

## Быстрое вязкое течение нематического жидкого кристалла вблизи перехода нематик–смектик А

© А.В. Захаров, А.А. Вакуленко

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

(Поступила в Редакцию 10 ноября 2003 г.)

Для полярных жидких кристаллов, таких как 4-*n'*-октил-4'- и 4-*n'*-октилокси-цианобифенил, теоретически установлено, что вблизи температур фазового перехода нематик–смектик А ( $T_{NA}$ ) минимальное сопротивление сдвиговому течению реализуется, когда директор нематика ориентирован одновременно перпендикулярно вектору скорости и ее градиенту. Для этого в рамках теории Эриксона–Лесли были рассчитаны все три коэффициента Месовича ( $\eta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ )) как вблизи температур фазового перехода (порядка десятков мК от  $T_{NA}$ ), так и вдали от  $T_{NA}$ . Такое поведение коэффициентов вязкости, когда  $\eta_2 > \eta_1 > \eta_3$ , связано с тем, что влияние флуктуаций локального смектического порядка, образующегося в нематической фазе, ведет к сингулярному поведению  $\eta_2$ , в то время как два остальных коэффициента  $\eta_1$  и  $\eta_3$  не подвержены такому влиянию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32084).

Как показывает ряд новых публикаций [1–4], теоретический подход к описанию процессов диссипации в жидких кристаллах (ЖК) снова привлекает внимание исследователей. Несмотря на то что некоторые качественные и количественные достижения были сделаны в рамках молекулярной теории реологических свойств нематиков (НЖК) при сдвиговом течении вдали от температур фазового перехода нематик–смектик А ( $N-SmA$ ) [5–9], все еще рано говорить о развитии теории, способной описать реологию НЖК вблизи температуры перехода  $T_{NA}$ , когда значения температуры отличаются от  $T_{NA}$  на несколько десятков мК. Учитывая, что флуктуации локального смектического параметра порядка (ПП) вблизи фазового перехода второго рода  $N-SmA$  вызывают сингулярности как упругих коэффициентов Франка, так и коэффициента вращательной вязкости (КВВ)  $\gamma_1$  [10–12], следует ожидать, что коэффициенты сдвиговой вязкости Месовича  $\eta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) будут также обладать особенностью вблизи температуры  $T_{NA}$  [12]. Действительно, когда директор  $\mathbf{n}$  в НЖК ориентирован параллельно скорости течения  $\mathbf{v}$  ( $\mathbf{n} \parallel \mathbf{v}$ ) и перпендикулярно градиенту скорости ( $\mathbf{n} \perp \nabla v$ ), реализуется самое низкое сопротивление нематическому течению (самое меньшее значение коэффициента вязкости  $\eta_2$  [13]). Среди двух других коэффициентов вязкостей  $\eta_1$  и  $\eta_3$  коэффициент  $\eta_1$  ( $\mathbf{n} \parallel \nabla v$  и  $\mathbf{n} \perp \mathbf{v}$ ) имеет наибольшую величину, в то время как значение  $\eta_3$  ( $\mathbf{n} \perp \nabla v$  и  $\mathbf{n} \perp \mathbf{v}$ ) близко к вязкости, измеренной в изотропной фазе. Вне предпереходных значений температур температурные зависимости сдвиговых вязкостей примерно параллельны друг другу [13]. Такое поведение вязкостей НЖК может быть нарушено вблизи фазовых переходов нематик–смектик А по мере охлаждения образца нематика при температурах порядка десятков мК выше  $T_{NA}$ ; в результате флуктуаций параметра порядка вновь образующейся смектик А фазы коэффициент вязкости  $\eta_2$  обнаруживает сингулярное поведение, в то

время как два других коэффициента  $\eta_1$  и  $\eta_3$  не подвергаются возмущению флуктуациями ПП [11,12]. Физика явления заключается в том, что роли вязкостей  $\eta_1$  и  $\eta_2$  меняются местами, т.е. при температурах, отстоящих от  $T_{NA}$  меньше, чем на десятки мК, в нематической фазе самое низкое сопротивление течению реализуется, когда директор перпендикулярен как градиенту скорости течения, так и направлению течения. Недавние теоретические исследования поведения КВВ  $\gamma_1$  вблизи точки фазового перехода, в случае 4-*n'*-октил-4'-цианобифенила (8ЦБ), показали, что критического поведения КВВ  $\gamma_1^c$  следует ожидать только в области значений температур (здесь и далее будем использовать также безразмерные значения температур  $t = T/T_{NA} - 1$ )  $0 < t < 10^{-3}$ , что меньше чем 306.7 К ( $T_{NA}(8ЦБ) \approx 306.5$  К) [4]. Основываясь на этих и других [11,12] теоретических наблюдениях, можно предположить, что предсмектические аномалии в поведении  $\eta_2$  следует ожидать в том же температурном интервале  $0 < t < 10^{-3}$ . Ответ на вопрос, насколько далеко от  $T_{NA}$  в нематической фазе следует ожидать предпереходную аномалию в  $\eta_2$ , будет дан в рамках теории, основанной на результатах, полученных в работах [4,6,11,12], которые были предложены для описания явления вращения директора вблизи фазового перехода  $N-SmA$ .

Ориентационное состояние директора  $\mathbf{n}$  при сдвиговом течении определяется балансом действующих на него моментов. В высокоскоростном сдвиговом режиме упругими моментами пренебрегают [4], в то время как момент вязких сил в соответствии с теорией Лесли–Эриксона (ЛЭ) [8,9] имеет общий вид  $\mathbf{T}_{vis} = -\mathbf{n} \times [\gamma_1 \mathbf{N} + \gamma_2 \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}]$ , где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — КВВ, а вектор скорости изменения директора относительно течения НЖК принимает вид  $\mathbf{N} = d\mathbf{n}/dt - \mathbf{W} \cdot \mathbf{n}$ ,  $2\mathbf{M} = \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T$ ,  $-2\mathbf{W} = \nabla \mathbf{v} - (\nabla \mathbf{v})^T$ . Здесь  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{W}$  являются симметричной и антисимметричной частями тензора градиента скорости течения, а символ  $T$  озна-

чает транспонирование матрицы, соответствующей  $\nabla \mathbf{v}$  и  $d\mathbf{n}/dt = \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{n}$ . В одномерной модели ( $x - y$  плоскость, определяемая течением ЖК ( $x$ -направление) и градиентом скорости в направлении  $y$ ;  $z$  — ось вихря)  $\mathbf{v} = v\mathbf{i} \equiv \dot{\gamma}y\mathbf{i}$ , вследствие чего момент вязких сил может быть записан в виде

$$\mathbf{T}_{\text{vis}} = -\mathbf{n} \times \left[ \gamma_1 \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} + \dot{\gamma} \mathbf{m} \right], \quad (1)$$

где вектор  $\mathbf{m}$  имеет компоненты  $(\alpha_2 n_y, \alpha_3 n_x, 0)$ , а коэффициенты вязкости Лесли  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  связаны с коэффициентами вращательной вязкости соотношениями  $\alpha_2 = (\gamma_2 - \gamma_1)/2$  и  $\alpha_3 = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$ .

Динамическое поведение директора  $\mathbf{n}(\cos(\theta), \sin(\theta))$  в плоскости сдвига сводится к двум случаям. Первый характеризуется тем, что величина гидродинамического момента

$$\begin{aligned} T_{\text{vis}} &= \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{1}{2} (\gamma_1 + \gamma_2 \cos \theta_{\text{bulk}}) \dot{\gamma} \\ &= \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} + (\alpha_3 \cos^2(\theta_{\text{bulk}}) - \alpha_2 \sin^2(\theta_{\text{bulk}})) \dot{\gamma}, \end{aligned} \quad (2)$$

отнесенного к единице объема НЖК сдвигового потока, обращается в нуль, когда директор ориентируется под равновесным углом  $\theta_{\text{eq}}$  [8,9]

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \cos^{-1} \left( -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = \tan^{-1} \left( \sqrt{\frac{\alpha_3}{\alpha_2}} \right), \quad (3)$$

относительно направления скорости течения  $\mathbf{v}$ . Это условие реализуется, когда  $|\gamma_2| > |\gamma_1|$ . Во втором случае, когда  $|\gamma_1| > |\gamma_2|$ , директор непрерывно вращается в сдвиговой плоскости.

Рассмотрим коэффициенты вязкости Месовича для плоского течения  $\eta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), определенные отношением  $u_x$  компоненты тензора напряжений [8,9]  $\sigma_{yx}^{(i)}$  и сдвиговой скорости  $\dot{\gamma}$

$$\eta_i = -\frac{\sigma_{yx}^{(i)}}{\dot{\gamma}}. \quad (4)$$

Индексы  $i = 1, 2, 3$  соответствуют случаям, в которых директор  $\mathbf{n}$  параллелен осям  $-x, -y, -z$ . Коэффициенты вязкости Месовича связаны с коэффициентами Лесли соотношениями [13]

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{1}{2} (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6), & \eta_2 &= \frac{1}{2} (-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5), \\ \eta_3 &= \frac{1}{2} \alpha_4. \end{aligned} \quad (5)$$

Из уравнения (3) следует, что, если  $|\gamma_1| < |\gamma_2|$  или  $\alpha_3 < 0$  (поскольку практически всегда  $\alpha_2 < 0$ ), стабильное решение уравнения баланса моментов (см. уравнение (1)) приводит к окончательной ориентации директора  $\mathbf{n}$  в сдвиговой плоскости  $\mathbf{v} = \nabla v$  под малым углом  $\theta_{\text{eq}}$  к направлению течения. По мере убывания температуры

по направлению к  $T_{NA}$  рост флуктуаций ПП ведет к образованию нового момента  $\mathbf{T}_{\text{fl}}$ , действующего на  $\mathbf{n}$ . При скоростях сдвига  $\dot{\gamma}\tau \ll 1$ , где  $\tau$  — максимальное время структурной релаксации, учет нового момента  $\mathbf{T}_{\text{fl}}$ , обусловленного флуктуациями ПП, ведет к новому уравнению баланса моментов [11,12]:  $\mathbf{T}_{\text{vis}} + \mathbf{T}_{\text{fl}} = 0$ , где

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{\text{fl}} &= -\mathbf{A}\mathbf{n} \times \mathbf{j} \\ &= -\left[ -\frac{\pi}{2} \frac{k_B T}{l^2 \xi_{\parallel}} (\dot{\gamma}\tau)(\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{v}}) + O((\dot{\gamma}\tau)^2) \right] \mathbf{n} \times \mathbf{j}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $\xi_{\parallel} = \xi$  — корреляционная длина смектического порядка,  $\hat{\mathbf{v}} = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$  и  $l$  — длина межслоевого расстояния в новой  $SmA$  фазе. Физическая причина возникновения  $\mathbf{T}_{\text{fl}}$  связана с влиянием сдвигового течения на области флуктуаций. Это означает, что для области температурных флуктуаций с  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{v}$  [2] сдвиговый поток имеет тенденцию поворачивать слои, что изменяет межслоевое расстояние и вызывает восстанавливающий момент  $\mathbf{T}_{\text{fl}}$ . Напротив, сдвиговый поток не возмущает внутреннюю структуру за счет флуктуаций с ориентациями  $i = 2, 3$ . Сравнивая два уравнения баланса моментов, с учетом соотношений (2) и (6), видим, что самый низкий по порядку величины  $\dot{\gamma}\tau$  эффект выражается в перенормировке  $\gamma_1$  и  $\alpha_3$  ( $\sim \eta_2$ )

$$\bar{\gamma}_1 = \gamma_1 + \alpha_3^{C1}, \quad \bar{\alpha}_3 = \alpha_3 + \alpha_3^{C1} = \alpha_3 + \frac{\pi}{4} \frac{k_B T}{l^2} \frac{\tau}{\xi}. \quad (7)$$

Здесь  $\alpha_3$  и  $\gamma_1$  — исходные значения (без учета флуктуаций) коэффициентов Лесли и вращательной вязкости соответственно. При применении метода динамического подобия [11] было обнаружено, что время релаксации  $\tau$  может быть аппроксимировано выражением  $\tau \sim \xi^{3/2}$ , в то время как корреляционная длина  $\xi = \xi_{\parallel}$  в смектике А в области приведенных температур, близких к критической точке, аппроксимируется выражением  $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$ , где  $\xi_0$  — размерный коэффициент и  $\nu = \nu_{\parallel}$  — соответствующий критический показатель степени. Все это свидетельствует о том, что для скоростей сдвига  $\dot{\gamma}\tau \ll 1$  как  $\bar{\gamma}_1$  и  $\alpha_3^{C1}$ , так и  $\bar{\eta}_1$  расходятся вблизи  $T_{NA}$  как  $\tau/\xi \sim t^{-\nu/2}$ . Поскольку  $\alpha_3 < 0$  практически для всех нематиков [14], этот результат предсказывает изменение знака в эффективном значении  $\bar{\alpha}_3$  в окрестности  $T_{NA}$ , и самое низкое сопротивление нематическому течению реализуется, когда директор ориентируется перпендикулярно как скорости течения, так и градиенту скорости течения, и может быть вычислено с использованием выражения (4) или (5) для  $\eta_2$ .

Необходимо отметить, что существует другой подход к описанию предпереходного вклада в коэффициент вязкости Лесли  $\alpha_3$ , который в гидродинамическом режиме  $q_0 \xi_{\parallel} \ll 1$  допускает выражение для критического вклада  $\alpha_3^C$  в соответствующий коэффициент Лесли [10,11]

$$\alpha_3^{C2} = \gamma_1^{C2} = \frac{\pi}{4} \frac{k_B T}{\xi_0} \sqrt{\frac{\rho_m}{K_1}} t^{\nu-1}, \quad (8)$$

где  $q_0 = 2\pi/l$ ,  $K_1$  — упругая деформация поперечного изгиба,  $\rho_m$  — плотность вещества. Измерения корре-

ляционной длины смектической фазы  $A$   $\xi_{\parallel}$  как для 8ЦБ, так и для 4- $n'$ -октилокси-цианобифенила (80ЦБ) в температурной области, близкой к критической точке, были сделаны методами высокоразрешающего рентгеновского рассеяния [15]. Было установлено, что в области приведенных температур  $5 \times 10^{-7} < t < 2 \times 10^{-2}$ ,  $\xi_0 = 0.37$  nm,  $\nu = 0.67$  для 8ЦБ и  $\xi_0 = 0.42$  nm,  $\nu = 0.62$  для 80ЦБ  $l \sim 2.0$  nm — общее значение для межслоевого расстояния смектической фазы  $A$ . При конкретных вычислениях критического вклада в  $\alpha_3^C$  (или  $\gamma_1^C$ ) были использованы следующие значения:  $\rho_m = 1000$  kg/m<sup>3</sup>,  $K_1 = 10$  pN (8ЦБ) и 8 pN (80ЦБ) [16]. Поскольку коэффициент упругой деформации поперечного изгиба не подвержен аномальному поведению вблизи  $T_{NA}$ , оба последних значения  $K_1$  были измерены при температурах, соответствующих  $T_{NA}$  обоих соединений. Необходимо подчеркнуть, что флуктуации локального смектического ПП при фазовом переходе  $NA$  второго рода в соответствии с уравнениями (5), (7) и (8) вызывают сингулярности только для  $\eta_2$ , в то время как два остальных коэффициента вязкости Месовича  $\eta_1$  и  $\eta_3$  не возмущаются новой структурой. Все это свидетельствует о том, что возмущающий эффект, обусловленный флуктуациями локального смектического параметра порядка, реализуется в виде сингулярного поведения  $\gamma_1$ , причем аналитические выражения для КВВ могут быть записаны в двух формах: в первой, когда  $\bar{\gamma}_1$  расходится вблизи  $T_{NA}$  как  $\sim t^{\nu/2}$ , и во второй, когда  $\bar{\gamma}_1$  расходится как  $\sim t^{\nu-1}$ . Таким образом, только сравнение с экспериментально полученными данными для  $\bar{\gamma}_1$  позволяет выбрать предпочтительную форму для описания предпереходной аномалии в  $\bar{\gamma}_1$ . В качестве первого шага в этом направлении необходимо вычислить чистый вклад в коэффициент вязкости  $\bar{\gamma}_1$ , т.е. собственно  $\gamma_1$ .

Для этого используем предложенный в [6] статистико-механический подход (СМП) к теории вращательной вязкости  $\gamma_1$ . Эта теория основана на концепции представления асимметричной части феноменологического тензора напряжений  $\bar{\sigma}^a = 1/2(\alpha_2 - \alpha_3)(\mathbf{n}\mathbf{N} - \mathbf{N}\mathbf{n}) + 1/2 \times (\alpha_5 - \alpha_6)(\mathbf{nn} \cdot \mathbf{M} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{nn}) = 1/2S[(\gamma_1\mathbf{N} + \gamma_2\mathbf{n} \cdot \mathbf{M}) \times \mathbf{n}]$  ( $S$  — тензор Леви–Чивита) как среднего эквивалентного микроскопического  $\bar{\sigma}^a$ , основанного на методе неравновесного статистического оператора Зубарева [17].

Сущность этого подхода заключается в том, что не только автокорреляции микроскопического тензора напряжений рассматриваются в соответствии с работой [7], но и принимаются во внимание дополнительные корреляции как тензора напряжений и директора, так и потока с тензором параметров порядка. В результате КВВ  $\gamma_1$  может быть рассчитан в виде функции плотности  $\rho$ , ПП  $\bar{P}_2$ , температуры  $T$  [6,18,19] и имеет вид

$$\gamma_1 = \frac{k_B T}{D_{\perp}} s \rho f(\bar{P}_2), \quad (9)$$

где  $D_{\perp}$  — коэффициент вращательной самодиффузии (КВД) относительно коротких осей молекул,  $\rho = N/V$  — плотность числа молекул,  $s$  — геометрический фактор молекул, рассчитанный в виде

$s = (b^2 - 1)/(b^2 + 1)$ , где  $b$  — отношение длины молекулы к ее ширине, и функция  $f$  имеет вид

$$f(\bar{P}_2) = \bar{P}_2^2 \frac{9.54 + 2.77\bar{P}_2}{2.88 + \bar{P}_2 + 12.56\bar{P}_2^2 + 4.69\bar{P}_2^3 - 0.74\bar{P}_2^4}.$$

Среднее значение симметричной части тензора напряжений  $\bar{\sigma}^s$  можно вычислить, усредняя его микроскопический эквивалент  $\bar{\sigma}_{\text{micr}}^s$  при помощи равновесной ориентационной функции распределения (ОДФ)  $\phi(\mathbf{a})$  в виде  $\bar{\sigma}^s = \int \bar{\sigma}_{\text{micr}}^s \phi(\mathbf{a}) d\mathbf{a}$ , где  $\mathbf{a}$  — ориентация длинной оси молекулы. В свою очередь выражение для  $\gamma_2$  может быть записано в виде [5,18,19]

$$\gamma_2 = -\frac{k_B T}{D_{\perp}} s \rho \bar{P}_2. \quad (10)$$

Коэффициенты Лесли  $\alpha_i$ ,  $i = 2, \dots, 6$  выражаются через микро- и макропараметры НЖК, согласно работе [5], как

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= -g \left(1 + \frac{1}{\lambda}\right) \bar{P}_2, & \alpha_3 &= -g \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \bar{P}_2, \\ \alpha_4 &= g \frac{2s}{35} (7 - 5\bar{P}_2 - 2\bar{P}_4), & \alpha_5 &= g \left[\frac{s}{7} (3\bar{P}_2 + \bar{P}_4) + \bar{P}_2\right], \\ \alpha_6 &= g \left[\frac{s}{7} (3\bar{P}_2 + \bar{P}_4) - \bar{P}_2\right], \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\bar{P}_{2L}$  ( $L = 1, 2$ ) — ПП четного ранга,  $1/\lambda = -\gamma_1/\gamma_2 = \cos(2\theta_{eq})$  и  $g = k_B T \rho / D_{\perp}$ , а коэффициенты Лесли в выражениях (11) подчиняются соотношению Онзагера–Пароди  $\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$ .

Таким образом, в соответствии с уравнениями (9)–(11) КВВ  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  и коэффициенты Лесли  $\alpha_i$  оказываются обратно пропорциональными КВД  $D_{\perp}$ . Заметим, что при предельно высоких температурах СМП предсказывает, что  $\gamma_1 \sim \bar{P}_2^2$ . Такое поведение КВВ находится в соответствии с теорией среднего поля [13]. В то время как ПП для практически всех цианобифенилов измерены с высокой точностью [20], определение констант подвижности для вращательной диффузии все еще составляет трудную задачу.

На основе коротковременного разложения временных ориентационных корреляционных функций (ВКФ)  $\Phi_{mn}^L(t) = \Phi_{mn}^L(\infty) + [\Phi_{mn}^L(0) - \Phi_{mn}^L(\infty)] \exp(-t/\tau_{mn}^L)$  выражение для времени релаксации  $\tau_{00}^1$  может быть записано в виде [18]

$$\tau_{00}^1 = \left[ D_{\perp} \frac{2 - 2\bar{P}_2}{1 + 2\bar{P}_2} \right]^{-1}. \quad (12)$$

Здесь функции первого ранга ( $L = 1$ ) могут быть определены в рамках методов диэлектрической спектроскопии, в то время как ВКФ с  $L = 2$  появляются в выражениях для скорости спиновой релаксации ядер и изогнутых рамановских форм. Результаты измерений, полученных в рамках методов диэлектрической спектроскопии [21], были использованы для вычисления комплексной диэлектрической проницаемости

Значения времени релаксации  $\tau_{00}^1$ , КВД  $D_{\perp}$  и параметров порядка для 8ЦБ [4] и 80ЦБ [18] НЖК

| $T(K)$ (8ЦБ), $T_{NA} = 306.5$  | 306.72 | 306.80 | 308.00 | 310.00 | 312  |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|------|
| $\tau_{00}^1(ns)$               | 19     | 20     | 27.8   | 22.7   | 18.6 |
| $D_{\perp} \times 10^7(s^{-1})$ | 13     | 12.3   | 8.4    | 9.4    | 11.3 |
| $P_2$                           |        |        | 0.57   | 0.053  | 0.44 |
| $P_4$                           |        |        | 0.14   | 0.12   | 0.06 |
| $P_6$                           |        |        | 0.07   | 0.05   | 0.03 |
| $T(K)$ (80ЦБ), $T_{NA} = 339.5$ | 340    | 345    |        | 350    |      |
| $\tau_{00}^1(ns)$               | 30.4   | 19.5   |        | 12.1   |      |
| $D_{\perp} \times 10^7(s^{-1})$ | 7.55   | 9.43   |        | 11.71  |      |
| $P_2$                           | 0.55   | 0.47   |        | 0.38   |      |
| $P_4$                           | 0.20   | 0.15   |        | 0.10   |      |
| $P_6$                           | 0.05   | 0.03   |        | 0.02   |      |

$\epsilon^*(\omega) = \text{Re } \epsilon(\omega) - i \text{Im } \epsilon(\omega)$  в 8ЦБ в частотном интервале, соответствующем  $100 \text{ kHz} \leq \omega \leq 10 \text{ GHz}$ . Так, экспериментальные данные для комплексной диэлектрической постоянной  $\epsilon_{\parallel}^*(\omega)$ , параллельной директору  $\mathbf{n}$ , позволяют вычислить время релаксации  $\tau_{00}^1$  относительно коротких осей молекул в 8ЦБ. Получив время релаксации  $\tau_{00}^1$ , данные для  $\bar{P}_2$ , извлеченные из поляризованного лазерного рамановского рассеяния [20], можно вычислить, используя уравнение (12), КВД  $D_{\perp}$ . С другой стороны, используя технику ЯМР, динамические  $D_{\perp}$  и структурные  $\bar{P}_{2L}$  ( $L = 1, 2, 3$ ) характеристики 80ЦБ были получены в широком диапазоне изменения температур, соответствующем нематической фазе [18]. Температурные зависимости значений  $\tau_{00}^1$ , КВД  $D_{\perp}$  и ПП для обоих соединений 8 и 80ЦБ даны в таблице. Для того чтобы вычислить значения  $\alpha_i$  этих НЖК, длина и ширина молекул, образующих эти соединения, выбраны  $\sim 2.0$  и  $0.6 \text{ nm}$  соответственно [15]. Концентрация молекул  $\rho$  как в 80ЦБ, так и в 8ЦБ в температурной области, в которой существует нематическая фаза этих соединений, была выбрана равной  $1.8 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ . Температурные зависимости коэффициентов вязкости Месовича  $\eta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) для 80ЦБ, вычисленные с помощью уравнений (5), (7) и (8), представлены на рис. 1. Экспериментальные значения были получены прямыми измерениями [14,22,23] в температурной области, соответствующей нематической фазе 80ЦБ. В температурной области, далекой от  $T_{NA}$  ( $\lg t > -4$ , или при температурах, отстоящих более чем на  $10 \text{ mK}$  от  $T_{NA}$ ), как вычисленные, так и измеренные значения коэффициентов вязкости Месовича показывают, что самый низкий уровень значений вязкости  $\eta_2$  реализуется, когда направление скорости нематического течения  $\mathbf{v}$  параллельно директору  $\mathbf{n}$ , причем выполняется неравенство  $\eta_2 < \eta_1 < \eta_3$ . Температурные зависимости  $\eta_i(T)$  для двух ЖК параллельны друг другу, исключая температурную область, близкую к точке просветления [13]. Это поведение  $\eta_i(T)$  возмущается в окрестности  $T_{NA}$ . Температурная зависимость  $\eta_i$  в области  $-7 < \lg(t) < -3$  показывает (рис. 2), что вязкости  $\eta_1(T)$  и  $\eta_2(T)$  меняются своими ролями и

самое низкое сопротивление течению реализуется, когда директор ориентируется перпендикулярно скорости течения  $\mathbf{v}$  и градиенту скорости  $\nabla v$ . Следует отметить, что экспериментально полученные данные для  $\eta_2(T)$  и  $\eta_1(T)$  [24] в 8ЦБ нематической фазе свидетельствуют о том, что роль коэффициентов  $\eta_1(T)$  и  $\eta_2(T)$  меняется только лишь при температуре  $T_c \approx 343.64 \text{ K}$  и наимень-

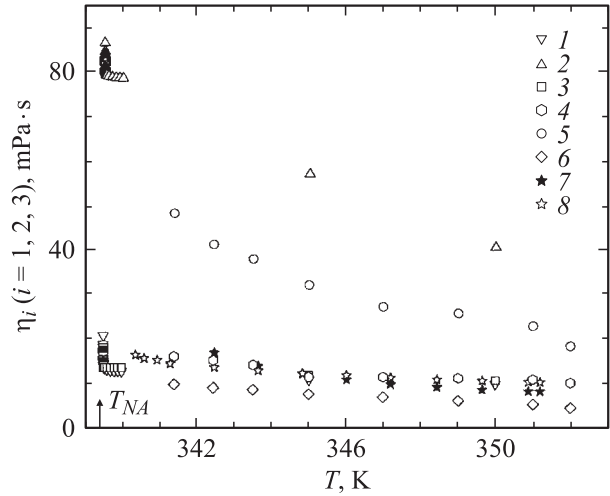


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов вязкости Месовича  $\eta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) для молекул 80ЦБ, вычисленные по уравнениям (5), (7) и (8) ( $\eta_1 - 1, \eta_2 - 2, \eta_3 - 3$ ). Измеренные значения [22]:  $\eta_1 - 4, \eta_2 - 5, \eta_3 - 6$ , а также измеренные значения [23]:  $\eta_1 - 7, \eta_3 - 8$ .

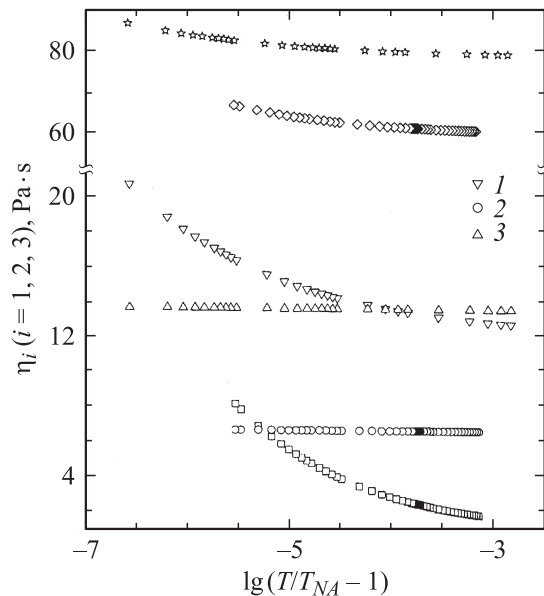
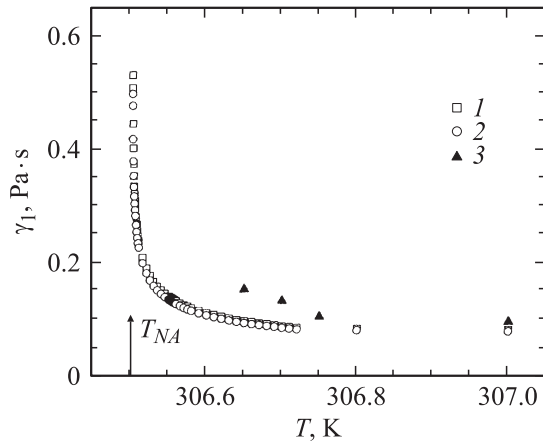


Рис. 2. Температурные зависимости  $\eta_i$  ( $i = 2, 3$ ), вычисленные по уравнениям (5), (7) и (8) для 8 и 80ЦБ молекул в окрестности  $(-7 < \lg(T/T_{NA} - 1) < -3)$  перехода нематик-сметтик А. Коэффициенты вязкости Месовича  $\eta_1$ : звезды — для молекул 80ЦБ и ромбы — для молекул 8ЦБ,  $\eta_2$ : 1 — для молекул 80ЦБ и 2 — для молекул 8ЦБ,  $\eta_3$ : 3 — для молекул 80ЦБ и квадраты для молекул 8ЦБ.



**Рис. 3.** Расчетные температурные зависимости коэффициента вращательной вязкости  $\gamma_1$  в окрестности температуры перехода ( $-7 < \lg(T/T_{NA} - 1) < -3$ ) для 8ЦБ. Кривая 1 — значения, вычисленные по уравнениям (5) и (7), кривая 2 — значения, вычисленные по уравнениям (5) и (8). Кривая 3 — экспериментальные значения по данным работ [23,24].

шее сопротивление по мере охлаждения в сдвиговом потоке реализуется, когда директор ориентирован перпендикулярно вектору скорости потока и его градиенту одновременно, т.е.  $\eta_2 > \eta_1 > \eta_3$ . В свою очередь независимые экспериментальные изменения  $\gamma_1$  (рис. 3) вблизи температуры фазового перехода  $T_{NA}$  в 8ЦБ указывают, что роль коэффициентов в отмеченном выше смысле меняется при температурах  $\lg(t) < -3$  или меньше, чем 306.6 К ( $T_{NA}(8ЦБ) \approx 306.5$  К). Расчетные значения  $\eta_2$ , полученные с помощью уравнений (5), (7) и (8), демонстрируют, что роль коэффициентов  $\eta_1$  и  $\eta_2$  меняется при  $\lg(t) = -5.25(8ЦБ)$  (или  $\approx 306.502$  К) и при  $\lg(t) = -4(80ЦБ)$  (или  $\approx 339.540$  К). Следует отметить, что расчеты вкладов в КВВ  $\gamma_1$ , обусловленные наличием флуктуирующего локального смектического ПП, вычисленные по формулам (7) и (8), в температурном интервале  $-7 < \lg(t) < -3$  дают практически одинаковые результаты (рис. 3).

Проведенные в работе расчеты значений коэффициентов вязкости Месовича позволили представить более точную картину вязкой гидродинамики вблизи точек перехода нематик–смектик А.

## Список литературы

- [1] A. Madsen, J. Als-Nielsen, G. Grübel. Phys. Rev. Lett. **90**, 085 701 (2003).
- [2] G. Rienäcker, M. Kröger, S. Hess. Phys. Rev. E **66**, 040 702R (2002).
- [3] D.L. Cheung, S.J. Clark, M.R. Wilson. Chem. Phys. Lett. **356**, 140 (2002).
- [4] A.V. Zakharov, A.A. Vakulenko, J. Thoen. J. Chem. Phys. **118**, 4253 (2003).
- [5] N. Kuzuu, M. Doi. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 3486 (1983).
- [6] A.V. Zakharov. Phys. Lett. A **193**, 471 (1994).

- [7] M. Fialkowski. Phys. Rev. E **58**, 1955 (1998).
- [8] J.L. Ericksen. Arch. Ratio. Mech. Anal. **4**, 231 (1960).
- [9] F.M. Leslie. Arch. Ratio. Mech. Anal. **28**, 265 (1968).
- [10] P.G. de Gennes. Solid. State Commun. **10**, 783 (1972).
- [11] F. Jahnig, F. Brochard. J. Phys. (France) **35**, 301 (1974).
- [12] R.F. Bruinsma, C.R. Safinya. Phys. Rev. A **43**, 5377 (1991).
- [13] P.G. de Gennes, J. Prost. The Physics of Liquid Crystals. 2nd ed. Oxford University Press, Oxford (1995). P. 360.
- [14] A.G. Chmielewski. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **132**, 319 (1986).
- [15] D. Davidov, C.R. Safinya, M. Kaplan et al. Phys. Rev. B **19**, 1657 (1979).
- [16] P.P. Karat, N.V. Madhusudana. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **40**, 239 (1977).
- [17] D.N. Zubarev. Nonequilibrium Statistical Thermodynamics. Consultants Bureau. N. Y. (1974).
- [18] A.V. Zakharov, R. Dong. Phys. Rev. E **63**, 011 704 (2001).
- [19] A.V. Zakharov, A.V. Komolkin, A. Maliniak. Phys. Rev. E **59**, 6802 (1999).
- [20] T. Kobayashi, H. Yoshida, A.D. Chandani et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **77**, 267 (1986).
- [21] T.K. Bose, B. Campbell, S. Yagihara et al. Phys. Rev. A **36**, 5767 (1987).
- [22] H.J. Coles, M.S. Sefton. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **4(5)**, 123 (1987).
- [23] H. Graf, H. Knepppe, F. Schneider. Mol. Phys. **77**, 521 (1992).
- [24] J. Jadzyn, G. Czechowski. J. Phys.: Condens. Matter. **13**, L21 (2001).