УДК 534.231

А. С. Кашицын

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОПИСАНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

MATHEMATICAL MODELS FOR DESCRIPTION OF ACOUSTICAL PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALS

Ивановский государственный университет, Шуйский филиал, НИИ наноматериалов, 153025 Иваново, ул. Ермака, д. 37. E-mail: ASKashitsin@yandex.ru

В работе приводится анализ различных математических моделей описания вязкоупругих параметров термотропных жидких кристаллов различного типа симметрии.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, вязкость, упругие модули, скорость ультразвука, коэффициент поглощения ультразвука.

The analysis of various mathematical models used to describe viscoelastic properties of thermotropic liquid crystals of different types of symmetry are presented.

Key words: liquid crystals, viscosity, elastic modules, ultrasound velocity, attenuation of ultrasound.

Введение

При теоретическом описании процессов распространения упругих колебаний в жидких кристаллах (ЖК) используются феноменологический и молекулярностатистический подходы. Основу первого из них составляет предположение о возможности представления ориентационной части свободной энергии в виде степенного ряда по тензорному параметру порядка Q_{ik} (модель Ландау – Де Жена [1, 2]). Равновесное состояние определяется минимумом свободной энергии системы. Процессы релаксации параметра порядка к равновесному значению описываются уравнением Ландау – Халатникова [3].

Основу молекулярно-статистического подхода составляет вычисление функции распределения ориентаций молекул в пространстве. Наибольших успехов в решении этой задачи достигла модель среднего поля, впервые реализованная для нематических жидких кристаллов (НЖК) в работах Майера и Заупе [4], впоследствии неоднократно уточняемая многими исследователями. Более сложный вопрос о поведении функции распределения при нестационарных возмущениях для НЖК впервые был исследован теоретически в работах Покровского [5] и Хесса [6] на основе уравнения Фоккера-Планка. Авторы этих работ распространили одночастичное приближение из равновесной области в неравновесную и рассматривали изменение функции распределения во времени как вращательную диффузию отдельной молекулы в среде с эффективной вязкостью.

Наиболее развитой для описания вязкоупругих свойств жидких кристаллов в настоящее время является теория континуума, впервые предложенная де Женом, а затем обобщенная, как макроскопическая динамика (гидродинамика) систем, имеющих пространственное упорядочение в работах Мартина, Пароди, Першана [7]. В дальнейшем

[©] Кашицын А. С., 2013

теоретические представления динамики жидких кристаллов различного типа симметрии были развиты в работах Каца и Лебедева [8].

Основная задача теоретического описания макроскопической динамики систем с пространственным упорядочением сводится к построению системы гидродинамических уравнений и нахождению ее решений, которые определяют спектр собственных колебаний системы. Границы применимости макроскопического описания задаются микроскопическими характеристиками среды. Принимая во внимание, что максимальный размер вытянутых молекул жидких кристаллов составляет ~1...5 нм, а скорость распространения упругих колебаний ~10³ м/с, приходим к выводу, что макроскопический подход в описании динамических свойств ЖК справедлив вплоть до частот ~10¹² Гц, трудно достижимым экспериментально. Применительно к лиотропным жидкокристаллическим системам аналогичные оценки изменяются более чем на порядок, но в описании принципиально ничего не изменяют.

Как правило, термотропные жидкокристаллические фазы различной симметрии сменяют друг друга в относительно небольшом интервале температур между изотропным и кристаллическим состояниями. Мезоморфные превращения проявляют свойства, характерные для фазовых переходов второго рода. Таким образом, большинство термотропных мезофаз находятся в условиях влияния процессов, характерных для фазовых превращений, что необходимо учитывать при анализе результатов, полученных теоретическими и экспериментальными методами.

Нематическая фаза

В НЖК анизотропия физических свойств обусловлена дальним ориентационным порядком длинных осей молекул. Изменение энергии системы в этом случае происходит только при деформациях, связанных с неоднородным по образцу поворотом директора. Таким образом, энергия деформации может быть выражена через производные компонент директора по координатам. Общий вид плотности свободной энергии деформированной нематической жидкости F_d в виде квадратичного разложения по производным директора впервые был получен Франком [9] и имеет известный вид:

$$F_d = \frac{K_1}{2} \left(div \ \vec{n} \right)^2 + \frac{K_2}{2} \left(\vec{n} \cdot rot \ \vec{n} \right)^2 + \frac{K_3}{2} \left(\vec{n} \times rot \ \vec{n} \right)^2, \tag{1}$$

где К₁, К₂, К₃ – модули упругости Франка.

Коэффициенты K_1 , K_2 , K_3 , описывают изотермические деформации нематика. Три комбинации производных директора, входящих в выражение (1), определяют независимые деформации поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба. Энергия деформации (1) в макроскопической динамике НЖК играет роль, аналогичную упругой энергии деформации твердых кристаллов. Таким образом, динамика НЖК занимает промежуточное положение между гидродинамикой и теорией упругости.

Следует отметить, что построение полной системы гидродинамических уравнений НЖК представляет собой весьма сложную задачу, для решения которой применялись различные теоретические подходы. Для малых колебаний гидродинамические уравнения НЖК допускают линеаризацию. В этом случае теоретическая модель приводит к тому, что в гидродинамическом пределе ($\omega \tau \ll 1$) поправки к скорости продольного ультразвука, связанные с наличием дополнительной динамической переменной, оказываются малы, а избыточное поглощение отсутствует. В этом приближении скорость продольного ультразвука изотропна и определяется тем же выражением, что и для обычной изотропной жидкости: где *P* – давление, *р* – плотность, *S* – энтропия.

В следующем по волновому вектору приближении появляется анизотропное поглощение ультразвука, которое обусловлено вкладом пяти коэффициентов вязкости [7, 8]:

$$\alpha_{\eta} = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \Big[(\eta_1 + \eta_2) + 2(\eta_3 + \eta_4 - \eta_1 - \eta_2) \cos^2 \theta + (\eta_1 + \eta_2 + \eta_5 - 2\eta_3 - 2\eta_4) \cos^4 \theta \Big],$$
(3)

где θ – угол между волновым вектором и директором, $\eta_1 \eta_2$, η_3 , η_4 , η_5 – коэффициенты вязкости.

Вклад теплопроводности среды в анизотропию коэффициента поглощения ультразвука имеет вид [8]:

$$\alpha_{menn} = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \Big[\kappa_{\perp} + \left(\kappa_{\perp} - \kappa_{\parallel} \right) \cos^2 \theta \Big] \cdot \left(\frac{1}{c_V} - \frac{1}{c_P} \right), \tag{4}$$

где c_V , c_P – удельные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении, соответственно; κ_{\parallel} , κ_{\perp} – коэффициенты теплопроводности вдоль и перпендикулярно направлению директора. Как показывают оценки вклад теплопроводности в коэффициент поглощения ультразвука ЖК существенно меньше вклада коэффициентов вязкости.

В работе [10] предпринята попытка феноменологического описания закономерностей распространения ультразвука в одноосных мезофазах различного типа с единых позиций в рамках представлений теории упругости твердых кристаллов гексагональной группы симметрии. Известно, что в этом случае существуют пять независимых отличных от нуля модулей упругости $C_{11} = C_{22}$, C_{12} , $C_{13} = C_{23}$, C_{33} , $C_{44} = C_{55}$. В плоскости, перпендикулярной гексагональной оси, упругие свойства таких кристаллов оказываются изотропными. Диссипативные процессы, связанные с деформациями, в этой работе учитываются феноменологически путем введения соответствующих комплексных упругих модулей:

$$\widetilde{C}_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta} - i\omega D_{\alpha\beta} \,, \tag{5}$$

где $\tilde{C}_{\alpha\beta}$ – комплексный упругий модуль, $D_{\alpha\beta}$ – коэффициенты, характеризующие диссипативные процессы. Здесь трехмерные индексы обозначаются буквами латинского алфавита (*i*, *k*, *l*...), а шестимерные буквами греческого алфавита (α , β ...).

Учитывая, что для продольного ультразвука $C_{\alpha\beta} >> \omega D_{\alpha\beta}$, и полагая, что анизотропия скорости звука является малой величиной по сравнению с ее абсолютным значением, для скорости и коэффициента поглощения продольного ультразвука можно получить:

$$\frac{2\rho\tilde{n}^{2} = \tilde{N}_{11}\sin^{2}\theta + \tilde{N}_{33}\cos^{2}\theta + \tilde{N}_{44} + \sqrt{\left[(\tilde{N}_{11} - \tilde{N}_{44})\sin^{2}\theta + (\tilde{N}_{33} - \tilde{N}_{44})\cos^{2}\theta\right]^{2} + 4(\tilde{N}_{13} + \tilde{N}_{44})^{2}\sin^{2}\theta\cos^{2}\theta}$$
(6)

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \Big[D_{11} \sin^2 \theta + D_{33} \cos^2 \theta + (2D_{13} + 4D_{44} - D_{11} - D_{33}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta \Big], \tag{7}$$

где *D*_{αβ} – коэффициенты, имеющие размерность вязкости, θ – угол между волновым вектором и директором.

Если пренебречь вкладом дополнительной гидродинамической переменной в уравнениях движения нематической жидкости, получим, что скорость ультразвука в

НЖК является изотропной (т. е. $C_{11} = C_{13} = C_{33}$). Коэффициент упругости при сдвиговой деформации C_{44} в жидкости, в том числе и нематической, предполагается равным нулю.

Учитывая существенное отличие характера упругих деформаций нематической жидкости и твердых кристаллов, описанный выше подход, использующий матрицу коэффициентов упругости твердых кристаллов гексагональной симметрии, представляется весьма искусственным. Однако, сравнивая выражения (3) и (7), приходим к выводу, что с точностью до обозначений эти выражения эквивалентны друг другу.

Для описания диссипативных процессов в НЖК в общем случае используются восемь параметров: пять коэффициентов вязкости η_1 , η_2 , η_3 , η_4 , η_5 , коэффициент вращательной вязкости γ_1 и два коэффициента теплопроводности κ_{\parallel} и κ_{\perp} . Необходимо отметить, что общепринятый выбор определений коэффициентов вязкости ЖК до сих пор не сложился. В данной работе используются определения, приведенные в отечественной литературе [2, 8]. Данные определения позволяют записать выражение для диссипативной функции *R* в виде [2]:

$$2R = 2\eta_{1} \left(\upsilon_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \upsilon_{\gamma\gamma} \right)^{2} + \eta_{2} \upsilon_{\alpha\alpha}^{2} + 2\eta_{3} \upsilon_{\alpha z}^{2} + 2\eta_{4} \upsilon_{zz} \upsilon_{\alpha\alpha} + \eta_{5} \upsilon_{zz}^{2} + \frac{1}{T} \left[\kappa_{\parallel} (\partial_{z} T)^{2} + \kappa_{\perp} (\partial_{\alpha} T)^{2} \right] + \frac{h}{\gamma_{1}}, \quad (8)$$

где ось ОZ направлена вдоль директора; индексы α , β , γ пробегают значения x, y; h – характеристика молекулярного поля, стремящегося создать однородную ориентацию директора во всем образце; η_1 , η_2 , η_3 , η_4 , η_5 – коэффициенты вязкости, γ_1 – коэффициент вращательной вязкости; $\psi_k = (\partial_i \psi_k + \partial_k \psi_i)/2$ – тензор скоростей деформации.

Из выражения (8) следует, что коэффициенты вязкости η_1 и η_3 обусловлены градиентами скорости, направленными соответственно поперек и вдоль директора. Это коэффициенты сдвиговой вязкости. Коэффициенты η_2 , η_4 , η_5 характеризуют процессы диссипации механической энергии при деформациях всестороннего сжатия (растяжения) и являются коэффициентами объемной вязкости.

Между коэффициентами объемной вязкости существует связь [2]:

$$\eta_2\eta_5 > \eta_4^2 \tag{9}$$

Используя приведенные выше выражения, получим, что диссипативные параметры $D_{\alpha\beta}$ (5) связаны с коэффициентами вязкости и теплопроводности следующим образом:

$$D_{11} = \eta_1 + \eta_3 + \kappa_{\perp} (\gamma - 1) / c_P$$

$$D_{33} = \eta_5 + \kappa_{\parallel} (\gamma - 1) / c_P , \qquad (10)$$

$$2D_{13} + 4D_{44} - D_{11} - D_{33} = 2\eta_4 + 2\eta_2 - \eta_5 - \eta_1 - \eta_3$$

где c_P – теплоемкость при постоянном давлении, $\gamma = c_P / c_V$.

Коэффициенты вязкости в континуальной теории являются феноменологическими константами, а в кинетической теории выражаются через соответствующие микроскопические параметры.

Для решения задачи о распространении упругих колебаний в НЖК в рамках молекулярно-кинетического подхода применялось уравнение Фоккера – Планка в приближении среднего поля [11]. В рамках этой модели были получены следующие выражения для скорости и коэффициента поглощения ультразвука:

$$c = c_0 \left(1 + \frac{\omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} E_1 + \frac{\omega^2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} E_2 \right), \tag{11}$$

$$\alpha = \frac{\omega^2}{c_0} \left(\frac{\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} E_1 + \frac{\tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} E_2 \right) + B\omega^2,$$
(12)

где c_0 – скорость ультразвука в пределе низких частот; τ_1 – время релаксации скалярной моды возмущения параметра порядка, τ_2 – время релаксации тензорной моды возмущения параметра порядка; E_1 и E_2 – коэффициенты, зависящие от температуры, формы молекул, параметров межмолекулярного взаимодействия и направления распространения ультразвука относительно директора; B – константа, определяемая коэффициентами сдвиговой вязкости и формой молекул.

В цитируемой работе было получено выражение, определяющее зависимость скорости продольного ультразвука в НЖК от направления его распространения относительно директора:

$$c(\theta) = c_0 \left[1 + \frac{\omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \left(A + B \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) + C \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right)^2 \right) + \frac{\omega^2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} D \sin^4 \theta \right], \quad (13)$$

где *A*, *B*, *C*, *D* – коэффициенты, зависящие от температуры, формы молекул и параметров межмолекулярного взаимодействия; θ – угол между волновым вектором и директором.

Из приведенных выражений следует, что дисперсия звука должна описываться двумя механизмами, которые связаны с релаксацией скалярного и тензорного возмущения параметра порядка НЖК. При этом релаксация различных мод возмущения параметра порядка, вызванных ультразвуковой волной, может происходить независимо. Теоретические оценки значений τ_1 и τ_2 , входящих в выражения (11)–(13), не проводились.

Из (13) следует, что анизотропия скорости звука в НЖК имеет релаксационную природу, а при распространении звука вдоль директора не происходит возмущения тензорных характеристик параметра порядка. Соотношения (11)—(13) допускают непосредственную экспериментальную проверку, если провести измерения скорости и коэффициента поглощения ультразвука в НЖК для различных направлений его распространения относительно директора. Такие исследования, выполненные в [12], показали достаточное соответствие рассматриваемой теоретической модели экспериментальным результатам. Выявленные экспериментально закономерности анизотропного распространения ультразвука в НЖК позволяют сделать вывод об универсальности природы термодинамической неравновесности нематической жидкости, которая обусловлена, в основном, релаксацией функции распределения молекул по ориентациям в поле акустической волны [12].

Теоретическое описание процессов распространения ультразвука в НЖК было проведено также в работах [13, 14], которые касались исследования методов статистического описания критического роста анизотропии скорости и коэффициента поглощения звука в окрестности температуры фазового перехода НЖК в изотропную фазу. В этих работах показано, что основной вклад в коэффициент поглощения ультразвука в нематической фазе в окрестности фазового перехода изотропную фазу являются прочесы релаксации флуктуаций параметра порядка, а также процессы флуктуаций директора. Результаты расчета нашли удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными, которые были получены в работе [12].

На рис. 1 приведена температурно-частотная зависимость относительной анизотропии скорости ультразвука ($\Delta c/c$) в НЖК мезогена 4-*н*-бутилоксифениловый эфир 4'-*н*-нонилоксибензойной кислоты (H-134) [12]. Температура фазового перехода НЖК в изотропную фазу $T_{NI} = 86,7$ °C, температура перехода НЖК в смектическую A фазу $T_{NA} = 72,5$ °C.



Рис. 1. Температурная зависимость относительной анизотропии скорости ультразвука в НЖК (H-134): 0 – 3 МГц, ■ – 5 МГц, Δ – 8,7 МГц, ▲ – 13,5 МГц, □ – 27,7 МГц, , • – 47 МГц [12]

Приведенные данные свидетельствуют об анизотропном характере релаксационных процессов в НЖК, что согласуется с выводами молекулярно-кинетического рассмотрения проблемы, в котором предполагается существование скалярной и тензорной мод возмущения параметра порядка (11), (12). В пределе низких частот ($\omega \tau <<1$) в условиях, когда влиянием процессов, связанных с фазовыми превращениями, можно пренебречь, анизотропия скорости звука в НЖК оказывается близка к нулю или принимает значения, которые трудно измеряемы экспериментально, что соответствует выводам статистического и гидродинамического описания акустических свойств нематической фазы.

Смектические фазы

В смектических фазах (СЖК) имеет место спонтанно нарушенная вращательная и одновременно трансляционная симметрия. Поэтому состояние смектика, также характеризуется параметром порядка Q_{ik} , но директор в этом случае не является независимой гидродинамической переменной. По сравнению с обычной изотропной жидкостью смектические фазы характеризуются дополнительной степенью свободы, связанной со смещением смектических слоев относительно равновесного положения по нормали. Это приводит к существованию двух типов акустических колебаний – первого и второго звука, в некотором смысле аналогичных первому и второму звуку в сверхтекучем гелии. Однако второй звук в сверхтекучем гелии связан с температурными волнами, а в СЖК — со сдвиговыми волнами, которые, в отличие от поперечного звука в твердом теле, имеют специфическую угловую зависимость — их фазовая скорость обращается в нуль при $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$ [15].

При адиабатном движении удельная энтропия остается неизменной для каждого элемента системы. Плотность энергии деформированного смектика может быть представлена в виде [2]:

$$E_d = \frac{A}{2\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 + C(\rho - \rho_0) \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2, \tag{14}$$

где *и* – смещение смектических слоев от равновесного положения, ось OZ вдоль направления нормали к смектическому слою, *A*, *B* и *C* — модули упругости.

Смещения смектических слоев относительно положения равновесия предполагаются малыми, такими, что слои остаются везде практически эквидистантными плоскости (*x*, *y*). Коэффициенты *A*, *B* и *C*, входящие в (14), представляют собой адиабатные значения модулей упругости. Коэффициент *K* характеризует деформацию поперечного изгиба, аналогично коэффициенту K_1 в нематиках (1), так как при малых искажениях слоя:

$$n_x \cong \frac{\partial u}{\partial x}, n_y \cong \frac{\partial u}{\partial y}, \ n_z \cong 1, \ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \operatorname{div} \vec{n}$$
 (15)

Изотермическое и адиабатное значения коэффициента *K* совпадают. Легко видеть, что в рассматриваемом приближении величина $\vec{n} \cdot rot \, \vec{n} \approx 0$, так что геликоидальное искажение структуры в обычных смектиках отсутствует. Типичным для смектических фаз жидких кристаллов является значение $B \sim 10^7 \Pi a$ [15], так что:

$$\frac{B}{\rho \cdot c^2} \ll 1,\tag{16}$$

где ρ – плотность среды, c – скорость звука ($\rho \sim 10^3$ кг/м³, $c \sim 10^3$ м/с). Это свидетельствует о малости модуляции плотности в смектических фазах.

Спектр упругих колебаний смектиков содержит две акустические моды, фазовые скорости которых в главном приближении по малому параметру (16) можно представить в виде [8]:

$$c_1(\theta) = c_0 + \frac{B \cdot \gamma}{\rho \cdot c_0} \cos^2 \theta + \frac{B}{2\rho \cdot c_0} \cos^4 \theta \tag{17}$$

$$c_2(\theta) = \left(\frac{B}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta \cdot \sin\theta , \qquad (18)$$

где θ – угол между волновым вектором и направлением нормали к смектическому слою, c_0 – скорость продольного ультразвука при $\theta = \pi/2$.

Адиабатный коэффициент межслоевого расширения *γ* определяется следующим образом [8]:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln l}{\partial \ln \rho}\right)_{s},\tag{19}$$

где *l* – межслоевое расстояние, *р* – плотность, *S* – энтропия.

Мода с фазовой скоростью $c_1(\theta)$ аналогична обычному звуку в жидкостях или продольному звуку в твердых телах. Мода с фазовой скоростью $c_2(\theta)$ носит название второго звука (как в сверхтекучем гелии), который аналогичен поперечному звуку в твердых телах.

Гидродинамическое описание смектиков аналогично гидродинамике нематиков. В том и в другом случаях речь идет о гидродинамике систем с дополнительными, по сравнению с обычной жидкостью, гидродинамическими переменными. Для нематиков такой переменной является директор, для смектиков — смещение смектических слоев относительно равновесного положения. Тензор вязких напряжений для смектиков и нематиков имеет одинаковый вид. В него входят пять коэффициентов вязкости, определения которых соответствуют выражению (9). Учет диссипативных процессов в линейных уравнениях гидродинамики смектиков приводит к тому, что коэффициент поглощения продольного ультразвука обусловлен, в основном, вязкостью и имеет следующий аналитический вид [8]:
$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \Big[(\eta_1 + \eta_2) \sin^4 \theta + 2(\eta_3 + \eta_4) \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta + \eta_5 \cos^4 \theta \Big], \tag{20}$$

где η_1 , η_2 , η_3 , η_4 , η_5 – коэффициенты вязкости в соответствии с определением (8). Сравнивая (20) и (3), приходим к выводу, что эти выражения эквивалентны.

Таким образом, имеет место подобие теоретического описания макроскопической динамики нематиков и смектиков, что отражает слабость модуляции плотности в смектических фазах. В первом приближении анизотропные характеристики скорости и коэффициента поглощения ультразвука в смектиках *A* имеют вид, аналогичный, полученному ранее для нематиков (6) и (7). В более низкосимметричных смектических фазах присутствует дополнительная степень свободы, связанная с неоднородным расположением молекул в слое, что приводит к дополнительному усложнению зависимости акустических параметров от направления распространения ультразвука, которая содержит большое число переменных и кинетических коэффициентов. В связи с этим, оказывается, невозможно сделать каких-либо реалистичных выводов относительно вклада отдельных процессов, характерных для СЖК, в поглощение ультразвука.

Связь тензора деформации с тензором напряжений для низкосимметричных смектиков имеет аналогичный вид, следовательно, и режимы распространения ультразвуковых волн имеют одинаковый характер. Например, анизотропные характеристики смектической *B*-фазы, экспериментально исследованные в [16], в целом подтвердили эти теоретические предположения. Следует отметить, что в методическом отношении экспериментальное исследование анизотропных характеристик смектических фаз жидких кристаллов акустическими методами представляет собой более сложную задачу, чем решение аналогичной задачи для НЖК. Дело в том, что магнитное поле, которое позволяет получить однородную ориентацию директора в нематической фазе, не может изменить ориентацию плоскости смектического слоя относительно волнового вектора, поэтому для исследования структурных особенностей смектических фаз следует использовать специальные методики [18].

Вместе с тем теоретический анализ проблемы распространения упругих колебаний в смектических фазах свидетельствует о том, что наличие смектических слоев приводит к эффекту, который не наблюдаются в НЖК. Этот эффект состоит в необычном для гидродинамики ограничении в пределе низких частот колебаний – некоторые коэффициенты вязкости смектиков оказываются обратно пропорциональными частоте колебаний в волне [8, 17], что в теоретической модели связано с вкладом нелинейных процессов тепловых флуктуаций смектических слоев.

Последовательный расчет величины поправок к коэффициентам вязкости, обусловленных флуктуациями слоевой структуры смектической *А*-фазы был проведен при решении нелинейных уравнений гидродинамики. Поправки к тензору вязкости, вызванные такими процессами, имеют вид [8]:

$$\delta' \eta_{iklm} = f^{\mu}_{ik} D^{\prime}_{\mu} D^{\prime}_{\nu} f^{\nu}_{lm} \frac{A}{\omega}, \qquad (21)$$

где индексы v и μ пробегают значения ρ , s, u; f_{ik}^{μ} и D_{μ} компоненты соответствующих векторов, A – коэффициент.

Флуктуационные поправки к коэффициентам вязкости η₂, η₄, η₅ имеют вид [15]:

$$\eta_2 = \eta_{02} + 2\gamma^2 \frac{A}{\omega}, \quad \eta_4 = \eta_{04} + 2\gamma(\gamma - 1)\frac{A}{\omega}, \quad \eta_5 = \eta_{05} + 2(\gamma - 1)^2 \frac{A}{\omega} \quad , \tag{22}$$

где ү – коэффициент межслоевого сжатия, параметр А определяется выражением:

$$A = \frac{kT}{128} \left(\frac{B}{K}\right)^{3/2},$$
 (23)

где В – модуль сжатия смектических слоев, К – коэффициент порядка модуля Франка.

Поправки, обусловленные тепловыми флуктуациями смектических слоев, к коэффициенту сдвиговой вязкости η_3 всегда малы, а к коэффициенту η_1 полностью отсутствуют. Коэффициенты объемной вязкости η_2 и η_5 всегда возрастают при уменьшении частоты (22), а характер изменения η_4 зависит от знака выражения $\gamma(\gamma -1)$. Теоретическое рассмотрение проблемы говорит о том, что тепловые флуктуации смектических слоев приводят также к слабым поправкам к упругим модулям, которые, однако, вряд ли наблюдаемы экспериментально.

Все сказанное может быть отнесено к смектическим фазам A, C и B. Однако в смектической C-фазе дополнительная степень свободы движения молекул может привести к тому, что параметр A, входящий в выражения (21), может увеличиться по сравнению с его значением в смектической A-фазе. Физически это означает наличие взаимодействия ориентационной моды смектика C и флуктуациями смектических слоев. Флуктуационный вклад смектических слоев должен сравняться с регулярными значениями коэффициентов вязкости (η_0) при выполнении условия, вытекающего из выражений (22):

$$\omega \sim \frac{kT}{\eta_0} \left(\frac{B}{K}\right)^{3/2} 10^{-2}.$$
 (24)

Подставляя характерные значения для параметров, входящих в (24), получим, что флуктуационный вклад становится сравним с регулярными значениями коэффициентов вязкости на частотах порядка 0,1...1 МГц. В работе [15] это обстоятельство получило экспериментальной подтверждение (рис. 2).



Puc. 2. Зависимость α/f² от 1/f в смектической A-фазе:
 о – вдоль нормали, • – перпендикулярно нормали к смектическим слоям (α – коэффициент поглощения ультразвука, f – частота колебаний)

Учитывая численные значения упругих модулей, которые получены в [12], можно оценить величину упругого модуля Франка К. Проводя необходимые вычисления с использованием выражений (22), (23), модуля сжатия смектических слоев В [12] и экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, для модуля Франка К получаем значение $4 \cdot 10^{-12}$ H, что по порядку величины соответствует типичным значениям для НЖК. Получаемое таким образом значение модуля Франка свидетельствует о том, что экспериментально фиксируемая зависимость α/f^2 от 1/f в области низких частот, является следствием эффекта, обусловленного динамическим нарушением дальнего позиционного порядка в расположении центров масс молекул в смектических слоях или, другими словами, тепловыми флуктуациями смектических слоев.

Заключение

Таким образом, для теоретического описания процессов распространения малых упругих колебаний в жидких кристаллах чаще всего применяется феноменологический подход, в котором кинетические коэффициенты могут быть определены только эмпирически. Молекулярно-статистическое описание вязкоупругих свойств мезофаз является недостаточно развитым, что обусловлено рядом математических затруднений в решении соответствующих уравнений движения, характерного для всего класса жидкофазных систем.

Список использованной литературы

- 1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М. : Мир, 1977. 400 с.
- 2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
- 3. Ландау Л. Д., Халатников И. М. // ДАН СССР. 1954. Т. 96. С. 469–477.
- 4. *Maier W., Saupe F.* // Z. Natuforschg. 1960. Vol. 15A, № 4. P. 287–292.
- 5. Покровский В. Н. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71, вып. 5. С. 1880–1882.
- 6. Hess S. // Z. Natur. for sch. 1976. Vol. 31A. P. 1034–1037.
- 7. Martin P. C., Parodi J., Pershan P. S. // Phys. Rev. A. 1972. Vol. 6, № 6. P. 2401–2420.
- 8. Кац Е. И., Лебедев В. В. Динамика жидких кристаллов. М. : Наука, 1988. 144 с.
- 9. Frank F. C. // Discus. Faradey soc. 1958. Vol. 25. P. 19–28.
- 10. Miyano K., Ketterson J. B. // Phys. Rev. A. 1975. Vol. 12, № 2. P. 615–634.
- 11. Степанов В. И. // Статистические и динамические задачи упругости и вязкоупругости. Свердловск, 1983. С. 54–68.
- 12. Кашицын А. С. Акустические и электрофизические свойства ориентированных магнитным полем жидких кристаллов : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Н. Новгород, 2009. 300 с.
- 13. Кожевников Е. Н. // Акуст. журнал. 1990. Т. 36, вып. 3. С. 458-462.
- 14. Кожевников Е. Н. // Акуст. журнал. 1994. Т. 40, № 4. С. 613-618.
- 15. Баландин В. А., Гурович Е. В., Кашицын А. С., Пасечник С. В., Табидзе А. А., Гольдберг А. С. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98, вып. 2(8). С. 485–515.
- 16. *Кашицын А. С. //* Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2009. № 1. С. 42–46.
- 17. Mazenko G., Ramaswamy S., Toner J. // Phys. Rev. A. 1983. Vol. 28, № 3. P. 1618–1636.
- 18. *Кашицын А.* С. *Коротков Г. Г. //* Учебный эксперимент в высшей школе. 2004. № 1. С. 50–57.

Поступила в редакцию 25.11.2013 г.