

Влияние ограничивающей поверхности на вращательную вязкость жидких кристаллов

© А.В. Захаров

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alex@microm.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 17 декабря 1997 г.
В окончательной редакции 9 апреля 1998 г.)

В рамках статистического подхода, использующего аппарат прямых корреляционных функций, исследовано влияние поверхности, ограничивающей нематическую жидкую фазу, на вращательную вязкость γ_1 . Конкретные расчеты проведены для модельной системы, образованной взаимодействующими посредством потенциала Гэй-Берне эллипсоидальными молекулами вблизи ограничивающей поверхности.

Теоретическое описание диссипационных процессов в жидких кристаллах (ЖК) по-прежнему привлекает внимание исследователей [1]. Несмотря на то что удалось достичь определенных качественных успехов на пути построения молекулярной теории реологических свойств нематических жидких кристаллов (НЖК), говорить о создании теории, которая позволила бы описать реологические процессы из первых принципов, исходя лишь из вида гамильтониана, все еще рано.

Но поскольку коэффициент вращательной вязкости γ_1 принадлежит к числу определяющих параметров динамики ЖК, а к настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по вязкости ЖК [2], неизбежно встает вопрос теоретической интерпретации этих данных.

В основном эта проблема решалась, с одной стороны, либо на основе упрощенной молекулярной модели свободного объема [3], либо теории, основанной на кинетическом уравнении Фоккера-Планка для модели НЖК в полимерном растворе [4], либо, наконец, с оценкой коэффициента вращательной вязкости в рамках все той же фоккер-планковской кинетики [5], а с другой стороны, с использованием метода неравновесного статистического оператора (НСО) [6] и учетом различных корреляций для описания реологических процессов в НЖК [7].

Существенным недостатком этих подходов к описанию вращательной вязкости в НЖК является то, что вносимые в теорию приближения не подчиняются определенной иерархии и служат лишь решению частных трудностей, что в конце концов даже не позволяет провести сравнение конечных результатов. Другим слабым местом всех без исключения подходов является большое количество подгоночных параметров.

Целью настоящей работы является исследование влияния ограничивающей поверхности на вращательную вязкость жидких кристаллов в рамках объединенной модели Немцова [7] и Брук-Левинсона и Захарова [8]. При этом необходимая для окончательных расчетов γ_1 ориентационная функция распределения может быть получена в рамках независимой статистической теории [9] или с помощью методов молекулярной динамики [10]. Устанавливаемая теорией связь между γ_1 и параметрами

порядка ЖК системы в свою очередь позволяет описать температурную зависимость коэффициента вращательной вязкости.

1. Основные результаты статистической теории вязкости

Энергия диссипации нематических жидких кристаллов определяется тензором вязких напряжений

$$\sigma = \alpha_1(\mathbf{nn} : A)nn + \alpha_2\mathbf{nN} + \alpha_3\mathbf{Nn} + \alpha_4A + \alpha_5\mathbf{nn}A + \alpha_6\mathbf{Ann}, \quad (1)$$

где $A = 1/2(\partial_i v_j + \partial_j v_i)$ — симметричная часть тензора градиентов скорости течения НЖК, $\mathbf{N} = d\mathbf{n}/dt - (\mathbf{\Omega} \times \mathbf{n})$, где $\mathbf{\Omega} = 1/2(\partial_i v_j - \partial_j v_i)$, \mathbf{n} — единичный вектор директора НЖК, а величины α_i ($i = 1, \dots, 6$) — коэффициенты вязкости, известные как коэффициенты Лесли [1].

Для коэффициентов Лесли справедливо соотношение Пароди [1]

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5, \quad (2)$$

и, таким образом, из шести коэффициентов α_i только пять являются независимыми. В изотропной фазе все α_i , кроме α_4 , равны нулю, а величина α_4 имеет смысл сдвиговой вязкости изотропной жидкости.

В случае жидкокристаллической фазы коэффициент, имеющий смысл коэффициента вращательной вязкости $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$, представляет наибольший интерес, поскольку определяет диссипацию энергии при отсутствии гидродинамического потока за счет лишь вращения директора \mathbf{n} под действием внешних сил.

Первое микроскопическое описание вращательной вязкости НЖК (и всех других коэффициентов Лесли) было дано в работах Диого и Мартинса (ДМ) [3], где было высказано предположение, что коэффициент вращательной вязкости

$$\gamma_1 \sim S^2 \exp [S^2 E / [k(T - T_N)]] \quad (3)$$

пропорционален характерному времени релаксации НЖК, связанному с вероятностью преодоления потенциального барьера при переориентации молекулы. При

этом величина барьера определяется как средним ориентирующим полем, действующим на молекулу, так и параметрами свободного объема НЖК, необходимого для переориентации молекулы. Существенно, что энергия активации, связанная со средним молекулярным полем, пропорциональна квадрату параметра порядка S и заметно меняется вблизи точки перехода в изотропную фазу T_{NI} . Здесь $S \equiv \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle$ — параметр порядка, $\cos \theta_i = \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}$, \mathbf{k} — единичный вектор, направленный вдоль длинной оси молекулы i , P_2 — полином Лежандра порядка двух [1], а угловые скобки означают среднее статистическое.

Существенным недостатком такого подхода является то, что не удается описать различие между коэффициентами Лесли, так как предполагается, что все они определяются одним и тем же временем релаксации. В то же время из эксперимента известно, что все коэффициенты Лесли существенно отличаются не только по абсолютной величине, но и по знаку [1].

Интересный подход к описанию вращательной вязкости ЖК полимерных растворов был предложен в работах Доу и Кузу (ДК) [1]. Однако границы применения этого подхода ограничены прежде всего полимерными системами, характеризующимися большой вязкостью и низкой объемной долей молекул. Другим недостатком этого подхода является отсутствие экспоненциальной температурной зависимости коэффициентов Лесли, наблюдаемой в экспериментах [2], а также то, что вычислить коэффициент вращательной вязкости

$$\gamma_1 \sim \frac{\rho k T S}{D_R \xi}, \quad (4)$$

можно лишь вычислив коэффициент вращательной самодиффузии D_R и параметр $\xi = 1/\cos(2\varphi_0)$, связанный с предельным углом φ_0 ориентаций осей нематического порядка гидродинамическим потоком. Здесь возникает самостоятельная проблема — вычисление коэффициента вращательной самодиффузии, или ”микроскопического трения”.

Несколько лет тому назад Брук–Левинсоном и Захаровым (БЛЗ) [8] была предложена простая молекулярная модель для расчета коэффициента вращательной самодиффузии жидкокристаллических систем, основанная на теории случайных блужданий в комбинации с некоторыми статистико-механическими идеями, в результате чего выражение для коэффициента вращательной самодиффузии

$$D_R = \pi^3 [kT/2\pi I]^{\frac{1}{2}} F\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (5)$$

представлено в виде функции температуры T , момента инерции молекулы I и значения ориентационной функции распределения $F(\theta)$ в точке $\theta = \pi/2$, что соответствует ориентации молекулы перпендикулярно директору. Как известно, в жидком кристалле $F(\theta)$ обладает достаточно острым максимумом при $\theta = 0$, быстро убывая к точке $\theta = \pi/2$, в которой она имеет малое, но конечное значение. Можно сказать, что величина

$F(\pi/2)$ определяет ширину ”ворот”, через которые в ориентационном пространстве диффундируют молекулы. Если $F(\pi/2) = 0$, то и $D_R = 0$, т.е. вращательная диффузия отсутствует, что соответствует полностью упорядоченному кристаллу. Этот неизвестный а priori множитель $F(\pi/2)$ может быть заимствован, например, из результатов расчета методом молекулярной динамики [10] или из статистической теории [9]. Все это позволяет придать теории ДК логически законченный вид.

Следующий шаг на пути построения молекулярной теории вязкости был сделан в работах Осипова и Терентьева (ОТ) [5], где в рамках теории молекулярного поля с использованием кинетического уравнения Фоккера–Планка удалось оценить коэффициент вращательной вязкости

$$\gamma_1 \sim \frac{\rho \lambda}{6} [J/kT]^{\frac{1}{2}} \exp[J/kT], \quad (6)$$

где $\rho = N/V$ — плотность системы N частиц в объеме V , а $J = J_0 S$, где J_0 — высота потенциала Майера–Заупе. Но и в этой теории основную трудность представляет оценка коэффициента ”микроскопического трения” молекул $\lambda = \frac{kT}{D_R}$. В работе ОТ оценка коэффициента λ была дана из общих размерных соображений в виде $\lambda \sim \eta l^3$, где η — некоторый затравочный коэффициент вязкости, имеющий порядок изотропной вязкости α_4 , а l — длина молекулы. Если к этому добавить, что значения подгоночного параметра J лежат в интервале $4.0 < \frac{J}{kT} < 7.0$, то при разумном выборе других параметров, включенных в теорию ОТ, удастся добиться согласия по порядку величины с опытными данными для коэффициента вращательной вязкости параазоксианизолола [2].

Еще один подход к описанию вращательной вязкости в НЖК был развит Немцовым [7] в рамках метода НСО [6]. В отличие от упомянутых выше исследований в этом подходе учитываются не только автокорреляции микроскопического тензора напряжений, но и корреляции этой величины с потоками тензорного параметра порядка и директора. Расчет этих корреляций указывает на важное значение вклада в коэффициенты вязкости взаимодействия между течением среды и ориентацией молекул. Выполненное в рамках метода НСО наравновесное усреднение микроскопического тензора напряжений и уравнений движения для параметра порядка и директора (см. уравнения (30)–(36) [11]) с учетом того фактора, что временные корреляционные функции, определяющие коэффициенты вязкости, рассчитаны приближенно с помощью уравнения Фоккера–Планка (см. уравнения (37)–(40) [11]), позволило записать интересующее нас выражение для коэффициента вращательной вязкости γ_1 в виде

$$\gamma_1 = \frac{6\rho}{D_R} f(S), \quad (7)$$

где

$$f(S) = \frac{(3.181 + 0.757S)S^2}{2.881 + 512.36S^2 + 4.69S^3 - 0.743S^4}.$$

Но и в этом подходе основную трудность составляет расчет коэффициента вращательной самодиффузии D_R .

Несколько лет тому назад была предпринята попытка сравнительного анализа результатов расчета γ_1 в рамках моделей ДМ, ОТ и экспериментальных данных для ряда ЖК-соединений [12]. На первый взгляд результаты сравнений достаточно обнадеживающие, но большое количество подгоночных параметров, используемых в расчетах, несколько снижает ценность этих подходов и не позволяет рассчитывать вращательную вязкость из первых принципов, исходя только из вида гамильтониана системы.

2. Влияние ограничивающей поверхности на вращательную вязкость

Основной задачей настоящей работы является исследование влияния взаимодействующей поверхности на вращательную вязкость в рамках уже развитого статистического подхода [7], использующего аппарат прямых корреляционных функций [7,11].

Предпочтение, отданное подходу Немцова [7], обусловлено рядом причин: во-первых, более полным учетом корреляций микроскопического тензора напряжений с потоками тензорного параметра порядка и директора, а во-вторых, учетом вкладов, обусловленных взаимодействием между течением среды и ориентацией молекул. Привлечение теории БЛЗ [8] для описания процессов вращательной самодиффузии позволяет записать выражение для коэффициента γ_1 в виде, удобном для непосредственных расчетов,

$$\gamma_1 = \frac{6\rho}{\pi^3} [2\pi I/kT]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{F(\pi/2)} f(S). \quad (8)$$

Другая возможность представления γ_1 связана с известным разложением ориентационной функции распределения в ряд по полиномам Лежандра

$$F(\theta) = \sum_l \frac{2l+1}{2} \langle P_l(\cos \theta) \rangle P_l(\cos \theta), \quad (9)$$

где l — четное число. Полагая здесь $\theta = \pi/2$, получим

$$F(\pi/2) = \sum_l \frac{2l+1}{2} \langle P_l(\cos \theta) \rangle P_l(\cos \pi/2). \quad (10)$$

Поскольку большинство экспериментальных методов позволяет найти лишь несколько младших коэффициентов в (10), то, ограничиваясь первыми членами до $l = 3$, получим

$$F(\pi/2) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{5}{2} \langle P_2 \rangle + \frac{27}{8} \langle P_4 \rangle - \frac{65}{16} \langle P_6 \rangle \right]. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (8), получаем, что коэффициент вращательной вязкости выражается через температуру

T , момент инерции молекулы I , параметры порядка $\langle P_l \rangle$ и плотность системы ρ .

Проведем оценку D_R и γ_1 для нематика параазоксианизола. Согласно [9], $F(\pi/2) \approx 0.05$; при $T = 390$ К, $I = 20 \cdot 10^{-44}$ кг · м², $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К оценка по (5) дает $D_R \approx 1.1 \cdot 10^{10}$ с⁻¹, что достаточно близко как к молекулярно-динамической оценке [13] ($D_R = 0.4 \cdot 10^{10}$ с⁻¹), так и экспериментальной оценке [14] ($D_R \approx 10^{10} - 10^{11}$ с⁻¹), в то время как оценка γ_1 по (8) дает $\gamma_1 \approx 0.0536$ ps. Это значение достаточно хорошо согласуется с экспериментальной оценкой $\gamma_1^{\text{exp}} \approx 0.067$ ps [15].

В случае же нематической фазы, ограниченной плоской стенкой, параметры порядка $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$, $\langle P_6 \rangle$ меняются с изменением расстояния от поверхности. Как показывают результаты расчетов, влияние стенки вне зависимости от характера взаимодействующей поверхности простирается всего лишь на несколько молекулярных слоев и определяется в основном межмолекулярными корреляциями [9].

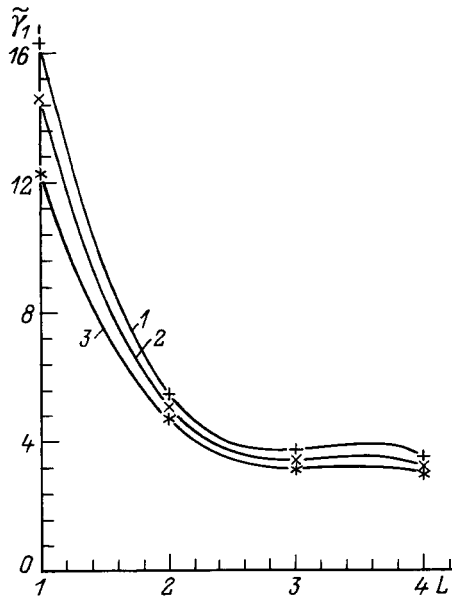
Используя параметры порядка $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$, $\langle P_6 \rangle$, вычисленные с помощью одночастичной функции распределения ориентации молекул, определенной в [9], рассчитаем коэффициент вращательной вязкости γ_1 в зависимости от расстояния до ограничивающей поверхности в рамках подхода Немцова, Брук–Левинсона, Захарова по формуле (8) с учетом выражения (11). Расчет ориентационной функции распределения $F(\theta)$, входящей в выражение (8) для коэффициента вращательной вязкости, как уже было отмечено, можно провести либо в рамках независимой статистической теории, либо с помощью молекулярно-динамических вычислений.

Один из таких подходов к расчету функции $F(\theta)$ в рамках метода условных распределений [16–18] детально изложен в работе [9]. При этом потенциал взаимодействия эллипсоидальных молекул, образующих нематическую фазу, был выбран в форме Гэй–Берне [16]

$$\Phi(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = 4\epsilon_0 \epsilon(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{ij}) \times \{ (\sigma_0/r_{ij})^{12} - (\sigma_0/r_{ij})^6 \}, \quad (12)$$

где $r_{ij} = |\mathbf{q}_{ij}| - \sigma(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{ij} + \sigma_0)$, \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_j — единичные векторы, направленные вдоль длинных осей эллипсоидальных молекул с номерами i и j соответственно, \mathbf{q}_{ij} — вектор, соединяющий центры молекул, $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{q}_{ij}/|\mathbf{q}_{ij}|$. Параметры потенциальной энергии $\epsilon(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{ij})$ и размера $\sigma(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{ij})$ представляют собой функции, зависящие от взаимной ориентации молекул i и j . Они определены уравнениями (3), (4) и (8)–(10) работы [16] соответственно. Эти функции также зависят от формы молекул, определяемой параметром эллипсоидальности молекулы $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$, где σ_{\parallel} — длина длинной полуоси эллипсоидальной молекулы, а σ_{\perp} — длина короткой полуоси, и от энергетического параметра ϵ_l/ϵ_s (в обозначениях [16]).

Наличие твердой стенки предполагает, что молекулы, образующие нематическую фазу, занимают полупространство $x \geq 0$ (координатная система выбрана таким



Зависимость безразмерного коэффициента вращательной вязкости γ_1 от расстояния до стенки L при $v^* = 4.0$, $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 3.0$, $\epsilon_w = 5.0\epsilon_0$ и безразмерных температурах $\theta = 0.75$ (1), 0.7885 (2) и 0.827 (3). Значения параметров μ и ν (в обозначениях [16]) были выбраны равными 1 и 2 соответственно.

образом, что ось x совпадает с направлением нормали к поверхности, а ось z ориентирована так, что директор находится в плоскости xz). Стенка также взаимодействует с молекулами нематика посредством потенциала

$$\Phi(\mathbf{e}_i, x_i) = \frac{2\pi}{3} \frac{\epsilon_w}{\sigma_w^2} \left[\frac{2}{15} (\sigma_0/\sigma_w x_i)^9 - (\sigma_0/\sigma_w x_i)^3 \right]. \quad (13)$$

Энергетический ϵ_w и размерный σ_w параметры зависят от ориентации молекулы i и определены выражениями (20) и (21) работы [9] соответственно. Энергетический параметр $\epsilon_w = \epsilon\epsilon_0$ определяет величину взаимодействия стенки с молекулами системы, x_i есть расстояние молекулы от стенки, $\mathbf{e}_i = (e_{i,x}, e_{i,y}, e_{i,z})$.

В дальнейшем будем использовать ϵ_0 как единицу энергии, σ_{\perp} — как единицу длины. В этой системе единиц предложенная теория содержит несколько независимых параметров: безразмерные объем $v^* = v/\sigma_{\perp}^3$ и температуру $\theta = kT/\epsilon_0$, а также параметры ϵ_w и $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$, отражающие степень взаимодействия стенки с молекулами системы и характер эллипсоидальности самих молекул соответственно. Последний параметр был выбран $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 3$.

Результаты вычислений с использованием модельных потенциалов (12) и (13) показали, что величина безразмерного коэффициента вращательной вязкости $\tilde{\gamma}_1 = \gamma_1 \sigma_{\perp}^3 / (\epsilon_0 l)^{\frac{1}{2}}$ убывает с ростом температуры θ и сильно зависит от расстояния до ограничивающей поверхности $L = x/\sigma_{\perp}$ (см. рисунок). Значение γ_1 резко уменьшается обычно в пределах первых двух молекулярных объемов и быстро достигает объемного значения γ_b . Такое поведение коэффициента вращательной вязкости можно объяснить тенденцией молекул

к большему упорядочению вблизи сильнодействующей поверхности ($\epsilon_w = 5.0\epsilon_0$), чем в объеме нематика. Это подтверждается результатами расчетов параметра порядка $S(L) = \langle P_2^L(\cos \theta_i) \rangle$ в зависимости от расстояния L до ограничивающей поверхности. Величина $S(L)$ также резко уменьшается в пределах все тех же первых двух молекулярных слоев, и быстро достигает объемного значения (см. рис. 1 в [9]). Альтернативные вычисления с помощью методов молекулярной динамики, проведенные с использованием межмолекулярных потенциалов (12) и потенциалов взаимодействия молекул нематика с ограничивающей поверхностью (13), дают хорошее количественное согласие (см. рис. 1 в [9]). Поскольку среди параметров порядка $S(L)$ имеет наибольшую абсолютную величину, $S(L)$ и определяет поведение ориентационной функции $F(\theta)$ и коэффициента вращательной вязкости, и этим объясняется резкое уменьшение величины γ_1 в зависимости от расстояния до ограничивающей поверхности.

Основной результат настоящей работы состоит в том, что предложено новое модельное описание вращательной вязкости НЖК в рамках статистико-механического подхода, объединяющего идеи метода неравновесного статистического оператора [6] и метода условных распределений [18]. Коэффициент вращательной вязкости γ_1 определяется моментом инерции молекул, образующих нематическую фазу, ее плотностью и температурой, а также параметрами порядка, для вычисления которых необходимо располагать лишь потенциалами межмолекулярного взаимодействия. Теория не содержит подгоночных параметров и дает хорошее количественное совпадение как с экспериментальными результатами для параазоксианизола, так и с результатами, полученными альтернативными методами, например методами молекулярной динамики. В рамках предложенной модели исследовано влияние ограничивающей поверхности на вращательную вязкость НЖК. При этом характер влияния поверхности во многом подобен тому влиянию, которое оказывает ограничивающая поверхность на сдвиговую вязкость изотропной жидкости [19], поскольку эта поверхность способствует образованию пристенных ориентированных слоев.

В заключение автор благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 98-03-32448а) и Фонд по естественным наукам (грант № 97-0-9.3-37) за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] G. Vertogen, W. de Jue. Thermotropic Liquid Crystals. Fundamentals. Springer Series in Chemical Physics / Ed. V. Goldanskii, F. Shafer, J. Toennies (1988). V. 45.
- [2] В.В. Беляев. Успехи химии **58**, 10, 1601 (1989).
- [3] A.C. Diogo, A.F. Martins. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **66**, 1, 133 (1981); J. de Phys. (Paris) **43**, 3, 779 (1982).
- [4] N. Kuzuu, M. Doi. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 12, 3486 (1983); **53**, 5, 1031 (1984).

- [5] M.A. Osipov, E.M. Terentjev. *Nuovo Cimento* **12D**, 9, 1223 (1990); *Phys. Lett.* **A134**, 301 (1989).
- [6] Д.Н. Зубарев. *Неравновесная статистическая термодинамика*. Наука, М. (1971). 415 с.
- [7] В.Б. Немцов. *Теоретическая и прикладная механика (Минск)*, **12**, 111 (1985).
- [8] E.T. Brook-Levinson, A.V. Zakharov. *Europhys. Lett.* **22**, 439 (1993).
- [9] A.V. Zakharov. *Phys. Rev.* **E51**, 6, 5880 (1995).
- [10] D. Sandstrom, A. Komolkin, A. Maliniak. *J. Chem. Phys.* **104**, 23, 9620 (1996); A. Komolkin, A. Laaksonen, A. Maliniak. *J. Chem. Phys.* **101**, 5, 4103 (1994).
- [11] A.V. Zakharov. *Phys. Lett.* **A193**, 471 (1994).
- [12] Wu Shin-Tsou, C. Wu. *Phys. Rev.* **A42**, 4, 2219 (1990).
- [13] А.Л. Цыкало, А.Д. Багмет. *ФТТ* **20**, 4, 1326 (1978).
- [14] J. Topler, B. Alefeld, T. Springer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **26**, 2, 297 (1974).
- [15] H. Gasparoux, J. Prost. *J. de Phys. (Paris)* **32**, 12, 9539 (1971).
- [16] J.B. Gay, B.J. Berne. *J. Chem. Phys.* **74**, 4, 3316 (1981).
- [17] L.A. Tsykalo, A.D. Bagmet. *Acta Phys. Pol.* **A55**, 1, 111 (1979).
- [18] Л.А. Ротт. *Статистическая теория молекулярных систем*. Наука, М. (1978). 280 с.
- [19] N.V. Churaev, V.D. Sobolev, Z.M. Zorin. In: *Thin liquid films and boundary layers*. Academic Press, N. Y. (1971). 213 p.