

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Физические методы измерения коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов

В.В. Беляев

В обзоре описаны различные методы измерения вязкости наиболее распространенного типа анизотропных жидкостей — нематических жидких кристаллов (НЖК). Кратко изложена гидродинамическая теория Лесли — Эриксона — Пароди, в которой показано наличие пяти независимых коэффициентов вязкости. Отличительной особенностью НЖК по сравнению с изотропными жидкостями является наличие коэффициента вращательной вязкости, соответствующего диссипации энергии при переориентации НЖК. Подробно описаны метод сдвигового течения, ультразвуковые методы (распространение и поглощение ультразвуковых волн в анизотропной среде), метод вращающегося магнитного поля, методы, связанные с исследованием динамики перехода Фредерикса (переориентации ЖК в магнитном или электрическом поле), метод светорассеяния на термических флуктуациях директора ЖК. Приведены оценки точности, сложности, различных методов, расхода материала, требующегося для измерений.

PACS numbers: 61.30. – v, 83.70.Jr, 83.85.Jn

Содержание

1. Введение (267).
 2. Анизотропия коэффициентов вязкости жидких кристаллов (268).
 3. Взаимосвязь сдвигового течения ЖК и поворота директора (270).
 4. Метод сдвигового течения (272).
 5. Ультразвуковые методы измерения вязкости НЖК (280).
 6. Метод вращающегося магнитного поля (281).
 7. Методы, связанные с исследованием динамики переориентации ЖК в магнитном или электрическом поле (285).
 8. Метод светорассеяния на термических флуктуациях директора ЖК (291).
 9. Заключение (295).
- Список литературы (296).

1. Введение

Жидкие кристаллы (употребляются также термины мезогены или анизотропные жидкости) — это молекулярные материалы с дальней ориентационной упорядоченностью молекул. Нематические жидкие кристаллы (НЖК) являются мезогенами с отсутствием дальней трансляционной упорядоченности. Другие ЖК-фазы имеют слоистую (смектики) или закрученную (холестерики) структуру.

В.В. Беляев. Федеральное государственное унитарное предприятие ЦНИИ "Комета"
109280 Москва, Велозаводская ул. 5, Российская Федерация
Тел. (095) 274-09-61. Факс (095) 274-08-70
E-mail: vbelyaev@mtu-net.ru

Статья поступила 17 июля 2000 г.,
после доработки 16 ноября 2000 г.

Жидкокристаллическое состояние вещества интересует исследователей и разработчиков по двум причинам. Первая — практическая — обусловлена высокой оптической чувствительностью жидких кристаллов (ЖК) к изменению электрического поля при чрезвычайно малом управляющем напряжении и низкой величине потребляемой мощности. Стопроцентная модуляция света происходит при изменении приложенного к слою ЖК напряжения на десятки и сотни доли вольта. Вторая причина — это необыкновенное многообразие физических эффектов в ЖК, являющееся следствием их структуры. Электрооптические эффекты в ЖК описаны Л.М. Блиновым и В.Г. Чигриновым [1], структура и другие физические эффекты — С. Чандрасекаром в [2], физико-химические свойства — в книгах В.Х. де Йо (в русской литературе — де Жё, W.H. de Jeu) [3], М.Ф. Гребенкина и А.В. Иващенко [4]. Среди прочих свойств в двух последних монографиях рассматривается и вязкость нематических жидких кристаллов — предмет исследования предлагаемого обзора. Сосредоточение внимания на вязкости обусловлено как практической важностью этого свойства, определяющего быстродействие ЖК-устройств, так и научными следствиями, получаемыми при исследовании течений и переориентации ЖК. В отличие от [3, 4] в предлагаемой работе значительное внимание уделено описанию многообразия методов измерения коэффициентов вязкости ЖК. В обзоре дается изложение современного состояния рассматриваемого вопроса. В то же время я не отказал себе в удовольствии дать описание классических экспериментов Месовича и Цветкова, выполненных в 30-е годы, но не потерявших ценности и в настоящее время. Широко представлены многие работы, выполненные в СССР, странах СНГ, за рубежом и зачастую опубликованные в труднодоступных изданиях.

Автор стремился как к полноте, так и строгости изложения, чтобы обзор представлял интерес не только как справочный материал, но и служил для постановки и решения задач, связанных с вязкостью нематической и других жидкокристаллических фаз, а также жидкого состояния вообще. Рассмотрение зависимости вязкости от термодинамических параметров (температуры, давления) и молекулярного строения выходит за рамки этого обзора.

2. Анизотропия коэффициентов вязкости жидких кристаллов

Ориентация нематических жидких кристаллов характеризуется единичным вектором $\mathbf{n}$, параллельным выделенному направлению, образуемому при упорядоченном расположении длинных осей молекул НЖК. Этот вектор называется директором. Степень упорядоченности (или параметр порядка) ЖК характеризуется величиной отклонения направления длинных осей молекул от направления директора:

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}, \quad (2.1)$$

где θ — угол между длинной осью молекулы и директором. В кристаллической фазе $S = 1$, в изотропной $S = 0$, в жидкокристаллическом состоянии $0,3 - 0,4 < S < 1$.

Наличие выделенного направления ориентации молекул ЖК приводит к анизотропии практически всех свойств ЖК, в том числе и вязкости. При этом появляются коэффициенты вязкости, не имеющие аналога в изотропной жидкости.

Гидродинамическая теория НЖК наиболее последовательно разработана в статьях Эриксона [5], Лесли [6], Пароди [7]. Для несжимаемой термически изолированной среды при постоянной температуре уравнения движения включают четыре закона сохранения: массы, количества движения, энергии и момента количества движения. Жидкость внутри объема V , ограниченного поверхностью A , имеет плотность ρ . Основное отличие приводимых ниже уравнений для нематиков от соответствующих уравнений для изотропной жидкости заключается в том, что кроме поступательного движения жидкости со скоростью v_i (i, j, k — пространственные координаты) в них входит ориентационное движение директора $\mathbf{n}$. Поэтому уравнения нематодинамики включают в себя такие переменные: поля скоростей v_i и директора n_i , а также их градиенты $v_{i,j}$, $n_{i,j}$ и производные по времени $\dot{v}_i$, $\dot{n}_i$. Уравнения сохранения массы и количества движения (непрерывности) записываются следующим образом [2, 6]:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad (2.2)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho v_i dV = \int_V f_i dV + \int_A \sigma_{ji} dA_j, \quad (2.3)$$

где f_i — сила, действующая на единицу объема, σ_{ij} — тензор напряжений. В законе сохранения энергии

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \left(\frac{1}{2} \rho v_i v_i + U + \frac{1}{2} \rho_I \dot{n}_i \dot{n}_i \right) dV = \\ = \int_V (f_i v_i + G_i \dot{n}_i) dV + \int_A (\sigma_i v_i + s_i \dot{n}_i) dA \end{aligned} \quad (2.4)$$

ρ_I — момент инерции на единицу объема, U — внутренняя энергия, G_i — плотность внешнего вращающего момента, действующего на директор, $\sigma_i = \sigma_{ij} v_j$ — поверхностная сила на единицу площади (v_j — нормаль к плоскости), $s_i = \pi_{ij} v_j$ — вращающий момент на единицу площади. С учетом уравнения сохранения момента количества движения

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V (\rho e_{ijk} x_j v_k + \rho_I e_{ijk} \dot{n}_j \dot{n}_k) dV = \\ = \int_V (e_{ijk} x_j f_k + e_{ijk} \dot{n}_j G_k) dV + \\ + \int_A (e_{ijk} x_j \sigma_k + e_{ijk} n_j s_k) dA \end{aligned} \quad (2.5)$$

выводится уравнение Озеена:

$$\int_V \rho_I \ddot{n}_i dV = \int_V (G_i + g_i) dV + \int_A \pi_{ij} dA_j, \quad (2.6)$$

где правая часть представляет собой результат действия всех внешних (G_i) и внутренних (g_i) объемных и поверхностных (π_i) сил, действующих на директор. Преобразование и упрощение интегралов (2.2)–(2.6) дает такую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= 0, \\ \rho \dot{v}_i &= f_i + \sigma_{ji,j}, \\ \dot{U} &= \sigma_{ji} A_{ij} + \pi_{ji} N_{ij} - g_i N_i, \\ \rho \dot{n}_i &= G_i + g_i + \pi_{ij,i}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где

$$\sigma_{ji} - \pi_{kj} n_{i,k} + g_j n_i = \sigma_{ij} - \pi_{ki} n_{j,k} + g_i n_j, \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} N_i &= \dot{n}_i - \Omega_{ik} n_k \quad (\text{в векторном виде } \mathbf{N} = \dot{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} = \\ &= (\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n}, \quad \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{v}), \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$N_{ij} = \dot{n}_{i,j} - \Omega_{ik} n_{k,j}, \quad (2.10)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right), \quad (2.11)$$

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right). \quad (2.12)$$

Вектор $\mathbf{N}$ представляет собой угловую скорость директора относительно жидкости.

Входящие в систему уравнений (2.2)–(2.6) или (2.7) члены, описывающие ориентационное движение директора, по порядку величины сравнимы или часто превосходят соответствующие члены для трансляционного движения жидкости, т.е. их также можно интерпретировать как потоки или силы [2]. Как мы увидим ниже, их вклад сильно зависит от ориентации директора относительно реальных потоков.

Информация о вязкостях НЖК заложена в антисимметричном тензоре вязких напряжений σ_{ij} и векторе g_i , соответствующем действующей на директор внутренней объемной силе. Чтобы определить их вид, в качестве первого шага получают неравенство для свободной энергии, исходя из роста энтропии системы:

$$\sigma_{ji} A_{ij} + \pi_{ji} N_{ij} - g_i N_i - \dot{F} \geq 0. \quad (2.13)$$

Затем свободная энергия раскладывается в ряд по директору n_i , его градиентам $n_{i,j}$, угловой скорости директора N_i и градиенту скорости, точнее по симметричному тензору A_{ij} . В тензоре σ_{ij} и векторе g_i выделяются составляющие, соответствующие изотермической статической деформации:

$$\sigma_{ji}^0 = -p\delta_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} n_{k,i} \delta_{ij}, \quad g_i^0 = \mu n_i - \beta_j n_{i,j} - \frac{\partial F}{\partial n_i},$$

где p и μ — произвольные постоянные, и гидродинамической части деформации (σ'_{ji} и g'_i). Гидродинамические компоненты σ'_{ji} и g'_i раскладываются в ряд по n_i , N_i и A_{ij} :

$$\begin{aligned} \sigma'_{ij} &= K_{ji}^0 + K_{jik}^1 N_k + K_{jikm}^2 A_{km}, \\ g'_i &= L_i^0 + L_{ij}^1 N_j + L_{ijk}^2 A_{jk}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где K и L — функции директора. Коэффициенты разложения этих функций по n_i имеют размерность вязкости. С учетом физических соображений после ряда преобразований из (2.14) выводится окончательное выражение для гидродинамической части тензора вязких напряжений с коэффициентами вязкости Лесли α_i ($i = 1-6$):

$$\begin{aligned} \sigma'_{ji} &= \alpha_1 n_k n_m A_{km} n_i n_j + \alpha_2 n_j N_i + \alpha_3 n_i N_j + \alpha_4 A_{ji} + \\ &+ \alpha_5 n_j n_k A_{ki} + \alpha_6 n_i n_k A_{jk} \end{aligned} \quad (2.15)$$

и для соответствующего вектора внутренней объемной силы:

$$g'_i \equiv \gamma_1 N_i + \gamma_2 n_j A_{ji}, \quad \gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2, \quad \gamma_2 = \alpha_5 - \alpha_6. \quad (2.16)$$

Приведем эти выражения также и в виде, полученном Лесли в 1966 г. [6]:

$$\begin{aligned} \sigma' &= \alpha_1 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}; \bar{\bar{A}}) \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} + \alpha_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{N} + \alpha_3 \mathbf{N} \cdot \mathbf{n} + \\ &+ \alpha_4 \bar{\bar{A}} + \alpha_5 \mathbf{nn} \cdot \bar{\bar{A}} + \alpha_6 \bar{\bar{A}} \cdot \mathbf{nn}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$g' = \gamma_1 \mathbf{N} + \gamma_2 \bar{\bar{A}} \cdot \mathbf{n}. \quad (2.18)$$

В [6] приняты обозначения: (ab) имеет компоненты $(ab)_{\alpha\beta} = a_\alpha b_\beta$, $ab:A = a_\alpha A_\alpha b_\beta = a_\beta b_\alpha A_{\alpha\beta}$, $(A.ab)_{\alpha\beta} = A_{\alpha\gamma} a_\gamma b_\beta$.

С учетом соотношения Пароди [7], выведенного из выражения для скорости прироста энтропии (диссипации) с учетом соотношений взаимности Онзагера для необратимых процессов:

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5, \quad (2.19)$$

независимыми являются пять коэффициентов вязкости НЖК.

Рассмотрим выражения (2.17), (2.18) внимательнее. Из выражения для σ'_{ji} следует, что четвертый член в правой части определяется только полем скоростей жидкости и не содержит никакой информации о директоре. Коэффициент α_4 — аналог коэффициента изотропной вязкости, он всегда положителен. Члены с угловой скоростью директора N_j содержат коэффициенты вязкости α_2 и α_3 . Для нематиков, состоящих из удлинённых стержнеобразных молекул, эти коэффициенты отрицательны, что соответствует увеличению, а не уменьшению деформации директора в потоке жидкости (подробнее см. ниже). Оба коэффициента α_2 и α_3 входят в члены, не содержащие скоростей и их градиентов, т.е. связаны только с переориентацией директора. Особенно это относится к их комбинации $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$, называемой также коэффициентом вращательной вязкости НЖК или коэффициентом вязкости Цветкова. Как мы увидим ниже, вращательная вязкость описывает случай поворота директора в отсутствие каких-либо течений. В НЖК коэффициенты α_5 и α_6 имеют разные знаки, причем $\alpha_5 > 0$, а $\alpha_6 < 0$. Коэффициент α_1 соответствует деформации растяжения. Для нематиков, состоящих из удлинённых стержнеобразных молекул, он отрицателен. Кроме того, из неравенств, связанных с ростом энтропии (типа (2.13)), следуют такие соотношения между коэффициентами Лесли:

$$\begin{aligned} 2\alpha_1 + 3\alpha_4 + 2\alpha_5 + 2\alpha_6 &\geq 0, \\ 2\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 &\geq 0, \\ 4\gamma_1(2\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) &\geq (\alpha_2 + \alpha_3 - \gamma_2)^2. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Единая картина гидродинамики систем с дальним или ближним пространственным упорядочением (кристаллов, смектиков, нематиков, обычных жидкостей, а также стекол), приводящим к увеличению в них количества коэффициентов, описывающих явления переноса — теплопроводности и вязкости, представлена в [8]. В таблице 1, взятой из этой работы, приведено число параметров, входящих в гидродинамические теории различных систем.

Следует упомянуть, что альтернативное описание гидродинамики НЖК, учитывающее распространение акустических волн, содержится в работе Форстера [9]. В подходе, развитом в [8–10], нематический ЖК характеризуется полем тензора параметра ориентационного

Таблица 1. Количество некоторых термодинамических параметров различных монокристаллических (мономолекулярных) систем

Фаза	Число независимых гидродинамических переменных	Число коэффициентов вязкости η_{ijkl}		Коэффициенты переноса		Диссипативные коэффициенты (для НЖК $\zeta \sim \gamma_1^{-1}$)	Число параметров, описывающих связь параметра порядка с течением
		общее	в несжимаемой системе	теплопроводности κ_{ij}	ζ_i^α		
Простая жидкость	5	2	1	1	0	0	0
Нематическая	7	5	3	2	0	1	1
Смектическая A и холестерическая	6	5	3	2	1	1	0
Смектическая B (одноосная)	8	5	3	2	2	2	0
Одноосная кристаллическая	8	5	3	2	2	2	0
Смектическая C	7	13	9	4	2	2	2
Общая кристаллическая	8	21	15	6	9	6	0
Кубическая кристаллическая	8	3	2	1	1	1	0
Стекло	8	2	1	1	1	1	0

порядка

$$Q_{ij} = Q \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right).$$

Главная ось тензора Q_{ij} является осью ориентации молекулы, а $Q = S$. Но в спектре флуктуаций величин, рассматриваемых гидродинамической теорией, существуют только низкие частоты, которые присутствуют лишь в спектре флуктуаций директора, а не параметра порядка. В теории Форстера тензор вязких напряжений имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^1 = & 2v_2 A_{ij} + 2(v_3 - v_2)(A_{ik} n_k n_j + A_{jk} n_i n_k) + \\ & + (v_4 - v_2) \delta_{ij} A_{kk} + (v_1 + v_2 - 2v_3) n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \\ & + (v_5 - v_4 + v_2) (\delta_{ij} n_k n_l A_{kl} + n_i n_j A_{kk}). \end{aligned} \quad (2.21)$$

В отличие от подхода Эриксона–Лесли–Пароди в (2.21) величины $A_{\alpha\beta}$ и n_α выступают в роли сил, а величины $\sigma_{\alpha\beta}$ и N_α — в роли потоков. В этом выражении v_1, v_2, v_3 — коэффициенты сдвиговой вязкости, $v_4 - v_2, v_5$ — коэффициенты объемной вязкости. Для несжимаемой среды $v_4 = v_2, v_5 = 0$.

Более подробно теория Эриксона–Лесли–Пароди изложена в книге Чандрасекара [2], а Форстера и др. — в седьмом томе "Теоретической физики" Ландау и Лифшица [11]. В [12] дана система линеаризованных уравнений, учитывающих как объемные, так и сдвиговые и ориентационные деформации ЖК при наличии внешнего давления. Следует также отметить, что требования к ориентационной функции распределения для использования подхода Эриксона–Лесли–Пароди изложены в [13]: она должна быть одноосной или иметь форму δ -функции. Уравнения ориентационного равновесия для двумерных ЖК, а также для ЖК, состоящих из двусосных молекул, приведены в [14, 15].

3. Взаимосвязь сдвигового течения ЖК и поворота директора

Экспериментально определяют не коэффициенты Лесли α_i , а коэффициенты вязкости при течении НЖК с постоянным градиентом скорости (или с постоянной скоростью сдвига), а также коэффициент вязкости, описывающий поворот директора.

Пусть ЖК течет между двумя параллельными пластинами и ориентация директора фиксирована с помощью внешнего (например, магнитного) поля, тогда, как показано в [3, 16], вязкость описывается следующим выражением:

$$\begin{aligned} \eta(\theta, \varphi) = & (\eta_1 + \eta_{12} \cos^2 \theta) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \\ & + \eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где θ — угол между направлением течения и директором, а φ — угол между проекцией директора на плоскость, образованную ортами $\nabla \mathbf{v}$ и $\mathbf{n} \times \nabla \mathbf{v}$ ($\mathbf{v}$ — скорость течения), и градиентом скорости. Для четырех различных геометрий течения можно измерить четыре коэффициента вязкости НЖК (рис. 1): η_1 , если директор параллелен направлению градиента скорости; η_2 , если директор параллелен направлению скорости течения; η_3 , если директор перпендикулярен плоскости сдвига, т.е. плоскости, в которой лежат векторы градиента скорости $\nabla \mathbf{v}$ и скорости $\mathbf{v}$; $\eta_{45} = 0,5(\eta_1 + \eta_2) + 0,25\eta_{12}$, если директор

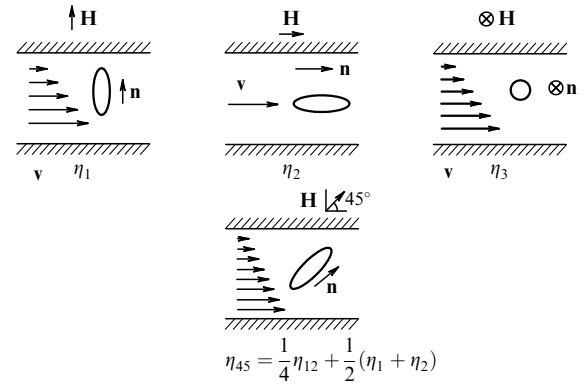


Рис. 1. Относительное расположение векторов скорости $\mathbf{v}$, градиента скорости $\nabla \mathbf{v}$, директора $\mathbf{n}$ при определении коэффициентов вязкости Месовича $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_{12}$.

находится в плоскости сдвига и составляет угол 45° с направлениями $\mathbf{v}$ и $\nabla \mathbf{v}$ (при этих условиях осуществляется максимальный вклад деформации растяжения).

Анизотропия коэффициентов вязкости при сдвиговом течении была впервые обнаружена Месовичем [17], поэтому коэффициенты η_i ($i = 1, 2, 3$) часто называют коэффициентами вязкости Месовича. Связь коэффициентов вязкости Месовича η_i с коэффициентами вязкости Лесли устанавливается подстановкой компонент директора и градиентов скорости в (2.15) и описывается выражениями

$$\begin{aligned} \eta_1 = & 0,5(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2), \quad \eta_2 = 0,5(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6), \\ \eta_3 = & \alpha_4, \quad \eta_{12} = \alpha_1. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Все коэффициенты Месовича, кроме η_{12} , положительны.

Решая задачу для другого вида течения, можно показать, что поток ЖК ориентирует директора. При стационарном ламинарном (пуазейлевом) течении НЖК по трубке круглого сечения, возникающем под действием градиента давления на концах трубки, предполагаем, что директор образует постоянный по профилю трубки угол с направлением течения. Пусть директор $\mathbf{n}$ лежит в плоскости сдвига и имеет устойчивую ориентацию (отсутствует турбулентность). Тогда при большой скорости течения НЖК угол ориентации директора в потоке θ_0 определяется следующими выражениями [6, 7]:

$$\cos 2\theta_0 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad \text{или} \quad \tan^2 \theta_0 = \frac{\alpha_3}{\alpha_2} = \frac{\gamma_2 + \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1}. \quad (3.3)$$

Пуазейлево течение теряет устойчивость, если коэффициенты α_3 и α_2 имеют разные знаки. Так, у НЖК при продвижении по температуре в сторону смектической фазы А коэффициент α_3 меняет знак и становится положительным. Тогда ламинарное течение превращается в турбулентное.

В [8] предложена аналогия между коэффициентами γ_1 и γ_2 и термодинамическими параметрами обычной жидкости.

Имея для медленно меняющегося возмущения прирост энтропии, равный

$$\delta \dot{s} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\rho \delta \dot{T} + \left(\frac{\partial s}{\partial \rho} \right)_T \delta \dot{\rho}, \quad (3.4)$$

и используя уравнение сохранения энергии

$$T ds + \frac{P}{\rho^2} d\rho = d\frac{\varepsilon}{\rho},$$

уравнение непрерывности $\dot{\rho} = -\nabla_i v_i$, а также теплопроводности $\dot{T} = (\kappa/\rho c_p)\nabla^2 T$, получаем уравнение

$$\kappa^{-1} T \rho \delta \dot{s} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \kappa^{-1} \nabla_i \delta v_i = \left(\frac{c_V}{c_p} \right) \nabla^2 \delta T, \quad (3.5)$$

где P — давление, ε — энергия, ρ — плотность, κ — коэффициент теплопроводности, c_V , c_p — теплоемкости при постоянных объеме и давлении соответственно. Обозначив

$$\kappa^{-1} T \rho = \bar{\gamma}_1, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \kappa^{-1} T = \bar{\gamma}_2,$$

получим уравнение, идентичное по записи уравнению для директора (2.16). Отсюда следует, что $\bar{\gamma}_1^{-1}$ является онзагеровским коэффициентом переноса, а $\bar{\gamma}_2$ нет. Это дает частоту распространения температурной моды $\bar{\gamma}_1^{-1} (c_V/T)^{-1}$, т.е. из связи параметров $\bar{\gamma}_1^{-1}$ и $\bar{\gamma}_1^{-1}$ вытекает аналогичная связь между c_V/T и K_{ii}^{-1} (K_{ii} — коэффициент упругости Франка), а также связь между $(dP/dT)_\rho$ и $(1 - \gamma_2)/\gamma_1$.

Разница между $\bar{\gamma}_1$, $\bar{\gamma}_2$ и γ_1 , γ_2 проявляется в различных гидродинамических модах. Так, например, для γ_1 , γ_2 нельзя записать формулу Кубо, хотя ее можно записать для γ_1^{-1} :

$$\gamma_1^{-1} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \left(\frac{\omega^2}{2k_B T} \right) S_{n,n}(\mathbf{q}, \omega), \quad (3.6)$$

где ω и $\mathbf{q}$ — соответственно частота и пространственный волновой вектор внешнего возмущения (поля). Не останавливаясь подробно на (3.6), отметим, что везде в обзоре речь идет о коэффициентах вязкости, измеряемых при низких временных и пространственных частотах. Этому требованию вполне удовлетворяют рассматриваемые далее размеры ячеек и режимы управления.

Связь негидродинамических процессов (коэффициента трансляционной самодиффузии D) и вязкости η описывается законом Стокса

$$D \sim \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (3.7)$$

где a — молекулярный размер.

Аналогичное соотношение можно привести для ориентации молекулы в пространстве, связав коэффициенты вращательной диффузии D_{rot} и вязкости:

$$D_{\text{rot}} \approx \frac{k_B T}{\gamma_1 a^3}. \quad (3.8)$$

Связь этих величин использована в [18] для одного из выводов температурной зависимости вращательной вязкости.

Ниже приведены уравнения движения для различных геометрий опытов, полученные на основе уравнений (2.15), (3.1). Коэффициент вращательной вязкости ЖК описывает только скорость поворота директора и поэтому не имеет аналога в изотропной жидкости.

Следует сразу упомянуть, что для ориентации директора течением НЖК существует обратное явление — так называемое обратное течение, когда при переориентации директора под воздействием какого-либо внешнего поля при определенных условиях возникает гидродинамическое движение жидкого кристалла [19]. Оба явления связаны с анизотропной формой молекул жидких кристаллов, которая приводит к различию в значении коэффициентов α_3 и α_2 ($|\alpha_3| \ll |\alpha_2|$) и, следовательно, к различной величине вращательного момента при разных ориентациях директора [20]. Из-за обратного течения уменьшается измеряемый коэффициент γ_1 [20, 21], что подробнее обсуждается в разделе 7. Для деформации поперечного изгиба измеряются величины $\eta_S = \gamma_1 - \alpha_3^2/\eta_1$ и деформации продольного изгиба $\eta_B = \gamma_1 - \alpha_2^2/\eta_2$.

Температурные зависимости коэффициентов вязкости Лесли α_i , Месовича η_i ($i=1, 2, 3$) и вращательной вязкости γ_1 пентилцианобифенила (БФ-5) приведены в [22–25] (рис. 2 для η_i и γ_1). Хотя вязкости η_i и γ_1 описывают диссипативные процессы, имеющие разную природу (сдвиговое течение и вращение директора), их значения взаимосвязаны. В [26] показано, что отношение $\eta/(\gamma_1 S^{-2})$, где η — динамическая вязкость, измеряемая при течении ЖК по капилляру (подробнее см. в разделе 4), практически не зависит от температуры и определяется молекулярным строением вещества. За исключением небольшого интервала вблизи температуры просветления это отношение имеет практически постоянное значение, которое, вообще говоря, определяется структурой молекулы НЖК.

Строгое обоснование взаимосвязи сдвигового течения и переориентации НЖК содержится в [27], где доказывается тождество

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \equiv \frac{\eta_S}{\eta_B}. \quad (3.9)$$

Благодаря этому тождеству, можно судить о течении НЖК, измеряя его коэффициенты вязкости при деформации

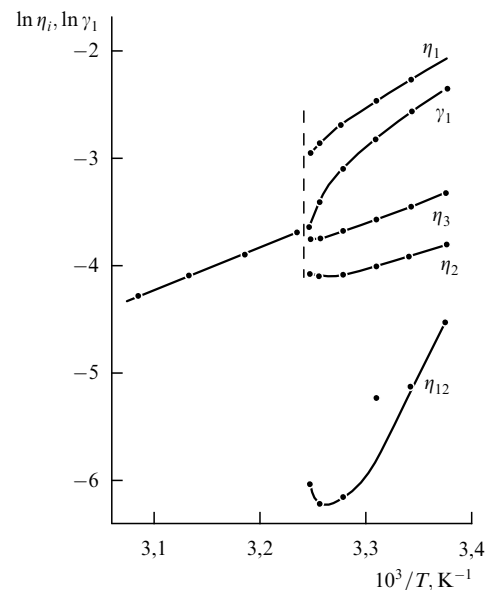


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов вязкости Месовича η_1 , η_2 , η_3 , η_{12} и вращательной вязкости γ_1 для пентилцианобифенила (БФ-5) [23, 24].

ции директора, и, наоборот, предсказать скорость переориентации директора, зная его капиллярную вязкость.

Резюмируя изложенное выше с точки зрения метода измерения вязкости НЖК, можно сказать следующее. Поскольку нематики являются жидкостями, для измерения их вязкости пригодны все методы, применяемые при работе с обычными жидкостями и перечисленные, например, в [28]. Наибольшее распространение вследствие их простоты получили методы, связанные с измерением времени протекания НЖК по капилляру при заданной скорости сдвига. Оказалось, что вследствие анизотропии измеряемая вязкость чувствительна к большому количеству параметров, не всегда принимаемых во внимание в обычной вискозиметрии. Это скорость сдвига, ориентация молекул на стенках капилляра, внешнее магнитное или электрическое поле, изменение которых приводит к изменению эффективной вязкости вследствие переориентации молекул в потоке. Поток может стать неоднородным даже в случае очень малых скоростей сдвига при определенном соотношении коэффициентов Лесли. В то же время анизотропия свойств НЖК дает возможность использовать иные методы регистрации вязкости, например различные оптические и емкостные. Вязкость является комплексной частью модуля сдвига, поэтому для ее измерения могут применяться ультразвуковые методы. Наличие анизотропии распространения и поглощения ультразвука приводит к отличию значений вязкости измеряемых таким и капиллярным методами. К ультразвуковому примыкает также метод определения коэффициентов вязкости НЖК при измерении спектра неупругого рассеяния света на приповерхностных волнах.

Специфическая особенность жидких кристаллов состоит в том, что вязкое напряжение может возникать при отсутствии какого-либо течения вследствие переориентации директора, вызванной изменением направления или амплитуды приложенного к образцу нематика внешнего магнитного или электрического поля. С величиной вязкоупругого отношения связаны значения времен релаксации термических флуктуаций директора. Измеряя интенсивность спектра рэлеевского рассеяния света, можно получить набор коэффициентов вязкости НЖК.

В следующих разделах подробно излагаются экспериментальные условия измерения коэффициентов вязкости НЖК, обсуждается влияние на их значение различных параметров, даются оценки точности измерений.

4. Метод сдвигового течения

Поскольку вязкость по определению является отношением сдвигового напряжения к скорости сдвига, для получения ее значения измеряется время протекания заданного объема ЖК по капилляру при заданной разности давлений, обусловленной, например, собственным весом жидкости. Из-за анизотропии вязкости, ориентации директора течением и взаимодействия со стенками капилляра величина измеряемой эффективной вязкости сильно зависит от условий эксперимента.

Впервые анизотропия вязкости НЖК наблюдалась Месовичем [17, 29], Цветковым и Михайловым [30]. Описание эксперимента Месовича дается по его статье [31] с использованием обозначений η_i согласно рис. 1, 2. В этой работе измерялось затухание осцилляций тонкой

стеклянной пластины размером 32×22 мм, погруженной в ЖК и подвешенной с помощью стеклянной нити диаметром 0,1 мм к плечу аналитических весов (рис. 3а). Вес и форма пластины препятствовали нерегулярным движениям, вызываемым тепловыми потоками. При небольшой амплитуде осцилляций (3 мм) и довольно длинном периоде (5 с) достигался чрезвычайно низкий градиент скорости. Пластина помещалась в термостатируемый прямоугольный сосуд толщиной 6 мм. При изменении угла φ между направлением магнитного поля $\mathbf{H}$ и нормалью к пластине (рис. 3б) вязкость НЖК изменялась по закону

$$\eta(\varphi) = \eta_1 \cos^2 \varphi + \eta_3 \sin^2 \varphi.$$

Значение $\mathbf{H}$ было выбрано таким, чтобы при дальнейшем увеличении магнитного поля значение измеряемого коэффициента вязкости η_{eff} не изменялось. Величина η_2 измерялась в отсутствие магнитного поля при течении НЖК по капилляру в предположении, что директор полностью переориентирован потоком. Это, как мы увидим ниже, не совсем справедливо.

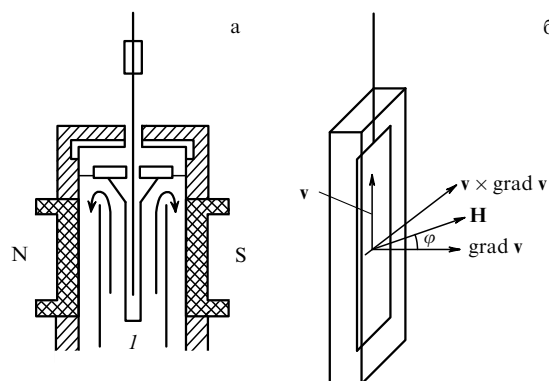


Рис. 3. Схема измерения коэффициентов вязкости НЖК методом затухания колебаний стеклянной пластины, погруженной в сосуд l с НЖК (а) и относительное расположение пластины в сосуде l и векторов скорости, градиента скорости и магнитного поля (б) [31].

Описанный метод усовершенствован в [32], где преодолена основная трудность — регистрация амплитуды затухающих колебаний. На фотодетектор поступает лазерный пучок света, прошедший через две дифракционные решетки с периодом 10 мкм. Одна из них неподвижна, а другая соединена с колеблющейся пластиной. Колебания пластины описываются уравнением

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\beta \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = 0, \quad (4.1)$$

где ω_0 — частота свободных колебаний пластины, β — пропорциональный вязкости НЖК параметр. Решением (4.1) является функция

$$z(t) = A \exp(-\beta t) \cos(\omega t + \phi), \quad (4.2)$$

если $\omega_0^2 > \beta^2$, что справедливо для маловязких образцов (в [32] $\eta < 2$ П), или функция

$$z(t) = A_1 \exp[-(\beta - \delta)t] + A_2 \exp[-(\beta + \delta)t], \quad (4.3)$$

если $\omega_0^2 < \beta^2$. В (4.2) и (4.3) ϕ — фаза колебаний, $\delta = (\beta^2 - \omega_0^2)^{1/2}$, $\omega = (\omega_0^2 - \beta^2)^{1/2}$. В [32] амплитуда свободных колебаний составляла около 2 мм при периоде 14 с.

В отличие от эксперимента Месовича в работе Цветкова и Михайлова [30] измерялось изменение вязкости при наложении магнитного поля при течении НЖК по капилляру. Этот метод получил развитие в [16, 24, 33, 34]. Описание установки и процесса измерений, позволяющих достичь чрезвычайно высокой точности определения величины вязкости, приведено в работе Кнеппе и Шнайдера [24]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 4. Каждый из концов капилляра K , помещенного между полюсами магнита, соединен с замкнутым сосудом, наполненным азотом. Увеличение давления в одном из сосудов вызывает течение ЖК по капилляру. Регистрируя с помощью печатающего устройства ПУ разность давлений между сосудами с азотом через промежутки времени, задаваемые генератором импульсов ГИ, по аппроксимационным формулам получают эффективное значение коэффициента вязкости η_{eff} , связанное условиями эксперимента со значением измеряемого коэффициента вязкости Месовича η_i . Точность измерения повышается благодаря хорошей ориентации ЖК вследствие использования сильного магнитного поля, малых скоростей сдвига и большой толщины капилляра, а также благодаря большой ширине продольного сечения капилляра. Капилляр представляет собой 20 пластин, расположенных встречно-штырьевым способом параллельно (для измерения η_2, η_3) или нормально (для измерения η_1) по отношению к направлению магнитного поля (см. рис. 4). Пластины выполнены из немагнитного металла — латуни. Поперечное сечение капилляра $0,3 \times 16$ мм,

суммарная длина 855 мм. Эти размеры заметно отличаются от приведенных в [16] — $0,4 \times 50$ мм и [33, 34] — $0,3 \times 4 \times 50$ мм. Для уменьшения влияния поверхностного натяжения ЖК на концах капилляра имеются стеклянные цилиндры C_1 и C_2 диаметром 15 мм, покрытые внутри в целях полного смачивания пленкой оксида олова. Для всех измерений было выбрано постоянное давление азота вследствие зависимости сжимаемости газа от давления. Каждый из буферных объемов (85 см^3 азота N_2) состоял из 25 отверстий диаметром 7 мм, просверленных в медном блоке для того, чтобы обеспечить изотермическое расширение газа. Капиллярный блок, стеклянные цилиндры C_1 и C_2 и латунные трубки, соединяющие их с буферными объемами, поддерживались при температуре измерения T с точностью 0,01 К в масляной ванне, а буферные объемы и дифференциальный манометр — в алюминиевом ящике при температуре $T_b = 22^\circ \text{C}$.

Для ламинарного течения в длинном капилляре скорость течения объема $\dot{V}$ жидкости, имеющей коэффициент вязкости η , связана с разностью давлений между концами капилляра Δp_c соотношением

$$\dot{V} \sim \frac{\Delta p_c}{\eta}. \quad (4.4)$$

Из предположения об идеальности буферного газа и пропорциональности смещения диафрагмы манометра разности давления Δp следует пропорциональность скорости течения скорости изменения Δp :

$$X \frac{d\Delta p}{dt} \sim - \frac{\Delta p_c}{\eta}, \quad (4.5)$$

где X — множитель, являющийся функцией температур T и T_b , объемов газа и смещения диафрагмы манометра. Величина Δp отличается от Δp_c на разницу гидростатического давления $\rho g \Delta h$ ($\Delta h = h_2 - h_1$):

$$\Delta p_c = \Delta p - \rho g \Delta h = \Delta p - (\Delta p_0 - \Delta p) A X \rho g. \quad (4.6)$$

Здесь Δp_0 — начальная разность давлений (при $t = 0$ и $\Delta h = 0$), A — зависящая от поперечного сечения сосудов C_1 и C_2 константа. Это позволяет записать (4.5) в удобном для интегрирования виде

$$\frac{d\Delta p_c}{dt} = - \frac{K}{\eta X} (1 + A X \rho g) \Delta p_c, \quad (4.7)$$

где значение K получается при калибровке вискозиметра жидкостью с известным значением η . Однако выражение (4.7) позволяет определить лишь эффективное значение коэффициента вязкости η_{eff} , которое вследствие наличия градиента давления в капилляре меньше соответствующего коэффициента вязкости Месовича η_i . Текучести (обратные вязкости) ϕ_{eff} и ϕ_i связаны соотношением

$$\phi_{\text{eff}} = \phi_i + D \Delta p_c^2 (\eta_{\text{eff}}^{-1} = \eta_i^{-1} + D \Delta p_c^2), \quad (4.8)$$

которое при подстановке в (4.7) и последующем интегрировании дает

$$\ln [\Delta p_c (1 + D \eta_i \Delta p_c^2)^{-1/2}] = - \frac{K}{\eta_i X} (1 + A X \rho g) t + C. \quad (4.9)$$

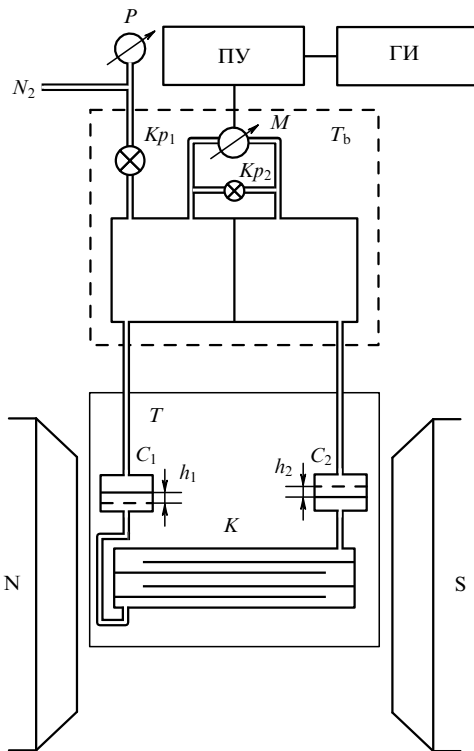


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для измерения коэффициентов $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_{12}$ [24].

Хотя коэффициент D является функцией условий эксперимента и коэффициентов вязкости НЖК, его значение подгоняют так, чтобы получить максимальный коэффициент корреляции для измеряемой экспериментально зависимости $\Delta p(t)$, связанной с Δp_c соотношением (4.6).

Связь между η_{eff} и η_i выводится при рассмотрении уравнений движения и ориентации, входящих в теорию Лесли–Эриксона. Опуская сам вывод, приведем основные результаты. Изменение угла наклона директора по толщине капилляра при параллельной ориентации директора и градиента скорости (измерение η_i , геометрия 1 на рис. 1) описывается выражением

$$\theta = \frac{\pi}{2} + \frac{\alpha_2 \mu_0}{\eta_1 \chi_a B^2} \frac{dp}{dz} = \frac{\pi}{2} + \beta_i x, \quad (4.10)$$

где $-a/2 < x < a/2$, a — толщина капилляра, χ_a — диамагнитная анизотропия, B — магнитная индукция, dp/dz — градиент давления по длине капилляра. При этом профиль скорости течения $v(x)$ и ее средняя величина описываются формулами

$$v(x) = \frac{1}{2\eta_1} \frac{dp}{dz} \left[x^2 - \frac{a^2}{4} + \frac{\beta_1^2}{6} \left(x^4 - \frac{a^4}{16} \right) \right], \quad (4.11)$$

$$\langle v \rangle = -\frac{a^2}{12\eta_1} \frac{dp}{dz} \left(1 + \frac{\beta_1 a^2}{20} \right), \quad (4.12)$$

а эффективная вязкость η_{eff}

$$\eta_{\text{eff}}^{-1} = \eta_1^{-1} \left(1 + \frac{\beta_1 a^2}{20} \right). \quad (4.13)$$

При измерении η_2 (скорость v параллельна директору, геометрия 2 на рис. 1) в присутствии магнитного поля угол ориентации директора описывается выражением

$$\theta = -\frac{\alpha_3 \mu_0}{\eta_2 \chi_a B^2} \frac{dp}{dz}. \quad (4.14)$$

Напомним, что в отсутствие поля величина θ определяется (4.7). В этом случае средняя скорость течения

$$\langle v \rangle = -\frac{a^2}{12\eta_2} \frac{dp}{dz} \left[1 - \frac{\beta_2 a^2}{20\eta_2} \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} - 1 \right) \right], \quad (4.15)$$

а эффективная вязкость

$$\eta_{\text{eff}}^{-1} = \eta_2^{-1} - \frac{\beta_2 a^2}{20\eta_2} \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} - 1 \right). \quad (4.16)$$

Когда директор перпендикулярен и скорости, и градиенту скорости, $\eta_{\text{eff}} = \eta_3$. Таким образом, наличие градиента давления приводит к занижению измеряемых величин η_1 и η_2 .

Другой источник ошибок обусловлен наличием пристеночных слоев шириной

$$\xi = \sqrt{\frac{K_{ii}}{\chi_a \mu_0 H^2}} \cong \sqrt{\frac{K_{ii}}{\chi_a \mu_0 B^2}}, \quad (4.17)$$

которые не ориентируются магнитным полем (K_{ii} — коэффициент упругости). Пуазейлево течение в пристеночных областях и в середине ячейки имеет различный

профиль, что приводит к зависимости η_i^{eff} от магнитной длины когерентности ξ :

$$\frac{1}{\eta_i^{\text{eff}}} = \frac{1}{\eta_i} + \left[6 \frac{\xi}{a} - 12 \left(\frac{\xi}{a} \right)^2 + 8 \left(\frac{\xi}{a} \right)^3 \right] \left(\frac{1}{\eta_S} - \frac{1}{\eta_i} \right), \quad (4.18)$$

где η_S — коэффициент вязкости на внутренней поверхности капилляра. Пренебрегая членами $(\xi/a)^2$ и $(\xi/a)^3$, получаем с учетом (4.17)

$$\frac{1}{\eta_i^{\text{eff}}} = \frac{1}{\eta_i} + \sqrt{\frac{K_{ii} \mu_0}{\chi_a}} \frac{6}{aB} \left(\frac{1}{\eta_S} - \frac{1}{\eta_i} \right), \quad (4.19)$$

откуда следует, что коэффициент вязкости Месовича η_i получается экстраполяцией зависимости η_{eff}^{-1} от B^{-1} к бесконечно большим значениям магнитной индукции (рис. 5). Из приведенных на рис. 5 данных видно, что в достаточно высоких полях измеряемые величины η_2 и η_3 близки к истинным. В то же время даже при полях $B = 1,1$ Тл ошибка измерения η_1 составляет 10 %. Возможно, по этой причине, а также вследствие больших скоростей сдвига значения η_1 , полученные Гевиллером [16], оказались заниженными. Отметим также, что верными являются значения коэффициента вязкости η_1 , приведенные Месовичем в [29, 31], так как велика толщина образца (6 мм) и малы скорости сдвига.

Влияние ориентации директора на поверхности стенок капилляра рассмотрено в [35]. Если ориентация задается только магнитным полем, эффективное значение коэффициента η_1 пропорционально B^{-1} и истинное его значение получается экстраполяцией $B^{-1} \rightarrow 0$. Если же к нематике добавлено 0,1 % цетилтриметиламмоний-бромид (ЦТАБ), способствующего гомеотропной ориентации нематика в плоском капилляре, величина

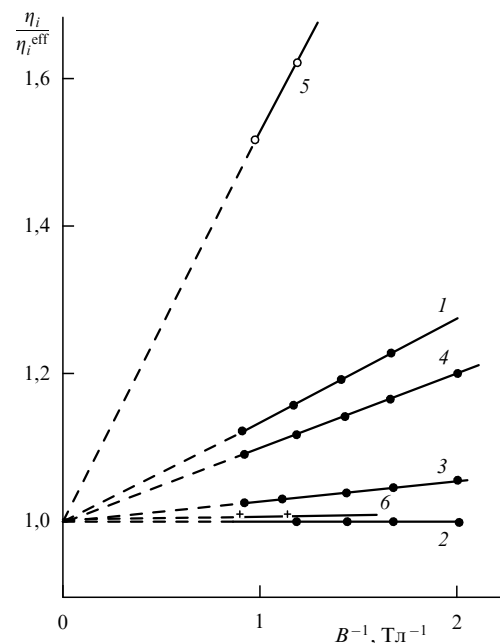


Рис. 5. Зависимость величины η_i^{eff} (отношения $\eta_i/\eta_i^{\text{eff}}$) от магнитного поля B при измерении η_1 (1), η_2 (2), η_3 (3), η_{12} (4) для МББА [24] и η_1 (5, 6) для дибутилазоксисбензола (ДИБАБ) [35]. 1, 5 — значения $\eta_i/\eta_i^{\text{eff}}$ получены без специальной обработки поверхностей капилляра; 6 — в ДИБАБ добавлено 0,1 % цетилтриметиламмонийбромид для гомеотропной ориентации.

$\eta_1^{\text{eff}} = \eta_1$ при значениях магнитного поля $B < 1,1$ Тл и разности давлений на концах капилляра 100 Па (см. рис. 5). На профиле течения сказывается также размер заливочного отверстия. Если его ширина много меньше ширины капилляра, ЖК по краям капилляра отстает от ЖК в центральной части. В результате касательная к переднему краю затекающего ЖК образует разные углы ($+\alpha$ и $-\alpha$) с длинной осью капилляра; ЖК в переднем крае поворачивается в разные стороны по отношению к направлению затекания. В твист-ячейке это приводит к образованию областей с разными направлениями закрутки [36].

Теоретически влияние граничных условий на куэттовское течение молекулярной жидкости рассмотрено в [37]. Жидкий кристалл находится между двумя пластинами, движущимися в направлении y со скоростями v_s и $-v_s$ и находящимися от центра слоя на расстоянии L и $-L$. Предположив отсутствие скольжения на поверхности, можно записать граничные условия для производной ориентационной части свободной энергии $k_B T$ по тензору ориентации $a_{\mu\nu}$:

$$\Sigma_{\mu\nu} = \frac{\partial \Sigma}{\partial a_{\mu\nu}} = A a_{\mu\nu} = C_{am} (nk_B T)^{-1} k_{\mu}^{\tan} n_{\nu} + C_a C_0^{-1} n_{\lambda} b_{\lambda\mu\nu}. \quad (4.20)$$

Здесь $C_0 = (k_B T/m)^{1/2}$ — термическая скорость молекулы массой m , n_{ν} — компонента вектора нормали к поверхности жидкости, $k_{\mu} = n_{\nu} \bar{P}_{\mu\nu}$, $P_{\mu\nu}$ — компонента тензора фрикционного давления, $b_{\lambda\mu\nu} = D_a \nabla_{\lambda} a_{\mu\nu}$, D_a — коэффициент вращательной диффузии. Черта над символом означает, что рассматривается симметричная бесследовая часть тензора, например,

$$\bar{a}_{\mu} \bar{b}_{\nu} = \frac{1}{2} (a_{\mu} b_{\nu} + a_{\nu} b_{\mu}) - \frac{1}{3} a_{\lambda} b_{\lambda} \delta_{\mu\nu}.$$

Индекс "tan" означает тангенциальную компоненту вектора, например $k_{\mu}^{\tan} = k_{\mu} - n_{\mu} n_{\nu} k_{\nu}$. Поверхность характеризуется безразмерным коэффициентом $C_a \geq 0$, описывающим ориентацию. Коэффициент эффективной вязкости η_{eff} определяется из условия

$$p_{xy}(L) = -\frac{\eta_{\text{eff}} v_s}{L}. \quad (4.21)$$

Однако реальный градиент скорости γ_0 отличается от измеряемого $\gamma = v_s/L$ и записывается с помощью функций, связанных с состоянием ориентации на поверхности:

$$\gamma_0 = \frac{R v_s}{L}; \quad R^{-1} = \left\{ 1 + Q \frac{l}{L} \tanh \frac{L}{l} \left[1 + \beta \tanh \frac{L}{l} \right]^{-1} \right\}, \quad (4.22)$$

где величина Q связана с отношением коэффициентов вязкости жидкости при малых и больших скоростях сдвига (η и η_{∞} соответственно) и является комбинацией времен релаксации, описывающих трансляционное ($\eta = nk_B T \tau_p$) и вращательное ($\gamma_1 = 3nk_B T S^2 \tau_a$) движение директора и его кручение ($\gamma_2 = 2 \times 3^{1/2} nk_B T S \tau_{ap}$, $\tau_{ap} = \tau_{pa}$ по соотношению Онзагера):

$$Q = \frac{\eta}{\eta_{\infty}} - 1 = \frac{\tau_{ap} \tau_{pa}}{\tau_a \tau_p} \left(1 - \frac{\tau_{ap} \tau_{pa}}{\tau_a \tau_p} \right)^{-1}, \quad (4.23)$$

а величина l связана с характерной длиной l_a , являющейся масштабом изменений ориентации при ее пространственной неоднородности ($l_a^2 = D_a \tau_a$) соотношением

$$l^2 = \left(1 - \frac{\tau_{ap} \tau_{pa}}{\tau_a \tau_p} \right) l_a^2. \quad (4.24)$$

Нетрудно показать, что $\tau_{ap} \tau_{pa} / \tau_a \tau_p = \gamma_1 \eta / 4 \gamma_2^2$. Тогда, если $|\gamma_2| \approx \gamma_1 \approx 3\eta$, величины $l \approx 0,96 l_a$, $Q \sim 0,1$. Максимально возможное для типичных НЖК значение Q , полученное из отношений времен релаксации (или соответствующих им вязкостей), получается равным 0,33 при $|\gamma_2| \approx \gamma_1 \approx \eta$, т.е. $(\eta/\eta_{\infty})_{\text{max}} = 1,33$. Это, вообще говоря, несколько меньше реального изменения эффективной величины η при течении ($\eta_1/\eta_2 \approx 3$).

С поверхностной ориентацией в (4.22) непосредственно связан только параметр β :

$$\beta = C_a D_a (C_0 l)^{-1}. \quad (4.25)$$

Отличие параметра R от единицы объясняется тем, что профиль скорости куэттовского течения при небольшой величине β существенно отличается от линейного и описывается выражением

$$v_x = R v_s \left[\frac{y}{L} + Q \frac{l}{L} \cosh \frac{L}{l} + \beta \sinh \frac{L}{l} \sinh \frac{y}{L} \right]^{-1}. \quad (4.26)$$

При малых значениях β или L/l , а также вблизи пластин происходит неполная ориентация директора течением. Вследствие этого увеличивается измеряемая вязкость, описываемая соотношением (4.21). При достаточно большом расстоянии между пластинами ($L > 4l$) выполняется соотношение, получаемое из (4.22),

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{eff}}} - 1 \approx Q l (1 + \beta)^{-1}. \quad (4.27)$$

В [38] показано, что при определенных граничных условиях и напряжениях сдвига может наблюдаться не только наклон директора, описываемый (3.3), но и его закрутка. Обычно при планарных или гомеотропных граничных условиях переориентация директора происходит в плоскости x, y , образуемой векторами директора на подложках и скорости течения. Но при наличии наклона ориентации, направленного навстречу потоку, в слое ЖК может возникнуть деформация кручения при напряжении сдвига, превышающем пороговую величину.

Обозначим η_c коэффициент вязкости, измеренный при течении НЖК по капилляру при больших скоростях сдвига. В ранних экспериментах [16, 24, 29, 33] η_c считали равным η_2 . Если предположить, что при течении по капилляру угол ориентации директора относительно вектора скорости стремится к насыщению (к нулю), то для η_c имеем [39]

$$\eta_c = 0,25 \alpha_2 \left(1 - \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2^2} \right) + 0,5 (\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5). \quad (4.28)$$

Величина η_c отличается от η_2 (см. (3.1)) на добавку, равную

$$\Delta \eta_c = \eta_c - \eta_2 = -\alpha_3 \left(1 + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\gamma_2^2} \right), \quad (4.29)$$

т.е. на весьма небольшую величину для большинства НЖК.

Измеряемая величина η_c заметно зависит от радиуса капилляра и скорости сдвига. На рисунке 6 приведены температурные зависимости кажущейся (т.е. эффективной, измеряемой в эксперименте) вязкости η_{eff} для трех значений внутреннего радиуса капилляра: 175, 335 и 452 мкм [40]. При одной и той же скорости сдвига кажущаяся вязкость в капилляре меньшего радиуса на 10% выше, чем в капилляре большего радиуса.

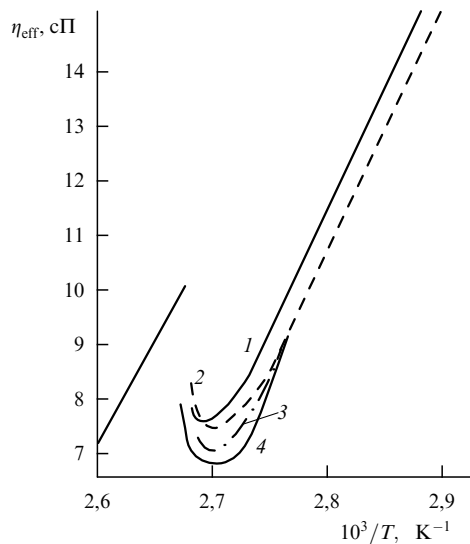


Рис. 6. Коэффициент вязкости гексилосибензилденаминобензонитрила (ГБАБ), измеренный в капиллярах с внутренним радиусом 175 мкм (1), 335 мкм (2), 452 мкм (3) и методом падающего шарика (4) при среднем зазоре между шариком и стенкой трубки 1400 мкм [40], как функция температуры.

Аналогичный эффект наблюдается, если изменять скорость сдвига, не меняя размеров капилляра. В [41] рассматривался метод измерения вязкости НЖК, находящегося между цилиндрами, вращающимися с разными угловыми скоростями. Зависимость $\eta_{\text{eff}}(\gamma)$ для широкого диапазона значений γ может быть описана соотношением

$$\eta_{\text{eff}} = \eta_2 + b|\gamma|^{-1} = \eta_2 + bG, \quad (4.30)$$

где $G = |\gamma|^{-1}$. Зависимость η_{eff} выходит на насыщение при скоростях сдвига более 2000 с^{-1} (параазоксианизол, $t = 120^\circ\text{C}$). При гомеотропной ориентации ЖК на поверхностях цилиндров и малой скорости сдвига $\eta_{\text{eff}} \rightarrow \eta_1$ [41]. В этой работе показано также, что тепловые потоки, возникающие при течении НЖК, почти не сказываются на ориентации директора.

Зависимости от радиуса капилляра и скорости сдвига являются следствием зависимости от этих параметров градиента давления вдоль капилляра $q = dp/dz$. В общем случае вязкость η_c описывается соотношением

$$\eta_c = \frac{\pi q R^4}{8Q}, \quad (4.31)$$

где $Q = 2\pi \int_0^R v(r)r dr$ — объем ЖК, протекающего в единицу времени. Строя зависимости η_c от числа Эткина

$4Q/\pi R$, являющегося при отсутствии внешнего электрического или магнитного поля однозначной функцией произведения qR^3 [42, 43], можно определить значения радиуса капилляра или скорости сдвига, при которых кажущаяся вязкость перестает зависеть от них. Из данных, приведенных на рис. 7а, следует, что эффективная вязкость практически не зависит от радиуса капилляра при $R > 300 \text{ мкм}$. Это соответствует числу Эткина $4Q/\pi R = 0,1 - 0,2 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Такое значение числа Эткина согласуется и с результатами, полученными для параазоксианизола. Экспериментальные результаты Фишера и Фредериксона [44], полученные при разных значениях радиусов капилляров и скорости сдвига, хорошо согласуются с результатами численного решения уравнений непрерывности и изменения директора при течении НЖК по капилляру с круглым сечением и гомеотропными граничными условиями на стенках капилляра [45]. При установившемся течении и отсутствии магнитного поля эти уравнения имеют вид

$$2f(\theta) \frac{d^2\theta}{dr^2} + \frac{df}{d\theta} \left(\frac{d\theta}{dr} \right)^2 + \frac{2f}{r} \frac{d\theta}{dr} - \frac{K_{11} \sin 2\theta}{r^2} + (\gamma_1 + \gamma_2 \cos 2\theta) \frac{dv}{dr} = 0, \\ \frac{dv}{dr} = \frac{1}{g(\theta)} \left(-\frac{qr}{2} + \frac{b}{r} \right), \quad (4.32)$$

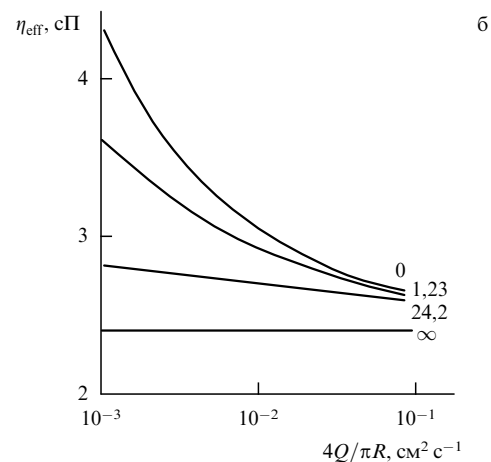
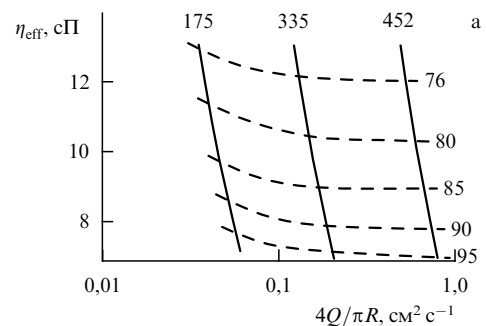


Рис. 7. Зависимость эффективной вязкости от числа Эткина (отношения расхода к радиусу капилляра) $4Q/\pi R$ при различных значениях радиуса капилляра (а) [40] и значения $\chi_a H^2$ (б) [46]: (а) ГБАБ (пунктиром обозначены изотермы), (б) ПАА.

где

$$\begin{aligned} f(\theta) &= K_{11} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta, \\ g(\theta) &= \alpha_1 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + (\alpha_5 - \alpha_2) \sin^2 \theta + \\ &+ (\alpha_6 + \alpha_3) \cos^2 \theta + \alpha_4, \quad q = -\frac{dp}{dz}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

При значениях $4Q/\pi R > 0,1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и теория, и эксперимент подтверждают вывод об установившейся ориентации директора при течении НЖК по капилляру. Отметим, что для очень вязких жидкостей, особенно для содержащих смектические кластеры, нельзя говорить об установившейся ориентации даже при больших значениях числа Эткина. В случае наложения магнитного поля значения числа Эткина, при которых эффективная вязкость выходит на насыщение, уменьшаются. На рисунке 76 приведены результаты численного расчета $\eta_c(4Q/\pi R)$ для различных значений $\chi_a H^2$ [46].

При течении НЖК по капилляру с гомеотропными граничными условиями на стенках влияние границ распространяется на область толщиной δ . Значение δ определяется выражением

$$\frac{R - \delta}{R} = \frac{R_{\text{cyl}}}{R} = \frac{\eta_{\text{cyl}}}{\eta_w} \left(\frac{\eta_{\text{eff}} - \eta_w}{\eta_{\text{eff}} - \eta_{\text{cyl}}} \right)^{1/4}, \quad (4.34)$$

где R_{cyl} — радиус центральной части капилляра, в которой НЖК переориентирован, η_{cyl} — коэффициент вязкости этой части, η_w — коэффициент вязкости течения в пристеночных слоях [44]. Считая $\eta_{\text{cyl}} = \eta_2$, $\eta_w = \eta_1$ и взяв экспериментальные значения вязкостей, для капилляров разного диаметра получаем $R_{\text{cyl}}/R = 0,93 - 0,94$, что согласуется с оценками, сделанными при наблюдении течения НЖК в микроскоп [34].

Согласно данным [47] вязкость растет с повышением механического напряжения, что свидетельствует об упорядочении структуры ЖК.

Различные аспекты измерения вязкости при течении НЖК по капилляру рассмотрены также в [48]. Если НЖК течет в капилляре только под действием силы тяжести (вискозиметр Оствальда), то разность давлений на концах капилляра равна $\Delta p = \rho gh$, где h — средняя высота жидкости, ρ — плотность. Кинематическая вязкость ньютоновой жидкости определяется из уравнения Пуазейля, констатирующего пропорциональность вязкости времени течения с учетом поправок на кинетическую энергию течения [49]:

$$v = Ct + \frac{B}{t}, \quad C = \frac{\pi R^4 gh}{8LV}, \quad (4.35)$$

где L — длина капилляра, V — объем текущей жидкости. Как правило, вторым членом в (4.35) при $t > 200$ с пренебрегают, а константу C определяют при измерении времени течения жидкости с известной вязкостью (неизвестны значения h и V).

В вискозиметре Убеллоде действие силы тяжести компенсируется наличием второго плеча капилляра и тщательной регулировкой воздушного давления. Поэтому время течения жидкости по капилляру не зависит от плотности ЖК и пропорционально динамической вязкости η .

В [50] описана конструкция вискозиметра, позволяющая измерять кинематическую вязкость для малых количеств НЖК (0,4–0,6 мл). Еще меньшее количество ЖК требуется для микровискозиметра, разработанного в [51] на основе микрокапиллярного вискозиметра [52]. Он представляет собой прецизионную трубку с внутренним диаметром от 0,2 до 0,4 мм и длиной около 50 см, термостатируемую с точностью $\pm 0,02$ К. Жидкость перемещается под действием собственного веса в вертикально ориентированном капилляре. Перемещение уровня жидкости измеряется катетометром. Отсутствие утолщения в капилляре для заполнения его жидкостью, аналогичного представленному в [50], позволяет уменьшить количество жидкости для измерений до 50–100 мг при точности измерения 1 %.

Как уже было сказано, при течении НЖК по капилляру с гомеотропными граничными условиями при малых скоростях сдвига директор отклоняется от первоначальной ориентации на угол θ_0 , определяемый отношением α_3/α_2 (или γ_1/γ_2 , см. (3.3)). Если знак α_3 изменялся с отрицательного на положительный, при использовании оптических методов регистрации наблюдались уменьшение θ_0 до нуля и распад устойчивого ламинарного потока на нерегулярные домены, появление дисклинаций, параллельных направлению потока [5]. Однако при измерении угла θ_0 емкостным методом никаких особенностей в температурной зависимости θ_0 не обнаружено [53]. В обеих упомянутых работах исследовалось течение гексилоксибензилиденаминобензонитрила ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$, нематический диапазон $56-101^\circ\text{C}$, $t(\alpha_3 = 0) = 91^\circ\text{C}$). Для объяснения этого парадокса рассмотрим подробнее метод измерения [53]. Латунный цилиндр вращается с угловой скоростью ω ($1 \text{ мин}^{-1} < \omega/2\pi < 1 \text{ с}^{-1}$) внутри стеклянного цилиндра. В диаметрально противоположные стенки стеклянного цилиндра впаяны измерительные электроды, ориентированные параллельно осям цилиндров, и охранные электроды. С помощью измерительного моста определяется емкость ЖК, находящегося между закороченными электродами и латунным цилиндром, являющимся вторым измерительным электродом. Емкость ЖК, очевидно, зависит от угла ориентации директора. Описанная система находится в магнитном поле, направление которого подбирают так, чтобы при выключении магнитного поля не нарушался баланс емкостей. То же продельвают при обратном направлении вращения цилиндра. Угол между двумя найденными таким образом направлениями $\mathbf{H}$ составляет $2\theta_0$ с учетом поправок на цилиндрическую конфигурацию электродов. Хотя при изменении знака α_3 и возникает неустойчивость течения, сопровождающаяся образованием инверсных стенок с углом ориентации директора в них $180^\circ - 2\theta_0$, измеряемая емкость не меняется. Возможная структура ориентации директора при неустойчивости течения предложена в [40].

Неоднородность распределения директора в слое ЖК при его течении может возникнуть при условиях, описанных в [54]. Если угол жесткой ориентации директора на подложках θ_1 , то под действием постоянного сдвигового напряжения τ_1 , приложенного к одной из подложек, происходит деформация директора в объеме. В зависимости от соотношения $\theta_1 \geq \theta_0 = \arctan(\alpha_3/\alpha_2)$ (см. (3.3)) наблюдается деформация типа 1 или 2 (рис. 8а). Распределение директора в слое ЖК при различных напряе-

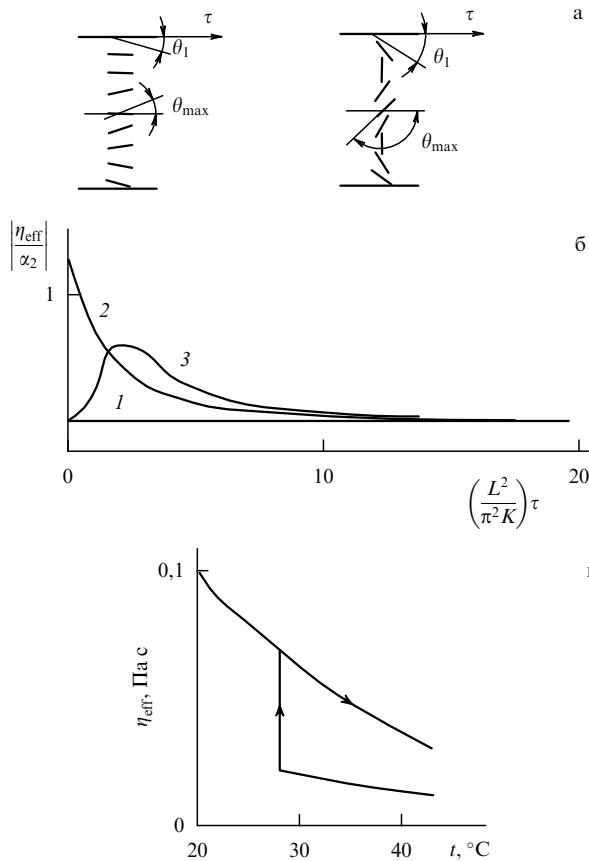


Рис. 8. Возможные деформации директора в сдвиговом потоке [48] при различных граничных условиях (а) и зависимость эффективной величины вязкости η_{eff} от напряжения сдвига τ (б) и температуры (в) [48]: (б) 1 — $\theta_1 = \theta_0$, 2 — $\theta_1 = \pi/2$, 3 — $\theta_1 = -\theta_0$; $\alpha_3/\alpha_2 = 0,01$, $\eta_2/\alpha_2 = -0,2$; (в) $\theta_1 = 0,18$, $\tau = 3\pi^2 K/L^2$.

ниях сдвига является решением уравнения Эйлера–Лагранжа:

$$K \frac{d^2 \theta}{dz^2} = \tau \frac{\alpha_3 \cos^2 \theta - \alpha_2 \sin^2 \theta}{0,5(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6) - (\alpha_3 + \alpha_2) \sin^2 \theta}, \quad (4.36)$$

где $K = (K_{11} + K_{22} + K_{33})/3$ — средний коэффициент упругости. Если $\theta_1 > -\theta_0$, зависимость $\theta_{\text{max}}(\tau)$ стремится к θ_0 при $\tau \rightarrow \infty$, если $\theta_1 < -\theta_0$, $\theta_{\text{max}}(\tau) \rightarrow \theta_0 - \pi$ при $\tau \rightarrow \infty$. Если $\theta_1 = -\theta_0$, деформация имеет пороговый характер, возможны метастабильные состояния. Для слоя МББА толщиной 10 мкм порог составляет около $0,1 \text{ Н м}^{-2}$. Неравномерное распределение директора может привести к искажению измеряемой вязкости. Коэффициент эффективной вязкости для представленного на рис. 8а слоя ЖК описывается соотношением

$$\eta_{\text{eff}} = L \left\{ \int_{-L/2}^{+L/2} [\eta_2 - (\alpha_3 - \alpha_2) \sin^2 \theta]^{-1} dz \right\}^{-1}. \quad (4.37)$$

Немонотонная зависимость $\theta(z)$ при $\theta_1 < -\theta_0$ может привести к аналогичной зависимости η_{eff} от напряжения сдвига и бистабильной зависимости от температуры (рис. 8б, в).

При несимметричных граничных условиях, например планарных на одной подложке и гомеотропных на другой, при расчете зависимости переориентации ЖК

от времени обязательно надо учитывать так называемую поверхностную вязкость ЖК [55]. Не останавливаясь подробнее на данной проблеме, отошлем читателей к работам [56–58]. Размерность поверхностной вязкости соответствует произведению вязкости на характерную длину (толщину ячейки или пристеночного слоя). В [55] оценка поверхностной вязкости дает значение $2,7 \times 10^{-7} \text{ Н с м}^{-1}$. Неучет этой вязкости приводит к 20-кратному рассогласованию значений поверхностной энергии, полученных при исследовании статике и динамики перехода Фредерикса.

Если в движущемся нематике имеются неподвижные дисклинации, то в зависимости от их силы поток может притягиваться или отталкиваться дисклинацией [59] (рис. 9). Это, конечно, также приводит к изменению значения измеряемой вязкости. Случай, когда движется сама дисклинация, рассмотрен ниже.

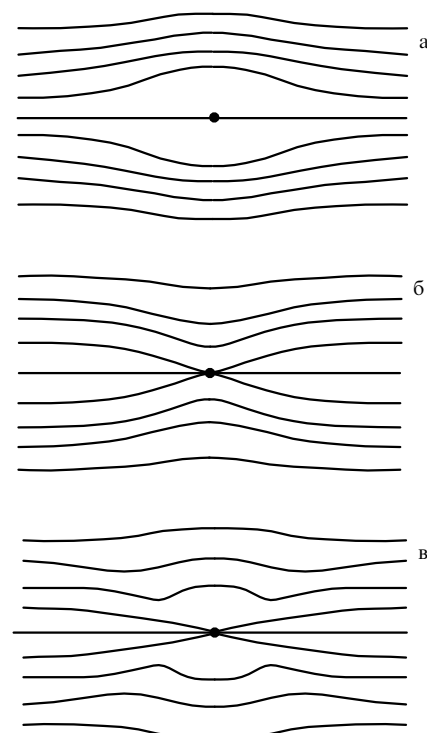


Рис. 9. Распределение линий потока НЖК вблизи линейной дисклинации силой $S = +1$ (а), $S = -1$ (б), $S = -2$ (в) [59].

Выше обсуждались ситуации, когда вязкость НЖК определялась по характерному времени протекания жидкости через капилляр. В то же время неоднократно отмечалось ориентирующее действие течения на нематик (соотношение (3.3)). Поскольку деформация нематика приводит к большому изменению его оптических характеристик, для измерения угла θ_0 оказываются предпочтительными оптические методы регистрации.

В [16, 35] значение угла наклона директора θ_0 при течении НЖК по капилляру измеряется оптическим методом по оптической разности хода $\Delta \Gamma$ необыкновенного и обыкновенного лучей. При некоторой скорости сдвига (но не слишком большой) значение $\theta(x)$ в слое ЖК, за исключением переходного слоя, в центре становится постоянной величиной, равной θ_0 при $x > 0$, $-\theta_0$

при $x < 0$. Для малых значений θ_0 , что практически всегда осуществляется в эксперименте, величина

$$\Delta\Gamma = \int_{-L/2}^{L/2} \left[\frac{n_e n_o}{(n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} - n_o \right] dx =$$

$$= -\frac{1}{2} n_e L \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_o^2} \sin^2 \theta. \quad (4.38)$$

В работе [35] капилляр имел плоскую форму с патрубками для затекания и вытекания ЖК. Аналогичная форма измерительной ячейки, используемой также для получения данных по электропроводности и диэлектрической проницаемости, применялась в [60].

Оригинальный метод, позволяющий определить угол наклона директора в широком диапазоне скоростей сдвига при единичном измерении, а отсюда и отношение γ_1/γ_2 , описан в [61]. Измерительная ячейка состоит из двух круглых стеклянных пластин с гомеотропной ориентацией НЖК на поверхностях, одна из которых вращается с постоянной угловой скоростью ω . Точка, находящаяся на расстоянии r от оси вращения, имеет линейную скорость $v = \omega r$. Таким путем перекрывается большой диапазон сдвиговых скоростей (угловая скорость менялась в пределах $4,19 \times 10^{-5} - 4,19 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$). Поскольку с ростом v растет угол наклона директора в середине слоя, изменяется двулучепреломление слоя ЖК, что приводит к появлению системы концентрических светлых и темных колец при освещении ячейки монохроматическим излучением (в [61] $\lambda = 546 \text{ нм}$). Номер кольца связан со средним двулучепреломлением ЖК на расстоянии r от оси вращения соотношением

$$\frac{m\lambda}{L} = \langle n_e(r) - n_o \rangle, \quad (4.39)$$

где L — толщина образца (40–500 мкм, отклонения от средней толщины меньше 2 мкм). Для определения отношения вязкостей находят радиус r^* (или номер m), при котором плотность колец максимальная (минимально расстояние между кольцами). При этом отношение r^*/mL является функцией физических параметров НЖК и температуры. Зависимость отношения m/L от параметра $(vL)^{-1/2}$ является прямой, по наклону которой определяют отношение γ_1/γ_2 :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 1 - \frac{2(1-w^{-2})}{(1-n_e^2/n_o^2)}, \quad w = \frac{m}{L} \frac{\lambda}{n_e} + 1. \quad (4.40)$$

Для получения абсолютных значений коэффициентов вязкости по этой методике ЖК помещают в магнитное [62] или электрическое [63, 64] поле. В [64] показано, что метод измерения вязкости по оптическим характеристикам ЖК слоя, находящегося между вращающимися стеклянными пластинами, может быть применен в НЖК, обладающем не только положительной, но и отрицательной диэлектрической анизотропией. В отличие от (4.40) отношение номера кольца к толщине поля ЖК является функцией не только параметров ЖК, но и приложенного напряжения. Поэтому искомые значения вязкости находят из коэффициентов аппроксимаций

$$\frac{m}{L(vL)^2} = a_1 + a_2(vL)^2, \quad (4.41)$$

$$a_1 = \frac{n_e}{960\lambda} \left(1 - \frac{n_e^2}{n_o^2} \right) \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^2}{K_{33}^2} \left[1 + \frac{\varepsilon_a U^2 (\gamma_1 - \gamma_2)}{8K_{33}} \right]^{-2} \times$$

$$\times \left[1 - \frac{17}{14} \frac{\varepsilon_a U^2}{8K_{33}\eta_2} \left(4 - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\eta_2} \right) \right], \quad (4.42)$$

$$a_2 = \frac{n_e}{630} \left(1 - \frac{n_e^2}{n_o^2} \right) \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^4}{K_{33}^4} \left[1 + \frac{\varepsilon_a U^2 (\gamma_1 - \gamma_2)}{8K_{33}} \right]^{-4} \times$$

$$\times \left[\frac{36}{11} \frac{\varepsilon_a U^2}{K_{33}\eta_2} \left(4 - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\eta_2} \right) - \frac{17(K_{33} - K_{11})}{K_{11}} - \frac{4}{3} \right]. \quad (4.43)$$

Выражения (4.41)–(4.43) получены для условия малой деформации директора при течении НЖК. В случае нулевого поля $U = 0$ можно найти отношения $(\gamma_1 - \gamma_2)/K_{33}$ и K_{33}/K_{11} . Путем обработки аппроксимаций можно найти значения K_{33} , K_{11} , $(\gamma_1 - \gamma_2)$, η_2 . При больших скоростях сдвига определяется отношение γ_1/γ_2 согласно (4.40). Это означает, что описанный метод позволяет получить абсолютные значения γ_1 , γ_2 , η_2 . В [64] приведены ограничения на эффективное напряжение на слое ЖК. При $\varepsilon_a < 0$ прикладываемые напряжения должны быть меньше $[48K_{33}\eta_2/|\varepsilon_a|(\gamma_1 - \gamma_2)]^{1/2}$. Для МББА предельное значение U равно 17 В, что при достаточно большой частоте меньше порога возникновения ЭГД-неустойчивости. Однако более жесткое ограничение для НЖК с любым знаком ε_a следует из малости угла деформации θ . Если $\theta = \theta_{\max}[1 + (\varepsilon - 1)4z^2/L^2]$, где $\theta_{\max}$ — максимальный угол деформации, ε — малый параметр, величина U должна быть не более

$$U_1 = \left[\frac{8K_{33}\varepsilon}{|\varepsilon_a|(4 - (\gamma_1 - \gamma_2)\eta_2^{-1})} \right]^{1/2}.$$

Для пентилцианбифенила $U_1 \sim \varepsilon^{1/2}$ и при $\varepsilon \sim 1$ равно 0,4 В. В [55] утверждается, что эксперимент может выполняться при более высоких напряжениях. Для обоснования этого нужно получить численное решение нелинейных уравнений, описывающих динамику НЖК. При измерении вязкости НЖК этот метод не нашел широкого применения, однако он был успешно использован для измерения коэффициентов α_2 , α_3 полимерных ЖК [65].

Хотя в описанном методе определяется набор коэффициентов вязкости НЖК, гораздо чаще используют серийно выпускаемые ротационные вискозиметры, состоящие из вращающегося конуса с радиусом основания R и углом при вершине $180 - 2\alpha$ и из плоской пластины [49, 66]. В этом случае измеряют действующий на пластину момент. Достоинством такого метода является то, что для малых значений α как напряжение, так и скорость сдвига не зависят от радиуса R .

Следует упомянуть о применении в вискозиметрии ЖК метода падающего шарика (falling ball). Измеряемый этим методом коэффициент вязкости η_{FB} меньше, чем при течении НЖК по капилляру (см. рис. 6) и очень близок к коэффициенту вязкости Месовича η_2 [40]. Величина η_{FB} не зависит от ширины зазора между шариком и стенками цилиндра. В области температур, где коэффициент α_3 меняет знак, коэффициент η_{FB} несколько увеличивается, что связано, по-видимому, с возникновением турбулентности [40]. Метод падающего шарика оказывается удобен в тех экспериментах, где невозможно

осуществить сдвиговое течение, например в образцах, подвергающихся высокому давлению [67, 68].

5. Ультразвуковые методы измерения вязкости НЖК

Близкие по значениям к измеряемым при сдвиговом течении НЖК по капилляру коэффициенты вязкости можно получить при измерении в случае прохождения через слой ЖК ультразвуковых сдвиговых волн [69, 70]. В зависимости от взаимной ориентации директора $\mathbf{n}$, ультразвукового смещения $\mathbf{u}$ и волнового вектора ультразвуковой волны $\mathbf{k}$ (рис. 10) определяется один из трех коэффициентов вязкости:

$$\eta_A = \frac{\alpha_4}{2}, \quad \eta_B = \frac{1}{2} \left(\alpha_4 + \alpha_6 - \frac{\alpha_3 \gamma_2}{\gamma_1} \right),$$

$$\eta_C = \frac{1}{2} \left(\alpha_4 + \alpha_5 - \frac{\alpha_2 \gamma_2}{\gamma_1} \right). \quad (5.1)$$

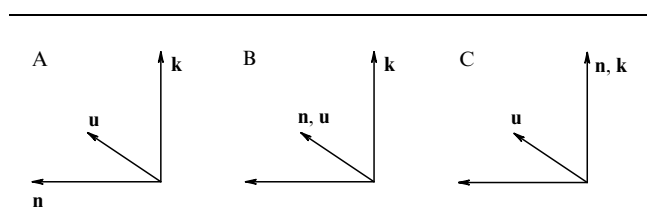


Рис. 10. Относительное расположение векторов ультразвукового смещения $\mathbf{u}$, волнового вектора $\mathbf{k}$, директора $\mathbf{n}$ при измерении коэффициентов вязкости η_A , η_B , η_C ультразвуковыми методами.

Нетрудно показать, что $\eta_B \equiv \eta_C$ (равенство Рапини). Величина η_B отличается от η_2 на

$$\Delta\eta_{B2} = \eta_B - \eta_2 = -\frac{1}{2} \alpha_3 \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right). \quad (5.2)$$

С учетом малости $|\alpha_3|$ и отношения $\gamma_2/\gamma_1 \approx -1$ разница величин η_B и η_2 оказывается весьма незначительной. Следует отметить, что коэффициент η_B имеет другой набор коэффициентов Лесли и другой смысл, чем коэффициент вязкости для деформации продольного изгиба, обозначаемый тем же индексом (см. разделы 7 и 8).

Применяемые для измерения коэффициентов вязкости η_A , η_B , η_C ультразвуковые методы подробно описаны в [70]. Предложенный в [69] импульсно-фазовый метод для определения вязкости НЖК основан на измерении амплитуды и фазы сигнала, отраженного от поверхности измерительного элемента при помещении на нее определенным образом ориентированного нематика. Измерительным элементом является трапециевидная пластина из плавленого кварца. К ее торцу приклеивается излучатель УЗ-колебаний, который может работать и в режиме приема. Достоинство описанного в [69, 70] импульсно-фазового метода состоит в том, что вязкость сравнительно небольшого количества ЖК (0,5–1 г) может быть измерена в очень широком диапазоне значений (10^{-3} – 10^{12} Па·с). К недостаткам этого способа следует отнести заметную зависимость от времени и температуры механических параметров измерительного элемента и качества склейки с ним излучающего элемента,

а также необходимость использования при измерении коэффициента отражения и сдвига фаз для маловязких жидкостей ($\eta < 0,1$ Па·с) порядков отражения с высоким номером, что ухудшает отношение сигнал/шум. Точность метода составляет 5–10%, для маловязких жидкостей — 20%, его нельзя использовать для экспресс-анализа.

Значения коэффициентов вязкости в типичном для нематиков диапазоне (0,005–5 Па·с) могут быть получены при использовании низкочастотного (24–270 кГц) резонансного метода крутильных колебаний [70, 71]. Высокая точность метода (1–2%) обусловлена тем, что сравнительно несложно измерить изменение резонансной частоты Δf и полуширины резонансной кривой δf кварцевого элемента при погружении его в среду. Изменяемые характеристики резонатора простым образом связаны с импедансом среды:

$$Z = R + iX = K^{-1}(\delta f + i\Delta f), \quad (5.3)$$

где K — постоянная кварцевого генератора. Компоненты комплексного модуля сдвига $G = G' + i\omega\eta$ связаны с компонентами импеданса соотношениями

$$G' = \frac{R^2 - X^2}{\rho}, \quad \eta = \frac{RX}{\pi f \rho}. \quad (5.4)$$

В [70, 71] описана конструкция измерительного элемента, позволяющая устранить демпфирующее влияние крепления на добротность резонатора и шунтирование проводящей жидкостью и ее парами электродов резонатора (рис. 11). Четыре напыленных на цилиндрическую

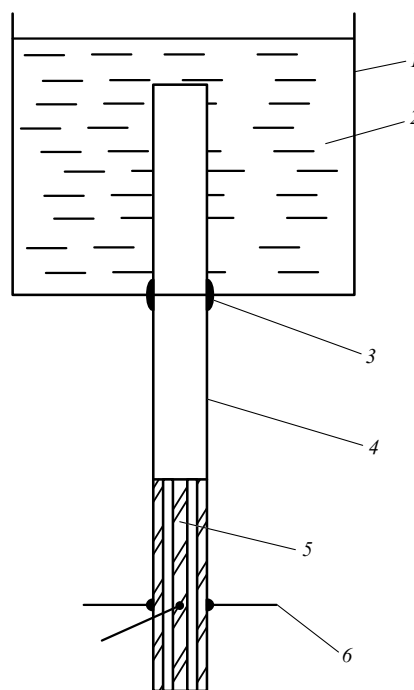


Рис. 11. Конструкция измерительного элемента при использовании низкочастотного резонансного метода крутильных колебаний [70, 71]: 1 — стеклянный сосуд, 2 — исследуемая жидкость, 3 — склейка, 4 — плавленый кварц цилиндрической формы, 5 — кристаллический кварц, 6 — электроды.

поверхность кварца перекрестно соединенных электрода возбуждают крутильные колебания резонатора. При погружении свободной от электродов части резонатора в исследуемую среду из-за присоединения к его боковой и торцевой поверхностям жидкости происходит увеличение момента инерции, что и приводит к изменению частоты резонатора Δf . Расширение диапазона измеряемых коэффициентов вязкости может быть осуществлено при использовании режима свободно-затухающих колебаний резонатора, нагруженного исследуемой жидкостью (величина η до 2×10^2 Па с [70, 72]), или с помощью резонатора с внутренней цилиндрической полостью. В [70] показано, что с помощью датчика, имеющего высоту 60 мм, внешний и внутренний диаметр 20 и 10 мм соответственно, глубину внутренней цилиндрической полости 30 мм, можно измерять коэффициент вязкости жидкости до ее стеклования.

Существенное уменьшение исследуемого объема вещества (до 0,1–0,5 см³) и габаритов резонаторного элемента достигается при использовании в качестве резонатора тонкой кварцевой пластины сдвиговых колебаний (рис. 12) [70, 73]. В центре полированной кварцевой пластины толщиной $L = 0,34$ мм и диаметром $D_1 = 2,5$ мм нанесены золотые электроды диаметром $D_2 = 6$ мм. Такая конструкция с большим удалением электродов от края пластины сделана для локализации энергии колебаний в подэлектродной области и устранения влияния крепления на добротность резонатора. Нижняя грань резонатора изолируется от внешней атмосферы. Работа резонатора на гармониках от первой до седьмой позволяет перекрыть диапазон частот 4,9–33,9 МГц. Планарная ориентация НЖК на поверхности резонатора получается при натирании поперек или вдоль направления колебаний пленки фенилтрихлорсилана после погружения пластины в 5 %-ный раствор в толуоле и последующей сушке. Гомеотропная ориентация достигается обработкой поверхности 5 %-ным раствором диметилдихлорсилана в толуоле и затем сушкой резонатора. В [74] показано, что вид температурных зависимостей активной R и реактивной X составляющих сдвигового акустического импеданса для разных ориентаций НЖК относительно направления колебаний резонатора соответствует виду аналогичных зависимостей трех основных вязкостей НЖК (см. рис. 2). Кроме того,

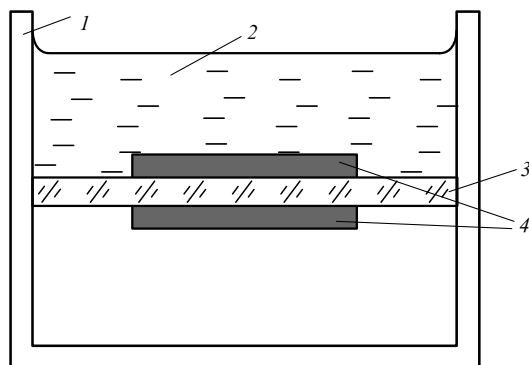


Рис. 12. Конструкция измерительного элемента при использовании высокочастотного резонансного метода: 1 — ограничительный сосуд, 2 — исследуемая жидкость, 3 — кварцевый резонатор, 4 — электроды [70].

коэффициенты вязкости для трех различных геометрий практически не зависят от частоты. При этом $\eta_B \neq \eta_C$, т.е. не выполняется соотношение Рапини. Возможно, что это связано с разницей времен релаксации ориентационного и трансляционного движения молекул (см., например, (4.23)). Невыполнение равенства Рапини на высоких частотах не означает, что нарушено соотношение Пароди.

Коэффициенты вязкости η_A и η_B могут быть получены при измерении спектра неупругого рассеяния света на капиллярных волнах, возникающих на свободной поверхности нематиков [75]. Образец ЖК большой толщины и диаметра (5 и 25 мм соответственно) помещается в магнитное поле $H \sim 2$ кЭ. Пучок лазерного света отражается от свободной поверхности ЖК. Часть его рассеивается под углами, определенными длиной волны термически возбуждаемых капиллярных волн. Движение волн приводит к доплеровскому смещению частоты падающего света. Значение частоты и коэффициента затухания определяются поверхностным натяжением σ и вязкостью η НЖК и могут быть измерены методом спектроскопии оптического смешения. Точные выражения для плотности спектральной энергии рассеянного света содержатся в [76, 77]. Для малых значений вязкости спектр является лоренцевским с центром при частоте ν_q

$$\nu_q = (2\pi)^{-1}(\sigma q^3)^{1/2} \quad (5.5)$$

и полушириной

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{\perp} &= \frac{\eta_A q^2}{\pi\rho} \quad \text{при } q \perp H, \\ \Delta\nu_{\parallel} &= \frac{(\eta_B + \eta_D/8)q^2}{\pi\rho} \quad \text{при } q \parallel H, \end{aligned} \quad (5.6)$$

где σ — поверхностное натяжение, ρ — плотность НЖК, q — волновой вектор, указывающий направление распространения капиллярных волн перпендикулярно или параллельно магнитному полю, $\eta_D = \alpha_1 + \gamma_2^2/\gamma_1$. Математической обработкой формы спектра для $q \parallel H$ можно получить величины η_B и η_D отдельно.

6. Метод вращающегося магнитного поля

Эксперимент с жидкокристаллическим образцом, помещенным во вращающееся магнитное поле, был впервые поставлен в 1939 г. В.Н. Цветковым [78, 79], а затем, после повышения интереса к ЖК в конце 60-х — начале 70-х годов, практически без изменений был применен для измерения коэффициента вращательной вязкости γ_1 [80–83]. В некоторых случаях приводился во вращение не сам магнит, а подвешенный между его полюсами образец [84]. Схематически геометрия эксперимента изображена на рис. 13. Уравнение движения директора (2.18) с учетом наличия постоянного магнитного поля $\mathbf{H}$, отсутствия потоков и однородности ориентации принимает следующий вид:

$$\ddot{\varphi} - \gamma_1 \dot{\varphi} + 0,5\rho\chi_a H^2 \sin 2(\varphi - \varphi_H) = 0, \quad (6.1)$$

где φ и φ_H — углы поворота директора и магнитного поля соответственно.

Рассмотрим процессы установления и релаксации ориентации директора в начале и конце вращения

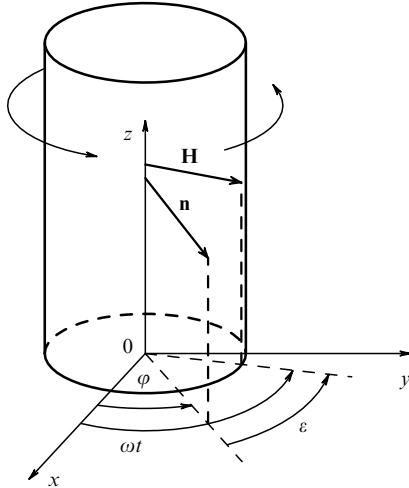


Рис. 13. Относительное расположение векторов магнитного поля $\mathbf{H}$ (фаза ωt), директора $\mathbf{n}$ (фаза φ) при измерении коэффициента вращательной вязкости γ_1 методом вращающегося магнитного поля. Угол ε характеризует отставание директора от магнитного поля в синхронном режиме.

магнитного поля, а также при небольших осцилляциях направления магнитного поля [85]. Считая разницу $\varphi - \varphi_H$ малой и приводя уравнение (6.1) к линейному виду, получим его решение

$$\varphi = \varphi_0 + \omega_0 t + \int_0^t f(t') \psi_n(t - t') dt', \quad (6.2)$$

где $\varphi_0 = \varphi(t = 0)$ и $\omega_0 = \dot{\varphi}(t = 0)$ — начальные условия, $n = -1, 0$ и $+1$, а $f(t)$ и $\psi_n(t)$ задаются выражениями

$$f(t) = -\frac{2I\chi_a H^2}{\gamma_1} [\varphi_H(t) - \varphi_0 - \omega t] - 2\omega_0, \quad (6.3)$$

$$\psi_n(t) = \left[\frac{\sinh(\alpha t/\tau)}{\alpha} + n \cosh \frac{\alpha t}{\tau} \right] \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right).$$

Здесь I — момент инерции единицы объема, α — безразмерная константа, связанная с величиной критического поля $H_{cr} = -\gamma_1/(4I\rho\chi_a)^{1/2}$ соотношением $\alpha = (1 - H^2/H_{cr}^2)^{1/2}$, $\tau = -2I/\gamma_1$ — время затухания. При измерении коэффициента вращательной вязкости методом вращающегося магнитного поля обычно определяется плотность момента сил Γ , действующего на проволоку со стороны единицы объема образца, причем величина Γ связана со скоростью поворота простым соотношением

$$\Gamma = -\gamma_1 \dot{\varphi}, \quad (6.4)$$

которое при подстановке в него (6.2) с учетом (6.3) приводится к виду

$$\Gamma = -2\rho\chi_a H^2 \left[\varphi_0 \psi_0(t) + \frac{1}{\tau} \int_0^t \varphi_H(t') \psi_{-1}(t - t') dt \right] + \gamma_1 \omega_0 \psi_{+1}(t). \quad (6.5)$$

Если в начальный момент времени, когда $\varphi_0 = 0$, $\omega_0 = 0$, включается магнитное поле с постоянной скоростью вращения ω , $\varphi_H = \omega t$ и на проволоку действует момент

$$\Gamma = -\gamma_1 \omega [1 - \psi_1(t)]. \quad (6.6)$$

За достаточно большое время устанавливается равномерное вращение директора.

Инерциальные члены в (6.1) сказываются только на времени установления равномерной ориентации директора. Поэтому ниже критической угловой скорости ω_{cr} :

$$\omega \leq \omega_{cr} = \frac{\chi_a H^2}{2\gamma_1} \quad (6.7)$$

выражение (6.2) имеет очень простой вид

$$\varphi = \omega t - \varepsilon, \quad \sin 2\varepsilon = \frac{\omega}{\omega_{cr}}. \quad (6.8)$$

При $\omega < \omega_{cr}$ директор отстает от поля на постоянный угол и задача измерения величины γ_1 сводится к определению величины ε . При $\omega > \omega_{cr}$ уравнение (6.1) имеет решение [84]

$$\tan \left(\varepsilon - \frac{\pi}{4} \right) = \left(\frac{\omega - \omega_{cr}}{\omega + \omega_{cr}} \right)^{1/2} \tan [(\omega^2 - \omega_{cr}^2)^{1/2} t - t_0], \quad (6.9)$$

где

$$t_0 = \arctan \left(\frac{\omega - \omega_{cr}}{\omega + \omega_{cr}} \right)^{1/2}. \quad (6.10)$$

Следовательно, директор вращается с угловой скоростью

$$\Omega = (\omega^2 - \omega_{cr}^2)^{1/2}. \quad (6.11)$$

Если образец ЖК объемом V подвешен на упругой подвеске (проволоке), то можно измерить упругий момент, действующий на образец, равный

$$M = \Gamma V = \gamma_1 \omega V \quad (6.12)$$

в случае $\omega < \omega_{cr}$,

$$M = 0,5 V \chi_a H \quad (6.13)$$

в случае $\omega = \omega_{cr}$,

$$M = \frac{\gamma_1 V \omega_{cr}^2}{\omega + (\omega^2 - \omega_{cr}^2)^{1/2}} \quad (6.14)$$

в случае $\omega > \omega_{cr}$.

Подтверждение соотношений (6.12)–(6.14) мы видим на рис. 14, где приведена полученная в 1939 г. В.Н. Цветковым зависимость вращающего момента, действующего на образец параазоксианизола (ПАА) при разных температурах, от угловой скорости вращения магнитного поля [78]. Для левых ветвей кривых ($\omega < \omega_{cr}$) наблюдается количественное совпадение с теоретическим описанием (формула (6.12)), для правых ветвей экспериментально полученные значения M несколько превышают теоретические. Наилучшее согласие эксперимента с теорией для правой ветви зависимости $M(\omega)$ получено в [82], где для измерения вращающего момента применена не металлическая проволока, а твердый тефлоновый цилиндр, погруженный в образец.

В [86] показано, что увеличение скорости вращения магнитного поля приводит к изменению структуры

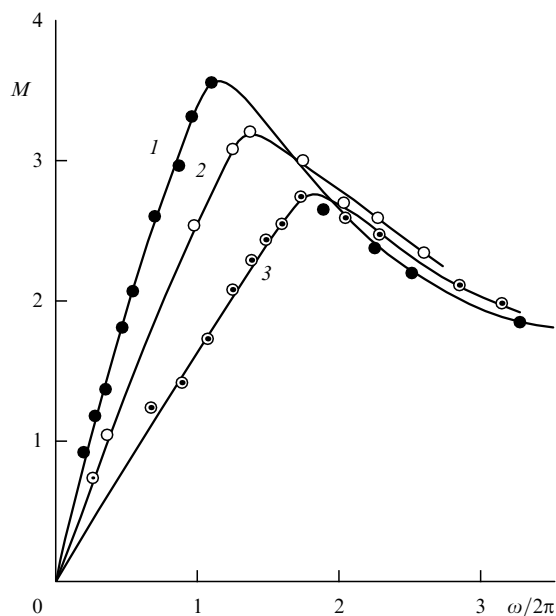


Рис. 14. Зависимость вращающего момента M , действующего на образец ПАА, от угловой скорости вращения магнитного поля ω при температурах 12°C (1), 116°C (2), 120°C (3) [78].

образца. Сначала интенсивность сателлитных линий спектра ЯМР уменьшается, а при $\omega \gg \omega_{\text{ст}}$ они исчезают совсем.

Величины инерциальных членов можно оценить по измерениям скорости релаксации момента сил Γ при остановке вращения магнитного поля или в осциллирующем магнитном поле [85]. В первом случае $\varphi_H = 0$, $\varphi_0 = \gamma_1 \omega / \rho \chi_a H^2$ и выражение (6.5) приводится к виду

$$\Gamma = -\gamma_1 \omega \psi_1(t). \quad (6.15)$$

Спад величины Γ происходит монотонно при $H \leq H_{\text{ст}}$ и в виде затухающих осцилляций при $H > H_{\text{ст}}$.

А теперь дадим краткое описание экспериментальной установки и рассмотрим, какие ошибки измерения могут возникнуть при применении метода вращающегося магнитного поля. На рисунке 15 приведена схема установки, взятая из [84]. Трубка 9 (диаметром 5 или 30 мм), заполненная жидким кристаллом 11 до высоты около 80 мм (такая высота нужна, чтобы избежать влияния дна трубки), подвешена на стеклянном стержне 8 и закручивающейся проволоке 2 (железная проволока длиной 1 м, диаметром 30 или 100 мкм). Трубка с образцом вращаются с помощью шагового мотора 1 (500 тактов на оборот). Образец помещен между полюсами электромагнита 10 (диаметр сердечника 200 мм, зазор 50 мм, $B = 0-1,3$ Тл) и окружен двустенной стеклянной термостатируемой трубкой 7. Коэффициент вращательной вязкости определяется по углу закрутки проволоки согласно выражению

$$\gamma_1 = \frac{D\alpha}{\dot{\theta}V}, \quad (6.16)$$

где D — константа кручения проволоки, $\dot{\theta}$ — угловая скорость шагового мотора. Угол закрутки α определяется по фазовой задержке, возникающей между шаговым мотором и образцом после включения маг-

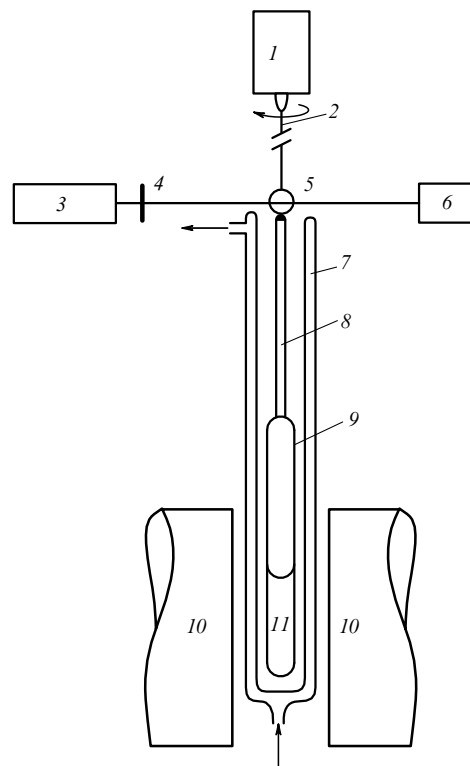


Рис. 15. Схема экспериментальной установки для измерения коэффициента вязкости γ_1 методом вращающегося магнитного поля [84].

нитного поля. Систему измерения фазовой задержки образуют лазер 3, цилиндрическая линза 4, зеркало 5 и шесть фотодиодов 6, расположенных через каждые 60° в горизонтальной плоскости. Она связана с компьютером, усредняющим разности фазовой задержки по нескольким оборотам. При этом учитываются отклонения от закона Гука при больших углах закрутки проволоки, остаточная закрутка при включенном магнитном поле, возникающая вследствие вязкости воздуха внутри термостатирующей трубки, и погрешности, возникающие из-за некоаксиального положения образца.

Другие ошибки, значительно превосходящие перечисленные, могут возникнуть из-за влияния пристеночных эффектов, т.е. обратного течения, инверсионных стенок и упругих моментов, связанных с неполной ориентацией ЖК магнитным полем. На небольшом расстоянии от стенки действительно возникает течение ЖК, обратное по знаку направлению вращения магнитного поля. Этот эффект нельзя, однако, приписать обычному обратному течению [19, 20] вследствие различных направлений потоков. Скорее всего, он вызван обратным течением между стенкой цилиндра и свободной поверхностью в верхней части образца, которое имеет скорость большую, чем обычное течение. Аналогичный этому эффект обсуждался теоретически в [21]. При граничном условии $v = 0$ на стенке цилиндра из-за наличия упругих сил магнитное поле не полностью ориентирует образец на расстояниях порядка магнитной длины когерентности [87]

$$\xi = \pi H^{-1} \left(\frac{K_{ii}}{\chi_a} \right)^{1/2}. \quad (6.17)$$

Поэтому уменьшается эффективный радиус вращающегося образца ЖК и соответственно момент кручения проволоки. Эффективное значение измеряемого коэффициента вращательной вязкости оказывается равным [84]

$$\gamma_1^{\text{eff}} = \gamma_1 \left(1 - \frac{2\xi}{R}\right). \quad (6.18)$$

Но еще большее влияние на измеряемую величину γ_1 оказывают инверсионные стенки типа блоховских в ферромагнетиках, разделяющие внутри образца ЖК области с различной ориентацией директора [88, 89]. Стабильность этих стенок и их топология рассмотрены в [84, 89]. Время релаксации стенок может быть получено из баланса вязкой, магнитной и упругой энергий и составляет

$$\tau \cong \frac{\pi\gamma_1}{\chi_a B^2}, \quad (6.19)$$

что равно приблизительно 0,1 с для метоксибензилиден-бутиланилина (МББА) при комнатной температуре и $B = 1$ Тл. Так как время релаксации сравнимо с временем поворота образца в магнитном поле, этот механизм оказывает значительное влияние на величину γ_1^{eff} .

В первом приближении часть образца, занятая стенками и не дающая вклада во вращательный момент M , учитывается заменой ξ в выражении (6.18) на большую величину $\xi^* = c\xi$. Вычисления показывают, что для двух инверсионных стенок $\xi^* = 9\xi$. Ошибку, вносимую наличием инверсионных стенок или, если даже их нет, упругими силами, можно уменьшить, применяя более сильные магнитные поля и увеличивая диаметр трубки для образцов. В работе [84] достигнута точность измерения величины γ_1 методом вращающегося магнитного поля порядка 0,3 %, однако для достижения такой точности требуется большое количество вещества (~ 70 г). Многие авторы применяют для подобных измерений образцы меньших размеров [82, 83], но определенные ими значения γ_1 занижены из-за указанных выше причин по сравнению с результатами других измерений, полученными этим же или другими описываемыми в разделах 7 и 8 методами.

Величина фазовой задержки между направлением магнитного поля и направлением директора (а значит, и величина γ_1) может быть измерена при исследовании ЭПР спектра парамагнитной метки, растворенной в НЖК, вращающемся в магнитном поле [86], а также акустическими методами — при измерениях анизотропии скорости ультразвука [90–91] или анизотропии коэффициента поглощения ультразвука [92, 93]. В последних двух случаях может быть измерена анизотропия диамагнитной восприимчивости при известных значениях вращательной вязкости.

Ультразвуковые методы регистрации оказываются весьма удобными, когда невозможно прямое измерение крутящего момента или оптических характеристик НЖК, например в экспериментах с образцами, подвергающимися высокому давлению [94].

Измерения вязкости нематиков при изменении внешнего давления позволяют установить связь вязкости с молекулярной упаковкой и свободным объемом, так как при увеличении давления уменьшается межмолекулярное расстояние. Поэтому измерения вязкостей НЖК в зависимости от давления имеют самостоятельное значе-

ние. В [67] проведены измерения динамической вязкости методом падающего шарика, в [94] — вращательной вязкости методом вращающегося магнитного поля. В целом конструкция элемента для измерения вращательной вязкости при высоком давлении, описанная в [94], и метод регистрации сигнала аналогичны описываемым в [84] (см. рис. 15). При проведении эксперимента проволоку поворачивают так, чтобы в начальный момент времени плоскость зеркала была перпендикулярна световому пучку. Магнит вращают так, чтобы угол поворота директора составил 180° . Затем опыт повторяют в обратном направлении. С учетом (6.12) и (6.16)

$$\gamma_1 = \frac{(\varphi_{\text{rig}} - \varphi_{\text{lef}})D}{(\omega_{\text{rig}} - \omega_{\text{lef}})V} = \frac{2\pi D}{(\omega_{\text{rig}} - \omega_{\text{lef}})V}, \quad (6.20)$$

где ω_{rig} и ω_{lef} — скорости вращения магнита в правом и левом направлениях.

Учитывая сложность определения вращающегося момента с высокой точностью, величину γ_1 можно найти при измерении анизотропии поглощения ультразвука $\varepsilon = \Delta\alpha/f^2$ в пульсирующем или вращающемся магнитном поле [95–99], а также в статическом магнитном поле ($\omega = 0$) [100–103]. В первом случае форма временного отклика величины $\Delta\alpha/f^2$ описывается выражением [95]

$$\Delta\alpha(t) = \alpha_{\parallel}(t) - \alpha(0) = c \left[\langle \cos^2 \theta(t) \rangle - \frac{1}{3} \right] + b \left[\langle \cos^4 \theta(t) \rangle - \frac{1}{5} \right], \quad (6.21)$$

где связь угла деформации директора $\theta(t)$ и времени нарастания магнитного поля в электромагните τ_H , зависящего от его индуктивности ($H(t) = H_{\text{max}}[1 - \exp(-t/\tau_H)]$), определяется следующими функциональными зависимостями:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta(t) \rangle &= \frac{1 - [A/(1 - A)]^{1/2} \arccos A^{1/2}}{1 - A}, \\ \langle \cos^4 \theta(t) \rangle &= \frac{1 + A/2 - (3/2)[A/(1 - A)]^{1/2} \arccos A^{1/2}}{(1 - A)^2}, \\ A &= \exp \left\{ -\frac{\chi_a H^2}{\gamma_1} \left[2t - 3\tau_H + 4\tau_H \exp \left(-\frac{t}{\tau_H} \right) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \tau_H \exp \left(-\frac{2t}{\tau_H} \right) \right] \right\}, \end{aligned}$$

c и b — коэффициенты, описывающие зависимость анизотропии поглощения ультразвука от угла β между волновым вектором и директором:

$$\alpha(\beta) = \alpha_0 + c \cos^2 \beta + b \cos^4 \beta \quad (6.22)$$

или, без учета малых вкладов от теплопроводности и теплоемкости [10],

$$\begin{aligned} \alpha(\beta) &= \frac{\omega^2}{2\rho C_0} [(v_2 + v_4) + 2(-v_2 + 2v_3 - v_4 + v_5) \cos^2 \beta + \\ &\quad + 2(v_1 + v_2 - 2v_3) \cos^4 \beta], \end{aligned} \quad (6.23)$$

где v_i — коэффициенты вязкости по Форстеру, ρ — плотность НЖК, C_0 — скорость распространения ульт-

развука. Из условия несжимаемости среды следует $v_2 = v_4$, $v_5 = 0$. Нематик при обычных акустических измерениях ($f = 620$ МГц, как в [104, 105]) можно рассматривать как квазинесжимаемую среду. Тогда коэффициенты v_1 , v_2 и v_3 можно получить непосредственно из высокочастотных измерений коэффициента поглощения ультразвука [105]:

$$v_1 = \left(\frac{\alpha^{\parallel}}{f^2} \right)_{620} \frac{\rho C_0^3}{4\pi^2}, \quad v_2 = \left(\frac{\alpha^{\perp}}{f^2} \right)_{620} \frac{\rho C_0^3}{4\pi^2},$$

$$2v_3 = v_1 + v_2 = \frac{\Delta\alpha}{f^2} \frac{\rho C_0^3}{4\pi^2}. \quad (6.24)$$

При выключении поля характерное время разориентации оценивается из величины поля насыщения H_{sat} :

$$\tau_{\text{cr}} = \frac{\gamma_1}{\chi_a H_{\text{sat}}^2}. \quad (6.25)$$

В случае использования вращающегося магнитного поля регистрируемый ультразвуковыми методами фазовый сдвиг вращения директора в синхронном режиме ($\omega_H < \omega_{\text{cr}}$) при условии $\varphi(t=0) = 0$ описывается следующим выражением [96]:

$$\varphi = \arctan \frac{1 - \exp[-2\omega_H t(\varepsilon^2 - 1)^{1/2}]}{[\varepsilon + (\varepsilon^2 - 1)^{1/2}] - [\varepsilon - (\varepsilon^2 - 1)^{1/2}] \exp[-2\omega_H t(\varepsilon^2 - 1)^{1/2}]}, \quad (6.26)$$

где $\varepsilon = \chi_a H^2 / 2\gamma_1 \omega_H$. Выражения для анизотропии поглощения ультразвука в асинхронном режиме ($\omega > \omega_{\text{cr}}$) приведены в [96]. Как видно из (6.21) и (6.26), при регистрации поворота директора ультразвуковыми методами измеряется отношение γ_1/χ_a . Поэтому для определения величины γ_1 необходимо знать диамагнитную анизотропию χ_a , которую измерить сложнее, чем плотность НЖК. Объем рабочей камеры составляет $5,5 \text{ см}^3$, что при заданной частоте ультразвука $2,8 \text{ МГц}$ и используемых длительностях импульса позволяет снизить ошибки, связанные с протяженностью спектра импульсов, расширением и интерференцией прямого и отраженного пучков.

В технике ЯМР часто измеряют характеристики при слабых осцилляциях направления магнитного поля около какого-то среднего направления. В этом случае $\varphi_H = \sigma \exp(ikt)$, где $\sigma \ll 1$. Подставив это φ_H в (6.5), с учетом начальных условий $\varphi_0 = 0$, $\omega_0 = 0$ для вращающегося момента сил получим [85]

$$\Gamma = \rho \chi_a H^2 \sigma \left[-\frac{2}{\tau_0} \int_0^t \exp(ikx) \psi_{-1}(x) dx \right]. \quad (6.27)$$

За достаточно большое время устанавливаются колебания момента сил Γ , отстающие по фазе от направления магнитного поля на угол $\theta \pm \pi$:

$$\Gamma = \rho \chi_a H^2 \sigma \cos \theta \exp[i(\kappa t - \theta)]. \quad (6.28)$$

Угол задержки θ определяется соотношением

$$\tan \theta = \frac{\rho \chi_a H^2}{\gamma_1 \kappa} \left[1 - \left(\frac{\kappa}{\kappa_{\text{cr}}} \right)^2 \right]. \quad (6.29)$$

Очевидно, что при $\kappa = \kappa_{\text{cr}} = (\rho \chi_a H^2 / I)^{1/2} = H / H_{\text{cr}}$ момент сил Γ изменяется синхронно с направлением магнитного поля H , поэтому κ_{cr} называют угловой скоростью режима синхронизации. По значению амплитуды или фазовой задержки момента сил можно определить плотность момента инерции I .

В [106] Гербером описан емкостный метод регистрации переориентации директора, происходящей при небольшом изменении направления магнитного поля. В зазоре электромагнита, генерирующего магнитные поля H до 8 кЭ , помещены конденсатор с ЖК и два соленоида, генерирующих небольшое переориентирующее поле $H_1 \sim 10 \text{ Э}$. Направления $\mathbf{H}$ и $\mathbf{H}_1$ взаимно перпендикулярны, нормаль к плоскости конденсатора составляет 45° с направлениями обоих магнитных полей. Величина H и толщина зазора конденсатора выбраны так, чтобы максимально уменьшить магнитную длину когерентности (6.17). При резком изменении направления поля H_1 соленоидов, управляемых генератором прямоугольных импульсов, направление результирующего поля $\mathbf{H} + \mathbf{H}_1$ изменяется на несколько миллирадиан. Это вызывает изменение ориентации директора и соответственно изменение емкости C :

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{d\theta} = \frac{2(\varepsilon - \varepsilon_{\perp})}{\varepsilon + \varepsilon_{\perp}}. \quad (6.30)$$

Время релаксации регистрируемого изменения емкости

$$\tau = \frac{\gamma_1}{\chi_a H^2}. \quad (6.31)$$

Погрешность измерения γ_1 таким методом составляет около 6% и зависит от точности не только регистрации, но и определения величины χ_a по изменению порогового напряжения U_F перехода Фредерикса в магнитном поле [107], а также аппроксимации температурной зависимости χ_a температурной зависимостью двулучепреломления Δn .

7. Методы, связанные с исследованием динамики переориентации ЖК в магнитном или электрическом поле

Если к слою ЖК, помещенному между двумя подложками, приложить извне магнитное или электрическое поле, то в зависимости от граничных условий на подложках, величины и знака диамагнитной или диэлектрической проницаемости происходит деформация, характеризующая переориентацией директора. Этот эффект назван по фамилии В.К. Фредерикса, впервые наблюдавшего его [108]. Подробное описание перехода Фредерикса содержится в [1, 109]. Практически важны и удобны для экспериментального наблюдения три частных случая, различающиеся ориентацией директора и внешнего поля относительно подложек (рис. 16). Деформации, возникающие после приложения к слою магнитного или электрического поля, напряженность которого превышает некоторую критическую величину — пороговую напряженность H_F или $E_F = U_F / L$ (L — толщина слоя), называются деформациями поперечного изгиба кручения и продольного изгиба или, согласно терминологии [1], S -, T -, B -эффектами. Пороговая напряженность H_F или пороговое напряжение U_F задаются соотноше-

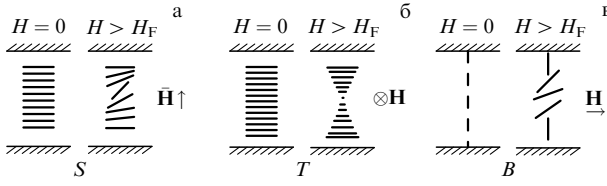


Рис. 16. Ориентация директора и поля при индуцируемых электрическим или магнитным полем S -, T -, B -эффектах.

ниями

$$H_F = \frac{\pi}{L} \left(\frac{K_{ii}}{\chi_a} \right)^{1/2}, \quad U_F = 2\pi \left(\frac{\pi K_{ii}}{\varepsilon_a} \right)^{1/2}, \quad (7.1)$$

где χ_a или ε_a — анизотропия диамагнитной или диэлектрической проницаемости, K_{ii} — модули упругости Фрэнка: $K_{ii} = K_{11}$ для S -эффекта; $K_{ii} = K_{22}$ для T -эффекта и $K_{ii} = K_{33}$ для B -эффекта. При исследовании динамики перехода Фредерикса можно измерить коэффициент вращательной вязкости γ_1 . В этом случае измеряется, как правило, вязкоупругое отношение НЖК и необходимо знать соответствующий коэффициент упругости, который, впрочем, может быть измерен в том же образце. Основные уравнения переориентации директора внутри слоя НЖК для трех названных деформаций приведены в [110].

Поступательное движение центров тяжести молекул отсутствует только при деформации кручения. В этом случае уравнение движения имеет наиболее простой вид [35]:

$$K_{22} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \chi_a H^2 \sin^2 \varphi \cos \varphi = \gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (7.2)$$

где φ — угол закрутки директора. Для поля, незначительно превышающего пороговое H_F , φ мало и решение, удовлетворяющее граничным условиям $\varphi(z = \pm L/2) = 0$, имеет вид

$$\varphi = \varphi_{\max} \cos \frac{\pi z}{L}. \quad (7.3)$$

Выражение (7.3) справедливо до значений $\varphi_{\max} \approx 40^\circ$ [111]. Если поле H выключить, деформация релаксирует по экспоненциальному закону:

$$\varphi(z, t) = \varphi(z, 0) \exp \left(-\frac{t}{\tau_0} \right), \quad (7.4)$$

где время релаксации τ_0 задается выражением

$$\tau_0 = \frac{\gamma_1 L^2}{\pi^2 K_{22}}, \quad (7.5)$$

а $\varphi(z, 0)$ — выражением (7.3).

Изменение $\varphi(z, t)$ отслеживают по вращению коноскопической фигуры, возникающей при наблюдении в поляризационном микроскопе планарно ориентированного слоя ЖК, к которому приложено магнитное поле $\mathbf{H}$ параллельно плоскости слоя и перпендикулярно директору $\mathbf{n}$ (рис. 16б) [111, 112]. При деформации кручения коноскопическая фигура поворачивается на угол δ ,

задаваемый следующим выражением [112]:

$$\tan 2\delta = \frac{\langle \sin 2\varphi(z) \rangle}{\langle \cos 2\varphi(z) \rangle} = \frac{2 \sin \varphi}{[2E(1/2\pi, \sin \varphi_{\max}) - F(1/2\pi, \sin \varphi_{\max})]}, \quad (7.6)$$

где F и E — полные эллиптические интегралы 1-го и 2-го рода соответственно. Но если $\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$, коноскопическая фигура может вращаться как по часовой, так и против часовой стрелки, что и осуществляется в эксперименте и делает точное измерение невозможным [113]. Проблема решается, если $\mathbf{H}$ сориентировать по отношению к $\mathbf{n}$ на угол $90 - \varphi_0$. Выражение (7.6) в этом случае усложняется [91]:

$$\tan 2\delta = \frac{2(\sin^2 \varphi_{\max} - \sin^2 \varphi_0)^{1/2} \cos 2\varphi_0 - H(\psi_0, \varphi_{\max}) \sin 2\varphi_0}{2(\sin^2 \varphi_{\max} - \sin^2 \varphi_0)^{1/2} \sin 2\varphi_0 - H(\psi_0, \varphi_{\max}) \cos 2\varphi_0},$$

$$\sin \psi_0 = \sin \varphi_0 \sin \varphi_{\max}, \quad (7.7)$$

$$H(\psi_0, \varphi_{\max}) = 2 \int_{\psi_0}^{\pi/2} d\psi (1 - \sin^2 \varphi_{\max} \sin^2 \psi)^{1/2} \times \\ \times \int_0^{\pi/2} d\psi (1 - \sin^2 \varphi_{\max} \sin^2 \psi).$$

Угол δ зависит линейно от $\varphi_{\max}$ вплоть до значений $\varphi_{\max} \approx 40^\circ$ [111]. Типичная зависимость величины δ от времени t , по которой, зная коэффициент упругости K_{22} , можно вычислить величину γ_1 , приведена на рис. 17а.

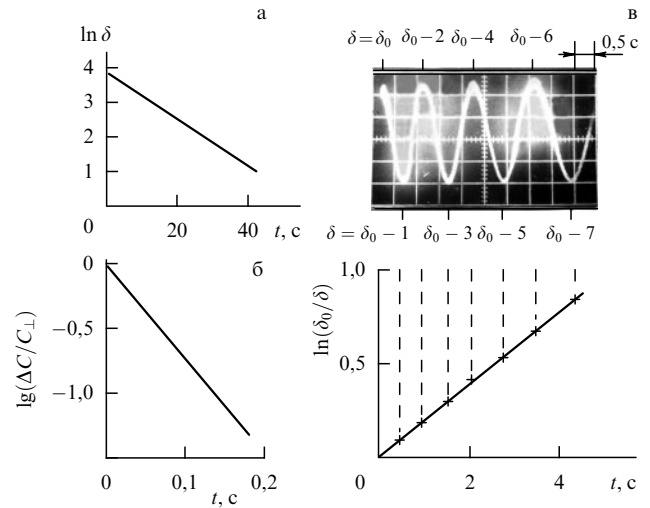


Рис. 17. Релаксация угла вращения коноскопической фигуры при T -деформации [111] (а), приведенной емкости $\Delta C/C_\perp$ [106] (б), фазовой задержки при S -деформации [115] и пропускания света в скрещенных поляроидах (в).

Для S - и B -эффектов ситуация несколько усложняется тем, что при переориентации директора возникает обратное течение [19] и измеряется не сам коэффициент вращательной вязкости γ_1 , а его эффективное значение γ_1^{eff} . Возникающие при этом поправки для γ_1^{eff} различны для исходной планарной и гомеотропной ориентации из-за различия значений вращающих моментов, действующ-

щих на элементарный объем ЖК [20]. Для S -эффекта

$$\gamma_1^{\text{eff}} = \eta_S = \gamma_1 - \frac{\alpha_3^2}{\eta_1} \approx \gamma_1. \quad (7.8)$$

Для B -эффекта

$$\gamma_1^{\text{eff}} = \eta_B = \gamma_1 - \frac{\alpha_2^2}{\eta_2}. \quad (7.9)$$

Из сравнения этих соотношений видим, что измерение коэффициента вращательной вязкости при деформации поперечного изгиба (рис. 16а) дает небольшую ошибку, не превышающую 1 %, так как $\alpha_3 \ll \gamma_1$, η_S [16, 24]. Эта ошибка, как правило, меньше вносимой экспериментальной аппаратурой и обработкой результатов измерений. В случае деформации продольного изгиба (рис. 16в) поправка не только значительно уменьшает измеряемую величину γ_1 , но и существенно изменяет ход ее температурной зависимости. Поэтому при измерении величины γ_1 по релаксации SB -деформации применяют, как правило, начальную планарную ориентацию, а изменение угла наклона директора регистрируют по изменению фазовой задержки $\Delta\Phi$ [114] или емкости [115] слоя НЖК. В обоих случаях деформация слоя ЖК вызывалась внешним электрическим полем. Уравнение релаксации директора при выключении поля согласно [114] имеет вид

$$\gamma_1^{\text{eff}} \frac{\partial \theta}{\partial t} = (K_{11} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta) \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + (K_{33} - K_{11}) \sin \theta \cos \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2. \quad (7.10)$$

Для малых деформаций $\theta \ll 1$ и с учетом (7.8) это выражение упрощается:

$$\eta_S \frac{\partial \theta}{\partial t} = K_{11} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}. \quad (7.11)$$

Это выражение имеет для θ экспоненциальное решение, аналогичное (7.4), с постоянной времени

$$\tau_0 = \frac{L^2}{\pi^2} \frac{\eta_S}{K_{11}}. \quad (7.12)$$

При оптическом наблюдении деформации поперечного (или продольного) изгиба изменение угла наклона θ директора приводит к изменению эффективной величины двулучепреломления слоя, а следовательно, и фазовой задержки $\Delta\Phi$, которое выражается в осциллирующем характере пропускания ячейки между скрещенными поляроидами в зависимости от приложенного напряжения или от времени, если напряжение выключено. Изменению пропускания от минимального до максимального или наоборот соответствует изменение $\Delta\Phi$ на π радиан. Если при включении напряжения $U > U_F$ значение фазовой задержки изменилось на δ_0 радиан, то, регистрируя после выключения напряжения моменты времени, соответствующие экстремальным значениям пропускания, можно снять временную зависимость изменения фазовой задержки $\delta = \Delta\Phi_{\text{max}} - \Delta\Phi$ по сравнению с фазовой задержкой недеформированного слоя (рис. 17в). Кривая релаксации фазовой задержки описывается урав-

нением

$$\ln \left(\frac{\delta_0}{\delta} \right) = \frac{2\pi^2}{L^2} \frac{K_{11}}{\gamma_1} t, \quad (7.13)$$

т.е. фазовая задержка δ релаксирует вдвое быстрее, чем угол наклона директора. При увеличении деформации НЖК приближения, описываемые уравнениями (7.11), (7.13), не работают.

Такой способ измерения времени релаксации позволяет оценить с помощью специальной ячейки изменение вязкоупругого отношения η_B/K_{33} в зависимости от давления p [116, 117]. При возрастании давления с 10^5 до 5×10^7 Па вязкоупругое отношение увеличивается в 1,7 раза (с 2,3 до 3,9 Па·с·Н⁻¹) из-за уменьшения свободного объема и возрастания параметра порядка. Величина отношения η_B/K_{33} для МББА при 35 °С соответствует данным [117].

Выражение, аналогичное (7.13), получается и для относительного изменения емкости планарно ориентированного слоя НЖК [115]:

$$\frac{\Delta C(t)}{C_{\perp}} \sim \frac{\varepsilon_a}{2\varepsilon_{\perp}} \theta_{\text{max}} \exp \left(-\frac{2t}{\tau_0} \right), \quad (7.14)$$

где ε_a — диэлектрическая анизотропия; $\varepsilon_{\perp}$ и $C_{\perp}$ — диэлектрическая постоянная и емкость, измеренные в направлении, перпендикулярном директору; θ_{max} — угол наклона директора в центре слоя; $\Delta C = C(t) - C_{\perp}$ — изменение емкости слоя после выключения напряжения. Зависимость изменения емкости от времени приведена на рис. 17б.

Выражение (7.14) описывает также изменение емкости твист-ячейки (ориентация директора на противоположных подложках ячейки ортогональна) при $U > U_F$, когда искажения ориентации по азимутальному углу невелики [118].

Значение вязкоупругого отношения $\eta_S/K_{11} \approx \gamma_1/K_{11}$ может быть получено непосредственно из времени релаксации электрооптического отклика твист-эффекта $T_{\text{выкл}}$. В этом случае измеряется время изменения интенсивности света, прошедшего через твист-ячейку, помещенную между параллельными поляроидами, от максимального значения в момент выключения напряжения до достижения уровня 0,1. На рисунке 18 для ряда отече-

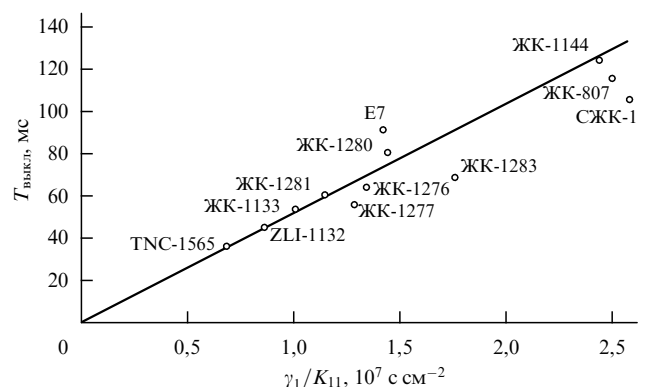


Рис. 18. Время выключения оптического отклика твист-ячейки $T_{\text{выкл}}$ как функция вязкоупругого отношения γ_1/K_{11} для различных жидкокристаллических материалов.

ственных и зарубежных материалов по оси абсцисс отложено значение $\eta_S/K_{11} \approx \gamma_1 K_{11}$, полученное при изменении времени релаксации фазовой задержки в планарно ориентированном слое, а по оси ординат — время выключения электрооптического отклика твист-эффекта [119, 120]. Все точки с хорошей точностью ложатся на прямую, описываемую формулой

$$T_{\text{выкл}} = 0,05L^2 \frac{\eta_S}{K_{11}}, \quad (7.15)$$

которая совпадает с формулой, описывающей связь времени релаксации фазовой задержки с вязкоупругим отношением, так как $(2\pi^2)^{-1} \approx 0,05$ (см. (7.12)).

Время релаксации ориентации директора ЖК может быть найдено путем измерения не только емкости, но и сопротивления слоя ЖК [121]. Для устранения влияния приэлектродных слоев брались толстые (1 мм) образцы параазоксианизола. На поверхности электродов (золотых пластин) создавалась планарная ориентация. При переориентации ЖК сопротивление изменялось от R_t (директор перпендикулярен полю) до R_a (директор вдоль поля). Сопротивление R при произвольном напряжении связано с углом деформации φ , отсчитываемым от нормали к поверхности подложек (вдоль оси z) соотношением

$$R = R_t \int_0^1 (1 + \sigma' \cos^2 \varphi)^{-1} d\xi, \quad (7.16)$$

где σ' — константа, определяемая значениями коэффициентов упругости НЖК, $\xi = 2z/L$ — нормированная на толщину L координата (граничные условия $\varphi = 90^\circ$ при $\xi = \pm 1$, $d\varphi/d\xi = 0$ при $\xi = 0$, т.е. в середине ячейки). В начальный момент времени $t = \tau = 0$ ($t = (L^2\gamma_1/2K_{33})\tau$) сопротивление R_0 определяется средним значением угла деформации φ_0 :

$$\frac{R_t - R_0}{R_a - R_0} \frac{R_a}{R_0} = \cos^2 \varphi_0. \quad (7.17)$$

Тогда релаксация значения сопротивления после выключения электрического поля описывается уравнением

$$\beta_0 = \frac{R - R_0}{R_t - R_0} = \frac{(1 + \sigma' \cos^2 \varphi_0) \int_0^1 (1 + \sigma' \cos^2 \varphi)^{-1} d\xi - 1}{\sigma' \cos^2 \varphi_0}. \quad (7.18)$$

Зависимость релаксации угла деформации $\varphi(\xi, t)$ получают численным решением уравнения (7.10). Подставив $\varphi(\xi, t)$ в (7.18), задав φ_0 и взяв справочные значения K_{11}/K_{33} , вычисляют значения β_0 , которые затем сравнивают с экспериментальными. Совпадение этих зависимостей, а также значений γ_1 для параазоксианизола ($\gamma_1(121,9^\circ\text{C}) = 0,072$ П) с результатами, полученными другими авторами, говорит в пользу применимости описанного метода для измерения коэффициентов, определяющих скорость переориентации директора НЖК.

В [122] показано, что, измеряя протекающий через ячейку ток, можно определить не только вращательную вязкость НЖК, но и угол наклона директора на подложках.

В [19] приводится решение уравнения типа (7.12) для нарастания и спада деформации слоя ЖК при значении магнитного поля H больше или меньше порогового H_{cr} (предполагается $H/H_{cr} - 1 \ll 1$). Полагая угол деформации

$\theta(z)$ (z — координата по оси, перпендикулярной плоскости ячейки) малым, можно считать с хорошей степенью точности

$$\theta(z, t) = \theta_{\max}(t) \cos \frac{\pi z}{L}, \quad (7.19)$$

где $\theta_{\max}$ — значение угла деформации слоя ЖК. Тогда уравнение (7.10), описывающее переориентацию слоя ЖК, приводится к виду

$$\frac{\gamma_1^{\text{eff}}}{\chi_a H^2} \frac{d\theta_{\max}}{dt} = \left[1 - \left(\frac{H_{cr}}{H} \right)^2 \right] \theta_{\max}. \quad (7.20)$$

Его решением является

$$\begin{aligned} \theta_{\max}^2(t) &= \\ &= \frac{\theta^2(\infty)}{1 + [\theta^2(\infty)/\varepsilon^2 - 1] \exp[-(2\chi_a H_{cr}^2/\gamma_1)(H^2/H_{cr}^2 - 1)t]}, \end{aligned} \quad (7.21)$$

где $\theta(\infty) = \theta_{\max}(t \rightarrow \infty)$, $\varepsilon^2 = \langle \theta_{\max}^2(t=0) \rangle$ — уровень флуктуации ориентации в невозмущенном состоянии, связанный с величиной магнитного поля соотношением

$$\varepsilon^2 = \frac{k_B T}{2\pi L K} \ln \left(1 + \frac{H^2/H_{cr}^2 - 1}{1 - H^2/H_{cr}^2} \right). \quad (7.22)$$

В (7.22) H_l — некоторое критическое поле, с помощью которого учитываются конечные размеры образца. Флуктуации определяют возрастание θ в начале процесса переориентации:

$$\theta_{\max}^2(t) = \varepsilon^2 \exp \frac{2t}{\tau}, \quad (7.23)$$

где τ — постоянная времени:

$$\tau^{-1}(H) = \frac{\chi_a H_{cr}^2}{\gamma_1} \left(\frac{H^2}{H_{cr}^2} - 1 \right), \quad (7.24)$$

имеющая положительный или отрицательный знак при разных H/H_{cr} (очевидно, при $H < H_{cr}$ $\theta(\infty) = 0$).

Если вдоль оси z в слое ЖК распространяется монохроматический поляризованный свет, то вследствие изменения разности фаз между необыкновенным и обыкновенным лучами при изменении угла деформации $\theta_{\max}(t)$ временная зависимость интенсивности света после анализатора имеет осциллирующий вид. Номер осцилляций $N(t)$ пропорционален $\theta_{\max}^2(t) = \theta_{\max}^2(0) \exp(t/\tau)$ (рис. 17в). Интервал времени между двумя соседними экстремумами с номерами $N+1$ и N (при планарной ориентации слоя ЖК меньшему номеру соответствует меньшая деформация, т.е. большая фазовая задержка) равен

$$\tau_N = \tau \ln \frac{N+1}{N} \quad \text{при } H > H_{cr}, \quad (7.25)$$

$$\tau_N = \tau \ln \frac{N}{N+1} \quad \text{при } H < H_{cr}. \quad (7.26)$$

Выражения (7.25) и (7.26) с учетом (7.24) означают, что величина $\gamma_1^{\text{eff}}/\chi_a$ или $\gamma_1^{\text{eff}}/K_{ii}$ может быть определена из временного промежутка τ_N . Однако точность измерения повышается, если рассматривать полный процесс релаксации директора.

Для ряда задач необходимо знать эффективное значение коэффициента вязкости при произвольном угле деформации слоя ЖК. Такая необходимость возникает при рассмотрении режима частичной переориентации НЖК, осуществляющегося при работе жидкокристаллических матричных устройств или пространственно-временных модуляторов света. Переориентация НЖК в этих случаях начинается не с нулевого угла $\theta = 0$ и заканчивается не при $\theta = 90^\circ$, а определяется углами, задаваемыми приложенным начальным и конечным напряжением смещения U , и описывается выражением, полученным в предположении $K_{11} = K_{33} = K$ и $\varepsilon_a \ll \varepsilon_\perp$ [21]:

$$\gamma_1^{\text{eff}} \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\varepsilon_a E^2}{4\pi} \sin \theta \cos \theta - R(t) \frac{\varphi}{\psi}, \quad (7.27)$$

где

$$R(t) = \int_0^L \frac{\varphi}{\psi} \frac{\partial \theta}{\partial t} dz \left(\int_0^L \frac{dz}{\psi} \right)^{-1}.$$

Эффективная вращательная вязкость γ_1^{eff} связана с функциями, описывающими поворот директора (φ) и течение НЖК (ψ), т.е. обратное течение, соотношениями

$$\eta^{\text{eff}} = \gamma_1^{\text{eff}} = \gamma_1 - \frac{\varphi^2}{\psi}, \quad \varphi = \alpha_3 \cos^2 \theta - \alpha_2 \sin^2 \theta, \quad (7.28)$$

$$\psi = \alpha_1 \cos^2 \theta \sin^2 \theta + 0,5(\alpha_3 + \alpha_6) \cos^2 \theta + 0,5(\alpha_5 - \alpha_2) \sin^2 \theta + 0,5\alpha_4.$$

Выражение для ψ совпадает с (3.1) при равенстве азимутального угла нулю. В [21] при исследовании режима частичной переориентации планарно и гомеотропно ориентированных слоев НЖК, соответствующей изменению фазовой задержки проходящего света на 1π , показано, что с помощью уравнения (7.27) хорошо описываются экспериментальные результаты. Это означает, что угловая зависимость эффективной вязкости может быть описана выражениями (7.28). Нетрудно показать, что при $\theta = 0^\circ$ $\gamma_1^{\text{eff}} = \eta_S$, при $\theta = 90^\circ$ $\gamma_1^{\text{eff}} = \eta_B$. На рисунке 19 приведена зависимость $\eta^{\text{eff}}(\theta)$, построенная на основании полученных в [16] данных о коэффициентах Лесли α_i .

Выше везде рассматривался случай пространственно однородной переориентации директора, зависящей только от расстояния до подложек (координаты z). В [123] рассмотрена релаксация НЖК, в котором каким-либо образом создана пространственно неоднородная ориентация с характерным размером L_a . Длина корреляции параметра порядка ξ_0 , характеристическая длина изменения пространственно неоднородной ориентации $l_a = (D_a \tau_a)^{1/2}$, где D_a — коэффициент диффузии, τ_a — время релаксации ориентации. Для типичных нематиков $D_a \sim 4 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $\tau_a \sim 10^{-7} \text{ с}$, тогда $l_a \sim 0,6 \text{ мкм}$. Для релаксации флуктуаций директора получено выражение

$$\tau_{\text{eff}} \cong \tau_a \frac{L_a^2}{\xi_0^2} [1 + l_a^2 L_a^{-2}]^{-1}. \quad (7.29)$$

Учитывая связь длины ξ_0 с коэффициентом упругости K и времени τ_a с коэффициентом вращательной вязкости γ_1

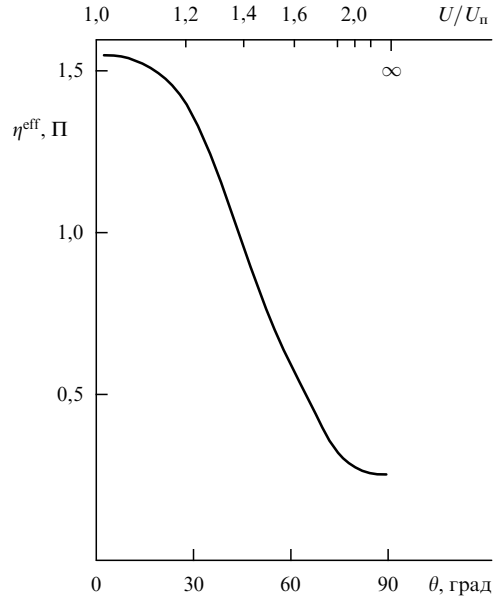


Рис. 19. Эффективная вязкость η^{eff} как функция угла ориентации директора θ в планарно ориентированном слое НЖК [21]. На верхней оси отложены приведенные к пороговому значению напряжения смещения U/U_n , при которых угол переориентации в центре слоя НЖК равен θ .

[123, 124]:

$$K = \frac{3\rho k_B T}{m} S^2 \xi_0^2, \quad (7.30)$$

$$\gamma_1 = \frac{3\rho k_B T}{m} S^2 \tau_a, \quad (7.31)$$

выражение (7.29) можно привести к следующему виду:

$$\tau_{\text{eff}} \cong \frac{\gamma_1 L_a^2}{K} [1 + l_a^2 L_a^{-2}]^{-1}. \quad (7.32)$$

Без учета множителя π^{-2} (7.32) отличается от выражения для времени релаксации однородной ориентации (7.12) множителем

$$\frac{L_a^2}{L^2} \left[1 + \frac{l_a^2}{L_a^2} \right]^{-1}.$$

При условии $L = L_a = l_a = 10 \text{ мкм}$ время релаксации неоднородной ориентации оказывается в 2 раза меньше времени релаксации однородной ориентации, при $l_a \approx 0,6 \text{ мкм}$ влияние неоднородности порядка 0,5 %.

Влияние граничных условий на измеряемую вязкость рассмотрено также в [125]. При конечном значении энергии сцепления W , которая характеризуется безразмерным параметром $g = WL/2K_{22}$, к уравнению переориентации НЖК (7.2) надо добавить уравнение для угла наклона θ , в котором учтена ориентация ЖК на подложках (угол ориентации и поверхностная энергия при координатах $z = \pm L/2$):

$$K_{22} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \Big|_{\pm L/2} \pm W \sin \theta \left(\pm \frac{L}{2} \right) \cos \theta \left(\pm \frac{L}{2} \right) = \gamma_1 \frac{\partial \theta(\pm L/2)}{\partial t}. \quad (7.33)$$

Оказывается, при уменьшении значения параметра g^{-1} времена как включения, так и выключения растут. При уменьшении g от 10 000 до 5 эффективная величина обоих времен увеличивается в 1,4 раза, а при уменьшении g до 2 эффективное увеличение значений обоих времен составляет два [125].

Интересный метод, позволяющий в случае его реализации получить значения пяти коэффициентов вязкости $\alpha_1, \dots, \alpha_5$, предложен в [126, 127]. При интерференции двух мощных световых пучков в объеме ЖК вследствие возбуждения акустических волн и нагрева создается пространственно-периодическая структура. Так как при этом модулируется показатель преломления НЖК, то дифракционная эффективность получившейся фазовой решетки может быть изменена с помощью светового пучка небольшой интенсивности. Время релаксации дифракционной эффективности определяется коэффициентами вязкости и упругости НЖК. В зависимости от ориентации директора относительно поляризации возбуждающего излучения и зондирующего пучка может быть получено пять комбинаций коэффициентов вязкости. Ограничения, налагаемые на времена физических процессов, происходящих в ЖК, а также уравнения гидродинамики НЖК для рассматриваемого случая приведены в [127]. Для обеспечения точности определения коэффициентов вязкости время светового импульса τ_{imp} должно быть мало по сравнению с временами распространения тепла, определяемыми скоростью распространения звука, $\tau_s \sim v_s^{-1}$ и коэффициентом теплопроводности $\tau_T \sim \kappa^{-1}$. При этом следует пренебречь влиянием теплопроводности на процесс генерации звука ($\tau_s \ll \tau_T$). Время затухания звука, обусловленного вязкостью, должно быть сравнимо с временем установления постоянной температуры ($\tau_v \sim \tau_T$). Все эти процессы не должны влиять на ориентационную релаксацию НЖК к равновесному положению, вызванную действием сил упругости Фрэнкa ($\tau_F = \gamma_1 q^2 / K_{11} \gg \tau_T$). Таким образом, установив длительность лазерного импульса $\tau_{\text{imp}} \sim 50$ нс, можно получить времена релаксации ориентации НЖК. Если $\tau_{\text{imp}} \sim \tau_v \sim 1$ мс, в объеме НЖК возбуждаются и акустические волны, затухание которых определяется другим набором коэффициентов вязкости. Влияние прямого воздействия электрического поля световых волн может быть устранено выбором направления их поляризации относительно директора. Если поляризация возбуждающей волны параллельна директору ($e \rightarrow e$), необыкновенная зондирующая волна рассеивается в необыкновенную волну ($e \rightarrow e$), а направление директора параллельно волновому вектору образующейся тепловой решетки $\mathbf{q}$ (угол $\angle(\mathbf{n}, \mathbf{q}) = 0$), то измеряются значения η_1 и α_2^2/γ_1 . При тех же направлениях поляризации возбуждающей и зондирующей волн, но при $\angle(\mathbf{n}, \mathbf{q}) = 45^\circ$, измеряются коэффициенты γ_1 и $(\alpha_2/2 + \gamma_2 - \eta_1)$. При $\angle(\mathbf{n}, \mathbf{q}) = 45^\circ$, взаимно перпендикулярном направлении поляризации возбуждающей волны и директора ($e \rightarrow o$) и рассеянии обыкновенной зондирующей волны в необыкновенную ($o \rightarrow e$) можно получить значение $\eta_1 + \eta_3$. Таким образом, описанный метод позволяет найти величины всех коэффициентов вязкости Лесли.

Переориентация ЖК может быть получена и только световой волной. Если поляризованный световой пучок распространяется в ячейке ЖК параллельно направлению директора, то при интенсивности света I , превы-

шающей пороговое значение для оптического перехода Фредерикса I_F , на выходе ячейки возникает нелинейная разность фаз. Динамика изменения фазовой задержки $\Phi(t)$ при $I > I_F$ рассмотрена в [128], а в [129] описан метод измерения вязкоупругого отношения K_{33}/η_B с помощью оптического перехода Фредерикса. Временная зависимость $\Phi(t)$ описывается соотношением

$$\Phi(t) = \frac{\Phi_E}{1 + (\Phi_E - \Phi_0) \exp(-2\Gamma_T t)/\Phi(t)}, \quad (7.34)$$

где $\Gamma_T = (K_{33}/\eta_B)(\pi/L)^2(I/I_F - 1)$, а Φ_E и Φ_0 относятся соответственно к значениям фазовой задержки при интенсивности, незначительно превышающей пороговое значение, и так называемой линейной фазовой задержки. Для них в [129] получены следующие выражения:

$$\Phi_E = \frac{\omega}{2c\varepsilon_{\perp}^{1/2}} \frac{\varepsilon_a L}{1 - 9\varepsilon_a/4\varepsilon_{\parallel} - (K_{33} - K_{11})/K_{33}} \left(\frac{I}{I_F} - 1 \right), \quad (7.35)$$

$$\Phi_0 = \frac{\omega L \varepsilon_a}{4c\varepsilon_{\perp}^{1/2}} \theta_0^2, \quad (7.36)$$

где ω и c — частота и скорость света, $\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$ — компоненты диэлектрической проницаемости при оптических частотах, L — толщина ЖК-ячейки, K_{11} , K_{33} — коэффициенты упругости, θ_0 — флуктуационный угол отклонения оптической оси, при котором начинается фазовый переход второго рода. Фиксируя экстремумы пропускания при возбуждении и релаксации гомеотропно ориентированной ячейки, по наклону зависимости $\ln \Phi(t)$ можно определить вязкоупругое отношение K_{33}/η_B [129].

До сих пор рассматривалась переориентация однородного образца ЖК в поле, строго перпендикулярном или параллельном плоскости подложек. Однако вследствие эквивалентности направлений директора $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ существует два эквивалентных направления переориентации директора с углами наклона θ и $\pi - \theta$. Области с различными углами наклона разделены так называемыми инверсионными стенками. Создав хотя бы небольшой наклон магнитного поля относительно нормали к плоскости подложек (угол φ), получим разные значения угла переориентации по обе стороны стенки, что приведет к ее миграции (перемещению). В [130] Леже показала, что время миграции стенки пропорционально коэффициенту вращательной вязкости γ_1 и обратно пропорционально магнитному полю. Полученные ею из скорости перемещения стенок значения γ_1 для МББА ($0,86 \pm 0,2$ П) и ПАА ($0,08 \pm 0,02$ П) согласуются с известными данными. В [131] более детально рассмотрено движение инверсионных стенок. Скорость их миграции v описывается соотношением

$$v = \frac{3\sqrt{3} \pi \varphi K_{11}^{\text{eff}} q}{8\gamma_1^{\text{eff}} L (H/H_{\text{cr}} - 1)}, \quad (7.37)$$

где γ_1^{eff} , K_{11}^{eff} — эффективные коэффициенты вязкости и упругости, φ — угол наклона магнитного поля (вблизи порога перехода Фредерикса при $H/H_{\text{cr}} = 1,1$, $\varphi < 3,9^\circ$, $q = 3\varphi \sin \theta_{\text{max}}/4\theta_{\text{max}}^4$, θ_{max} — угол наклона директора в середине слоя ЖК). Для образца с МББА ($\gamma_1^{\text{eff}} = 0,85\gamma_1$, $\gamma_1 = 0,76$ П, $K_{11} = 6 \times 10^{-7}$ дин) толщиной $L = 100$ мкм

при значении $\varphi \sim 5^\circ$ скорость v , рассчитанная Вонгом при различных значениях $H/H_{\text{сг}}$ по формуле (7.37), хорошо согласуется с экспериментальными результатами Леже. Движение инверсионных стенок в нематиках является хорошей моделью распространения сигнала по нерву, миелиновая оболочка которого имеет жидкокристаллическую структуру. В обоих случаях скорость движения описывается похожими по виду уравнениями

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + f(v) \quad (7.38)$$

(ср., например, с (7.10)).

Другой пример возможности существования двух типов ориентации при одинаковых граничных условиях — твист-ячейки. В отсутствие хиральных добавок при взаимно ортогональной ориентации директора на противоположных подложках ячейки возможна как правая, так и левая закрутка директора. Поэтому внутри твист-ячейки возникают области с закруткой $\pm 90^\circ$, разделенные дисклинациями. Скорость их движения зависит от локального радиуса кривизны и описывается аналогичным (7.37) выражением [132, 133]

$$v = C \frac{K_{11}}{\gamma_1} \frac{1}{R} = \frac{\Gamma}{R}, \quad (7.39)$$

где Γ — кинетический коэффициент. Величина Γ может быть найдена из зависимости от времени радиусов кривизны дисклинационных петель [134]. Экспериментально определяют при наблюдении петель в микроскоп или непосредственно значения R или корреляционную функцию, описывающую релаксацию областей с правой и левой закруткой по отношению к первоначальной картине, возникающей в твист-ячейке при переходе изотропная жидкость — нематик. В обоих случаях значение измеряемого параметра пропорционально $(\Gamma t)^{1/2}$, что обусловлено зависимостью длины дисклинаций от времени. Такая зависимость может быть получена на основе теории и-поля [135], описывающей при переходе "порядок — беспорядок" систему, состоящую из хаотически расположенных поверхностей раздела двух стабильных фаз.

В [136] описан эксперимент, геометрия которого соответствует T -эффекту [111]. Планарно ориентированная ячейка толщиной от 25 до 250 мкм помещается между полюсами магнита так, что направление поля параллельно директору. Затем ячейка быстро, за время, меньшее времени ориентационной релаксации, поворачивается на 90° . Допускается также включение поперечного магнитного поля. При этом в объеме ЖК возникают периодические структуры — так называемые твист-бенд стенки. В [137] показано, что период стенок связан с величиной магнитного поля B при небольшом ее превышении над пороговым значением перехода Фредерикса B_F и коэффициентами вязкости и упругости НЖК следующим соотношением:

$$\left(\frac{B}{B_F} \right)^2 = \left(\frac{1-\alpha}{\eta\alpha} k \right) Q^4 + \frac{2k}{\alpha} Q^2 + \frac{1+k\eta}{\alpha}, \quad (7.40)$$

где Q — отношение волновых векторов ячейки и стенок, $Q = q_x/(\pi/L) = 2L/\lambda$, λ — средний период стенки, $\alpha = \alpha_2^2/\gamma_1\eta_1$, $\eta = \eta_1/\eta_3$, $k = K_{33}/K_{22}$. В [136] для мерков-

ской смеси Mi-5 подгонкой получены отношения коэффициентов вязкости $\alpha = 0,86$ и $\eta = 0,23$.

Сравнивая описанные в данном разделе методы, отметим, что все они требуют намного меньших количеств ЖК, чем метод вращающегося магнитного поля, что очень важно при изучении новых веществ, и, ненамного проигрывая в точности, позволяют использовать более простую аппаратуру. Предпочтительнее оптические методы, так как из-за неоднородностей поля и толщины слоя при измерении емкости слоя ЖК могут возникать значительные ошибки. Кроме того, поскольку прямые измерения анизотропии диамагнитной восприимчивости χ_a практически выполнить чрезвычайно трудно [3], лучше применять там, где это возможно, электрическое поле.

8. Метод светорассеяния на термических флуктуациях директора ЖК

Локальные флуктуации $\delta \mathbf{n}$ директора $\mathbf{n}$ ЖК приводят к интенсивному рассеянию света, что делает большой образец ЖК мутным. Теория статистики и динамики флуктуаций директора НЖК разработана в [138, 139]. Достаточно полно она изложена также в книгах [2, 3, 87]. Поэтому в нашем обзоре мы ограничимся описанием некоторых практически важных экспериментов [140–146].

При анализе динамики флуктуаций $\delta \mathbf{n}$ директора $\mathbf{n}$ удобно разложить $\delta \mathbf{n}$ на две взаимно перпендикулярные компоненты (моды). Одна из них, $\delta \mathbf{n}_1$, представляет собой суперпозицию деформаций продольного (bend) и поперечного (splay) изгибов, другая, $\delta \mathbf{n}_2$, — суперпозицию продольного изгиба и кручения (twist). Используя результаты [139], выпишем выражения для интенсивности и полуширины спектра рассеяния света на каждой моде. Интенсивность рассеяния определяется выражением для сечения рассеяния

$$\sigma = \sum_{\alpha=1,2} \frac{(i_\alpha f_0 + i_0 f_\alpha)^2}{K_{33} q_{\parallel}^2 + K_{22} q_{\perp}^2}, \quad (8.1)$$

где i_α, f_α — проекции векторов поляризации падающего ($\mathbf{i}$) и рассеянного ($\mathbf{f}$) света на орты $\mathbf{e}_\alpha$, выбираемые следующим образом: $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{n}$ и лежит в плоскости директора $\mathbf{n}$ и волнового вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ ($\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s$ — волновые векторы падающего и рассеянного света); $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ и перпендикулярен плоскости векторов $\mathbf{n}, \mathbf{q}$; $i_0 = (\mathbf{i} \mathbf{n})$, $f_0 = (\mathbf{f} \mathbf{n})$; K_{ii} — константы упругости Фрэнк; $q_{\parallel}$ и $q_{\perp}$ — компоненты волнового вектора рассеяния относительно направления $\mathbf{n}$ (рис. 20). Выражение для интенсивности спектра рассеяния света выглядит следующим образом [146]:

$$S_{\Delta t}(\omega) = \beta^2 \left\{ \sum_{\alpha=1,2} \frac{G_\alpha^4(\theta) 2u_\alpha}{K_\alpha^2(q) [\omega^2 + 4u_\alpha^2]} + \frac{G^2 G_\alpha^2(\theta) (u_1 + u_2)}{K_1 K_2(q) [\omega^2 + (u_1 + u_2)^2]} \right\}, \quad (8.2)$$

где u_α — полуширина спектра рассеяния, β — функция диэлектрической анизотропии на оптических частотах (показателей преломления), рассеивающего объема, расстояния до точки наблюдения, абсолютной темпера-

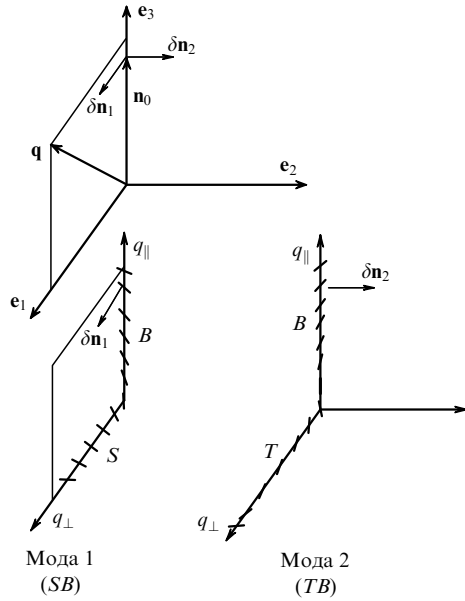


Рис. 20. Построение по волновому вектору и директору $\mathbf{n}$ базовых ортов $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$, по которым раскладываются две некоррелированных флуктуационных моды $\delta \mathbf{n}_1$ и $\delta \mathbf{n}_2$, и ориентация директора в этих модах.

туры T . Уравнения переноса для различных мод флуктуаций директора ($\delta n_\alpha(\mathbf{q}) \ll 1$) в введенной выше системе координат выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_\alpha(\mathbf{q}) + \frac{1}{\tau_\alpha} \delta n_\alpha(\mathbf{q}) = 0, \quad \alpha = 1, 2. \quad (8.3)$$

Здесь τ_α — времена релаксации:

$$\tau_\alpha(q) = \frac{\eta^{\text{eff}}(\mathbf{q})}{K_\alpha(q)}. \quad (8.4)$$

Угловые зависимости коэффициента эффективной вязкости описываются соотношениями

$$\eta_1^{\text{eff}}(\mathbf{q}) = \gamma_1 - \frac{(\alpha_3 q_\perp^2 - \alpha_2 q_\parallel^2)^2}{\eta_2 q_\perp^4 + (\eta_1 + \eta_2 + \eta_{12}) q_\perp^2 q_\parallel^2 + \eta_1 q_\parallel^4}, \quad (8.5)$$

$$\eta_1^{\text{eff}}(\mathbf{q}) = \gamma_1 - \frac{\alpha_2 q_\parallel^2}{\eta_3 q_\perp^2 + \eta_1 q_\parallel^2}, \quad (8.6)$$

а коэффициента упругости

$$K_\alpha(\mathbf{q}) = K_{\alpha\alpha} q_\perp^2 + K_{33} q_\parallel^2. \quad (8.7)$$

Формулы (8.5), (8.6) значительно упрощаются, если предположить, что $q_\parallel \gg q_\perp$ или $q_\perp \gg q_\parallel$.

В первом случае для обеих затухающих мод получаем

$$\frac{K_{33} q_\parallel^2}{u} = \eta_B = \gamma_1 - \frac{\alpha_2^2}{\eta_1}. \quad (8.8)$$

В случае $q_\perp \gg q_\parallel$ имеем для моды 1

$$\frac{K_{11} q_\perp^2}{u_1} = \eta_S = \gamma_1 - \frac{\alpha_3^2}{\eta_2}, \quad (8.9)$$

а для моды 2

$$\frac{K_{22} q_\perp^2}{u_2} = \gamma_1. \quad (8.10)$$

Здесь u_i — полуширины спектров рассеяния (рад с^{-1}), связанные с характерным временем функции корреляции рассеянного света соотношением $2u_i = \tau_i^{-1}$, η_S и η_B имеют тот же смысл и вид, как и в выражениях (7.8), (7.9). Как правило, значения u_i составляют 10–1000 рад с^{-1} , и для точного их определения необходимо воспользоваться методом спектроскопии оптического смешения [147].

Интенсивность избыточного шума, обусловленного рассеянием на термических флуктуациях директора, над фоновым шумом для гетеродинного спектра, измеренного при смешении рассеянного света с локальным осциллятором (начальным расщепленным лазерным пучком), в 2 раза выше, чем для гомодинного спектра. Вследствие гауссова характера флуктуаций полуширина гетеродинного спектра в 2 раза уже, чем полуширина гомодинного спектра [142].

Из формулы (8.2) следует, что спектр рассеяния состоит из трех линий лоренцевой формы со слабо различающимися значениями полуширины. Чтобы повысить точность определения полуширины спектра, в [146] предложено определять частоту, при которой максимально значение $\omega S_{\Delta I}(\omega)$. Для чисто лоренцевой формы спектра значение ω_{max} совпадает с полушириной $\omega_{1/2}$. На рисунке 21 приведена зависимость $\omega_{1/2}(q_\perp^2)$. Относительная погрешность определения вязкоупругого отношения таким способом равна 2 %, причем на процедуру подгонки слабо влияет отношение K_{11}/K_{22} .

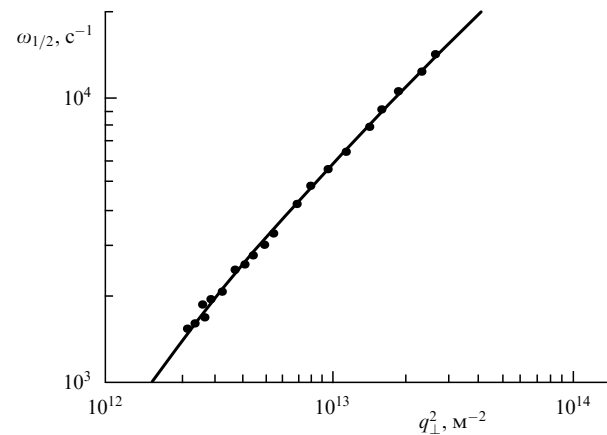


Рис. 21. Зависимость полуширины спектра рассеяния $\omega_{1/2}$ от квадрата волнового вектора $q_\perp^2$ для $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_4\text{-OSO-CH}_3$ ($\tau = 0,9988$). Сплошная линия — обработка результатов согласно условию $(dS/d\omega)_{\omega=\omega_{1/2}} = 0$ [146].

Приложенное к ячейке электрическое поле не меняет форму спектра рассеяния для моды 2 (твист-бэнд), причем ширина линии возрастает пропорционально квадрату приложенного напряжения. Для моды 1 величина $S_{\Delta I}(\omega)$ лежит несколько ниже уровня, задаваемого лоренцевой формой, что, возможно, связано с влиянием электропроводности [148].

Схема экспериментальной установки для измерения спектра светорассеяния приведена на рис. 22. Поляризованный лазерный свет, рассеянный образцом ЖК под

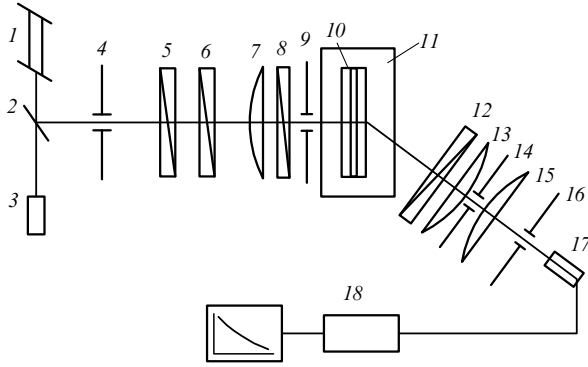


Рис. 22. Схема экспериментальной установки для измерения вязкоупругих характеристик НЖК методом фотонной корреляционной спектроскопии: 1 — лазер, 2 — светоделительный элемент, 3, 17 — фотоприемники, 4, 9, 14, 16 — диафрагмы, 5, 8, 12 — поляризаторы, 6 — четвертьволновая пластинка, 7 — линза для улучшения пространственной когерентности светового пучка, 10 — ЖК-ячейка, 11 — термокамера, 13, 15 — объективы коллиматора, 18 — коррелометр.

углом θ , попадает на фотоприемник, а оттуда подается на вход аналого-импульсного коррелятора, определяющего функцию корреляции флуктуаций фотонов. При рассеянии на одной флуктуационной моде функция корреляции имеет вид $\rho(t) \sim \exp(-t/\tau)$. На рисунке 23

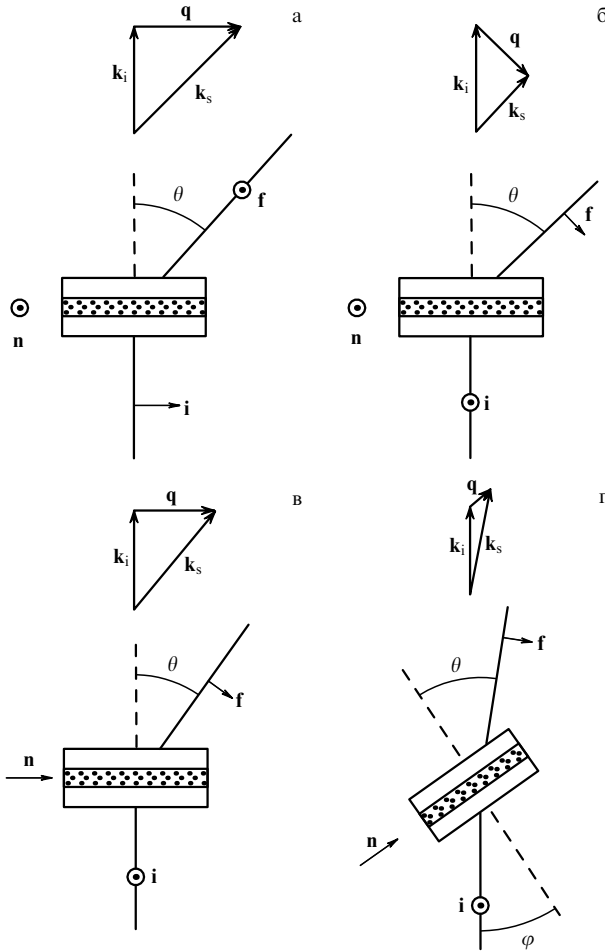


Рис. 23. Геометрия для наблюдения рассеяния света на затухающей S-моде (а, б) и затухающих B-модах (в, г) [143].

изображены экспериментальные геометрии наблюдения рассеяния на затухающих S- и B-модах. Лабораторные углы рассеяния θ_x вычислялись по известным для изучаемого НЖК показателям преломления так, чтобы одна из компонент вектора $\mathbf{q}$ обратилась в нуль. Так, для геометрии на рис. 23а $k_i = 2\pi n_o/\lambda$, $k_s = 2\pi n_e/\lambda$ (n_o и n_e — показатели преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей), $q_{||} = 0$ и лабораторный угол $\theta_1 = 56^\circ$ для МББА [143]. Из сравнения рис. 23б и 23в следует, что переход из геометрии, в которой рассеяние происходит на B-мод, в геометрию, в которой рассеяние происходит на S-мод, осуществляется поворотом образца НЖК на 90° .

Рассмотрим внимательнее следующую геометрию эксперимента, иллюстрируемую рис. 23б: вектор $\mathbf{i}$ параллелен директору $\mathbf{n}$ и перпендикулярен плоскости рассеяния, определяемой волновыми векторами $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_s$. В этом случае $k_i = 2\pi n_e/\lambda$, $k_s = 2\pi n_o/\lambda$, $q_{||} = k_s \sin \theta$, $q_{\perp} = k_i - k_s \cos \theta$ и для малых углов рассеяния $\theta \rightarrow 0$, когда $q_{||} \rightarrow 0$, имеем рассеяние на моде 2, динамика которой в этом случае описывается выражением (8.10). Однако точность определения γ_1 оказывается для такой геометрии наблюдения невысокой из-за сильного паразитного рассеяния (особенно в направлении "вперед"), которое возникает на дефектах упорядоченности образца. Но применяя метод оптического смешения частот и проводя измерения при различных углах рассеяния θ , можно довольно точно измерить вязкоупругие отношения γ_1/K_{22} и η_S/K_{11} [145]. Для произвольного угла θ спектр рассеянного света является суперпозицией двух лоренцевых линий, а функция корреляции рассеянного света — суперпозицией двух экспонент. Нормированную функцию корреляции можно записать следующим образом:

$$\rho(t) = \frac{a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)}{a_1 + a_2};$$

$$a_\alpha = \frac{G_\alpha^2}{K_\alpha(q)}, \quad \alpha = 1, 2, \quad (8.11)$$

где $G_\alpha = i_0 f_\alpha + i_\alpha f_0$ — геометрический фактор рассеяния первой и второй мод; $K_\alpha(q) = K_{zz} q_\perp^2 + K_{33} q_{||}^2$. Удобным оказывается определять наклон асимптоты функции $\ln \rho(t)$:

$$\tau_{\text{eff}}^{-1} = \frac{d}{dt} (-\ln \rho(t)) \Big|_{t=0} = \left(\frac{a_1}{\tau_1} + \frac{a_2}{\tau_2} \right) \frac{1}{a_1 + a_2}. \quad (8.12)$$

Для изучаемой геометрии наблюдения (8.12) сводится к выражению

$$\tau_{\text{eff}}^{-1} = q_\perp^2 \frac{G_1^2/\eta_S + G_2^2/\gamma_1}{G_1^2/K_{11} + G_2^2/K_{22}}. \quad (8.13)$$

С учетом $\eta_S \cong \gamma_1$ и $G_1^2 + G_2^2 = 1$ преобразуем выражение (8.13) к виду

$$\tau_{\text{eff}} q_\perp^2 = \frac{\gamma_1}{K_{22}} \left[\left(\frac{K_{22}}{K_{11}} - 1 \right) G_1^2 + 1 \right]. \quad (8.14)$$

Выражение (8.14) хорошо описывает экспериментальные зависимости времени релаксации τ_{eff} от величины G_1 , являющейся функцией угла рассеяния для двух НЖК; соотношение $\eta_S \cong \gamma_1$ выполняется хорошо. При $G_1 = 0$ получаем значения γ_1/K_{22} , при $G_1 = 1$ — значения γ_1/K_{11} для этих веществ.

Для геометрии эксперимента, соответствующей рис. 23в (поляризация падающего света и директор параллельны плоскости рассеяния), можно определить η_B/K_{33} и γ_1/K_{33} , а также отношение коэффициентов Месовича η_1/η_3 [146]. Связь измеряемой полуширины спектра ($\Delta\omega_{1/2}$) с углами измерения задается с учетом (8.4) и (8.8) соотношением

$$B(\mathbf{q}) = \frac{2(q_{\parallel}^2 + K_{22}q_{\perp}^2/K_{33})}{\Delta\omega_{1/2}} = \frac{1}{K_{33}} \left[\frac{1}{2} (\gamma_1 + \eta_B) + \frac{1}{2} (\gamma_1 - \eta_B) Z(\mathbf{q}) \right], \quad (8.15)$$

где

$$Z(\mathbf{q}) \equiv \left(\frac{\eta_3}{\eta_1} q_{\perp}^2 - q_{\parallel}^2 \right) \left(\frac{\eta_3}{\eta_1} q_{\perp}^2 + q_{\parallel}^2 \right)^{-1}. \quad (8.16)$$

При $Z = 1$ ($q_{\parallel} = 0$) $B = \gamma_1/K_{33}$, при $Z = -1$ ($q_{\perp} = 0$) $B = \eta_B/K_{33}$. Отношение η_1/η_3 можно найти или при подгонке зависимости $B(Z, u_s, K_{22}/K_{33})$, или по наклону зависимости

$$C(q) \equiv \frac{B(q) - B_{Z=-1}}{B(q) - B_{Z=1}} = -\frac{\eta_3 q_{\perp}^2}{\eta_1 q_{\parallel}^2}.$$

Напомним, что отношение $\eta_1/\eta_3 \equiv \eta_S/\eta_B$ (см. (3.9)).

Если имеется пространственная неоднородность директора с характерной длиной l_a , ширина линии спектра рассеяния увеличивается пропорционально $1 + l_a^2 q^2$ [123]. Для индуцируемой внешним полем деформации аналогом является выражение (7.32).

В этом разделе выше речь шла только о нормальном падении света на ячейку. В [149, 150] рассчитаны и измерены характерные времена релаксации при различных углах падения и рассеяния, что позволяет существенно расширить диапазон углов, при которых $q_{\perp}/q_{\parallel} \ll 1$ или $q_{\parallel}/q_{\perp} \ll 1$, а также путем подгонки экспериментальных результатов по известным аппроксимациям увеличить количество измеряемых таким методом коэффициентов вязкости. Определения углов падения и рассеяния в жидкокристаллической среде (φ, θ) и в воздухе (φ', θ') для гомеотропной и планарной ориентаций поясняются на рис. 24. В обоих случаях директор находится в плоскости рассеяния.

Зависимости ширины спектра рассеяния τ_x^{-1} , рассчитанные для гомеотропной ориентации НЖК в диапазоне

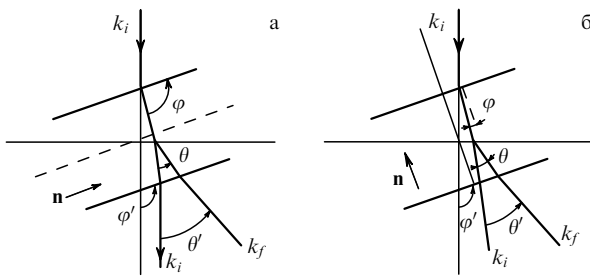


Рис. 24. Определение углов падения пучка света в жидком кристалле и в воздухе по отношению к направлению директора (φ и φ' соответственно), углов рассеяния в жидком кристалле и в воздухе (θ, θ') при планарной (а) и гомеотропной (б) ориентациях директора на подложках [149].

углов $-90^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ и $0 \leq \theta \leq 180^\circ$, имеют центр симметрии в точке с координатами $\varphi = 0, \theta = 0$ и периодичность по углу, равную 180° [150]. Для соответствующих обычным экспериментальным условиям углов $|\varphi| \leq 30^\circ$ и $\theta \sim 20-40^\circ$ величина τ_x^{-1} порядка 10 кГц. При неизменном угле рассеяния θ зависимость $\tau(\varphi)$ имеет немонотонный вид. Это подтверждается результатами измерений обратных времен релаксации в зависимости от угла падения при различных углах рассеяния в воздухе для гомеотропной и планарной ориентации. Ширина линий для геометрий е-о и о-е меньше, чем для поляризованного рассеяния (е-е), т.е. соответствующие времена релаксации и регистрируемая интенсивность светорассеяния меньше. Это требует увеличения интенсивности падающего света для повышения точности измерения линий в случае деполаризации рассеяния.

Выбор геометрии эксперимента для измерения коэффициентов вязкости обосновывается рис. 25 [150]. Штрихом обозначены линии, соответствующие нулевой интенсивности рэлеевского рассеяния I^z , т.е. не рекомендуемые для решения поставленной задачи. Они описываются следующими уравнениями:

$$\varphi' = \frac{\theta'}{2} \quad (\text{гомеотропная ориентация}),$$

$$\varphi' = \frac{\theta'}{2} + 90^\circ \quad (\text{планарная ориентация}),$$

$$\varphi' = 0 \quad (\text{гомеотропная ориентация}),$$

$$\varphi' = \theta' \quad (\text{гомеотропная ориентация}).$$

Для измерения η_S и γ_1 рекомендуется $\varphi' = -8^\circ$, $5^\circ \leq \theta' \leq 10^\circ$, гомеотропная ориентация (в первом случае поляризованное рассеяние света (е-е), во втором — деполаризованное (о-е), линии 1 и 2 на рис. 25). Величину η_B можно измерять при $\varphi' = 73^\circ$, $\theta' = 34^\circ$ в планарно ориентированной ячейке, когда поляризация падающего света перпендикулярна директору (о-е, точка 3 на рис. 25). Ширина линии спектра рассеяния заметно возрастает при небольшом изменении угла рассеяния. Путем подбора различных геометрий светорассеяния и математической обработки результатов измерений можно получить вязкоупругие отношения почти для всех коэффициентов вязкости Лесли. При измерении времени релаксации по линии 4 рис. 25 ($\varphi' = 90^\circ$, $0 \leq \theta' \leq 28^\circ$) сделана оценка величины $\alpha_4/2\alpha_2^2$, а по линии 5 ($\varphi' = 65^\circ$, $2^\circ \leq \theta' \leq 19,7^\circ$) — коэффициента α_1 .

В [151] показано, что при использовании гомеотропной ориентации НЖК и наклонного падения вследствие уменьшения многократного рассеяния спектр лоренцевского вида может быть получен даже для очень малых значений углов рассеяния (до 0,015 рад $\sim 1^\circ$) и выделен достаточно точно на фоне статического рассеяния гомодинным методом. Это позволяет определить не вязкоупругое отношение, а отношение γ_1/χ_a или η_S/χ_a , η_B/χ_a , так как в этом случае вследствие малости волнового вектора в знаменателе выражения (8.4) присутствует член, описывающий магнитное поле $K(q) + \chi_a H^2$, который превалирует вследствие малости волнового вектора q .

При использовании метода комбинационного рассеяния света в образце НЖК, к которому приложено

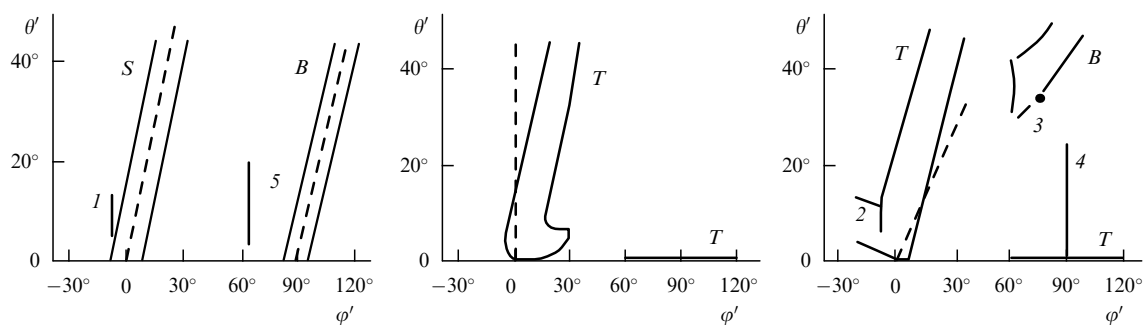


Рис. 25. Области углов падения φ' и рассеяния θ' для различных мод, в которых флуктуации директора определяются S -, B -, T -деформациями: штриховые линии — $I^z = 0$, $1-5$ — геометрии, рекомендуемые для измерения комбинаций коэффициентов вязкости Лесли [150].

электрическое поле, можно получить времена релаксации отдельно для жесткого остова молекулы и более гибких алкильных заместителей. Описание такого метода дано в [152].

Хотя измерения вязкоупругих отношений методом светорассеяния требуют сложной экспериментальной аппаратуры и специально подготовленных помещений, они дают очень ценную информацию, поскольку эксперименты проводятся с неискаженным образцом жидкого кристалла и избавлены от влияния многих ошибок, присущих другим методам. Для измерений требуется очень малое ($\sim 30-50$ мг) количество вещества. Они позволяют точно отследить зависимость вращательной вязкости γ_1 от температуры и степени упорядоченности.

9. Заключение

На рисунке 26 приведены результаты измерения температурной зависимости величины γ_1 , полученные для БФ-5 тремя разными методами [153]. Совпадение этих результатов говорит об адекватности используемых методов.

Анализ рассмотренных в обзоре исследований показывает, что для постановки эксперимента очень важно правильно определить граничные условия, скорость течения или вращения ЖК, подобрать необходимую величину внешнего поля, выбрать подходящие датчики сигналов. Наиболее богатую информацию по всем коэффициентам дает метод сдвигового течения, требующий, однако, большого количества исследуемого вещества. Полный набор коэффициентов вязкости можно получить при использовании метода светорассеяния на флуктуациях директора. Для эксперимента нужны минимальное количество вещества и в то же время специальная аппаратура. Простотой при малом количестве ЖК для измерений отличается метод исследования релаксации перехода Фредерикса.

Для регистрации динамического отклика ЖК наиболее удобны оптические измерения. Большими возможностями обладают акустические методы, наиболее пригодные при работе с большими давлениями.

Организации и группы, применяющие ЖК-материалы в практических целях, могут использовать простые вискозиметры типа Оствальда или Хааке для оценки коэффициентов кинематической или динамической вязкости и релаксации перехода Фредерикса в планарно ориентированных ячейках для оценки вращательной вязкости.

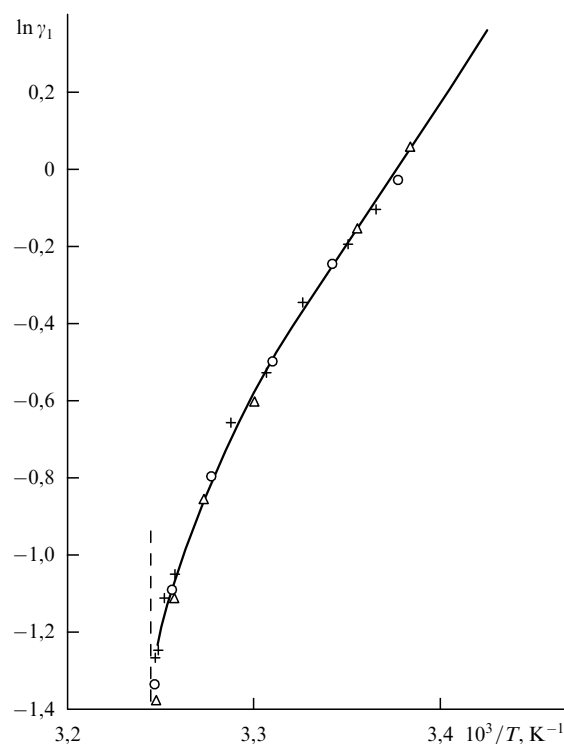


Рис. 26. Температурные зависимости коэффициента вращательной вязкости γ_1 (пуаз) пентилцианоанилина, измеренные методом вращающегося магнитного поля (о), светорассеяния (Δ) и по релаксации оптического отклика перехода Фредерикса (+) [153].

Перечень коэффициентов вязкости НЖК с указанием возможного метода их определения приведен в сводной табл. 2 [154]. Следует также указать на обзоры [155, 156].

В этом обзоре автор специально ограничился рассмотрением методов только для нематических ЖК, имеющих наиболее простую структуру и наиболее широко используемых в практике. Другие фазы имеют, как правило, большее количество коэффициентов вязкости, которые измеряются другими методами. Подробное рассмотрение этой проблемы требует специального обзора.

Влияние молекулярной структуры нематических ЖК на их вязкости изучалось в [157, 158]. В этих работах приведены подробные экспериментальные данные и их теоретическая интерпретация.

Таблица 2. Коэффициенты вязкости НЖК и методы их измерения

Обозначение коэффициента вязкости	Отношение к другим коэффициентам вязкости	Название	Метод измерения
α_i ($i = 1, \dots, 6$)	—	Коэффициенты вязкости Лесли	—
η	$\sim \eta_2 - \alpha_3 \sim \eta_2$ $(-\alpha_2\gamma_2/\gamma_1 + \alpha_4 + \alpha_5)/2$	Динамическая вязкость	Капиллярный или ротационный вискозиметр Ультразвуковой сдвиг
ν	η/ρ	Кинематическая вязкость	Капиллярный вискозиметр
η_1 η_2 η_3 η_{12}	$(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5)/2$ $(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6)/2$ $\alpha_4/2$ α_1	Коэффициенты вязкости Месовича	Пуазейлевское или куэттовское течение $\mathbf{v} \perp \mathbf{n}, \mathbf{n} \parallel \nabla \mathbf{v}$ $\mathbf{v} \parallel \mathbf{n}, \mathbf{n} \perp \nabla \mathbf{v}$ $\mathbf{v} \perp \mathbf{n}, \mathbf{n} \perp \nabla \mathbf{v}$ $\angle(\mathbf{v}, \mathbf{n}) = 45^\circ$
γ_1	$\alpha_3 - \alpha_2$	Коэффициент вращательной вязкости (Цветкова)	Вращающееся магнитное поле. Динамика перехода Фредерикса. Рассеяние света на термических флуктуациях директора
γ_2	$\alpha_3 + \alpha_2$	Коэффициент кручения в градиенте скоростей	Куэттовское течение
η_S	$\gamma_1 - \alpha_3^2/\eta_1$	Коэффициент вязкости деформации поперечного изгиба	Динамика перехода Фредерикса. Рассеяние света на термических флуктуациях директора
η_B	$\gamma_1 - \alpha_2^2/\eta_2$	Коэффициент вязкости деформации продольного изгиба	Динамика перехода Фредерикса. Рассеяние света на термических флуктуациях директора

Автор выражает глубочайшую признательность и благодарность всем, кто способствовал появлению этого обзора. Это Л.М. Блинов, создавший в России школу экспериментальных исследований электрооптики жидких кристаллов, М.Ф. Гребенкин, В.Г. Чигринов, С.А. Иванов, А.С. Сонин, М.А. Осипов, В.Н. Садовский, З. Хесс, Ф. Шнайдер, Д. Данмур, З. Рашевский, А.С. Лагунов, Д.Л. Богданов, С.В. Пасечник, А.А. Табидзе — люди, с которыми в разное время сводила автора жизнь и которые активно участвовали и участвуют в создании современной науки о жидких кристаллах. Они охотно делились с автором своими знаниями, предоставляли в его распоряжение тексты своих работ, зачастую до опубликования их в журналах, и в то же время охотно воспринимали идеи, высказываемые автором. Еще больше можно перечислить людей, с которыми автор сотрудничал по другим проблемам вязкости ЖК и их физических свойств вообще. Особая благодарность сотруднице библиотеки НИОПиК Т.Л. Хорунженко, составившей в свое время уникальную картотеку по библиографии ЖК, что позволило включить в обзор множество редких, труднодоступных работ.

Данную статью посвящаю памяти М. Месовича, В. Цветкова, Ф. Лесли — основателей науки о вязкости мезогенов.

Список литературы

- Блинов Л М *Электро- и магнитооптические свойства жидких кристаллов* (М.: Наука, 1977); Blinov L M, Chigrinov V G *Electro-Optics of Liquid Crystals* (Berlin: Springer-Verlag, 1994)
- Чандрасекар С *Жидкие кристаллы* (М.: Мир, 1980)
- Де Жё В Г *Физические свойства жидкокристаллических веществ* (М.: Мир, 1982)
- Гребенкин М Ф, Иващенко А В *Жидкокристаллические материалы* (М.: Химия, 1989)
- Eriksen J L *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **7** 153 (1966)
- Leslie F M *Arch. Rat. Mech. Anal.* **28** 265 (1968)
- Parodi O *J. Phys. (Paris)* **31** 581 (1970)
- Martin P C, Parodi O, Pershan P C *Phys. Rev. A* **6** 2401 (1971)
- Forster D et al. *Phys. Rev. Lett.* **26** 1017 (1971)
- Forster D *Phys. Rev. Lett.* **32** 1161 (1974)
- Лифшиц Е М, Питаевский Л П, в кн. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* Т. 7 (М.: Наука, 1987) с. 208
- Пасечник С В и др. *Ж. физ. химии* **61** 1675 (1987)
- Muschik W, Ehrentraut H, Papenfuss C *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **262** 417 (1995)
- Papenfuss C, Muschik W *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **262** 473 (1995)
- Ehrentraut H, Muschik W *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **262** 561 (1995)
- Gaehwiller Ch *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20** 301 (1973)
- Miesowicz M *Nature* **136** 261 (1935)
- Беляев В В, Немцов В Б *Ж. физ. химии* **66** 2763 (1992)
- Brochard F, Pieranski P, Guyon E *Phys. Rev. Lett.* **28** 1681 (1972); Pieranski P, Brochard F, Guyon E *J. Phys. (Paris)* **34** 35 (1973)
- Van Doorn C Z *J. Phys. Colloq.* **36** C1-261 (1974)
- Чигринов В Г, Беляев В В *Кристаллография* **22** 603 (1977); Belyaev V V, Chigrinov V G *Appl. Opt.* **32** 141 (1993)
- Шмелев О Я и др. *Ж. физ. химии* **59** 2036 (1985)
- Knepe H, Schneider F, Sharma N K *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** 784 (1981); Knepe H, Schneider F, Sharma N K *J. Chem. Phys.* **77** 3203 (1982)
- Knepe H, Schneider F *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **65** 23 (1981)
- Беляев В В, Иванов С А, Гребенкин М Ф *Кристаллография* **30** 1160 (1985); Belyaev V V, Grebenkin M F, Ivanov S A, in *Kurzreferate der VI Konf. Soz. Länder für Flüssigen Kristallen* (Halle: DDR, 1985) с. 82
- Bock F-J, Knepe H, Schneider F *Liq. Cryst.* **1** 239 (1986)
- Van der Meulen J P, Zijlstra R J *J. Physica B* **132** 153 (1985)
- Малкин А Я, в кн. *Физическая энциклопедия* Т. 1 (М.: Советская энциклопедия, 1988) с. 283
- Miesowicz M *Nature* **158** 27 (1946)
- Tsvetkov V N, Mikhailov G M *Acta Physicochim. URSS* **8** 77 (1938)
- Miesowicz M *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **97** 1 (1983)
- Hennel F et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **191** 401 (1990)
- Цветков В А, Береснев Г А *ПТЭ* **5** 223 (1977)
- Tsvetkov V A *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **52** 208 (1985)

35. Beens W W, de Jeu W H *J. Phys. (Paris)* **44** 129 (1983)
36. Кузьмин Н Г, Севостьянов В П, Филипченко В Я, в кн. *Тез. докл. 5-й Всес. конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование"* (Иваново, 1985) Т. 2, кн. 2 (Иваново: Изд-во Иван. гос. ун-та, 1985) с. 71
37. Hess S, Koo H-M *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **14** 159 (1989)
38. Derfel G, Radomska B *Proc. SPIE* **3318** 300 (1998)
39. Hunnisset S D, van der Sluijs J C A *J. Phys. Lett. (Paris)* **44** L59 (1983)
40. White A E, Cladis P E, Torza S *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **43** 13 (1977)
41. Narasimhan M N L, Eringen A C *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **29** 57 (1974)
42. Atkin A J *Arch. Rat. Mech. Anal.* **38** 224 (1970)
43. Ericksen J L *Trans. Soc. Rheol.* **6** 255 (1969)
44. Fischer J, Frederickson A G *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **6** 255 (1969)
45. Tseng H C, Silver D L, Finlayson B A *Phys. Fluids* **15** 1213 (1972)
46. Kini U D, Ranganath G S *Pramana* **4** 19 (1975)
47. Цыкало А Л, Штейнберг Е А, в кн. *Тез. докл. 6-й Всес. конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование"* (Чернигов, 1988) Т. 3 (Чернигов: Изд-во Чернигов. гос. пед. ин-та, 1988) с. 365
48. Leslie F M *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **63** 111 (1981)
49. Benicewicz B C, Johnson J F, Shaw M T *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **65** 111 (1981)
50. Крынкина С В, Молочко В А, в кн. *Тез. докл. 5-й Всес. конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование"* (Иваново, 1985) Т. 1, кн. 2 (Иваново: Изд-во Иван. гос. ун-та, 1985) с. 199
51. Hauser A et al. *Cryst. Res. Technol.* **19** 261 (1984)
52. Umstätter H, in *Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie* (Ed. H Umstätter) (Berlin: Springer, 1952) с. 91
53. Meiboom S, Hewitt R C *Phys. Rev. Lett.* **30** 261 (1973)
54. Derfel G *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **191** 377 (1990)
55. Khazimullin M V et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329** 247 (1999)
56. Yablonsky S V et al. *Proc. SPIE* **2731** 87 (1996)
57. Oliveira E A, Figueiredo Neto A M, Durand G *Phys. Rev. A* **44** R825 (1991)
58. Vorflusev V P, Kitzerow H, Chigrinov V G *Appl. Phys.* **55** 1145 (1996)
59. Krekhov A P, Chuvyrov A N *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **192** 251 (1990)
60. Кузьмин Н Г, Рейтер А В, Севостьянов В П, в кн. *Тез. докл. 6-й Всес. конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование"* (Чернигов, 1988) Т. 6 (Чернигов: Изд-во Чернигов. гос. пед. ин-та, 1988) с. 470
61. Wahl J, Fischer F *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **22** 359 (1973)
62. Waltermann Th, Fischer F *Z. Naturforsch.* **30a** 519 (1975)
63. Fischer F, Wahl J, Waltermann Th *Ber. Bunsenges.* **78** 891 (1974)
64. Holmstroem S, Lagerwall S T *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **38** 141 (1977)
65. Яблонский С В и др. *Кристаллография* **29** 984 (1984)
66. Grupp J *Rev. Sci. Instrum.* **54** 754 (1983)
67. Kuss E *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **47** 71 (1978)
68. Diogo A C *Solid State Commun.* **50** 895 (1984)
69. Martinoty P, Candau S *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **14** 243 (1971)
70. Табидзе А А, Кошкин Н И, Деп. ВИНТИ № 2081-B88 (1988) с. 1
71. Табидзе А А, Кошкин Н И, Новоселов В И *Измерит. техника* (12) 59 (1981)
72. Дьяченко Б П Дис. ... канд. физ.-мат. наук (Куйбышев, 1973)
73. Табидзе А А, Казаков Р Х *Измерит. техника* (1) 34 (1983)
74. Табидзе А А, Кошкин Н И *Ж. физ. химии* **60** 1501 (1986)
75. Langevin D, Bouchiat M A *J. Phys. (Paris)* **33** 101 (1972)
76. Langevin D, Bouchiat M A *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **22** 317 (1973)
77. McQueen D H, Singhal V K *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7** 1983 (1974)
78. Цветков В Н *ЖЭТФ* **9** 602 (1939)
79. Tsvetkoff V N *Acta Physicochim. URSS* **10** 555 (1939)
80. Prost J, Gasparoux H *Phys. Lett. A* **36** 245 (1971)
81. Gasparoux H, Prost J *J. Phys. (Paris)* **32** 65 (1971)
82. Siedler L T S et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **90** 255 (1983)
83. Leslie F M, Luckhurst G R, Smith H J *Chem. Phys. Lett.* **13** 368 (1972)
84. Knepe H, Schneider F J *Phys. E: Sci. Instrum.* **16** 512 (1983)
85. Yun C K *Phys. Lett. A* **45** 119 (1973)
86. Lippmann H *Ann. Phys. (Leipzig)* **1** 157 (1958)
87. Де Жен П *Физика жидких кристаллов* (М.: Мир, 1977)
88. Brochard F *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23** 51 (1973)
89. Helfrich W *Phys. Rev. Lett.* **21** 1518 (1968)
90. Анисимов М М, Лагунов А С *Ж. физ. химии* **56** 1316 (1982)
91. Богданов Д Л, Лагунов А С, Лукьянов А Е, Авт. свид. СССР № 731355; *Бюлл. изобр.* (16) (1980)
92. Богданов Д Л, Геворкян Э В, Лагунов А С *Акуст. ж.* **26** 28 (1980)
93. Лагунов А С, Ларионов А Н *Акуст. ж.* **30** 344 (1984)
94. Doerrer H et al. *Liq. Cryst.* **1** 573 (1986)
95. Геворкян Э В, Лагунов А С, Эргашев Д *Акуст. ж.* **28** 14 (1982)
96. Лагунов А С, Ларионов А Н *Акуст. ж.* **30** 344 (1984)
97. Лагунов А С, Ларионов А Н, Эргашев Д, в кн. *10-я Всес. акустич. конф. (Москва, 1983)* (М.: Изд-во Акуст. ин-та АН СССР, 1983) с. 56
98. Лагунов А С, Геворкян Э В, Ларионов А Н, в сб. *Жидкие кристаллы Межвуз. сб. науч. тр.* (Иваново: Изд-во Иван. гос. ун-та, 1985) с. 56
99. Lagunov A S, in *Abstracts of 10th Int. Liq. Cryst. Conf.* (New York, 1984) p. 23
100. Кожевников Е Н *Акуст. ж.* **40** 412 (1994)
101. Богданов Д Л, Лагунов А С, Ларионов А Н *Ж. физ. химии* **71** 931 (1997)
102. Bogdanov D L, Larionov A N, Pasechnik S V, in *Abstracts of 17th Int. Liq. Cryst. Conf.* (Strasbourg, France, 1998)
103. Богданов Д Л, Вековищев М П, в сб. *Тез. докл. Всерос. науч.-тех. конф. (Воронеж, 1997)*
104. Лагунов А С, Аникин А М *Ж. физ. химии* **60** 417 (1986)
105. Богданов Д Л Дис. ... докт. физ.-мат. наук (М., 1999)
106. Gerber P R *Appl. Phys. A* **26** 139 (1981)
107. Schad H P, Baur G, Meier G *Appl. Phys.* **17** 177 (1978)
108. Репьева А, Фредерикс В, в кн. *V-й съезд русских физиков* (М.: ГИЗ, 1926) с. 16; Frederiks V, Tsvetkov V *Phys. Z. Sowjetunion* **6** 490 (1934)
109. Чигринов В Г *Кристаллография* **27** 404 (1982)
110. Stephen M J, Straley J P *Rev. Mod. Phys.* **46** 617 (1974)
111. Van Dijk J W, Beens W W, de Jeu W H J. *Chem. Phys.* **79** 3888 (1983)
112. Cladis P *Phys. Rev. Lett.* **28** 1628 (1972)
113. Leenhouts F, Dekker A J J. *Chem. Phys.* **74** 1956 (1981)
114. Чигринов В Г, Гребенкин М Ф *Кристаллография* **20** 1240 (1975)
115. Schad H P *J. Appl. Phys.* **54** 4994 (1983)
116. Pasechnik S V et al. *J. Phys. (Paris)* **45** 441 (1984)
117. Пасечник С В Дис. ... докт. физ.-мат. наук (М., 1998)
118. Leenhouts F J. *Appl. Phys.* **58** 2180 (1985)
119. Беляев В В и др., в сб. *Тез. докл. 3-го науч.-тех. семинара "Оптические свойства жидких кристаллов и их применение"* (Ленинград, 1983) (Л.: Гос. опт. ин-т им. С.И. Вавилова, 1983) с. 51
120. Петров В Ф и др., в сб. *Тез. докл. 3-го науч.-тех. семинара "Оптические свойства жидких кристаллов и их применение"* (Ленинград, 1983) (Л.: Гос. опт. ин-т им. С.И. Вавилова, 1983) с. 49
121. Kuhn W L, Finlayson B A *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36** 307 (1976)
122. Imai M et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **262** 267 (1995)
123. Hess S, Pardowitz I *Z. Naturforsch.* **36a** 1224 (1981)
124. Hess S *Z. Naturforsch.* **30a** 554 (1975)
125. Derfel G, Gajewska B *Proc. SPIE* **3318** 292 (1998)
126. Садовский В Н, Усова Н А, в сб. *Тез. докл. 6-й Всес. конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование"* (Чернигов, 1988) Т. 3 (Чернигов: Чернигов. гос. пед. ин-т, 1988) с. 194; Садовский В Н, Усова Н А *Кристаллография* **35** 1504 (1990)
127. Садовский В Н, Усова Н А *Акуст. ж.* **33** 551 (1987)
128. Tabiryan N V, Sukhov A V, Zel'dovich B Ya *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **136** 1 (1986)
129. Umeton C, Cipparrone G, Duca D *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **261** 187 (1995)
130. Leger L *Solid State Commun.* **10** 697 (1972)
131. Wang X *Phys. Lett. A* **112** 402 (1985)
132. Geurst J A, Spruijt A M, Gerritsma C J J. *Phys. (Paris)* **36** 653 (1975)
133. Allen S M, Cahn J W *Acta Metall.* **27** 1085 (1979)
134. Orihara H, Ishibashi Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **55** 2151 (1986)
135. Ohta T, Jasnow D, Kawasaki K *Phys. Rev. Lett.* **49** 1223 (1982)
136. Grigutsch M et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **261** 283 (1995)

137. Lonberg F et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 1903 (1984)
138. Orsay Liquid Crystals Group *J. Chem. Phys.* **51** 816 (1969)
139. Orsay Liquid Crystals Group *Phys. Rev. Lett.* **22** 1361 (1969)
140. Leger-Quercy L "Etude experimentale des fluctuations thermiques d'orientation dans un crystal liquide nematique par diffusion inelastique de la lumiere" Thesis (Paris: University of Paris, 1970)
141. Van Eck D C, Perdeck M *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **49** 39 (1978)
142. Van Eck D C, Westera W *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **38** 319 (1977)
143. Иванов С А, Ветров В Ю, Деп. ВИНТИ № 4978-80 Деп. (М., 1980) с. 1
144. Иванов С А, Ветров В Ю *Кристаллография* **27** 1014 (1982)
145. Иванов С А, Ветров В Ю *ЖПС* **37** 316 (1982)
146. Van der Meulen J P, Zijlstra R J J *J. Phys. (Paris)* **45** 1627 (1984)
147. *Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов* (Ред. Г Камминс, Э Пайк) (М.: Мир, 1978)
148. Leslie F M, Waters C M *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **123** 101 (1985)
149. Hirakata J et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **25** L607 (1986)
150. Akiyama R et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **25** L769 (1986)
151. Miraldi E et al. *Nuovo Cimento* **60** 165 (1980)
152. Hanmer J M W, Coles H J *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **262** 235 (1995)
153. Беляев В В, Иванов С А, Гребенкин М Ф *Кристаллография* **30** 1160 (1985)
154. Belyaev V V, in *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics* (Eds D A Dunmur, A Fukuda, G R Luckhurst) (London: IEE, 2000) p. 414
155. Moscicki J K, in *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics* (Eds D A Dunmur, A Fukuda, G R Luckhurst) (London: IEE, 2000) p. 387
156. Martins A F, in *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics* (Eds D A Dunmur, A Fukuda, G R Luckhurst) (London: IEE, 2000) p. 405
157. Беляев В В *Усп. химии* **60** 1601 (1989)
158. Беляев В В *Изв. РАН. Сер. физ.* **60** (4) 12 (1996)

Methods for measuring the viscosity coefficients of the nematic liquid crystals

V.V. Belyaev

Central R&D "Cometa"

ul. Velozavodskaya 5, 109280 Moscow, Russian Federation

Tel. (7-095) 274-09 61. Fax (7-095) 274-08 70

E-mail: vbelyaev@mtu-net.ru

Methods for measuring the viscosity coefficients of the most known type of anisotropic fluids, nematic liquid crystals (NLC), are reviewed. The hydrodynamic Leslie – Ericksen – Parodi theory is described in brief, which predicts five independent viscosity coefficients to exist in a NLC. The unique feature that distinguishes the NLCs from isotropic liquids is rotational viscosity, due to energy dissipation caused by NLC reorientation. The shear flow method, methods relying on ultrasonic wave propagation and absorption in an anisotropic medium, and the rotating magnetic field technique are described in detail, as also are methods that involve the Frederiks transition dynamics (LC reorientation in an electric or magnetic field) and those using light scattering from the thermal fluctuations of the NLC director. In each case, the accuracy of the method is evaluated, its complexity assessed, and the amount of material needed for measurement estimated.

PACS numbers: **61.30.** – v, 83.70.Jr, 83.85.Jn

Bibliography — 158 references

Received 17 July 2000, revised 16 November 2000