

Исключив (пv) из обоих полученных уравнений, найдем закон дисперсии

$$i\omega = k^2 K_{\parallel} \left\{ \frac{1}{\gamma} + \frac{(1 + \lambda \cos 2\theta)^2}{4(a_1 + a_2 \sin^2 \theta)} \right\}.$$

Оба закона находятся в соответствии с качественной оценкой (42,11)<sup>1)</sup>.

4. Найти закон дисперсии температурных колебаний в неподвижном нематике.

Решение. Преобразование уравнения (40,8) для несжимаемого нематика производится в точности так, как это делается в случае обычной жидкости (см. VI, § 50) и приводит к уравнению

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi_{ik} \partial_i \partial_k T, \quad \chi_{ik} = \frac{\kappa_{ik}}{\rho c_p} = \chi_{\parallel} n_i n_k + \chi_{\perp} (\delta_{ik} - n_i n_k).$$

Для колебаний  $\delta T \sim \exp(ikr - i\omega t)$  находим закон дисперсии

$$i\omega = k^2 (\chi_{\parallel} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta).$$

### § 43. Механика холестериков

*Холестерические* жидкие кристаллы (*холестерики*) отличаются от нематиков отсутствием среди их элементов симметрии центра инверсии. Направления же  $n$  и  $-n$  директора по-прежнему остаются эквивалентными (см. V, § 140).

Отсутствие центра симметрии приводит к тому, что свободная энергия деформации может теперь содержать линейный по производным член — псевдоскаляр  $n \operatorname{rot} n$ . Ее общий вид может быть представлен в виде

$$F_a = \frac{K_1}{2} (\operatorname{div} n)^2 + \frac{K_2}{2} (n \operatorname{rot} n + q)^2 + \frac{K_3}{2} [n \operatorname{rot} n]^2, \quad (43,1)$$

где  $q$  — параметр с размерностью обратной длины. Это отличие приводит к радикальному изменению характера равновесного (в отсутствие внешних воздействий) состояния среды. Оно не является теперь пространственно однородным ( $n = \text{const}$ ), как у нематиков.

Равновесному состоянию холестерика отвечает распределение направлений директора, для которого

$$\operatorname{div} n = 0, \quad n \operatorname{rot} n = -q, \quad [n \operatorname{rot} n] = 0 \quad (43,2)$$

(свободная энергия (43,1) минимальна — равна нулю). Эти уравнения имеют решение:

$$n_x = \cos qz, \quad n_y = \sin qz, \quad n_z = 0. \quad (43,3)$$

Эту структуру (ее называют *геликоидальной*) можно представить себе как результат закручивания вокруг оси  $z$  нематической среды, первоначально ориентированной своими  $n = \text{const}$  в одном направлении в плоскости  $x, y$ . Ориентационная структура холестерика оказывается периодической вдоль одного направления в про-

<sup>1)</sup> При вещественных  $k$  вещественная величина  $i\omega$  должна быть положительной — колебания должны затухать (а не самопроизвольно усиливаться) со временем. Все найденные в задачах 2 и 3 законы дисперсии этим свойством обладают.

странстве (оси  $z$ ). Вектор  $n$  возвращается к прежнему значению через каждый интервал длины  $2\pi/q$  вдоль оси  $z$ , но поскольку направления  $n$  и  $-n$  эквивалентны, истинный период повторяемости структуры вдвое меньше — равен  $\pi/q$ . Разумеется, макроскопическое описание геликоидальной структуры холестерика формулами (43,3) имеет смысл, лишь если шаг структуры велик по сравнению с молекулярными размерами. В реальных холестериках это условие выполняется ( $\pi/q \sim 10^{-5}$  см).

При выводе уравнений равновесия и уравнений движения нематиков наличие у них центра инверсии не использовалось. Поэтому те же уравнения в их общем виде справедливы и для холестериков. В то же время имеется и ряд отличий. Прежде всего, меняется выражение  $F_d$ , с которым должно вычисляться, согласно определению (36,5), молекулярное поле  $h$ . Далее, наличие линейного по производным члена в свободной энергии приводит к появлению различия между изотермическими и адиабатическими значениями модуля  $K_2$  (ср. конец § 36). В сформулированной в §§ 40, 41 системе гидродинамических уравнений основными термодинамическими переменными являются плотность и энтропия. Соответственно этому должны использоваться адиабатические значения (как функции  $\rho$  и  $S$ ) модуля упругости.

Наконец, существенное изменение в гидродинамических уравнениях холестериков по сравнению с уравнениями для нематиков состоит в появлении дополнительных членов в диссипативных частях уравнений — в тензоре напряжений  $\sigma'_{ik}$ , тепловом потоке  $q$  и величине  $N$  в правой стороне уравнения (40,3) (F. M. Leslie, 1968):

$$\begin{aligned}\sigma'_{ik} &= (\sigma'_{ik})_{\text{нем}} + \mu (n_i e_{klm} + n_k e_{ilm}) n_m \partial_l T, \\ N_i &= (N_i)_{\text{нем}} + v e_{ikl} n_k \partial_l T, \\ q_i &= (q_i)_{\text{нем}} + v_1 e_{ikl} n_k h_i + \mu_1 (e_{ilm} n_k + e_{lmk} n_i) n_m v_{ik}\end{aligned}\quad (43,4)$$

(члены с индексом «нем» обозначают выражения из гидродинамики нематиков). Дополнительные члены в этих соотношениях являются не истинными, а псевдотензором и псевдовекторами. Тем самым нарушается симметрия относительно пространственной инверсии, и именно по этой причине эти члены отсутствуют в гидродинамике нематиков. Обратим внимание на то, что построение аналогичных членов, которые были бы истинными тензорами или векторами, невозможно в силу требования инвариантности уравнений относительно изменения знака  $n$ . Так, член вида  $\text{const.}(n_i \partial_k T + n_k \partial_i T)$  в  $\sigma'_{ik}$  или член вида  $\text{const.}h$  в  $q$  меняли бы знак вместе с  $n$ , между тем как тензор напряжений и тепловой поток должны быть инвариантны по отношению к этому преобразованию. Аналогичным образом, член вида  $\text{const.} \nabla T$  в  $N$  невозможен, поскольку он инвариантен по отношению к изменению знака  $n$ , между тем как величина  $N$  (определенная производную  $dn/dt$ ) должна была бы изменить знак.

Коэффициенты в выражениях (43,4) связаны друг с другом соотношениями, следующими из принципа Онсагера. Для применения этого принципа (ср. § 41) выберем в качестве величин  $\dot{x}_a$  — «термодинамических потоков» — величины  $\sigma'_{ik}$ ,  $q_i$ ,  $N_i$ . Из вида диссипативной функции (40,21) (точнее, из вида функции  $2R/T$ , определяющей рост энтропии) видно, что соответствующими «термодинамическими силами»  $X_a$  будут величины  $-v_{ik}/T$ ,  $\partial_i T/T^2$ ,  $-h_i/T$ . Надо также учесть, что величины  $\sigma'_{ik}$  четны, а  $q_i$ ,  $N_i$  нечетны по отношению к обращению времени (как это видно из места, занимаемого ими в уравнениях (40,3), (40,7) и (40,8)). Если величины  $x_a$  и  $x_b$  имеют одинаковую четность по этому преобразованию, то соответствующие кинетические коэффициенты связаны равенством  $\gamma_{ab} = \gamma_{ba}$ ; если же четности  $x_a$  и  $x_b$  различны, то  $\gamma_{ab} = -\gamma_{ba}$ . Сравнив теперь «перекрестные» коэффициенты в соотношениях (43,4)<sup>1)</sup>, найдем равенства

$$v_1 = vT, \quad \mu_1 = \mu T.$$

Таким образом, можно окончательно переписать (43,4) в виде

$$\begin{aligned} \sigma'_{ik} &= (\sigma'_{ik})_{\text{нem}} - \mu (n_i [\mathbf{n} \nabla T]_k + n_k [\mathbf{n} \nabla T]_i), \\ \mathbf{N} &= \mathbf{N}_{\text{нem}} + \mathbf{v} [\mathbf{n} \nabla T], \\ \mathbf{q} &= \mathbf{q}_{\text{нem}} + vT [\mathbf{n} \mathbf{h}] + 2\mu T [\mathbf{n} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})], \end{aligned} \quad (43,5)$$

где символ  $(\mathbf{v}, \mathbf{n})$  обозначает вектор с компонентами  $v_{ik} n_k$ .

Итак, в механике холестериков появляется зависимость тензора напряжений и вектора  $\mathbf{N}$  от градиента температуры<sup>2)</sup>. Форма этой зависимости (векторное произведение  $[\mathbf{n} \nabla T]$ ) означает, что градиент температуры приводит к появлению закручивающих моментов, действующих на директор и на массу жидкости. В то же время молекулярное поле (сопровождающее вращение директора относительно жидкости) и градиенты скорости жидкости приводят к появлению в ней тепловых потоков.

Одно из своеобразных, специфических для холестериков гидродинамических явлений может быть наглядно описано, как «пресечивание» жидкости сквозь остающуюся неподвижной геликоидальную структуру (W. Helfrich, 1972). Оно состоит в следующем.

<sup>1)</sup> При сравнении необходимо тщательно следить за порядком индексов в множителе  $\epsilon_{ijk}$ !

<sup>2)</sup> Напомним (см. VI, § 49), что существование среди диссипативных членов в уравнениях движения членов с градиентом второй независимой термодинамической величины (например, давления) запрещено требованиями закона возрастания энтропии. Наличие таких членов привело бы к появлению в диссипативной функции членов с произведениями  $\nabla p \nabla T$ ,  $\nabla h \nabla p$ , которые в отсутствие членов с квадратом  $(\nabla p)^2$  сделали бы невозможным обеспечение положительности  $R$ .

Представим себе холестерическую среду, геликоидальная структура которой закреплена в пространстве (скажем, за счет определенных эффектов сцепления с ограничивающими среду стенками). Покажем, что в этих условиях возможно существование однородного по пространству равномерного потока жидкости в направлении оси структуры (ось  $z$ ).

Поскольку структура (43,3) отвечает равновесному состоянию среды, она обращает в нуль молекулярное поле,  $h = 0$ . Наличие «просачивающегося» потока несколько искажает структуру и соответственно создает малое (вместе со скоростью потока  $v$ ) молекулярное поле. Определим это поле исходя из уравнения движения директора (40,3). Поскольку поле  $n$  ( $r$ ) (в нулевом по скорости приближении) неподвижно,  $dp/dt = 0$ , а поскольку поток жидкости предполагается однородным ( $v_z = v = \text{const}$ ), и  $v_{ik} = \Omega_{ik} = 0$ . В результате уравнение сводится к равенству

$$(v\nabla) n = v \frac{dn}{dz} = -\frac{h}{\gamma}.$$

С функцией  $n(z)$  из (43,3) находим отсюда

$$h = \gamma v [qn], \quad (43,6)$$

где вектор  $q$  (с абсолютной величиной  $q$ ) направлен вдоль оси  $z$ . В рассматриваемых условиях выражение диссилиативной функции (40,21) сводится к  $2R = h^2/\gamma$  и с  $h$  из (43,6):

$$2R = \gamma v^2 q^2. \quad (43,7)$$

Этим дается энергия, диссилируемая в единицу времени в единице объема жидкости. При стационарном движении эта энергия компенсируется работой внешних источников, поддерживающих действующий вдоль оси  $z$  градиент давления  $p' \equiv dp/dz$ . Плотность действующих в среде объемных сил как раз дается градиентом  $-\nabla p$ ; работа этих сил (в единицу времени в единице объема) есть  $-p'v$  и приравняв ее  $2R$  найдем скорость «просачивания»

$$v = |p'|/\gamma q^2. \quad (43,8)$$

По отношению к частице жидкости, протекающей «сквозь» геликоидальную структуру, директор  $n$  вращается с угловой скоростью  $uq$ . Это вращение сопровождается «трением», характеризуемым коэффициентом  $\gamma$ ; им и определяется скорость течения.

В реальных условиях скорость не может быть постоянной по всей ширине потока — она должна обращаться в нуль на стенках ограничивающей поток трубки. Падение скорости происходит в слое некоторой толщины  $\delta$ . Но единственным параметром длины, характерным для рассматриваемого движения, является величина  $1/q$ . Если принять, что все коэффициенты вязкости холестерика имеют одинаковый порядок величины, то отсутствуют также и какие-либо безразмерные параметры, которые не были бы  $\sim 1$ . Очевидно, что в этих условиях возможно лишь  $\delta \sim 1/q$ . Таким

образом, при течении по трубке большого по сравнению с  $1/q$  радиуса формула (43,8) будет справедлива везде, за исключением лишь очень тонкого (толщина порядка шага геликоидальной структуры) пристеночного слоя.

### § 44. Упругие свойства смектиков

По принятой терминологии к категории *смектических жидких кристаллов* (или *смектиков*) относятся анизотропные жидкости разнообразной слоистой структуры. По крайней мере некоторые из них представляют собой тела с микроскопической функцией плотности молекул, зависящей только от одной координаты (скажем,  $z$ ) и периодической по ней,  $\rho = \rho(z)$ . Напомним (см. V, § 128), что функцией плотности определяется распределение вероятностей различных положений частиц в теле; в данном случае можно говорить о различных положениях молекул как целого, т. е.  $\rho dV$  есть вероятность центру инерции отдельной молекулы находиться в элементе объема  $dV$ . Тело с функцией плотности  $\rho(z)$  можно представлять себе как состоящее из свободно смещающихся друг относительно друга плоских слоев, расположенных на одинаковых расстояниях друг от друга. В каждом из слоев расположение центров инерции молекул беспорядочно, и в этом смысле каждый из них представляет собой «двумерную жидкость», жидкие слои, однако, могут быть как изотропными, так и анизотропными. Это различие может быть связано с характером упорядоченной ориентации молекул в слоях. В простейшем случае анизотропия распределения ориентаций задается всего одним направлением  $n$  (скажем, направлением «длинной оси» молекулы). Если это направление перпендикулярно плоскости слоев, слои изотропны, так что ось  $z$  является осью аксиальной симметрии тела; такова, по-видимому, структура так называемых *смектиков A*. Если же направление  $n$  наклонно к плоскости  $x, y$ , то в этой плоскости появляется избранное направление и осевая симметрия исчезает; такова, по-видимому, структура так называемых *смектиков C*.

Мы будем рассматривать ниже только более простые смектики *A* (и говорить о них просто как о смектиках). Во всех известных смектиках *A*, помимо аксиальной симметрии вокруг оси  $z$ , имеет место также и эквивалентность обоих направлений оси  $z$ . Если смектик обладает еще и центром инверсии, то его макроскопическая симметрия (т. е. точечная группа симметрии) такая же, как у нематиков; микроскопическая же симметрия, а с нею и механические свойства, конечно, совершенно разные.

По поводу сказанного до сих пор надо сделать следующую очень важную оговорку. Существование структуры с непостоянной вдоль объема тела функцией плотности предполагает достаточную малость смещений, испытываемых малыми участками тела в резуль-