (12), умножая все слагаемые в нем последовательно на функции P_2, P_4, Y_* и интегрируя их по углам Ω .

Дополнительное соотношение между коэффициентами A_{1s} и A_{111s} получим, записывая компоненту тензора ξ_{1s} ($\delta \xi_{1s} = \langle P_2 \rangle \delta n_s$) через произведение $L_1 L_s$, усредненное по неравновесному распределению. Учитывая очевидные соотношения $\delta L_1 = L_q \delta n_q, \langle \langle L_s^2 \rangle \rangle = (1 - L_1^2)/2$, получим равенство

$$\langle P_2 \rangle \delta n_s = \langle L_1 L_s f' \rangle + \frac{3}{2} d_T \langle L_1^2 - L_1^4 \rangle \delta n_s,$$

откуда следует

$$\langle L_1 L_s f' \rangle = \frac{3}{2} d_T \left[\frac{2T}{3d} - \langle L_1^2 - L_1^4 \rangle \right] \delta n_s.$$

Для распределения с потенциалом Майера–Заупе справедливо соотношение [8]

$$\langle L_1^2 - L_1^4 \rangle = \frac{2T}{3d},$$

учитывая которое, получим

$$\langle L_1 L_s f' \rangle = 0.$$

Подставляя f из (11) и преобразуя формулу, найдем соотношение между A_{1s} и A_{111s}

$$A_{1s} = -2QA_{111s},$$

где

$$Q = \frac{7 \langle L_1^4 - L_1^6 \rangle}{4 \langle L_1^2 - L_1^4 \rangle} - \frac{3}{4}.$$

Опуская ввиду громоздкости полную систему для коэффициентов $A_{ij..}$, приведем конечные выражения для ее решений, полученные для временной зависимости деформаций в виде $\exp(-i\omega t)$

$$A_{11} = 3 \left[\left(1 - \frac{1}{7} d_T \right) (1 - \mu) \beta^{-1} \Psi_1 + \frac{12}{35} d_T v_{24} \Psi_2 \right] v_{11},$$

$$A_{1s} = -\frac{12}{7} d_T Q \Psi_a v_{1s}, \quad A_{23} = 0,$$

$$A_{22} = \frac{1}{2} \Psi_{23} (v_{22} - v_{33}), \quad A_{33} = -\frac{1}{2} \Psi_{23} (v_{22} - v_{33}),$$

$$A_{1111} = 3 \left[\frac{12}{35} d_T \Psi_3 - v_{42} \left(1 - \frac{1}{7} d_T \right) (1 - \mu) \beta^{-1} \Psi_2 \right] v_{11}, \quad (14)$$

$$A_{111s} = \frac{6}{7} d_T \Psi_a v_{1s}, \quad A_{kk23} = 0 \quad (k = 1, 2, 3),$$

$$A_{1sss} = -\frac{9}{14} d_T \Psi_a v_{1s}, \quad A_{1spp} = -\frac{3}{14} d_T \Psi_a v_{1s},$$

$$A_{1122} = \frac{1}{2}\Psi_{1123}(v_{22} - v_{33}) - \frac{1}{2}A_{1111},$$

$$A_{1133} = -\frac{1}{2}\Psi_{1123}(v_{22} - v_{33}) - \frac{1}{2}A_{1111},$$

индекс s пробегает значения 2, 3, $p \neq 1, s$; по двух-, трехкратным индексам суммирование не производится. В формулах (14) функции Ψ описывают релаксационную зависимость коэффициентов A_{ij} от частоты ω :

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{-i\omega + \tau_4^{-1}}{\Delta_0}, \quad \Psi_2 = \frac{1}{\Delta_0}, \\ \Psi_3 &= \frac{-i\omega + \tau_2^{-1}(1 - \mu)}{\Delta_0}, \quad \Psi_a = \frac{\tau_a}{1 - i\omega\tau_a}, \\ \Psi_{23} &= \frac{\left(3 + \frac{3}{7}d_T\right)\tau_{1123}^{-1} + \frac{3}{7}d_T v_{1124}}{\Delta_{23}}, \\ \Psi_{1123} &= \frac{\frac{3}{7}d_T(-i\omega + \tau_{23}^{-1}) - v_{1142}\left(3 + \frac{3}{7}d_T\right)}{\Delta_{23}}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\Delta_0 = [i\omega - \tau_2^{-1}(1 - \mu)](i\omega - \tau_4^{-1}) + v_{42}v_{24},$$

$$\Delta_{23} = (i\omega - \tau_{23}^{-1})(i\omega - \tau_{1123}^{-1}) + v_{1124}v_{1142}.$$

Времена τ_2, τ_4 являются временами релаксации моментов $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ в отсутствие их кинетической связи; τ_{23} является временем релаксации двухосности кристалла (параметра $(A_{22} - A_{33})$), а τ_{1123} — временем релаксации двухосности четвертых моментов (параметра $(A_{1122} - A_{1133})$) также в отсутствие их связи друг с другом; τ_a имеет смысл времени релаксации оси кристалла при его вращении. Для этих времен получены следующие представления:

$$\tau_2^{-1} = 6bT\beta^{-1}(1 - d_T/7), \quad \tau_4^{-1} = 20bT(1 - 3d_T/77),$$

$$\tau_a^{-1} = 20bT\left[1 - \frac{6}{35}d_T\left(\frac{17}{88} + \frac{\langle P_4 \rangle}{\langle P_2 \rangle}\right)\right],$$

$$\tau_{23}^{-1} = 6bT(1 + d_T/7),$$

$$\tau_{1123}^{-1} = 20bT(1 - 6d_T/385).$$

Параметры g и μ равны

$$g = \left(1 + nR_{22}\frac{d^2\langle P_2 \rangle^2}{T^2 C_p} - R_{22}\frac{d}{T}\right) \times$$

$$\times \left(1 + \frac{d\langle P_2 \rangle^2}{T} + nR_{22}\frac{d^2\langle P_2 \rangle^2}{T^2 C_p}\right)^{-1},$$

$$\mu = \frac{12}{35}\frac{d_T^2}{\langle P_2 \rangle}R_{24}\xi\left(1 - \frac{d_T}{7}\right)^{-1},$$

где

$$R_{24} = \langle P_2 P_4 \rangle - \langle P_2 \rangle \langle P_4 \rangle.$$

Кинетические коэффициенты связи процессов v имеют вид

$$v_{24} = 20bTd_T\frac{\beta R_{24}}{\langle P_2 \rangle}\left(1 - \frac{3}{77}d_T + \frac{1}{7}\frac{\langle P_2 \rangle}{\beta R_{24}}\right),$$

$$v_{42} = \frac{72}{35}bTd_T,$$

$$v_{1124} = \frac{20}{7}bTd_T, \quad v_{1142} = \frac{6}{7}bTd_T.$$

Подстановка коэффициентов A_{ij} в формулу (13) дает возмущение плотности углового распределения в окончательном виде f' :

$$\begin{aligned} f' &= A_{11}(P_2 - \langle P_2 \rangle) + A_{1111}(P_4 - \langle P_4 \rangle) + \\ &+ \frac{1}{2}(A_{22} - A_{33})(L_2^2 - L_3^2) + 2A_{15}L_1L_5 + \\ &+ \frac{1}{2}(A_{1122} - A_{1133})(7L_1^2 - 1)(L_2^2 - L_3^2) + \\ &+ \frac{8}{7}A_{1115}L_1L_5(7L_1^2 - 3) + \\ &+ (A_{1112} + 4A_{1233})L_1L_2(3L_3^2 - L_2^2) + \\ &+ (A_{1113} + 4A_{1322})L_1L_3(3L_2^2 - L_3^2) + \\ &+ 2(A_{2223} - A_{3332})L_2L_3(L_2^2 - L_3^2). \end{aligned}$$

Подставим полученное выражение для f' в формулу (7) для $\delta\sigma_{ij}$. Действие оператора $\hat{\mathcal{L}}_i$ на компоненты вектора \mathbf{L} сводится к следующему: $\hat{\mathcal{L}}_i L_1 = n_i - L_1 L_i$, $\hat{\mathcal{L}}_i L_s = e_i^s - L_i L_s$ ($s = 2, 3$).

Учитывая также выражения (14) для коэффициентов A и преобразуя $\delta\sigma_{ij}$, получим

$$\begin{aligned} \delta\sigma_{ij} &= Bv_{11}N_{ij} + Cv_{1s}(e_i^s n_j + e_j^s n_i) + \\ &+ H(v_{22} - v_{33})(e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3), \end{aligned} \quad (16)$$

где B, C, H – комплексные функции частоты.

$$B = nT \left\{ \frac{9A_{11}}{2v_{11}} \langle L_1^2 - L_1^4 \rangle + \frac{1A_{1111}}{8v_{11}} [207 \langle L_1^4 - L_1^6 \rangle - 87 \langle L_1^2 - L_1^4 \rangle] \right\} =$$

$$= nT \left\{ \frac{27}{2} \left[\left(1 - \frac{1}{7}d_T\right) (1 - \mu) g \Psi_1 + \frac{12}{35} d_T v_{24} \Psi_2 \right] \times \right.$$

$$\times \langle L_1^2 - L_1^4 \rangle + \frac{3}{8} \left[\frac{12}{35} d_T \Psi_3 - v_{42} \left(1 - \frac{1}{7}d_T\right) (1 - \mu) g \Psi_2 \right] \times$$

$$\left. \times [207 \langle L_1^4 - L_1^6 \rangle - 87 \langle L_1^2 - L_1^4 \rangle] \right\},$$

$$C = nT \left\{ \frac{A_{1s}}{v_{1s}} \langle 2L_1^4 - P_2 \rangle + \frac{1A_{111s}}{8v_{1s}} \langle 104L_1^6 - 137L_1^4 + 54L_1^2 - 5 \rangle \right\} =$$

$$= nT \left\{ -\frac{12}{7} d_T Q \langle 2L_1^4 - P_2 \rangle + \frac{3}{28} d_T \langle 104L_1^6 - 137L_1^4 + 54L_1^2 - 5 \rangle \right\} \Psi_a,$$

$$H = \frac{nT}{4} \left\{ \frac{A_{22} - A_{33}}{v_{22} - v_{33}} \langle 1 - L_1^4 \rangle - \frac{A_{1122} - A_{1133}}{v_{22} - v_{33}} \langle 1 - 9L_1^2 + 8L_1^6 \rangle \right\} =$$

$$= \frac{nT}{4} \{ \langle 1 - L_1^4 \rangle \Psi_{23} - \langle 1 - 9L_1^2 + 8L_1^6 \rangle \Psi_{1123} \}.$$

Преобразуем формулу (16), исключив из нее базисные вектора e^2, e^3 . Для этого, используя условие несжимаемости среды в вязких волнах $v_{kk} = 0$ и условие $v_{23} = 0$, определяющее выбор векторов

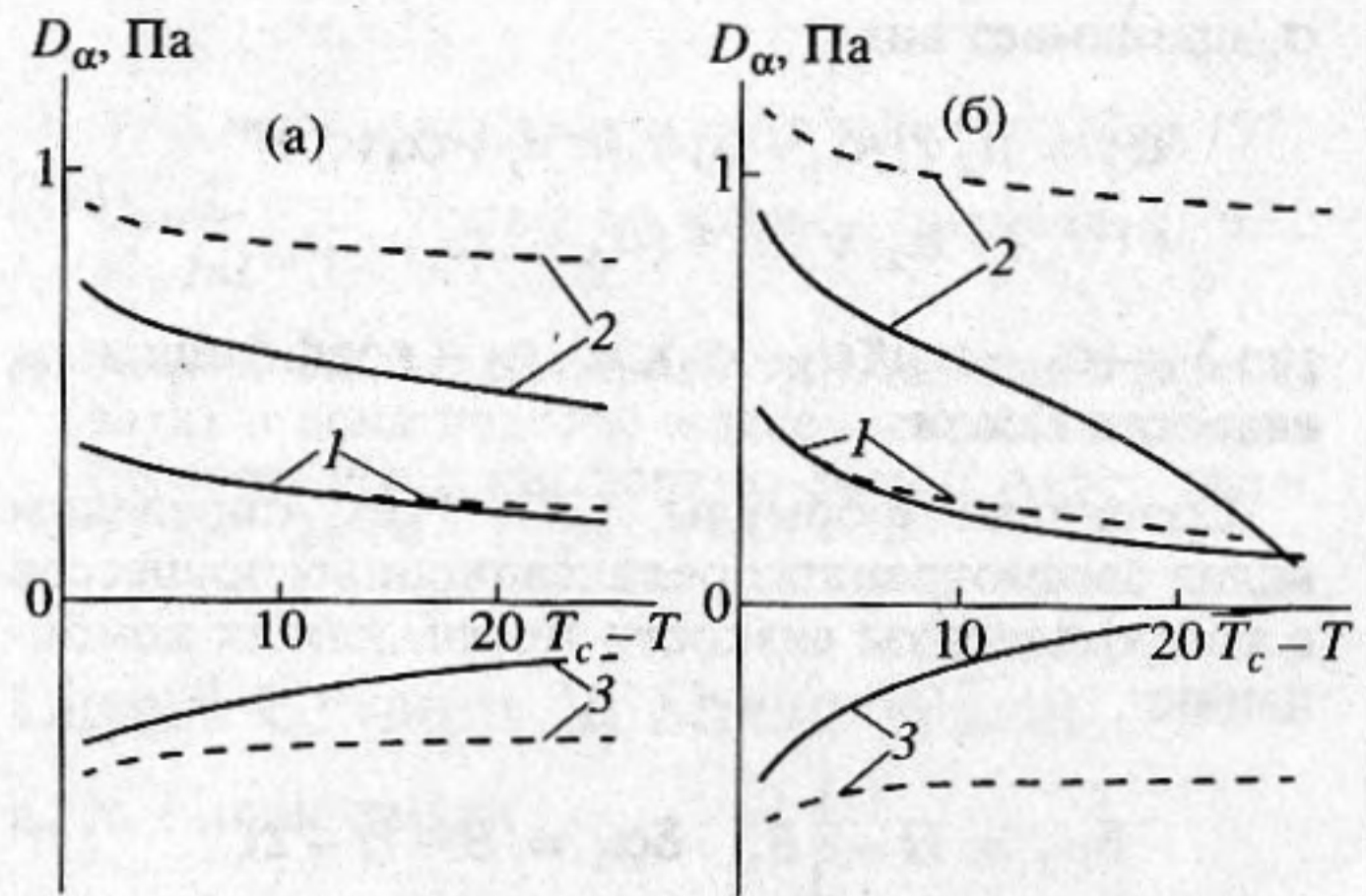


Рис. 1. Температурные зависимости дисперсии вязкостей $D\alpha_4$ (1), $D\alpha_1$ (2), $D(\alpha_5 + \lambda\alpha_6)$ (3), построенные с использованием теоретических (а) и экспериментальных (б) значений параметра $\langle P_2 \rangle$. Сплошные кривые на рисунках построены при учете вторых и четвертых моментов в возмущении плотности распределения f' , пунктирные – при учете только вторых моментов.

e^2, e^3 , представим тензор v_{ij} в виде

$$v_{ij} = \frac{3}{2} v_{11} N_{ij} + v_{1s} (e_i^s n_j + e_j^s n_i) + \frac{1}{2} (v_{22} - v_{33}) (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3).$$

Определяя отсюда слагаемые, содержащие компоненты e_i^s ,

$$v_{1s} e_i^s = v_{ik} n_k - v_{11} n_i,$$

$$\frac{1}{2} (v_{22} - v_{33}) (e_i^2 e_j^2 - e_i^3 e_j^3) =$$

$$= v_{ij} + \frac{1}{2} v_{11} (n_i n_j + \delta_{ij}) - v_{ik} n_k n_j - v_{jk} n_k n_i,$$

и исключая их из выражения для $\delta\sigma_{ij}$, представим его в окончательном виде

$$\delta\sigma_{ij} = \left(H - \frac{1}{3} B \right) v_{11} \delta_{ij} + (B + H - 2C) v_{11} n_i n_j + (C - 2H) (v_{ik} n_k n_j + v_{jk} n_k n_i) + 2H v_{ij}. \quad (18)$$

В гидродинамическом приближении тензор вязких напряжений НЖК σ_{ij} описывается формулой Лесли [9]; в вязких волнах, где упругие моменты Франка малы по сравнению с вязкими,

σ_{ij} принимает вид

$$\sigma_{ij} = \mu_2 v_{11} \delta_{ij} + \alpha_1 v_{11} n_i n_j + \alpha_4 v_{ij} + (\alpha_5 + \lambda \alpha_2) v_{i1} n_j + (\alpha_6 + \lambda \alpha_3) v_{j1} n_i, \quad (19)$$

где $\lambda = (\alpha_2 + \alpha_3)/(\alpha_2 - \alpha_3)$, α_i , μ_2 — коэффициенты вязкости Лесли.

Сравнивая формулы (18), (19), определим вклад рассмотренных релаксационных процессов в коэффициенты вязкости Лесли, или их комбинацию

$$\delta\mu_2 = H - \frac{1}{3}B, \quad \delta\alpha_1 = B + H - 2C,$$

$$\delta(\alpha_5 + \lambda\alpha_2) = \delta(\alpha_6 + \lambda\alpha_3) = C - 2H,$$

$$\delta\alpha_4 = 2H.$$

Тем самым зависимость от частоты коэффициента α_4 определяется релаксацией двухосности среды, коэффициентов α_k ($k = 2, 3, 5, 6$) — релаксацией двухосности и релаксацией вращения оси кристалла, помимо указанных процессов в коэффициент α_1 вносят вклад процессы релаксации диагональных моментов распределения, последние процессы и релаксация оси кристалла определяют дисперсионную часть коэффициента μ_2 . Эти процессы имеют характерные времена релаксации $\tau_2, \tau_4, \tau_a, \tau_{23}$. Время τ_2 растет с приближением к точке перехода в изотропную фазу [4], остальные времена релаксации слабо зависят от температуры. С ростом частоты, когда $\omega \rightarrow \infty$, вклад релаксационных процессов в вязкоупругие свойства НЖК исчезает.

Проведем численный анализ температурной зависимости дисперсии коэффициента вязкости $D\alpha = \delta\alpha(\omega = 0) - \delta\alpha(\omega = \infty) = \delta\alpha(\omega = 0)$, а также оценим вклад различных процессов в вязкоупругие свойства кристалла для нематика МББА с молекулярным весом 267, температурой ориентационного плавления $T_c = 318^\circ$ и теплоемкостью $C_p = 2 \times 10^6$ Дж м⁻³ град⁻¹ [10], время релаксации τ_2 при $T_c - T = 1^\circ$ считаем равным $\tau_2^{(1)} = 10^{-7}$ с⁻¹. Результаты численного расчета представлены на рис. 1а, где построены кривые температурной зависимости для $D\alpha_4, D\alpha_1, D(\alpha_5 + \lambda\alpha_2)$, сплошные кривые построены по формулам (14, 15, 17), учитывающим четвертые моменты в возмущении плотности углового распределения, пунктирные — построены по тем же формулам, в которых коэффициенты $A_{1111}, A_{1113}, A_{1122}, A_{1133}$ и коэффициенты связи $V_{24}, V_{42}, V_{1124}, V_{1142}$ полагаются равными нулю и тем самым учитываются только лишь вторые моменты распределения в f' . Значения P_2 определялись из решения самосогласованного

уравнения $\langle P_2 \rangle = \int_{-1}^1 P_2(L_1) f_0[\langle P_2 \rangle, P_2(L_1)] d\Omega$, усреднения в формулах проводились по равновесному распределению f_0 с найденными значениями $\langle P_2 \rangle$. Как видно из рис. 1а, учет четвертых моментов углового распределения мало меняет $D\alpha_4$, но существенен при расчете $D\alpha_1, D(\alpha_5 + \lambda\alpha_2)$, изменяя их величину до полутора-двух раз.

Известно, что величина и температурная зависимость параметра $\langle P_2 \rangle$ в теории Майера-Заупе отличается от экспериментальных. Для сравнения на рис. 1б построены кривые для $D\alpha$ как функций температуры для реальных значений $\langle P_2 \rangle$; дисперсии $D\alpha$ по-прежнему определялись по формулам (14), (15), (17), в которых экспериментальная температурная зависимость $\langle P_2 \rangle$ аппроксимирована формулой $\langle P_2 \rangle = 0.35(T_c - T + 0.6^\circ)^{0.22}$ [11], а все усреднения проводились по равновесному распределению с экспериментальными значениями $\langle P_2 \rangle$. Сплошные кривые построены с учетом четвертых моментов распределения в f' , пунктирные, как и на рис. 1а, — с учетом лишь вторых моментов. Из сравнения кривых на рис. 1а и 1б видно, что переход к экспериментальным значениям $\langle P_2 \rangle$ в формулах (14), (15), (17) мало изменяет температурную зависимость, величину, чувствительность к учете четвертых моментов дисперсий $D\alpha$.

Таким образом учет четвертых моментов в угловом распределении ориентаций молекул НЖК существенно меняет величину коэффициентов вязкостей и необходим при анализе вязкоупругих свойств НЖК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jachnig F. Dispersion and Absorption of Sound in Nematics // Z. fur Physik. 1973. В. 258. № 3. P. 199–208.
2. Немцов В.Б., Табидзе А.А. Анизотропия динамической вязкости и модуля сдвига в нематическом жидком кристалле // Акуст. журн. 1987. Т. 33. Вып. 3. С. 529–534.
3. Осипов М.А., Терентьев Е.М. Вращательная диффузия молекул и реологические свойства жидких кристаллов // Препринт № 5. 1988. Ин-т Кристаллографии АН СССР, Москва.
4. Кожевников Е.Н. Релаксация углового распределения молекул нематического жидкого кристалла в звуковом поле // Акуст. журн. 1994. Т. 40. № 3. С. 412–416.
5. Степанов В.И. Кинетическая теория динамических свойств нематических жидких кристаллов // К статистической теории нематических жидких кристаллов. Свердловск: Изд. Уральского Научного центра, 1982. С. 39–61.

6. Степанов В.И. Кинетическая теория вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов // Статистические и динамические задачи теории упругости и вязкоупругости. Свердловск: Изд. Уральского Научного центра, 1983. С. 46–57.
7. Кожевников Е.Н. Статистическая теория акустической анизотропии нематического жидкого кристалла // Акуст. журн. 1994. Т. 40. № 4. С. 613–618.
8. Дьярманти И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.
9. Де Жен // Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
10. Сонин А.С. Лекции по жидким кристаллам. Ч. 1. М.: МГУ, 1979. С. 122.
11. Кожевников Е.Н., Чабан И.А. Распространение звука в нематическом жидком кристалле вблизи перехода его в изотропную фазу // Акуст. журн. 1978. Т. 24. № 3. С. 363–371.

Viscoelastic Properties of Nematic Liquid Crystals in Shear Waves

N. G. Dolmatova and E. N. Kozhevnikov

The viscoelastic stress tensor traceable to the relaxation of the angular distribution of molecules in nematic liquid crystals (NLCs) is determined for a microscopic model of NLCs with an orientational energy of particles in the form of a Mayer–Saupe self-consistent field. The dispersion terms in the Leslie viscosity coefficients and the temperature dependence of dispersion for these coefficients are determined. The necessity is demonstrated for the fourth moments of the angular distribution to be taken into account when determining the viscoelastic properties of NLCs.