

УДК 541.64:539.199

# КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛЕСЛИ $\alpha_2$ И $\alpha_3$ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПЕРСИСТЕНТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С МАЛОЙ СТЕПЕНЬЮ ГИБКОСТИ

© 1993 г. А. В. Субботин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук

117912 Москва, Ленинский пр., 29

На основе обобщенного уравнения рептационной динамики в присутствии поля получено замкнутое уравнение на одиночстичную функцию распределения по ориентациям для жесткоцепных макромолекул, имеющих слабую гибкость персистентного характера и находящихся во внешнем потоке. Исходя из этого уравнения вычислены коэффициенты Лесли  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  в зависимости от степени упорядоченности системы для различных значений параметра  $L/l \ll 1$ , характеризующего гибкость системы ( $L$  – контурная длина макромолекулы,  $l$  – длина сегмента Куна). Показано, что  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  ведут себя немонотонно в зависимости от отношения  $L/l$  для разных значений ориентационного параметра порядка.

## ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЛЕСЛИ-ЭРИКСЕНА

Важным вопросом, возникающим при изучении динамики полимерных нематиков, является вопрос об устойчивости однородного поля директора при течении. Согласно феноменологической теории Лесли-Эриксена [1], эта устойчивость связана с поведением кинетических коэффициентов  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , и в частности с их отношением  $\alpha_3/\alpha_2$ , которое определяет тангенс угла наклона  $\theta$  директора  $u$  по отношению к направлению потока  $v$  (рис. 1). Очевидно, что при  $\operatorname{tg}\theta = \alpha_3/\alpha_2 < 0$  угол  $\theta$  становится неопределенным, а, следовательно, течение является неустойчивым.

Остановимся несколько подробнее на феноменологической теории Лесли-Эриксена и определим физический смысл коэффициентов  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$ . Для этой цели рассмотрим течение Куэтта и введем систему координат, в которой директор  $u$  направлен вдоль оси  $z$ . Будем различать два случая – (а) и (б) (рис. 2). В случае (а) директор  $u$  направлен параллельно потоку ( $u \parallel v$ ), и общее выражение для тензора градиента скорости может быть записано в виде

$$g_{\alpha\beta} = \dot{\gamma} \delta_{\alpha\beta}, \quad (1.1)$$

где  $\dot{\gamma}$  – абсолютное значение градиента скорости. В случае (б) директор  $u$  направлен перпендикулярно потоку ( $u \perp v$ ), и тензор градиента скорости имеет вид

$$g_{\alpha\beta} = \dot{\gamma} \delta_{\alpha\beta}. \quad (1.2)$$

Очевидно, что случай (а) соответствует планарной ориентации директора, а случай (б) – гомеотропной. Оба случая могут быть реализованы в эксперименте.

Согласно теории Лесли-Эриксена, анизотропная часть тензора напряжений выражается через коэффициенты  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$

$$\sigma_{\alpha\beta}^a = \sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\beta\alpha} = \alpha_2 (g_{\alpha\mu} u_\mu u_\beta - g_{\beta\mu} u_\mu u_\alpha) - \alpha_3 (g_{\mu\alpha} u_\mu u_\beta - g_{\mu\beta} u_\mu u_\alpha) \quad (1.3)$$

и связана с моментом сил, действующим на систему,

$$\Gamma_a = e_{\alpha\beta\gamma} \sigma_{\beta\gamma} \quad (1.4)$$

где  $e_{\alpha\beta\gamma}$  – тензор Леви-Чивита.

Можно показать, что для рассмотренной выше геометрии течения момент сил всегда направлен вдоль оси  $x$ , причем

$$\Gamma_x^{(a)} = -\dot{\gamma} \alpha_3, \quad (1.5a)$$

$$\Gamma_x^{(b)} = -\dot{\gamma} \alpha_2. \quad (1.5b)$$

Таким образом, коэффициенты  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$  и их линейная комбинация определяют момент сил, действующий на нематик со стороны потока. Для большинства систем коэффициент  $\alpha_2 < 0$ . Коэффициент  $\alpha_3$  может быть как положительным, так и отрицательным. Нетрудно видеть, что при  $\alpha_3 < 0$  существует такая ориентация директора  $u$  по отношению к потоку, при которой момент  $\Gamma(u) = 0$ , что соответствует устойчивому положению директора при течении. В случае же  $\alpha_3 > 0$  момент никогда не обращается в нуль, так что директор должен вращаться, а течение становится неустойчивым.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ДИНАМИКИ ПОЛИМЕРНЫХ НЕМАТИКОВ

Выше был кратко изложен феноменологический подход к проблеме описания течения нематических жидкких кристаллов. Такой подход, однако, не позволяет вычислять коэффициенты  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$  для конкретных молекулярных систем. Для

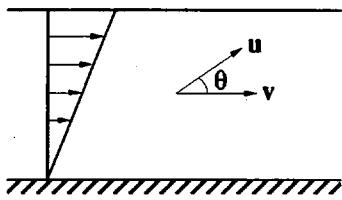


Рис. 1. Угол между направлением директора и потоком при устойчивом течении.

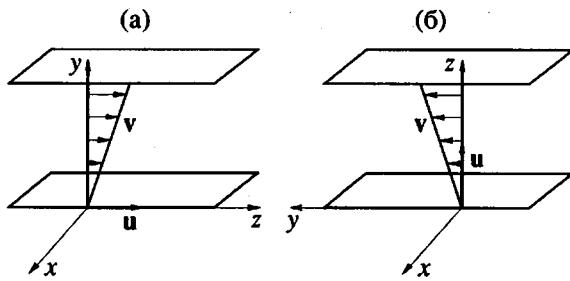


Рис. 2. Ориентация директора: а – планарная, б – гомеотропная.

этой цели требуется рассматривать молекулярные теории. Данное направление в настоящее время активно развивается.

Одна из первых молекулярных теорий, позволившая вычислить коэффициенты Лесли, была теория Доя и Эдвардса [2], описывающая рептационную динамику палочкообразных макромолекул. Расчеты, проведенные на ее основе, показали [3 - 5], что коэффициент  $\alpha_2$  для жестких палочек является отрицательным для любых значений ориентационного параметра порядка  $s$ , в то время как  $\alpha_3$  отрицательно при  $0 < s < 0.53$  и положительно при  $0.53 < s < 1$  [3]. Таким образом, для палочкообразных полимеров, находящихся в ЖК-состоянии из-за внутримолекулярных сил, течение является неустойчивым.

Другой предельный случай соответствует длинным персистентным макромолекулам, у которых отношение контурной длины  $L$  к сегменту Куна  $l$  много больше единицы,  $L/l \gg 1$ . Этот случай был рассмотрен в работах [6, 7], где было показано, что коэффициенты Лесли отрицательны для всех значений параметра порядка. Следовательно, поле директора всегда устойчиво при течении. Естественно возникает вопрос о поведении коэффициентов  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$  для промежуточных значений параметра  $L/l$ . Именно такой случай чаще всего встречается в экспериментах.

Наиболее подробно данный случай может быть исследован для полугибких макромолекул, имеющих малую степень гибкости, т.е. при  $L/l \ll 1$ . Для этой цели необходимо исследовать общее уравнение рептационной динамики на корреляционные функции. Впервые такого типа уравнение было предложено Семеновым [7, 8], и

в нашем случае данное уравнение может быть записано в виде

$$\frac{1}{D} \frac{\partial f_t(x, \mathbf{n})}{\partial t} = \frac{\partial^2 f_t(x, \mathbf{n})}{\partial x^2} + \frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial x} \int d\mathbf{n}' V(\mathbf{n}') [F_t(\mathbf{n}'|_{\mathbf{n}}^x) - F_t(\mathbf{n}'|_{\mathbf{n}}^L)] \quad (2.1)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_t}{\partial x} + \frac{1}{l} \Delta_{\mathbf{n}} f_t &= 0 \text{ при } x = 0, \\ \frac{\partial f_t}{\partial x} - \frac{1}{l} \Delta_{\mathbf{n}} f_t &= 0 \text{ при } x = L. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь  $f_t(x, \mathbf{n})$  – одиночичная функция распределения по ориентациям в точке  $x$  цепи ( $0 \leq x \leq L$ ) в момент времени  $t$ ,  $F_t$  – парная корреляционная функция, описывающая совместное распределение ориентации в двух различных точках цепи,  $D$  – коэффициент диффузии цепи при ее реяции вдоль своего контура,  $\Delta_{\mathbf{n}}$  – оператор Лапласа в ориентационном пространстве,  $V(\mathbf{n})$  – потенциальная энергия в единицах  $kT$  в расчете на одну макромолекулу с ориентацией  $\mathbf{n}$ . В общем случае поле  $V(\mathbf{n})$  состоит из двух частей: внешнего поля  $V_{ext}$  и молекулярного поля  $V_{self}$ . При расчетах будет предполагаться, что поле  $V(\mathbf{n})$  является полем квадрупольного типа, т.е.

$$V(\mathbf{n}) = -A(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2, \quad (2.3)$$

где  $\mathbf{u}$  – директор, а  $A$  – параметр, характеризующий величину поля. Выражение (2.3) соответствует аппроксимации Майера–Зуппе для поля  $V_{self}$  в нематической фазе.

Уравнение (2.1) не является замкнутым ввиду наличия парной корреляционной функции  $F_t$ , поэтому необходимо записать выражение для  $F_t$ , которая в свою очередь будет зависеть от трехчастичной корреляционной функции и т.д. Чтобы разомкнуть полученную цепочку уравнений и получить уравнение только для одиночичной функции, воспользуемся наличием малого параметра  $L/l$ .

Для описания неравновесного состояния системы введем эффективный потенциал  $\phi(\mathbf{n})$ , зависящий от времени как от параметра, так чтобы функция распределения  $f_t(x, \mathbf{n})$ , удовлетворяющая уравнению (2.1), являлась одновременно равновесной функцией распределения для макромолекул во внешнем поле  $\phi(\mathbf{n})$ . Далее будем рассматривать корреляционные функции как функции поля  $\phi(\mathbf{n})$ . Используя процедуру разбиения цепи на малые сегменты и воспользовавшись градиентным разложением для поля  $\phi(\mathbf{n})$  и малостью параметра  $L/l$ , можно показать, что функция распре-

деления  $f_i(x, \mathbf{n})$  выражается через потенциал  $\phi(\mathbf{n})$  в виде

$$Qf_i(x, \mathbf{n}) = \exp(-\phi(\mathbf{n})) \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{L}{l} \frac{x^2 + (L-x)^2}{L^2} \Delta_{\mathbf{n}} \phi + \frac{1}{3} \frac{L}{l} \frac{x^3 + (L-x)^3}{L^3} (\nabla_{\mathbf{n}} \phi)^2 \right], \quad (2.4)$$

где параметр  $Q$  определяется из условия нормировки, а  $\nabla_{\mathbf{n}}$  есть оператор градиента в ориентационном пространстве.

В дальнейшем будет удобно работать с усредненной функцией распределения

$$f(\mathbf{n}) = \frac{1}{L} \int_0^L f_i(x, \mathbf{n}) dx. \quad (2.5))$$

Обращая выражение (2.4) и используя формулу (2.5), потенциал  $\phi(\mathbf{n})$  можно выразить через функцию распределения  $f(\mathbf{n})$  в виде

$$\phi(\mathbf{n}) = -\ln Q - \ln f(\mathbf{n}) + \frac{1}{3} \frac{L}{l} \Delta_{\mathbf{n}} \ln f(\mathbf{n}) + \frac{1}{6} \frac{L}{l} (\nabla_{\mathbf{n}} \ln f(\mathbf{n}))^2. \quad (2.6)$$

Применяя изложенный подход к уравнению (2.1), после несложных преобразований получаем

$$\frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{2}{Ll} \frac{1}{Q} \nabla_{\mathbf{n}} [\exp(-\phi(\mathbf{n})) \nabla_{\mathbf{n}} (V(\mathbf{n}) - \phi(\mathbf{n}))], \quad (2.7)$$

где  $f(\mathbf{n})$  связана с  $\phi(\mathbf{n})$  соотношением (2.6). Сравнивая выражение (2.7) с обобщенным уравнением релаксационной динамики [9]

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \nabla_{\mathbf{n}} \left[ D(\mathbf{n}|f) f(\mathbf{n}) \nabla_{\mathbf{n}} \left( \frac{\delta F}{\delta f} \right) \right] \quad (2.8)$$

$(F[f])$  – свободная энергия, приходящаяся на одну макромолекулу (в единицах  $kT$ ),  $D(\mathbf{n}|f)$  – коэффициент вращательной диффузии, можно получить выражения для свободной энергии и вращательный коэффициент диффузии для полугибких макромолекул

$$F[f] = \int d\mathbf{n} \left[ f(\mathbf{n}) \ln f(\mathbf{n}) + \frac{1}{6} \frac{L}{l} \frac{(\nabla_{\mathbf{n}} f)^2}{f} + V^*(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}) \right],$$

$$V^*(\mathbf{n}) = V_{ext}(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} V_{self}(\mathbf{n}),$$

$$D(\mathbf{n}|f) = D_r \left( 1 + \frac{1}{6} \frac{L}{l} \left[ \left( \frac{\nabla_{\mathbf{n}} f}{f} \right)^2 - 2 \frac{\Delta_{\mathbf{n}} f}{f} \right] \right). \quad (2.9)$$

Здесь  $D_r = 2D/Ll$ .

Перейдем к учету влияния внешнего потока на уравнение движения. Пусть скорость  $v$  текущего нематика в точке  $r$  равна

$$v_{\alpha} = g_{\alpha\beta} r_{\beta}. \quad (2.10)$$

Гидродинамический поток приводит к деформации контура макромолекулы, а, следовательно, к изменению функции распределения. Очевидно, что деформация за время  $\delta t$  равна  $\delta E_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} \delta t$ . Используя метод Доя и Эдвардса [2], мож-

но показать, что полное изменение усредненной функции распределения может быть представлено в виде

$$\delta f_i(\mathbf{n}) = -\nabla_{\mathbf{n}} [\delta n f_i(\mathbf{n})] + f_i(\mathbf{n}) \delta E_{\alpha\beta} n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{2}{L^2} \int_0^L dx \int_0^x dx' \int d\mathbf{n}' \delta E_{\alpha\beta} n'_{\alpha} n'_{\beta} F(\mathbf{n}'|x'), \quad (2.11)$$

где  $\delta n_{\alpha} = \delta E_{\alpha\beta} n_{\beta} - n_{\alpha} \delta E_{\beta\gamma} n_{\beta} n_{\gamma}$ .

Первый член в формуле (2.11) связан с поворотом участков цепи, второй член описывает изменение их длины при действии потока, третий член возникает за счет релаксации длины макромолекулы в целом, которая должна оставаться постоянной. Легко убедиться, что выражение (2.11) в предельных случаях совпадает с соответствующими выражениями, полученными в работах [3] и [6] для жестких стержней и длинных персистентных макромолекул.

С учетом релаксации уравнение на функцию распределения в потоке теперь представляется как

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\delta f}{\delta t} = \nabla_{\mathbf{n}} \left[ D(\mathbf{n}|f) f(\mathbf{n}) \nabla_{\mathbf{n}} \left( \frac{\delta F}{\delta f} \right) \right]. \quad (2.12)$$

Здесь оператор  $\delta f/\delta t$  определяется выражением (2.11), а правая часть уравнения (2.12) определяется формулами (2.9).

Перейдем к вычислению коэффициентов Лесли  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$ . Для этой цели воспользуемся методом работы [10] и вычислим тензор напряжений, используя соотношение

$$\delta F[f] = \sigma_{\alpha\beta} \delta E_{\alpha\beta}. \quad (2.13))$$

Введем поле  $\phi$ , равное

$$\phi = \delta F / \delta f \quad (2.14))$$

После несложных вычислений анизотропная часть тензора напряжений выражается через поле  $\phi$

$$\sigma_{\alpha\beta}^a = \sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\beta\alpha} = - \int d\mathbf{n} \phi(\mathbf{n}) [\nabla_{\alpha}(n_{\beta} f) - \nabla_{\beta}(n_{\alpha} f)]. \quad (2.15)$$

В равновесии поле  $\phi = 0$ . В общем случае связь между  $\phi$  и функцией распределения  $f$  осуществляется через поле  $\phi = V + \phi$  согласно выражению (2.6). Таким образом, уравнение (2.12) может быть рассмотрено также как уравнение на  $\phi(\mathbf{n})$ . Для вычисления коэффициентов  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$ , согласно формуле (1.3), необходимо вычислить  $\phi(\mathbf{n})$  в линейном приближении по градиенту скорости, а функцию распределения  $f(\mathbf{n})$  достаточно рассматривать в приближении равновесия. Используя введенные в первом разделе геометрии течения, коэффициенты  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$  записываются в виде

$$\alpha_3 = \int d\mathbf{n} \sin \phi \phi^{(a)}(\mathbf{n}) \frac{\partial f_{eq}}{\partial \theta}, \quad (2.15)$$

$$\alpha_2 = \int d\mathbf{n} \sin \phi \phi^{(6)}(\mathbf{n}) \frac{\partial f_{eq}}{\partial \theta},$$

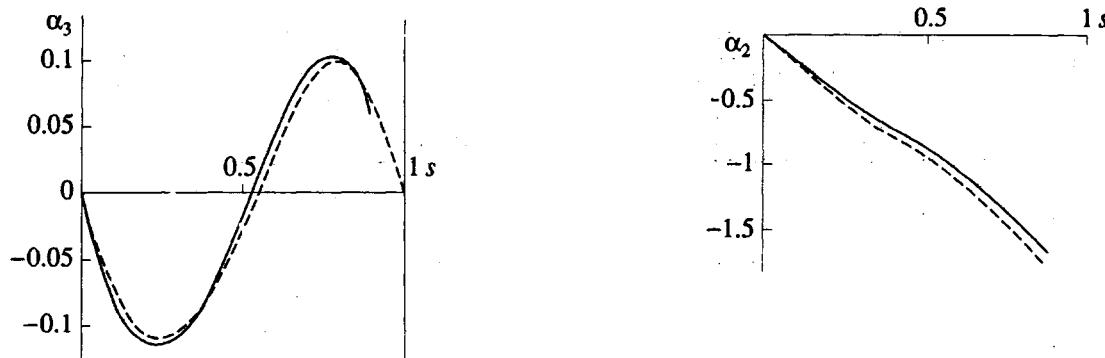


Рис. 3. Зависимость коэффициентов Лесли  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  (в единицах  $ckT/2D_n$ , где  $c$  – концентрация макромолекул) от параметра порядка  $s$  ( $L/l = 0$  соответствует штриховая линия,  $L/l = 0.02$  – сплошная).

где  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\theta, \phi)$

$$f_{sq}(\theta) = C \exp(A \cos^2 \theta) [1 + \frac{2}{3} \frac{L}{l} A (1 - 3 \cos^2 \theta + A \sin^2 \theta \cos^2 \theta)],$$

а функции  $\Phi^{(a,b)}(\mathbf{n})$  удовлетворяют уравнению (2.12), где в левой части стоят выражения для градиента скорости (1.1), (1.2) соответственно. Результаты расчета коэффициентов  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$  в зависимости от параметра порядка  $s$  для  $L/l = 0$  и 0.02 приведены на рис. 3.

Заметим, что предложенный выше подход справедлив в области значений параметров  $A$  и  $L/l$ , удовлетворяющих условию  $AL/l \ll 1$ . В области же  $AL/l \gg 1$  можно использовать метод и результаты работы [6].

Параметр  $\alpha_2$ , как и в случае жестких стержней, всегда является отрицательным, тогда как для  $\alpha_3$  область положительных значений начинает смещаться влево, становясь при некоторых значениях параметра порядка больше, чем для жестких стержней. Последнее обстоятельство свидетельствует в пользу того, что слабогибкие стержнеобразные макромолекулы в данной области в большей степени склонны к проявлению неустойчивости, чем абсолютно жесткие стержни. Безусловно, для проверки этого предсказания тре-

буются эксперименты, а также вычисления  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$  во всей области значений параметра  $L/l$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Физика жидкых кристаллов. М.: Мир, 1977.
2. Doi M., Edwards S.F. // The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986.
3. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1983. Т. 85. № 2. С. 549.
4. Кизии М., Doi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. № 12. P. 3486.
5. Kizui M., Doi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. № 8. P. 1031.
6. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 93. № 10. С. 1260.
7. Semenov A.N. // Third European Rheology Conference / Ed. by Oliver D.R. London: Elsevier, 1990. P. 434.
8. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1989. Т. 96. № 1. С. 194.
9. de Groot S., Masur P. Thermodynamics of Irreversible Processes. Amsterdam: North-Holland, 1952.
10. Doi M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 2. P. 229.

## The Leslie Coefficients $\alpha_2$ and $\alpha_3$ in Liquid-Crystalline Systems of Persistent Macromolecules of Low Flexibility

© 1993 г. А. В. Субботин

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Abstract** – On the basis of a reptation model of polymer dynamics, we obtained a closed equation for the one-particle distribution function of orientations of the rigid-chain macromolecules that have low flexibility of the persistent type and are in an external flow. From this equation the Leslie coefficients  $\alpha_2$  and  $\alpha_3$  were determined as dependent on the order in the system at various values of parameter  $L/l \ll 1$ , which characterizes flexibility of the molecule ( $L$  is the contour length of the molecule,  $l$  is the length of the Kuhn segment). Coefficients  $\alpha_2$  and  $\alpha_3$  were shown to be nonmonotonic functions of the orientational order parameter depending on  $L/l$  ratio. This means that at a certain degree of order, the macromolecules with low flexibility are more liable to develop instability in flow than the rigid rods.