

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

**ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. Осими**

УДК.5.32.7. + 532.783.

На правах рукописи

АБДУРАСУЛОВ ДАЛЕР АНВАРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ И ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОТРОПНЫХ
НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

по специальности: 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, академик Национальной академии наук Таджикистана, заслуженный деятель науки и техники Таджикистана **Одинаев Саидмухаммад**

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ НАУЧНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ	14
1.1. Общая характеристика, анализ структуры и свойства жидких кристаллов.	14
1.2. Обзор состояния экспериментальных исследований теплофизических свойств термотропных нематических жидких кристаллов	18
1.3. Анализ состояния теоретических исследований теплофизических свойств нематических жидких кристаллов.....	30
1.4. Заключение по первой главе.....	42
ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ РАВНОВЕСНЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЖК, ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЖК-ИЖ	43
2.1. Обобщение метода неполного термодинамического потенциала для описания теплофизических свойств нематических жидких кристаллов вблизи точки фазового перехода НЖК – ИЖ.....	43
2.2. Определение вклада ориентационного порядка в аномальном поведении теплофизических параметров НЖК в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ	53
2.3. Учёт влияния флуктуации ориентации на поведения теплофизических параметров НЖК вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ.....	59
2.4 Зависимости коэффициентов ориентационных деформации нематических жидких кристаллов от температуры и давления.....	71
2.5. Заключение по второй главе.....	75

ГЛАВА 3. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЛОКАЛЬНО-РАВНОВЕСНЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ.....	76
3.1. Локальные законы сохранения для динамических величин характеризующих неравновесного состояния асимметричных жидких систем.....	76
3.2. Исследование ближнего ориентационного и радиального порядка в теплоёмкость изотропной фазы НЖК	81
3.3. Описание ориентационных упругих свойств НЖК в локально - равновесном приближении.....	94
3.4. Заключение по третьей главе.....	100
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ДИНАМИЧЕСКИХ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ	101
4.1. Релаксационные процессы и динамические свойства теплофизических параметров жидкостей	101
4.2. Молекулярно-статистическое описание термических релаксационных процессов и определение их вклады в динамические вязкоупругие свойства нематических жидких кристаллов.....	105
4.3. Исследование зависимости ориентационных динамических вязкоупругих параметров ПАА от температуры, плотности и частоты	113
4.4. Заключение по четвертой главе.....	125
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	127
ЛИТЕРАТУРА.....	130
ПРИЛОЖЕНИЕ №1.....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ №2.....	143

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

НТП	Неполный термодинамический потенциал
НФР	Неравновесная функция распределения
ПАА	п-азоксианазол
НЖК	Нематический жидкий кристалл
ИЖ	Изотропная жидкость
МББА	Метоксибензилиденбутиланилин
ФП	Фазовый переход
η	Скалярный ориентационный параметр порядка
T_c	Критическая температура
P_c	Критическое значение давления
S	Энтропия
C_v	Теплоемкость при постоянном объеме
C_p	Теплоемкость при постоянном давлении
α_T	Коэффициент теплового расширения
β	Коэффициент внутреннего трения
τ	Время релаксации
γ	Частота внешнего возмущения
K_i	Коэффициенты ориентационной упругости
K_{ii}	Модули ориентационной упругости
η_{ii}	Коэффициенты вязкости
КУ	Кинетическое уравнение

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований по теме диссертации. Сегодня трудно представить отрасль производства или технологии, где не используются жидкокристаллические материалы. Малая инертность, хорошее качество работы, высокая энергоэффективность жидкокристаллических материалов сделали их основными элементами информационных и коммуникационных систем, телевидения, радиоэлектроники, а также других отраслей современной технологии. Исследование жидкокристаллического состояния вещества превратилось в один из актуальных и быстро расширяющихся область научных исследований, имеющее большое фундаментальное и прикладное значение.

Известно, что в жидкокристаллическом состоянии могут находиться только определённые вещества, состоящие из удлинённых или дискообразных молекул, и это в ограниченных областях значений термодинамических параметров состояния. В связи с этим, исследование закономерностей поведения теплофизических параметров жидких кристаллов в интервале значения термодинамических параметров, соответствующих их жидкокристаллическому состоянию, особенно в окрестностях точки фазовых переходов, **является актуальной задачей физики жидкостей и жидких кристаллов.**

Основная свойства жидкостей, в том числе жидких кристаллов, является текучесть. В текучих системах возникают гидродинамические потоки, вязкоупругие процессы и релаксационные явления, которые влияют на значение и свойства других теплофизических параметров системы.

При реальных условиях эксплуатации, жидкие системы подвергаются высокочастотным и высокоинтенсивным возмущениям. Установлено, что теплофизические свойства жидкостей при высокочастотных динамических процессах существенно отличаются от их аналогичных свойств, при медленных и статических процессах. При этом характер влияния внешних динамических возмущений на свойства теплофизических параметров не одинакова для различных жидкостей, а существенно зависят от особенностей молекулярной

структуры жидкостей, и от механизмов, происходящих в них внутренних релаксационных процессов.

В связи с вышеизложенным комплексное, в том числе теоретическое исследование равновесных и динамических теплофизических свойств нематических жидких кристаллов с учётом вкладов особенностей их молекулярной структуры и механизмов, происходящих в них внутренних релаксационных процессов, в широком интервале изменения термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения, **является актуальной задачей физики жидкого состояния и составляет основного содержания настоящей диссертационной работы.**

Степень разработанность темы диссертации. Жидкие кристаллы были открыты в 1888 году австрийским ботаником Рейницером. Парадоксально, но факт, что из-за слабой перспективы практического применения, исследованием жидких кристаллов в начальном этапе их открытия, занимались отдельные учёные [3, ст.8].

С определением возможности широкого применения жидких кристаллов в различных технических устройствах, начиная с второй половины прошлого века начинается период бурного развития физико-технического исследования жидких кристаллов [2, 3,6]. Разрабатываются макроскопические и микроскопические методы описания свойств жидких кристаллов. В работах П. де Жена [3] термодинамическая теория Ландау Л.Д. для фазовых переходов второго рода [7], удачно обобщается для описания фазовых переходов в жидких кристаллах.

Лесли М. и Эриксен Дж.Л. в представлении жидких кристаллов, как сплошной среды, описывают вязкоупругие свойства НЖ [2,3,6]. К. Майером – Заупе [5]. развивается молекулярная теория среднего поля для описания ориентационных свойств НЖК. Издаются обобщающие научные монографии Чандрасекаром С [5].. по теоретическому описанию, Капустиним А.П [9], по экспериментальному исследованию и Цыкало А.Л. [10]. по компьютерному исследованию теплофизических свойств НЖК. Недавно, Беляевым В.В

[12,13]. была опубликована серия обзорных и обобщающих работ по гидродинамическому описанию и экспериментальному исследованию вязкоупругих свойств НЖК.

Для комплексного исследования жидких кристаллов создаются крупные научные группы и центры: Орсейский центр во Франции; Ивановский и другие центры в СССР; известная группа Индийских учёных в Бангалоре; Кентская группа учёных в США, и многие другие.

В 1970-1992 гг. группа учёных Таджикского аграрного университета имени Ш. Шотемурова (Бабаев А.С., Сабуров Б., Маллабоев У. и др) занимались экспериментальным, а в Физико-техническом институте имени С.У.Умарова НАН Таджикистана (Салахутдинов М.И., Часовских В.П., Рахимов А.) машинным моделированием и акустическим исследованием жидких кристаллов.

Последние годы, для исследования неравновесных свойств жидкостей, в том числе и жидких кристаллов успешно, применяется метод неравновесной функции распределения (НФР) Зубарева Д. Н. [17-19]. По мнению многих учёных этот метод не содержит некоторые ограничения, присущие другим методам статистической теории жидкого состояния и его можно успешно применить для описания теплофизических свойств и сложных жидких систем.

Исходя из вышеприведенного анализа в качестве **главной цели** диссертационной работы была определена: - **теоретическое исследование равновесных и динамических свойств теплофизических параметров нематических жидких кристаллов (НЖК) в широком диапазоне изменения температуры, давления, плотности и частоты внешнего возмущения.**

Для реализации этой цели планировалась решение следующих задач:

1. обобщение и применение **метода неполного термодинамического потенциала** для исследование аномальных ориентационных свойств теплофизических параметров НЖК в широком диапазоне изменения термодинамических параметров состояния, включая окрестности точки фазового перехода нематический жидкий кристалл-изотропная жидкость (НЖК-ИЖ);

2. в рамках обобщённого для описания сложных асимметричных жидких систем метода НФР, исследовать равновесные и динамические свойства теплофизических параметров термотропных НЖК, с учётом особенностей их молекулярной структуры и механизмов, происходящих в них внутренних термических релаксационных процессов;

3. провести численные расчёты зависимости равновесных и динамических теплофизических параметров НЖК от температуры, плотности, давления и частоты, создать банк данных о значениях этих параметров в широком диапазоне изменения температуры, плотности, давления и частоты внешнего возмущения.

Объектами исследования являются термотропные нематические жидкие кристаллы в нематической и изотропной фазах.

Как предметы исследования определены: теоретическое описание равновесных и динамических теплофизических свойств НЖК в широком интервале изменения термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения; анализ механизмов внутренних релаксационных процессов и определение их вклады в динамические вязкоупругие свойства НЖК.

Методы исследования. В диссертации были использованы две известные методы теоретического описания теплофизических свойств жидкостей:

1. **метод неполных термодинамических потенциалов** для макроскопического описания равновесных теплофизических свойств НЖК и аномальных поведений теплофизических параметров НЖК в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ;

2. **метод НФР** для статистического описания равновесных и динамических теплофизических свойств НЖК с учётом вкладов их молекулярной структуры и происходящих в них внутренних релаксационных процессов;

Отрасль исследования. Физика жидкостей и жидких кристаллов. Технология создания и использования жидкокристаллических материалов.

Основная информационная и методологическая база. Научная периодика и традиционно-развитые статистические и термодинамические методы

исследования жидких систем в Республике Таджикистан (основанного в 60-е годы академиком Адхамовым А.А. и его учениками).

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивались использованием апробированных методов исследования, сопоставлением полученных результатов с экспериментальными данными и с результатами известных работ.

Научная новизна полученных результатов:

1. метод неполного термодинамического потенциала **обобщена и применена** для описания вкладов дальнего ориентационного порядка и флуктуации ориентационного порядка в аномальном поведении равновесных теплофизических параметров НЖК в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ; **определена** аналитическое выражение для равновесного ориентационного параметра порядка, позволяющее корректно описать зависимость теплофизических параметров НЖК от температуры и от давления

2. **получена** аналитические выражения и проведена численные расчёты зависимости скачки плотности, энтропии, теплоёмкости, теплового расширения и сжимаемости НЖК, от температуры и давления с учётом вкладов ориентационного порядка и флуктуации ориентационного параметра порядка в их аномальном поведении вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ;

3. **показана** возможность стабилизации и управление температурную область существования нематической фазы (рабочую область жидкокристаллических приборов) с помощью изменении давления жидкости;

4. впервые **определена** комплексное выражение для теплоёмкость изотропной фазы НЖК, корректно учитывающее вклады теплового движения и взаимодействия молекул, ближних радиальных и ориентационных структур и флуктуации ориентационного порядка в определении характера зависимости теплоёмкость НЖК от температуры и плотность в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ;

5. впервые **проведен** термодинамическое и статистическое описание реологии НЖК, **получен** аналитические выражения для ориентационных модулей

упругости НЖК (при ориентационных деформациях типа поперечного изгиба, продольного изгиба и кручения), **вычислен** зависимость ориентационных модулей упругости ПАА от температуры, плотности и давления;

6. сформулирован замкнутая **система уравнения обобщённой гидродинамики** позволяющее описать динамические вязкоупругие свойства асимметричных жидкостей; **проведён** детальный анализ молекулярных механизмов термических релаксационных процессов и определен их вклады в динамические вязкоупругие свойства НЖК;

7. получены упрощённые аналитические выражения для динамических коэффициентов ориентационных вязкостей и соответствующих им динамических модулей ориентационных упругости НЖК; **проведен** численные расчёты зависимости время вращательной релаксации и динамических ориентационных вязкоупругих параметров ПАА от температуры, плотности, давления и частоты.

Теоретическая ценность исследования. Полученные в диссертации уравнения и аналитические выражения отражают общие теоретические основы изучаемых процессов. При выборе соответствующих модели жидкостей и конкретизации параметров, могут быть использованы для описания подобных свойств схожих жидких объектов.

Установленные методом НФР связь равновесных и динамических параметров НЖК от формы молекул и энергии их взаимодействия, позволяют описать нормальные и аномальные свойства НЖК, как в нематической, так и в изотропной фазах.

Практические значения полученных в диссертации результатов:

-**полученные** в диссертации аналитические выражения и формулы могут быть использованы для определения и расчёта, как равновесных, так и динамических значений теплофизических параметров НЖК при различных условиях их эксплуатации;

- **установленное** в диссертации возможность изменении температурной области существования НЖК изменением давления, может быть использован

для стабилизации и управления температурную область работы жидкокристаллических приборов;

- **выявленные** в диссертации связь теплофизических параметров НЖК с формой, размером, массы и энергии взаимодействия молекул, могут быть использованы, как физическую основу создания жидкокристаллических материалов с заданными теплофизическими и другими физико-техническими свойствами;

-**имеющиеся** в диссертации материалы, могут быть полезны докторантам, аспирантам, соискателям, магистрам и студентам старших курсов физических, физико-химических и технологических специальностей при чтении спецкурсов, выполнение ими диссертации и дипломных работ.

Результаты исследования внедрены для выполнения научно-исследовательских работ и чтения спецкурсов на физическом факультете Таджикского национального университета и для проведения лабораторных и практических занятий на кафедре Сети связи и системы коммутации Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими.

Положения, вносимые на защиту:

1. результаты обобщения и применения метода неполных термодинамических потенциалов для описания аномальных свойств теплофизических параметров жидких кристаллов, как в нематической, так и в изотропной фазах;

2. результаты обобщения и применения метода НФР для описания равновесных и динамических теплофизических свойств НЖК

3. полученную замкнутую систему уравнения обобщённой гидродинамики для описания динамических вязкоупругих свойств асимметричных жидкостей и общих аналитических выражений для динамических коэффициентов вязкостей и динамических модулей упругостей НЖК, корректно учитывающих особенности молекулярной структуры и механизмов происходящих в жидкости внутренних релаксационных процессов;

4. результаты детального анализа механизмов релаксационных процессов и определение вклада вращательных релаксационных процессов в ориентационные динамические вязкоупругие свойства НЖК.

5. результаты численных расчётов зависимости равновесных и динамических теплофизических параметров ПАА и МББА от температуры, давления, плотности и частоты.

Апробация работы. Основные результаты диссертационные работы были доложены на: V Международной конференции «Современные проблемы физики», Душанбе, ФТИ имени С.У. Умарова НАН Таджикистана, 18-19 ноября 2016 г.; VIII научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». -Душанбе, ТТУ имени академика М.С. Осимй, 3-4 ноября 2016; Международной Конференции «Электроэнергетика Таджикистана: актуальные проблемы и пути их решения», Филиал МЭИ в Душанбе, 19 октября 2019 г; Международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Мухандис-2019» Душанбе, ТТУ имени академика М.С. Осими. -2019; Научно-практической конференции «Современные проблемы Физика конденсированное состояния и ядерной физики» -Душанбе, ТНУ 19 февраля 2020 г; Международной научно-практической конференция «Электроэнергетика Таджикистана. Проблемы энергосбережения, энергоэффективности и использования возобновляемых источников энергии», Филиал МЭИ в Душанбе, 29-30 апреля 2021 г; Международной научно-практической конференции «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития», Душанбе, ТТУ имени академика М.С. Осими 12-13 ноября 2021 г; Республиканской научно-практической конференции “Наука-основа инновационного развития” раздел фундаментальные науки. Душанбе, ТТУ имени академика М.С. Осими, 2022; Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе». Душанбе, РТСУ 27 мая 2022г; VIII Международной конференции «Современные проблемы физики», Душанбе, ФТИ имени С.У. Умарова, 21-22 октября 2022г.

Личный вклад соискателя. Все основные аналитические и численные результаты диссертационной работы, получены при активном участии соискателя. Составление литературного обзора, проведение численного расчёта на ЭВМ, составление таблиц и графиков, сбор и анализ материалов, оформление диссертации и автореферата в основном выполнена соискателем.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 22-работ, в том числе 4-статьи в журналах рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 15 статьи в республиканской и международной конференции.

Соответствие паспорту специальности.

По тематике и методам исследования, настоящая диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника» для технических наук: п 2. аналитические и численные исследования теплофизических свойств веществ в различных агрегатных состояниях.; п.4. экспериментальные и теоретические исследования процессов взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом; п. 6. экспериментальные исследования, физическое и численное моделирование процессов переноса массы, импульса и энергии в многофазных системах и при фазовых превращениях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитированной литературы. Содержание диссертации изложено на **143** страницах компьютерного набора, **39** рисунков и **15** таблиц. Список литературы содержит **124** ссылок.

Ключевые слова: нематические жидкие кристаллы; теплоёмкость; сжимаемость; упругость; вязкость; термическая релаксация; трансляционные и вращательные степени свободы; статистические функции распределения; радиальная структура; ориентационная порядка.

Работа выполнена на кафедре «Сети связи и системы коммутации» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ НАУЧНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

1.1. Общая характеристика, анализ структуры и свойства жидких кристаллов

Жидкое состояние вещества самое распространённое и широко используемое состояние вещества. Многие физические, химические, биологические и даже геологические процессы происходят либо в жидкостях, либо с участием жидкостей. Поэтому, результаты исследования свойства жидкостей полезны и актуальны, при решении проблем и в этих областях.

Из точки зрения теплофизики, жидкость – это, промежуточное между твёрдыми и газовыми состояниями, форма существования вещества в природе. Вблизи температуры плавления свойства жидкостей близка к свойствам твёрдых кристаллических веществ, а вблизи температуры кипения жидкости проявляют больше газовые свойства. С открытием жидких кристаллов в конце 19 века, представление о тепловых состояниях жидкостей несколько изменились. Оказалось, что некоторые вещества и вдали от температуры плавления проявляют кристаллические свойства, т.е. находятся в промежуточное между твёрдым кристаллом и обычной жидкости состояние.

В 1888 году австрийский ботаник Рейницер, исследуя синтезированное им новое вещество – холестерилбензоат заметил, что при нагревании это вещество сначала из твёрдого состояния переходит в мутную, а затем в прозрачную жидкость. Рейницер выяснил, что мутный расплав обладая всеми свойствами жидкости (образования капли, текучесть. ...), как твёрдый кристалл, проявляет анизотропные свойства - двое лучепреломление. Он подумал, что полученное им материал, является смесью двух веществ, имеющие разные температуры плавления. Однако, корректные исследования и других учёных показали, что полученное Рейницером холестерилбензоат, является чистым однокомпонентным веществом, и подобными свойствами кроме холестерил-

бензоата обладают многие другие вещества. Такие текучие анизотропные вещества были названы **анизотропными жидкостями или жидкими кристаллами**.

Хотя, выражение «жидкий кристалл» такой же сочетание противоположных слов, как сочетания «тихий гром» или «сладкая горечь», по мнениям специалистов удачно отражает характер и свойства ставшими сегодня актуальными материалами техники и технологии жидкокристаллических материалов. Некоторые исследователи, например, в [5, с.5] жидкокристаллического состояния, называют промежуточным агрегатным состоянием вещества, что, по нашему мнению, является недостаточно обоснованным названием. Агрегатного состояния вещества (твёрдого, жидкого и газообразного) в зависимости от термодинамических условий, образуют без исключения все вещества. Согласно современных представлений [6, с.10] жидкокристаллического состояния образуют только те вещества молекулы, которых имеют удлинённую или дискообразную форму. Возможно, для представления жидких кристаллов как промежуточное состояние вещества, более подходящим является понятие **«мезофаза»**, чем понятие **«агрегатное состояние»**.

По способам образования, жидких кристаллов разделяют на **термотропные** и **лиотропные**. Термотропные жидкие кристаллы образуются в результате нагревания твёрдых кристаллов определённых веществ, при конкретных диапазонах значении термодинамических параметров состояния. Лиотропные жидкие кристаллы образуются в результате увеличения концентрации удлинённых или дискообразных молекул в жидком растворителе.

По форме и структуры молекулярного упорядочения, Фриделем [2,15], жидкие кристаллы были разделены на три группы- на **нематические, смектические** и **холестерические** жидкие кристаллы, которые схематически изображены на рис. 1.1.

На рис.1.1А, изображен **твёрдый кристалл**, где центры удлинённых молекул расположены в узлах кристаллической решётки по строгому пространственному порядку. На рис.1.1Б, показана расположение молекул в

смектических жидких кристаллах, где центры удлинённых молекул расположены на определённых слоях хаотически.

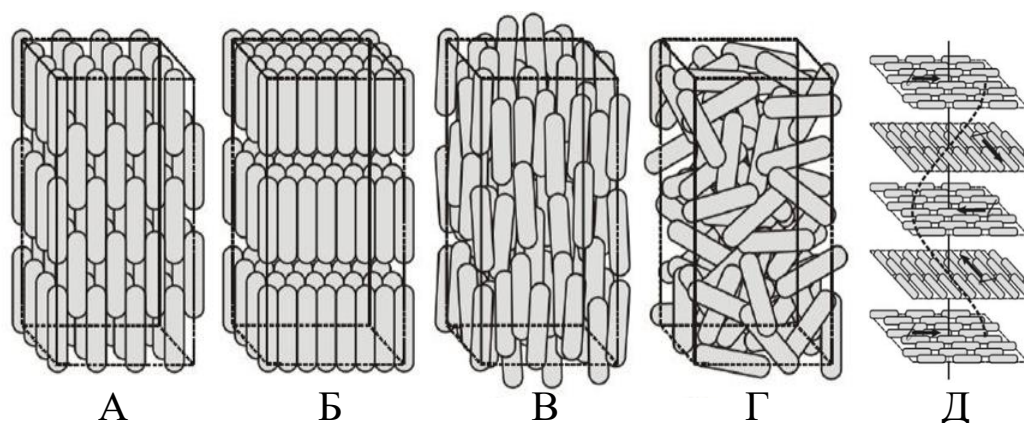


Рис. 1.1.-Схематическое представление структуры расположения молекул в жидкокристаллических веществах [2].

Смектические жидкие кристаллы не имеют строгого пространственного порядка, как твёрдые кристаллы, но имеют два типа дальнего порядка - ориентационный порядок на плоскостях (на слоях) и слоистый порядок по расположению плоскостей распределения центров молекул. Имеются различные разновидности смектических жидких кристаллов, которые отличаются друг от друга, наклоном удлинённых молекул относительно плоскости расположения их центров.

На рис.1.1В, приведена схема расположения молекул в **нематических** жидких кристаллах, где центры удлинённых молекул в пространстве расположены хаотически, как в простых жидкостях, но имеет место дальний ориентационный порядок молекул относительно избранного направления (обычно относительно среднего преимущественного направления всех молекул – директора \vec{n} , см. рис. 1.3) в пространстве. Следовательно, НЖК описываются одним параметром дальнего ориентационного порядка.

На рис.1.1Г приведена расположение молекул в изотропном состоянии жидких кристаллов, где и центры, и ориентации молекул совершенно не упорядочены. Дальний порядок в изотропном состоянии нет. В изотропном состоянии имеется ближний радиальный порядок в расположении центров удлинённых молекул.

На рис. 1.1Д, показано схематические расположения молекул в **холестерических** жидких кристаллах. Холестерические жидкие кристаллы, это фактически закрученные в виде спирали НЖК. Термодинамические свойства холестерических жидких кристаллов почти такие же как у НЖК. Потому, что энергия спиралевидного закрученного состояния у них, на десятки тысяч раз меньше, чем энергии параллельного расположения молекул [5]. Очевидно, что ориентационные свойства холестерических жидких кристаллов описываются двумя параметрами ориентационного порядка - скалярным ориентационным параметром порядка, как в случае НЖК, и плюс шагом спираля скрученности ориентационного порядка.

Хронологически жидкие кристаллы были открыты одновременно с полимерными материалами. Однако, из-за слабой практической привлекательности экзотических свойств жидких кристаллов, исследованием их свойств занимались отдельные ученые хронология, которых отражены в известной монографии [16].

В 60-е годы прошлого века в США был патентован способ визуализации СВЧ – полей с помощью тонких жидкокристаллических плёнок. Оказалось, что расположенное между прозрачными электродами тонкий слой жидкого кристалла, изменением своего цвета показывает незначительные изменения температуры поверхности, т.е. визуализирует тепловое поле. Начиная бурный период физико-технического исследования жидких кристаллов. Многие авторы в том числе авторы работы [2], как причины привлечения внимания исследователей к изучению жидких кристаллов, указывают, публикации обзора Брауна [49], который призывал ученых к экспериментальному исследованию жидких кристаллов. Он сам создавал институт по изучению жидких кристаллов в г. Кенте (США), где работало более 200 человек. Появились научные центры и школы по изучению жидких кристаллов во Франции (группа Орсей), в Индии (в г. Бангалоре), В СССР (г. Иваново и др.)

Исследования показали, что жидкокристаллические вещества являются экономичными и эффективными материалами для создания устройств, записи

хранения и воспроизводства динамической, в том числе цветной информации.

Оказалось, что многие составляющие живых организмов представляют собою лиотропных жидких кристаллов и начинала развиваться медико-биологические аспекты исследования жидких кристаллов.

Сейчас, в современном научном мире исследование жидкокристаллических состояние вещества, является один из актуальных и быстро развивающихся направлении научных исследований.

1.2. Обзор состояния экспериментальных исследований теплофизических свойств термотропных нематических жидких кристаллов

Нематические жидкие кристаллы являются самые простые с точки зрения изучения их структуры и свойства группы жидких кристаллов. В них центры удлинённых молекул расположены хаотически как в обычных жидкостях и их удлинённые молекулы распределены в пространстве с некоторым дальним ориентационным порядком.

Название нематик взята из греческого слова НЭМА-нить, потому что под микроскопом текстура НЖК разделена нитеобразными линиями на отдельные сектора (кластеры или сегменты).

Многие теплофизические свойства и структуры термотропных жидких кристаллов, связаны с изменением их температуры. На рис. 1.2. приведена схема изменения структура НЖК с повышением температуры. Исследования показали, что многие аномальные теплофизические свойства жидких кристаллов проявляются именно вблизи точки фазовых переходов твёрдый кристалл – жидкий кристалл (ТК-ЖК) и жидкий кристалл-изотропная

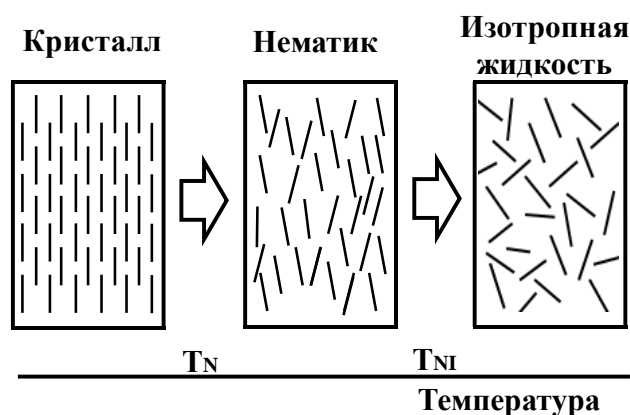


Рис. 1.2.-Изменение структуры нематического жидкого кристалла с увеличением температуры ($T_{KN} < T_{NI}$), [5]

жидкость (НЖК-ИЖ). В приведённом на рис. 1.2 схеме температурного изменения нематических жидких кристаллов T_{KN} — это температура фазового перехода твёрдый кристалл-нематический жидкий кристалл и T_{NI} - температура фазового перехода нематический жидкий кристалл – изотропная жидкость. В литературе, например в известных монографиях [3, 5, 9] и других обсуждается связь температуры фазовых переходов в жидких кристаллах с формами и структурами их молекул. Однако, на практике для описания особенности макроскопических теплофизических свойств НЖК в окрестностях температуры фазовых переходов, в большинстве случаев используется скалярный макроскопический параметр – ориентационный параметр порядка, в котором геометрическая форма и структура молекул не учитывается. В частности, для описания ориентационных свойств одноосных и однородных НЖК широко используется, введённое Цветковым, ещё в 1928 году, ориентационный параметр порядка (1.1) [1, 5]

$$\eta = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle_{\delta V}, \quad (1.1)$$

Здесь: θ - угол между длиной осью удлинённых молекул НЖК и среднего направления всех молекул в небольшом макроскопическом объёме жидкого кристалла δV (директора- \vec{n}) (рис.1.3); $\langle \dots \rangle_{\delta V}$ - усреднение по объёму δV (или по статистическому ансамблю молекул). Макроскопический маленький объём δV должен содержать достаточно большое число молекул, чтобы выполнялось условие статистического хаоса в системе.

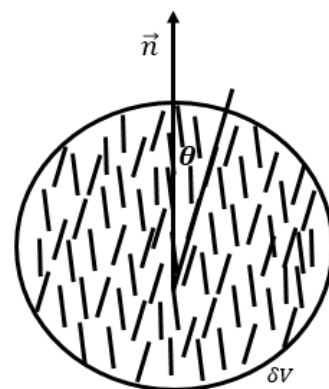


Рис. 1.3. Ориентационный порядок в НЖК

В общем случае, для описания дальнего ориентационного порядка в жидких кристаллах используются более сложные параметры ориентационного порядка. Например, в работах [3, 5, 14, 21], для описания ориентационного порядка в ЖК используются сложные тензорные параметры порядка типа

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3i_{\alpha}j_{\beta} - \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} \rangle, \quad (1.2)$$

которого согласно [3] для простых одноосных НЖК можно писать в виде

$$S^{\alpha\beta} = \eta(T) \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (1.3)$$

Здесь, i_α, j_β – компоненты единичных векторов направленных вдоль длинных осей молекул, а n_α, n_β – компоненты единичных векторов, указывающих направления средней ориентации молекул в небольшом макроскопическом объёме (директора \vec{n}). Единичный вектор \vec{n} определяет макроскопическую ориентацию небольшого элемента НЖК и с помощью которого описывается оптические, упругие ориентационные деформации и другие реологические свойства НЖК.

Все связанные с наличием дальнего ориентационного порядка в НЖК особенностей термодинамических параметров, в основном описываются скалярным параметром ориентационного порядка η (1.1). Теоретически значения параметр η изменяется от значения 0 в изотропной фазе, до значения 1 в твёрдом кристаллическом состоянии, (т.е., $0 < \eta < 1$).

По данным реальных экспериментов, в интервале существования жидкокристаллической фазы значения ориентационного параметра порядка изменяется в пределах значений от 0,3-0,4 до 0,8. Для иллюстрации сказанного на рисунке 1.4 из [22], приведена температурная зависимость ориентационного параметра порядка для ПАА,

где \bullet, \circ, Δ - экспериментальные результаты, а сплошные линии результаты теории Майера-Заупе. Результаты многих экспериментальных и теоретических определений температурной зависимости ориентационного параметра порядка, дают закономерность типа $\eta(T) \sim \sqrt{T_{NI} - T}$.

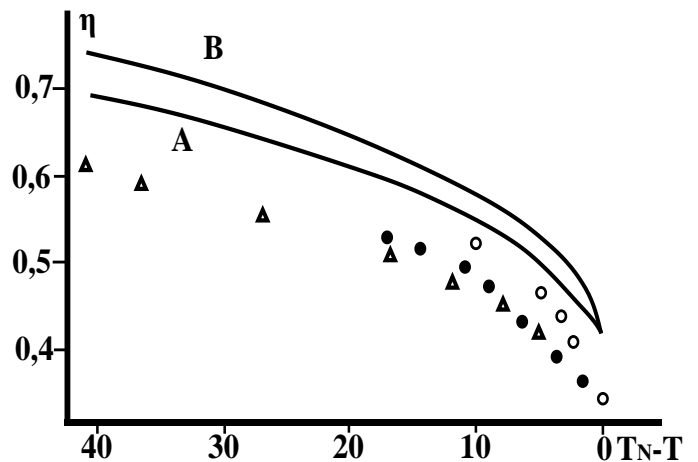


Рис. 1.4.-Зависимость ориентационного параметра порядка (η) от температуры

По зависимости ориентационного параметра порядка от давления $-\eta(P)$ в литературе мало информации. Прямых экспериментальных данных о зависимости ориентационного параметра порядка от давления мы не находили. Имеющиеся экспериментальные информации о зависимости температуры фазовых переходов T_{NI} от давления указывают на линейную зависимость. Согласно информации, приведённых в [9, ст.63] для НЖК ПАА в широком диапазоне изменения давления, выполняется отношение $\beta = \frac{\Delta T_{NI}}{\Delta P} \approx 0,034 \frac{K}{\text{атм}}$. Исходя из этого (из линейной зависимости температуры фазового перехода от давления), зависимость ориентационного параметра порядка от давления, видимо можно представить в виде $\eta(P) \sim \sqrt{B + \beta(P - P_{NI})}$.

Так как фазовый переход НЖК –ИЖ является фазовым переходом первого рода, при фазовом переходе наблюдается скачок объёма (плотности) и выделяется тепло. На основе приведённых в [9, с. 61-62] анализа экспериментальных данных для ПАА, показана почти независимость скачка объёма от температуры и нелинейную зависимость от давления. Причём во втором случае, с увеличением давления значение скачка объёма уменьшается. Из этих результатов также видно, что в изотропной фазе значение объёма жидкости линейно зависит от изменения температуры и давления. Это фактически свойства идеального газа, наверняка определена в грубом приближении. На самом деле, в нематической фазе, объем НЖК (через η) нелинейно зависит от температуры и давления. Причём, с приближением к точки фазового перехода степень нелинейности увеличивается. В работах [9,22] значение теплота фазового перехода приведена для одной значения температуры - температура фазового перехода. С другой стороны, температура фазового перехода изменяется и при изменении давления жидкости. В результате обобщения этих данных можно убедиться, что значения теплоты фазового перехода почти не зависят от температуры, а с повышением давления жидкости увеличиваются. Более чувствительными к изменениям термодинамического состояния жидких кристаллов вблизи точки фазовых переходов являются калорические и термические пара-

метры жидких кристаллов, определяемые как производные второго порядка термодинамического потенциала по термодинамическим параметрам. Это – теплоёмкость (C_p), сжимаемость (β_T), тепловое расширение (α_T) и термический коэффициент давления (γ_T) жидких кристаллов. Температурная зависимость этих параметров в окрестностях точки фазовых переходов имеют вид λ - точки [5, 22, 23]. Среди этих параметров наиболее изученным является теплоёмкость. В работе [22], например, проведена очень подробное исследование температурной зависимости теплоёмкости НЖК - МВВА при переходе в изотропную фазу. Здесь экспериментальные результаты $C_p(T)$ имеет вид (см. рис. 1.5). В этой работе теплоёмкость нематических жидких кристаллов определя-

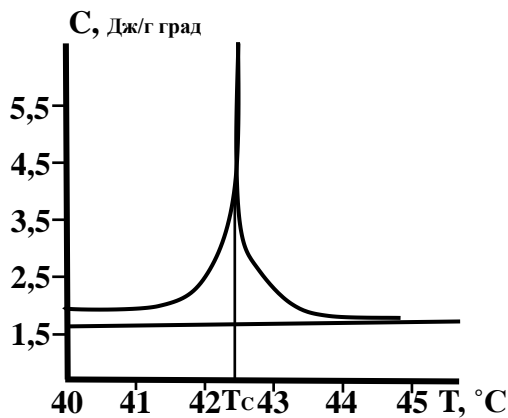


Рис. 1.5.-Температурная зависимость Теплоемкость МВВА, $T_c=42,49$ °C

ется как $C_p(T) = C_p^o + \Delta C_p(T)$, где: C_p^o слабо меняющийся в зависимости от изменения температуры теплоёмкость изотропной фазы, и при $T=43$ °C для МБВА имеет значение $\sim 1,65$ мДж/кгК; а $\Delta C_p(T) = A(T - T_c)^{-\alpha}$ - аномальная часть теплоёмкость, который учитывает вклады ориентационного порядка в температурную зависимость теплоёмкости НЖК.

Далее в этой работе методами численных расчётов на компьютере устанавливаются конкретные формы зависимости теплоёмкости от температуры. Например, при температурах $T > T_c$ и $T - T_c < 0,6$ °C (это изотропная фаза) для температурной зависимости аномальной части теплоёмкости МВВА получена выражение

$$C_p(T) = 0,54(T - 42,30)^{-0,72 \pm 0,04}, \quad (1.4 \text{ а})$$

При $T < T_c$ (нематическая фаза) рассмотрена два случая:

$$T_c - T < 0,7 \text{ °C}, \quad \Delta C_p(T) = 0,70(315,51 - T)^{-0,53 \pm 0,03}, \quad (1.4 \text{ б})$$

$$T_c - T > 1 \text{ °C}, \quad \Delta C_p(T) = 0,51(315,51 - T)^{-0,52 \pm 0,03} \quad (1.4 \text{ в})$$

Здесь, T_c - температура равновесия нематической и изотропной фазы НЖК.

По зависимости теплоёмкости НЖК от давления жидкости, также в ли-

температуре относительно меньше информация. В работе [24] исследована термодинамика фазового перехода НЖК-ИЖ в ПАА при высоких давлениях. Показано, что фазовый переход НЖК-ИЖ при всех значениях температуры и давления остаётся фазовым переходом первого рода. Авторы на основе слабой зависимости скачка объёма и энтропии от температуры при фазовом переходе НЖК-ИЖ делают вывод, что в ориентационном упорядочении НЖК, определяющую роль играют короткодействующие отталкивающие межмолекулярные силы.

Для зависимости давления и скачки объёма от температуры ими предложена выражения:

$$P = \alpha T^{1+\frac{3}{m}} + \beta T^{\frac{6}{m}}; \frac{\Delta V}{V_n} = \left(\frac{\Delta V}{V_n}\right)_0 e^{\frac{\varepsilon}{T}}, \quad (1.5)$$

Здесь, m – показатель степени межмолекулярного расстояния в потенциале межмолекулярного взаимодействия ($\varphi(r) \approx ar^{-n}$) и при $n > 6$ межмолекулярное взаимодействие, становится отталкивающим. В этой работе, также приведена таблица экспериментальных результатов по зависимости объёма (V_n), скачки объёма (ΔV_n), энтропии (ΔS_n), энтальпии (ΔH_n), внутренней энергии (ΔU_n) ПАА от температуры и давления.

Отметим, что экспериментально определённое в этой работе, значение глубины потенциальной ямы взаимодействия молекул ПАА $\varepsilon = 450K$ и коэффициент $\beta = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right) = 0,045 * 10^{-6} \frac{K}{Па}$, отличается от данных других работ, например, от экспериментальных данных [9, с.25] ($\beta = 0,035 * 10^{-6} \frac{K}{Па}$). Характер температурных скачков коэффициентов теплового расширения - $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$; изотермической сжимаемости - $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$; и термического коэффициента давления (упругость) - $\gamma_T = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ в точке фазового перехода почти одинаковые и похожие на скачки теплоёмкости НЖК $\Delta C_{Pn}(T)$ [5 с.36,38]. По анализам результатов работы [25 с.15-18] эту связь можно выразить в виде $\Delta\alpha_T(T), \Delta\beta_T(T), \Delta\gamma_{Pn}(T), \sim \frac{\Delta C_{Pn}(T)}{T}$.

Макроскопические ориентационные свойства НЖК описывается единственным вектором-директором \vec{n} . При любых макроскопических деформациях направление \vec{n} изменяется. Возможные направления изменения \vec{n} достаточно много, но выделяют три основные виды (или формы) ориентационной деформации \vec{n} . Например, в работах [3, с.77, 81] указываются: 1) деформация поперечного изгиба с $div\vec{n} \neq 0$ и коэффициентом деформации K_1 ; 2) деформация

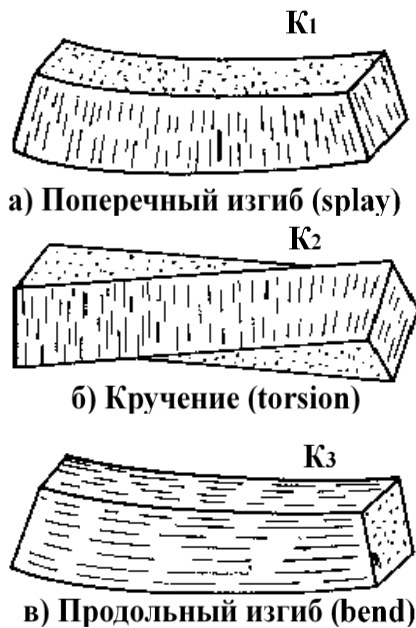


Рис. 1.6.-Виды ориентационных деформации НЖК [6 с.133]

кручения с $\vec{n} \cdot rot\vec{n} \neq 0$ и коэффициентом деформации K_2 ; 3) деформация продольного изгиба с $\vec{n} \times rot\vec{n} \neq 0$ и коэффициентом деформации K_3 . Эти упругие коэффициенты фактически отражают приходящую на единице длины энергии взаимодействия молекул, и для ПАА при температуре 120°C имеют значения:

$$K_1 = 0,7 \cdot 10^{-11}\text{H}; \quad K_2 = 0,43 \cdot 10^{-11}\text{H}$$

$$K_3 = 1,7 \cdot 10^{-11}\text{H}$$

По приведённым в этой же монографии информациям, температурная зависимость этих упругих коэффициентов

ПАА в интервале 120°C - 130°C по данным разных источников скачкообразная (сильно отличаются друг от друга), но в целом по данным всех работ, с ростом температуры значения K уменьшаются.

Исследование температурной зависимости коэффициентов K от температуры для различных типов НЖК, в том числе для ПАА в широкой области изменения температуры (правда, на основе численных расчётов) приведена в работе [26, с.747]. Здесь, для всех трёх коэффициентов наблюдается почти линейное уменьшение их значения с увеличением температуры. Эти три константы упругости часто называются упругими коэффициентами Франка, они связаны с тремя вышеназванными видами деформации и определены с учётом требование о том, что свободная энергия системы должна быть функцией

квадрата этих деформации

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\operatorname{div} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot \operatorname{rot} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \times \operatorname{rot} \vec{n})^2, \quad (1.6)$$

На самом деле, число упругих констант, другими словами, возможные виды деформации жидких кристаллов гораздо больше, чем 3. В [3, с.80] и в других источниках указывается как минимум 5 возможных упругих констант для НЖК. Ситуация несколько осложняется, если процессы деформации динамические и зависят от времени. При деформациях под действием любых длительных приложенных сил не только искажается геометрическая структура жидкостей, в силу текучести происходит смешение слоёв жидкости относительно друг друга. Сила, возникающая между слоями жидкости, в этих случаях называется вязкими силами. Под действием вязких сил возникают вязкие потоки (часто их называют вязкими напряжениями). Коэффициенты пропорциональности между вязкими силами (градиентами скоростей) и вязкими потоками (вязкими напряжениями) называются коэффициентами вязкости жидкостей. В частности, один из таких соотношений – связывающий вязкие напряжения $\sigma^{\alpha\beta}$ и вязкие силы $\left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\}$ является закон Ньютона $\sigma^{\alpha\beta} = -\eta \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\}$, где u^α -компоненты скорости движения слоя жидкости, x – компоненты соответствующей системы координат. Формально, математически коэффициент η связывающий в законе Ньютона два тензора, представляет собой тензора четвёртого ранга и может иметь 81 различных компонент. Можно отметить, что аналогичное соотношение имеет место и в случае упругих деформации – закон Гука ($\sigma^{\alpha\beta} = -K \left\{ \frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta} \right\}$, где s – смещение элемента жидкости).

В случае жидких кристаллов, где важную роль играют ориентационные характеристики жидкости, законы изменения ориентации (изменение директора \vec{n} по времени) записываются в виде [3, с.190]

$$h_\rho = M_{\alpha\beta\rho} \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} + P_{\rho\beta} N_\beta, \quad (1.7)$$

где h_ρ - сила сопряжённое угловой скорости директора относительно жидкости $\vec{N} = \frac{d\vec{n}}{dt} - \vec{\omega} \times \vec{n}$, $\frac{d\vec{n}}{dt} = \dot{\vec{n}} = \frac{\partial \vec{n}}{\partial t} + \vec{u} \frac{\partial \vec{n}}{\partial \vec{x}}$, $\vec{\omega} = \frac{1}{2} \operatorname{rot} \vec{u}$. Коэффициенты $M_{\alpha\beta\rho}$ и $P_{\alpha\beta}$ имеют размерность вязкости. Здесь, все силы поверхностные и приложены к

единице площади, т.е. являются напряжениями. В (1.7) тензор третьего ранга $M_{\alpha\beta\rho}$ имеет 27, а тензор второго ранга $P_{\rho\beta}$ - 9 компонент. Как видно теоретически возможные число вязкостей НЖК очень большие.

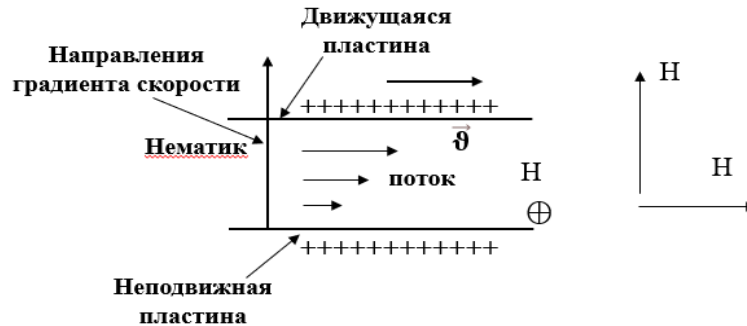


Рис. 1.7.-Принципиальная схема эксперимента Месовича [3, с.191]

Лесли и Эриксон (краткое описание теории, которых приведем на следующем разделе) определили большой набор коэффициентов, имеющий размерность вязкости, из комбинации которых исследователи образуют коэффициентов вязкостей жидких кристаллов.

Месович [3, с.191], определил три значения коэффициента вязкости ПАА. Принципиальная схема эксперимента Месовича приведена на рис. 1.7. Нематический жидкий кристалл в этом эксперименте расположена между двумя пластинами. Если, расстояние (d) между пластинами на много больше чем расстояние ϵ , в пределах которого существенна ориентирующие эффекты пластины ($d \gg \epsilon$), ориентация молекул, (направление \vec{n}) полностью будет определяться направлением внешнего магнитного поля. При перемещении одной пластины (в данном случае верхний) в НЖК создаётся поток (перемещение жидкости), уменьшающейся по мере удаления от подвижной пластины. Вследствие вязкого взаимодействия между слоями НЖК в перпендикулярном направлении относительно потоку, образуется градиент скорости перемещения. Месович; А) задавая ориентацию молекул с помощью магнитного поля параллельно пластины, но перпендикулярно потоку и градиенту скорости, для вязкости ПАА получил значение $\eta_a = 0,34$ мПа · с. Б) Направляя ориентацию молекул параллельно пластинам и потоку для вязкости ПАА получил значение $\eta_b = 0,24$ мПа · с (самое лёгкое течение). С) Направляя магнитное поле паралл-

лельно градиенту скорости течения и перпендикулярно пластинам и потоку, для коэффициента вязкости ПАА определил значение $\eta_c = 0,92$ мПа · с. Все измерения были проведены при температуре 122°C.

В работе [27, с.648] приведены экспериментальные результаты зависимости всех этих трёх вязкостей Месовича от температуры, для МББА. Согласно, этих результатов все три коэффициента вязкости нематических жидких кристаллов с увеличением температуры почти линейно уменьшаются. В изотропной фазе, также линейное уменьшение вязкости продолжается. Только здесь, в изотропной фазе, все три линии температурной зависимости вязкостей, объединяются в одну линию. Исходя из этого, видимо можно делать предположение, что характер зависимости теплофизических параметров НЖК, как минимум кривые зависимости вязкости НЖК от температуры в нематической и изотропной фазах, одинаковы. Мы думаем, что коэффициенты упругости Франка и коэффициенты вязкости Месовича взаимно связаны.

В работах [3, 5, 27] и других указываются связь между коэффициентами вязкостей жидких кристаллов и коэффициентов Лесли. Согласно [3, с.200], в обозначениях которых мы использовали:

$$\eta_a = \frac{1}{2}\alpha_4; \quad \eta_b = \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6); \quad \eta_c = \frac{1}{2}(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5) = \alpha_6 - \alpha_2, \quad (1.8)$$

где α -соответствующие коэффициенты Лесли.

Вообще, разными авторами для описания вязкоупругих свойств жидких кристаллов используются много различных обозначений и коэффициенты, что делает их идентификации трудными.

В подробных обзорных работах Беляева В.В. [12, 13], где анализируется и описана вязкостные свойства жидких кристаллов, например в [13, с.78], приведена таблица, где объяснена обозначение и название более 10 различных видов вязкостей нематических жидких кристаллов и их связь с другими формами выражения коэффициентов, указана и экспериментальные методы их измерения. Здесь же, на стр. 76, на одном графике приведены результаты температурной зависимости вращательной вязкости (γ_1), определённые тремя различными экспериментальными методами (методом вращающегося магнитно-

го поля, методом светорассеяния и методом релаксации оптического отклика перехода Фредерикса). Хорошее совпадение результатов измеренных различными методами, свидетельствуют о достоверности приведенных экспериментальных результатов.

Вязкость НЖК и методы их измерения

Обозначение	Отношение к другим коэффициентам вязкости	Название параметра	Метод измерения
$\alpha_i; i = 1 - 6$		Коэффициенты вязкости Лесли	
η	$\approx \eta_2 - \alpha_3$ $\approx \eta_2(-\alpha_2\gamma_2/\gamma_1 + \alpha_4 + \alpha_5)/2$	Динамическая вязкость	Капиллярный или ротационный вискозиметр Ультразвуковой сдвиг
ν	η/ρ	Кинематическая вязкость	Капиллярный вискозиметр
η_1 η_2 η_3 η_{12}	$(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5)/2$ $(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6)/2$ $\alpha_2/2$ α_2	Кинематическая вязкость Месовича	Пуазейлевское или куэттовское течение $v \perp n, n \parallel \nabla v$ $v \parallel n, n \perp \nabla v$ $v \perp n, n \perp \nabla v$ $\angle(v, n) = 45^\circ$
γ_1	$\alpha_3 - \alpha_2$	Кинематическая вращательная вязкость (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

В [12, с.269] показано, что в общем случае число коэффициентов вязкостей для нематических жидких кристаллов равно 5. Это 3 коэффициенты вязкости, определённые Месовичем (1.7), а также коэффициент $\eta_{12} = \alpha_1$ и коэффициент вращательной вязкости $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$. Если считать НЖК несжимаемой, число минимальных коэффициентов вязкости будут равно 3.

В [28, с.57], представлены графики зависимости вращательного коэффициента вязкости (γ_1) от температуры и давления для НЖК Н-96. Показано,

что с ростом температуры вращательная вязкость нелинейно уменьшается, а с увеличением давления с небольшой нелинейностью увеличивается. Для описания результатов фактически используется теория свободного объёма. Предполагается, что выражение для описания зависимости коэффициента вращательной вязкости от температуры (T) и давления (P) должна содержать члена, учитывающего наличие свободного, необходимого для вращения молекул объёма, и учитываются наличие у молекулы необходимого для преодоления потенциального барьера энергии и такое выражение записывается в виде

$$\gamma_1(P, T) = A_1 \left(1 - \frac{T'}{T_1^*}\right)^{2\beta} \exp\left(\frac{B}{T' - T_0}\right), \quad \frac{1}{T'} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} + \frac{1}{T_1^*}, \quad T^* = T_0^* \left(\frac{P}{a} + 1\right)^c.$$

Где, T_0 – температура, при которой, коэффициент γ_1 имеет расходимость и не зависит от давления, T_1^* – характеристическая температура при атмосферном давлении, значения T' и T^* определяются из двух последних выражений.

Данный подход напоминает известную теорию Бачинского [29, с.294] для вязкости жидкостей, где расширением объёма и уменьшением взаимодействия молекул при повышении температуры, объясняется уменьшение вязкости жидкостей с ростом температуры.

Приведенные выше обсуждения относятся к значениям теплофизических параметров НЖК при медленных и статических процессах. Исследования показывают, что свойства теплофизических параметров жидких систем, при высокочастотных и высокоинтенсивных динамических процессах существенно отличаются от их свойств при медленных и равновесных процессах и сильно зависят от механизмов, протекающих в них внутренних релаксационных процессов. Мы в этом разделе не рассмотрели анализ состояния исследования релаксационных процессов и частотную зависимость динамических теплофизических параметров НЖК. Хотя, нами было рассмотрено некоторые работы по ультразвуковыми [30], оптическими [32, 33] и численными методами исследования частотной зависимости динамических вязкоупругих свойств НЖК, вопросы анализа релаксационных процессов и динамических вязкоупругих параметров НЖК перенесли на четвертую главу.

1.3. Анализ состояния теоретических исследований теплофизических свойств нематических жидких кристаллов

В литературе один из первых попыток теоретического описания свойства нематических жидких кристаллов считается теория роёв предложенного в 1909 году Е. Бозе [2, с.19, 40, 41,]. Согласно этой теории, удлинённые молекулы только в небольших объёмах (роях) в среднем ориентируясь создают направленную ориентацию, а рои располагаясь хаотично в жидкостях создают анизотропную структуры. Однако, теория роёв никак не могла описать структуры смектических и холестерических жидких кристаллов. Кроме того, исследования показали непрерывного изменения ориентации по всему объёму жидкого кристалла, а не скачкообразного изменения ориентационного порядка от роя к рою. С другой стороны, теория роев это полумакроскопическая теория, хотя учитывает и расположения отдельных молекул в роях.

В 1933 году Х. Цохер для описания свойства всех типов жидких кристаллов применил теорию континуума обычных веществ. Согласно его теории, при отсутствие внешнего возмущения в жидких кристаллах, все молекулы в своих точках нахождения, имеют одинаковые ориентации. Если, внешние возмущения разрушают существующую ориентацию, молекулы будут переориентироваться до тех пор, пока действие внешнего возмущения не уравновешиваются упругими силами ориентационной деформации и молекулы принимают новую и одинаковую для всех молекул, ориентацию.

Анализы ранних теоретических работ по описанию жидких кристаллов приведены в [41]. Применение более совершенных теории континуума (сплошной среды) к описанию свойства жидких кристаллов продолжают в работах Озеена К. [42], Франка Ф. [43], Лесли Ф. [44], Эриксона Дж. [45].

О теории Озеена и Франка мы немного упомянули во втором разделе. Лесли Ф. и Эриксон Дж. исходя из общих законов сохранения массы, импульса, энергии и момента импульса для сплошных сред и принципов термодинамики необратимых процессов, фактически сформулируют замкнутую си-

стему уравнения обычной гидродинамики для описания вязкоупругих свойств жидких кристаллов. Многие авторы, в том числе автор монографии [5] Чандрасекар С, обращают особое внимание на сущности проблемы в этих работах [42-45] и приводят в своих работах подробный анализ их содержания. Мы, ниже следуя форме и стилю работы [5], приведём краткое описание содержания этих теории. На основе работ [42-45], лежат законы сохранения для несжимаемой жидкости в дифференциальной форме, которых записывают в виде [5, с.114]:

$$\dot{\rho} = 0; \quad (1.9)$$

$$\rho \dot{\vartheta}_i = f_i + t_{ji,j}; \quad (1.10)$$

$$\dot{U} = t_{ji}d_{ij} + \pi_{ji}N_{j,i} - g_i N_i; \quad (1.11)$$

$$\rho_i \dot{n}_i = G_i + g_i + \pi_{ji,j}. \quad (1.12)$$

где: $t_{ji} - \pi_{kj}n_{i,k} + g_j n_i = t_{ij} - \pi_{ki}n_{j,k} + g_i n_j$; $N_i = \dot{n}_i - w_{ik}n_k$,

$$N_{ij} = \dot{n}_{i,j} - w_{ik}n_{k,j}; \quad 2d_{ij} = \vartheta_{i,j} + \vartheta_{j,i}; \quad 2w_{ij} = \vartheta_{i,j} - \vartheta_{j,i};$$

$$d_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vartheta_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \vartheta_j}{\partial x_i} \right), \quad w_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vartheta_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \vartheta_j}{\partial x_i} \right) = \varepsilon_{ijk} (rot \vec{\vartheta})_k \quad - \text{компоненты симмет-}$$

ричной и антисимметричной части тензора градиентов поступательной скорости ($\vec{\vartheta}$) НЖК. Аналогично, $N_i = \dot{n}_i - w_{ik}n_k$ - представляет скорость вращения директора (\vec{n}) в сопровождающей жидкости системе координат, а $N_{ij} = \frac{d\dot{n}_i}{dx_j} - \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (rot \vec{\vartheta})_\gamma \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial x_\beta} \right)$ - тензор градиента угловых скоростей, НЖК. В [5] тензор t_{ij} называется антисимметричным тензором, но как видно из его комбинация с другими членами является симметричным тензором. Уравнения (1.9) - (1.12) являются уравнениями законов сохранения массы (уравнение непрерывность (2.9)), сохранения импульса (уравнение движения) (2.10), сохранения энергии (уравнение теплопроводности (2.11) и сохранения момента импульса (уравнение изменения директора (2.12)), для НЖК. Заметим, что здесь, в рассматриваемом случае, жидкая система находится в изотермическом состоянии (нет теплопроводность), нет и диффузионный перенос массы ($\rho = const, \quad \dot{\rho} \equiv 0.$), жидкость не сжимаемый.

Далее, на основе общих принципов термодинамики необратимых процессов, точнее на основе принципа производства энтропии $\frac{d}{dt} \int S dV \geq 0$, и использованием соотношения $F = U - TS$, из системы уравнения (1.9) - (1.12) формулируются материальные соотношения связывающие потоки и градиенты (силы).

$$t'_{ji} = A_{ji}^0 + A_{jik}^1 N_k + A_{jikm}^2 d_{km} \quad g'_i = B_i^0 + B_{ik}^1 N_k + B_{ijk}^2 N_{jk} \quad (1.13)$$

Следовательно, при постоянных значениях T и ρ входящие в (1.13) силы и потоки, точнее коэффициенты разложения (1.13) в жидких кристаллах должны зависят от ориентационного порядка, т.е. от директора \vec{n} . Дальше разлагая коэффициенты A и B как тензора первого, второго и четвертого ранга в ряд по степеням компоненты директора и градиенты компонент директора для внутренних поверхностных и объёмных сил в [5] находят выражения:

$$t_{ji} = t_{ji}^0 + t'_{ji} = -P\delta_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} + \mu_1 n_k n_m d_{km} n_i n_j + \mu_2 n_j N_i + \mu_3 n_i N_j + \mu_4 d_{ji} + \mu_5 n_j n_k d_{ki} + \mu_6 n_i n_k d_{kj}; \quad (1.14)$$

$$g_i = g_i^0 + g'_i = \gamma n_i - \beta_j n_{i,j} - \frac{\partial F}{\partial n_i} + \lambda_1 N_i + \lambda_2 n_j d_{ji}, \quad (1.15)$$

Где - $\mu_1 = \alpha_{14}$; $\mu_2 = \alpha_4$; $\mu_3 = \alpha_3$; $\mu_4 = \alpha_{13}$; $\mu_5 = \alpha_{16}$; $\mu_6 = \alpha_{15}$;

$\lambda_1 = \gamma_1 = \alpha_4 - \alpha_3 = \mu_2 - \mu_3$; $\lambda_2 = \gamma_9 = \gamma_3 + \gamma_4 = \alpha_{16} - \alpha_{15} = \mu_5 - \mu_6$ - коэффициенты Лесли-Эриксона. Используя затем процедуры термодинамики необратимых процессов для свободной энергии деформации директора получают выражения типа $F = \frac{1}{2}(k_{11} - k_{22})n_{i,i}n_{j,j} + \frac{1}{2}k_{22}n_{i,j}n_{i,j} + \frac{1}{2}(k_{33} - k_{22})n_i n_j n_{l,i} n_{l,j}$, или в векторной форме

$$F = \frac{1}{2}k_{11}(\vec{v} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\vec{n} \cdot \vec{v} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}k_{33}(\vec{n} \times \vec{v} \times \vec{n})^2, \quad (1.16)$$

Выражении типа (1.16) для свободной энергии, является известным выражением термодинамических потенциалов, учитывающих вклады трёх известных видов ориентационной деформации директора, и составляет основу континуальной теории жидких кристаллов (см. формулу (1.6)).

В большинстве работ [3, 5, 22, 24, 26, 46, 47] свойства жидких кристаллов вблизи точки фазовых переходов, описываются термодинамической теорией

рией фазовых переходов – разложением термодинамических потенциалов в ряд по некоторым внутренним параметрам порядка.

Основы термодинамической теории фазовых переходов второго рода типа «порядка – беспорядка» было положено Ландау Л.Д. [7]. Суть метода Ландау Л.Д. заключалась в том, что, если внутреннее состояние термодинамической системы характеризуется ещё и некоторым внутренним параметром (например, параметром порядка ξ_i), тогда и термодинамические потенциалы системы будут зависеть, как от изменения соответствующих независимых термодинамических переменных, так и от изменения этого внутреннего параметра ξ_i . В частности, свободная энергия системы, как термодинамический потенциал будет зависеть, как от изменения объёма и температуры (T , ρ (или V)), так и от изменения параметра ξ_i . Леванюком А.П. [7] такие зависящие от неизвестного внутреннего параметра термодинамические потенциалы $F(T, \rho, \xi_i)$ была названа неполными или незамкнутыми термодинамическими потенциалами. Чтобы сделать эти термодинамические потенциалы полными и использовать их для описания термодинамических свойств систем, необходимо определить входящие в них параметры ξ_i , как функции независимых термодинамических переменных, в данном случае как функции температуры и объёма (плотности), т.е. как $\xi_i(T, \rho)$.

Ландау Л.Д. в [7], разлагая свободную энергию, как термодинамический потенциал, в ряд по степеням внутреннего параметра (порядка) ξ_i ,

$$F(T, \rho, \xi_i) = F_0(T, \rho) + A_1 \xi_i + A_2 (\xi_i)^2 + A_3 (\xi_i)^3 + A_4 (\xi_i)^4 + \dots, \quad (1.17)$$

исследовал фазовые переходы второго рода. В теории Ландау $0 < \xi_i < 1$, $A_1 \equiv A_3 \equiv 0$, $A_2 = \alpha(T - T_c)$, а A_3 и A_4 - постоянные величины.

Как было отмечено во втором разделе, наиболее подходящий внутренний параметр, характеризующий дальний ориентационный порядок в жидких кристаллах, является тензор $S_{ij}^{\alpha\beta}$ (см. формулу (1.2)). Де Жен П. [3], учитывая, что фазовый переход НЖК-ИЖ является фазовым переходом первого рода, разлагая термодинамический потенциал НЖК в ряд по тензорному параметру

порядка, сохранил кубический член разложения и получил выражение

$$\Phi(P, T, S_{\alpha\beta}) = \Phi_i(P, T) + \frac{1}{2}AS_{\alpha\beta}^2 + \frac{1}{3}BS_{\alpha\beta}S_{\beta\gamma}S_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4}CS_{\alpha\beta}^2S_{\gamma\sigma}^2 + \frac{1}{2}D(\nabla S_{\alpha\beta})^2 + \dots \quad (1.18)$$

Многие авторы [3, 5, 24, 46, 47], с учётом (1.1) и (1.3) использовали (1.18) для описания теплофизических свойств НЖК в окрестностях точки фазовых переходов НЖК-ИЖ. Мы в своих работах, также будем исходить из (1.1), (1.3) и (1.18). Некоторые исследователи, в частности [3, 47, 48], полагают, что разложение (1.18) применима и для описания свойства изотропной фазы НЖК в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

Для нас представляет большой интерес и результаты молекулярно-статистического описания НЖК. Согласно, обзорных анализов, например, [41] первые попытки построения молекулярной теории НЖК принадлежит М. Борну. Он ещё в 1916 году исходя и того, что молекулы НЖК являются электрическими диполями с электрическими моментами \vec{p}_i , и ориентация молекул происходит в результате влияния внутреннего электрического поля жидкости возникающего при поляризации нематика, как в теории поляризации Ланжевена и Дебая полагал $\vec{P} = n\vec{p} \left(ctha - \frac{1}{a} \right)$, где n – концентрация молекул, \vec{p} -вектор электрического момента молекул, $a = \frac{\vec{p}\vec{E}}{kT}$ – безразмерная энергия ориентирующего взаимодействия среднего электрического поля нематика на молекулы с электрическим моментом \vec{p} . Выражение внутри скобки называется функцией Ланжевена. Далее Борн, переходя к переменным $\vec{P} = \frac{3kT}{4\pi\vec{p}}a$ и $T_k = \frac{4\pi n p^2}{9k}$ получают трансцендентное уравнение $\frac{T}{3T_k}a = ctha - \frac{1}{a}$, решая которого методом пересечения кривых, определяет некоторые характеристики НЖК.

Однако, теория Борна не получила широкое распространение. Ориентирующее взаимодействие поля на молекулы сильно зависела от случайного расположения молекул. Более совершенную молекулярную теорию жидких кристаллов предложили Майер-Заупе (3, 5, 14, 41). Они предполагали, что в формировании дальнего ориентационного порядка в жидких кристаллах вносят вклад не только дипольные взаимодействия, но и существенный вклад,

вносят дисперсионные и индукционные взаимодействия молекул, которые составляют основу Ван дер Ваальсовских сил межмолекулярного взаимодействия.

Они на основе строгих квантово-механических расчётов показали, что произвольная молекула, ориентированная под углом θ_i - относительно директора, в нематическом жидком кристалле обладает энергией взаимодействия с остальными молекулами нематической жидкости равное.

$$\varepsilon_i = - \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_i \right) \eta \sum_{\mu \neq \nu} \frac{\delta_{i\mu} \delta_{i\nu}}{E_{\mu\nu} - E_{00}} \sum_{\nu} \frac{C(R_{lk})}{R_{\nu k}^6} = - \frac{A}{V^2} \eta \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_i \right), \quad (1.19)$$

Теория Майера-Заупе широко используется для описания различных свойств нематических жидких кристаллов. Мы в § 1.2. (см. рис 1.4) уже сопоставляли экспериментальные результаты зависимости ориентационного параметра порядка НЖК от температуры с результатами теории Майера – Заупе. Теория Майера-Заупе удобна для использования, но имеет некоторые недостатки. Во-первых, теория Майера-Заупе является тоже теорией «среднего молекулярного поля». В нем ориентационные взаимодействия молекул заменяется средним взаимодействием всех молекул на выделенной молекулы с угловой ориентацией θ_i . Во-вторых, теория Майера - Заупе не является строгой молекулярной теорией, а является полуфеноменологическим подходом, так как в потенциал межмолекулярного взаимодействия входит макроскопический параметр ориентационного порядка, определяемое по формуле (1.1).

В-третьих, расстояния между центрами инерции удлинённых молекул R в Ван дер Ваальсовой части потенциала межмолекулярного взаимодействия, фиксирована, член пропорциональное R^{-6} заменён членом $-\frac{A}{V^2}$. Другими словами, в теории Майера-Заупе, как минимум динамика радиального взаимодействия центров инерции молекул, не учитываются. Она заменена неким статическим коэффициентом (статическим полем), где каждая молекула нематического жидкого кристалла, находятся в фиксированных точках и совершают ориентационные движение. Вообще, определение вида потенциала межмолекулярного взаимодействия является ключевым моментом молекулярно-стати-

стической теории вещества. Если, вообще не учитывать взаимодействие и размеры молекул, имеем приближение идеального газа. Если, представим молекулы жидкости, как не взаимодействующие гладкие упругие шары определенного размера, будем иметь модель плотного газа Энскога. Взаимодействие молекул в этой модели представляется как столкновение упругих шаров.

Если, учитывать того, что молекулы вещества имеют возможность создания какого-то вида физического поля, взаимодействия молекул можно рассматривать как взаимодействие среднего физического поля, созданного всеми молекулами вещества с полем исследуемой молекулы. Такой подход, называется приближением среднего молекулярного поля. Теория Майера – Заупе относится к таким приближениям. Вопросы определения точного вида потенциалов межмолекулярного взаимодействия конкретной жидкости является трудной, не решенной пока до конца задачей. В реальности, в рамках различных предположений определяются, только парные взаимодействия молекул. Влияние остальных молекул на эти пары молекул, оценивается как малые возмущения.

Микроскопический – молекулярно-статистический модель вещества, задаётся Гамильтонианом, который учитывает только кинетическую энергию теплового движения и энергии парного взаимодействия молекул жидкостей

$$H(q_i, p_i) = E_k(p_i) + E_p(q_i) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \Phi_{ij}(\vec{r}_{ij}) + \Phi_i(q_i) \right), \quad (1.20)$$

Если молекулы сложные, их кинетическая энергия может содержать и кинетическую энергию вращательного (или любого другого их внутреннего) движения - $E_k = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{M_i^2}{2I}$, потенциальная энергия - $E_p(q_i) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\sum_{j \neq i=1}^N \Phi_{ij}(\vec{r}_{ij}) + \Phi_i(q_i))$, также содержит энергию парного взаимодействия молекул - $\Phi_{ij}(\vec{r}_{ij})$ и потенциальной энергии i -ой молекулы в поле внешних потенциальных сил - $\Phi_i(q_i)$. Здесь, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i = \frac{\vec{q}_j - \vec{q}_i}{\sigma}$ - безразмерное расстояние между двух взаимодействующими молекулами, σ - эффективный диаметр двух взаимодействующих молекул; $q_i, p_i, i = 1, 2, 3, \dots, 3N$ - компоненты обобщённых координат и импульсов молекул в фазовом пространстве. N -число молекул вещества.

При молекулярно-статистическом описании теплофизических свойств вещества важное место занимает статистическая функции распределения молекул. Для равновесных процессов используются несколько известных статистических функции распределения молекул, в частности, функция канонического статистического распределения Гиббса

$$f(q_i, p_i) = e^{\frac{F(P,V) - H(q_i, p_i)}{kT}}, \quad (1.21)$$

которое удовлетворяет условия нормировки $\iiint_V e^{\frac{F(P,V) - H(q_i, p_i)}{kT}} \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i = 1$, откуда находим важного соотношения, связывающего термодинамические и молекулярные способы описания теплофизических свойств системы:

$$F(P, V) = -kT \ln Z, \quad Z = \iiint_V e^{-\frac{H(q_i, p_i)}{kT}} \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i, \quad (1.22)$$

где $F(P, V)$ – свободная энергия жидкой системы, а Z – статистический интеграл

Согласно (1.22), если известно Гамильтониан системы - $H(q_i, p_i)$, тогда можно определить свободную энергию системы $F(P, V)$, с помощью которого (как было показано выше), можно изучать теплофизические свойства системы.

Заметим, что статистическая функция распределения молекул - каноническое распределение Гиббса (1.21), является N - частичной функцией распределения молекул, т.е. определяет закономерность распределения N взаимодействующих молекул. Как было отмечено, определить потенциал взаимодействия N одновременно взаимодействующих молекул невозможно. Исследования показали, что в жидкостях имеет место ближний радиальный порядок, связанный с парным взаимодействием молекул. Поэтому, предполагают, что для описания жидких систем с удовлетворительной точностью, можно исходить из первых двух – одночастичных и двухчастичных коррелятивных функции распределения молекул $f_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1)$ и $f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2)$. В частности, в рамках этого предположения были определены термические и калорические уравнения состояния жидкостей [49, 50 с. 60-62]

$$P(T, V) = nkT + \frac{N(N-1)}{6V^3} \int \frac{\partial \Phi_{12}(\vec{q}_{21})}{\partial \vec{q}_{21}} f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2) d\vec{q}_1 d\vec{q}_2, \quad (1.23 \text{ а})$$

$$U(T, V) = \frac{i}{2} NkT + \frac{N(N-1)}{2V^2} \int \Phi_{12}(\vec{q}_{21}) f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2) d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \quad (1.23 \text{ б})$$

Если, молекулы жидкости сферически симметричные в (1.21) можно написать $f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = f_1(q_1)f_2(q_2)g(r)$, $f_1(q_1) \equiv f_2(q_2) \equiv 1$, где $g(r)$ - радиальная функция распределения молекул, ответственная за наличие ближнего, радиального порядка в жидкостях. Таким образом, задача исследования равновесных теплофизических свойств жидкостей согласно (1.23) сводится к задаче определения радиальной функции распределения - $g(r)$ и потенциала парного взаимодействия молекул жидкостей - $\Phi_{12}(\vec{q}_{21})$.

Если, жидкие системы находятся в неравновесном динамическом состоянии, статистические функция распределения молекул, описывающие их состояние со временем, изменяются. Возникает необходимость определение закономерность изменении этих статистических функции распределения молекул жидкой системы по времени. Уравнения, которые описывают изменения статистических функции распределения молекул во времени, называются кинетическими уравнениями.

В литературе имеются различные подходы формулировки кинетических уравнений и попытки их применения для описания неравновесных свойств жидкостей, в том числе жидких кристаллов. [8, 16, 50, 51, 52]. Метод кинетических уравнений, позволяет описать неравновесные свойства жидкостей, с учётом вкладов, происходящих в них внутренних релаксационных процессов и парных межмолекулярных взаимодействий молекул. Подробный обзор использования кинетических уравнений для описания неравновесных свойств жидких систем приведена в монографии [51].

В последние годы для определения неравновесных статистических функции распределения и описания неравновесных свойств различных конденсированных систем, в том числе жидких кристаллов, успешно применяется метод неравновесного статистического оператора (или метод неравновесной функции распределения (НФР) для классических систем) [17-19]. Этот метод относится к попыткам непосредственного обобщения и применения метода статистических ансамблей Гиббса для описания неравновесных систем.

Главная идея этого метода, заключается в выборе динамических пере-

менных, характеризующих неравновесного состояния исследуемой системы и построении уравнения временной эволюции этих динамических переменных в фазовом пространстве. Затем построение на их основе неравновесной статистической функции распределения молекул, позволяющей описать неравновесные и необратимые процессы в данной системе.

Неравновесное состояние жидкой системы в этом подходе, характеризуется набором локальных значений динамических величин

$$\hat{P}_m(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N P_{mi} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i), \quad (1.24)$$

где P_{mi} – молекулярное (микроскопическое) выражение $\hat{P}_m(\vec{x})$; $\delta(\vec{x} - \vec{x}_i)$ – дельта функции Дирака.

Исходя из условия максимума информационной энтропии, строится локально - равновесная статистическая функция распределения молекул в виде

$$f_L = Q_N \exp\{-\sum_m \int F_m(\vec{x}, t) \hat{P}_m(\vec{x}) d\vec{x}\}, \quad (1.25)$$

где, $Q_N = \int \dots \int \exp\{-\sum_m \int F_m(\vec{x}, t) \hat{P}_m(\vec{x}) d\vec{x}\} d\Gamma$. – тоже самый, как в (1.22) статистический интеграл. Входящие в (1.25) неизвестные макроскопические величины $F_m(\vec{x}, t)$ определяются из условия

$$\langle \hat{P}_m(\vec{x}, t) \rangle_t = \langle \hat{P}_m(\vec{x}, t) \rangle_L. \quad (1.26)$$

Предполагается, что уравнения изменения динамических величин по времени, имеют вид известных законов сохранения

$$\frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x})}{\partial t} + \vec{\nabla} \hat{J}_m(\vec{x}) = \hat{I}_m(\vec{x}), \quad (1.27)$$

где $\hat{J}_m(\vec{x})$ - динамические плотности потоков соответствующих величин $\hat{P}_m(\vec{x})$, а $\hat{I}_m(\vec{x})$ - плотности источников производства этих динамических величин.

Если ограничиться при выборе динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы только значениями динамических плотностей таких сохраняющихся величин, как плотность числа частиц - $\hat{n}(\vec{x})$, плотность импульса - $\hat{P}(\vec{x})$, плотность энергии - $\hat{H}(\vec{x})$, усредняя уравнения типа (1.27) для них по локально - равновесной функции распределения (1.25), получим уравнения гидродинамики идеальной жидкости в приближении Эйлера [17]. Вообще, при любом наборе $\hat{P}_m(\vec{x})$, в рамках локально-равновесной функ-

ции распределения мы можем изучать только не диссипативные, обратимые свойства жидких систем.

Для описания необратимых процессов, необходимо знание неравновесной статистической функции распределения системы. В работе [17] в рамках выше приведённой схеме, предложено следующее выражение для НФР системы

$$f_t = Q^{-1} \exp \left\{ - \sum_m \int \left[F_m(\vec{x}, t) \hat{P}_m(\vec{x}) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon t_1} (F_m(\vec{x}, t + t_1) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, t_1)}{\partial t_1} + \hat{P}_m(\vec{x}, t_1) \frac{\partial F_m(\vec{x}, t + t_1)}{\partial t_1}) dt_1 \right] d\vec{x} \right\}. \quad (1.28)$$

Необходимо отметить, что данный метод успешно применён и для описания сложных систем с несферическими формами молекул. В частности, в работе [54] метод НФР использован для описания системы, молекулы которых имеют вращательные степени свободы. В [55,56] и в других работах этого автора, путём значительного расширения локальных плотностей динамических величин, характеризующих состояние системы, этим методом исследованы кинетические и гидродинамические процессы в жидких кристаллах.

В работах [57-60], схема метода НФР обобщена для описания асимметричных жидких систем, состоящих из жёстких молекул произвольной формы. Здесь, для описания состояния несферических молекул в фазовом пространстве, наряду с декартовыми координатами, равноправно использованы и угловые координаты. Динамическая плотность величин, характеризующих неравновесного состояния жидкой системы определено как

$$\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N P_{mi} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i) \quad (1.29)$$

Микроскопическая модель системы, задаётся Гамильтонианом

$$H(\vec{x}_i, \vec{p}_i, \vec{\theta}_i, \vec{M}_i) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{M_i^\alpha M_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \Phi_{ij}(\vec{r}_{ij}, \vec{\theta}_{ij}) \right), \quad (1.30)$$

где: $\vec{\theta}_i(\theta, \psi, \phi)$ -угловые координаты, например, углы Эйлера для определения ориентации удлинённых молекул в фазовом пространстве; $I_{\alpha\beta}$ - момент инерции молекул; $M_i^\alpha = I_{\alpha\beta} b^{\beta\gamma} \frac{d\theta_i^\gamma}{dt}$ - компоненты собственного момента импульса молекул. Полагается, что такие жёсткие несферические молекулы обладают

поступательными и вращательными степенями свободы, которых можно описать законами классической физики.

В рамке вышесказанных предположений, в линейном приближение по отклонениям термодинамических параметров состояния жидкости от их равновесного значения, определена следующие выражения для неравновесной и локально-равновесной статистической функции распределения:

$$f(t) = f_L(1 + \Delta f) \quad (1.31)$$

-неравновесная статистическая функция распределения молекул;

$$\begin{aligned} f_L = f_0 \left\{ (1 - \iint d\vec{x}' d\vec{\theta}' (\vec{x}' - \vec{x})^\nu \left[\frac{\partial \beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\nu} (\hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta}) - e(\vec{x}, \vec{\theta}, t)) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\partial u^\nu(\vec{x}, t)}{\partial x^\nu} (\hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) - n(\vec{x}, \vec{\theta}, t)) \right] - d_t^\alpha(\vec{x}, t) \hat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) - d_r^\alpha(\vec{x}, t) \hat{J}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) - \right. \\ \left. - \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, t) \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) - \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t) \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) - \xi_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t) \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) - \right. \\ \left. - q_t^\alpha(\vec{x}, t) \hat{S}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) - q_r^\alpha(\vec{x}, t) \hat{S}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \right\} \end{aligned} \quad (1.31 \text{ a})$$

- локально-равновесная функция распределения молекул;

$$\begin{aligned} \Delta f = - \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_i} dt_1 [A_0(\vec{x}, t + t_1) \tilde{n}(t_1) + A(\vec{x}, t + t_1) \tilde{H}(t_1) + A_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{J}_t^\alpha(t_1) + \\ + A_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{J}_r^\alpha(t_1) + A_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{P}_t^{\alpha\beta}(t_1) + A_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{P}_{tr}^{\alpha\beta}(t_1) + \\ + A_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{P}_r^{\alpha\beta}(t_1) + A_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{S}_t^\alpha(t_1) + A_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{S}_r^\alpha(t_1) + \\ + d_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \frac{\tilde{F}^\alpha(t_1)}{m} + d_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1) I_{\alpha\beta}^{-1} \tilde{N}^\beta(t_1) + \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_t^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + \\ + t_1) \tilde{I}_{tr}^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_r^{\alpha\beta}(t_1) + Q_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{K}_t^\alpha(t_1) + Q_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{K}_r^\alpha(t_1)] \end{aligned} \quad (1.31 \text{ б})$$

- вклад неравновесных параметров жидкости в НФР;

$$f_0 = \frac{\exp\{-\beta(\vec{x}, t)(H - \mu(\vec{x}, t)N)\}}{\int \dots \int \exp\{-\beta(\vec{x}, t)(H - \mu(\vec{x}, t)N)\} d\Gamma} \quad (1.32)$$

- локальное равновесное значение функции большого канонического распределения Гиббса. Локальность (1.32) обеспечивается зависимостью макроскопических параметров $\beta(\vec{x}, t)$ и $\mu(\vec{x}, t)$ от координаты \vec{x} .

Мы в своей работе для определение равновесных, локально-равновесных и неравновесных свойств теплофизических параметров НЖК, особенно в изотропной фазе будем исходить из приведённых выше результаты.

1.4. Заключение по первой главе

1. Приведены основные характеристики исследуемого объекта-термотропных нематических жидких кристаллов;
2. Анализировано состояние экспериментального исследования равновесных и динамических свойств теплофизических параметров нематических жидких кристаллов;
3. Обсуждено состояние теоретического исследования теплофизических свойств НЖК. Приведены основные положения термодинамических и молекулярно-статистических методов описания равновесных и неравновесных свойств жидких кристаллов.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ РАВНОВЕСНЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЖК, ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЖК-ИЖ.

2.1. Обобщение метода неполного термодинамического потенциала для описания теплофизических свойств НЖК вблизи точки фазового перехода НЖК – ИЖ

При термодинамическом описании свойства различных систем, используются набор параметров, например, объем, давление, температура, масса, внутренняя энергия, энтропия и другие, которые называются параметрами термодинамического состояния [61]. Любые изменения этих параметров приводят к изменению состояния термодинамической системы, и называется термодинамическим процессом. Математические соотношения, которые связывают изменения термодинамических параметров состояния при различных термодинамических процессах называются уравнениями теплового состояния. Взаимосвязь термодинамических параметров и понятие уравнения состояния имеют смысл только при термодинамическом равновесии, к которому приходит любая замкнутая (изолированная) термодинамическая система, представленная самим собой, и выйти из этого состояния самопроизвольно (без внешнего влияния) не может.

Важной характеристикой термодинамического равновесного состояния является температура системы (T), которое является мерой уровня равномерного распределения тепловой энергии по всем частям термодинамической системы.

Обычно выделяют двух типов уравнение состояния: а) если, внутренним параметром является внутренняя энергия или другой энергетический параметр, уравнение состояния пишется в виде $U = U(a_1, \dots, a_n, T)$, и называется калорическим уравнением состояния термодинамической системы (a_1 – внешние термодинамические параметры системы). С помощью калорических уравнений состояния можно определить все калорические характеристики термодинамической системы, например, энтропию, теплоёмкость, скрытую теплоту и т.п., Следовательно, приведенное нами выражение (1.25б), является тер

мическим уравнением состояния жидкости.

Если внутренним параметром, является сопряжённая внешнему параметру (a_i), обобщённая сила, например давление, уравнение состояния записывается в виде $P = P(a_1, \dots, a_n, T)$, и называется термическим уравнением состояния термодинамической системы. В частности выражение (1.25 а) является термическим уравнением состояния жидкости. Уравнение Менделеева-Клайперона $P = \nu \frac{RT}{V}$, является термическим, а уравнение внутренней энергии $U = \frac{i}{2} \nu RT$ - калорическим уравнением термодинамического состояния идеального газа.

В термодинамике используется более общий чем метод уравнение состояния, метод термодинамических потенциалов [61, ст. 118-130]. Метод термодинамических потенциалов или метод характеристических функции был развит Гиббсом, и исходит из основного уравнения термодинамики (где объединено первый и второй законы термодинамики), и которого для равновесных процессов можно записать в виде

$$TdS = dU + PdV, \quad (2.1)$$

Здесь, внутренняя энергия $U(S, V)$ является характеристической функцией или термодинамическим потенциалом, при выборе в качестве независимых переменных энтропию системы – S и объёма системы – V .

Однако, использование в качестве независимого переменного не измеряемого параметра - энтропию неудобно. Поэтому многие исследователи в качестве термодинамического потенциала используют свободную энергию системы $F(T, V) = U(S, V) - TS$, энтальпию системы $H(S, V) = U(S, V) + PV$. Мы в своих исследованиях используем термодинамического потенциала Гиббса $\Phi(T, P) = F(T, V) + PV = U(S, V) - TS + PV$, с помощью которого основного уравнения термодинамики можно записать в виде

$$d\Phi(T, P) = -SdT + VdP, \quad (2.2)$$

Когда известно $\Phi(T, P)$ как функции температуры и давления, исходя из (2.2) можно легко получить калорические и термические уравнения состояния

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi(T,P)}{\partial T} \right)_P ; \quad V = \left(\frac{\partial \Phi(T,P)}{\partial P} \right)_T, \quad (2.3)$$

и исследовать теплофизические свойства рассматриваемой термодинамической системы.

Если, внутреннее состояние термодинамической системы, характеризуется ещё и некоторым внутренним параметром η_i , тогда и термодинамические потенциалы системы, также будут функциями этого внутреннего параметра ($\Phi(P, T, \eta_i)$). Внутренние параметры не могут выступать в роли независимого параметра. Они сами определяются из условия устойчивости термодинамической системы при определённых значениях параметров состояния. **Такие, зависящие от неизвестных внутренних параметров η_i термодинамические потенциалы, называются неполными или незамкнутыми термодинамическими потенциалами [7,61].**

Чтобы, сделать такие неполные термодинамические потенциалы замкнутыми, необходимо определить входящие в них внутренние параметры (η_i), как функции независимых термодинамических параметров, в данном случае, как функции температуры и давления ($\eta_i(P, T)$).

Решение подобных задач при термодинамическом описании фазовых переходов второго рода, подробно изложена в [7, с.491]. Обычно при решении таких задач (когда $\eta_i < 1$) термодинамический потенциал разлагается в ряд по степеням η_i

Мы, в первой главе, показали схему разложения термодинамического потенциала в ряд по ориентационному параметру порядка (см. выражение (1.20). Теперь, в этой главе с учётом вышеприведённых информации, обобщим и применим метод неполных термодинамических потенциалов для описания свойств теплофизических параметров НЖК в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Будем исходить из выражения (1.20) и придерживаемся схемы работ [3,7, 22, 25].

Поставляя (1.3) в (1.20), получим

$$\phi(P, T, \eta, \vec{n}) = \phi_n(P, T, \eta_0) + \Delta\phi_f + \Delta\phi_d, \quad (2.4)$$

где

$$\phi_n(P, T, \eta) = \phi_i(P, T) + 3A\eta^2 - 2B\eta^3 + 9C\eta^4 \quad (2.5)$$

- значение плотности термодинамического потенциала, только с учётом вклада равновесной ориентации молекул;

$$\Delta\phi_f(P, T) = \frac{1}{2}a(\delta\eta)^2 + \frac{b}{2}(\nabla\delta\eta)^2 \quad (2.6)$$

- вклад флуктуации ориентационного порядка в термодинамический потенциал; а,

$$\Delta\phi_d(P, T, \vec{n}) = \frac{1}{2}K_1(\text{div}\vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n}\text{rot}\vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times \text{rot}\vec{n})^2 \quad (2.7)$$

- представляет вклада деформации директора \vec{n} в термодинамический потенциал, и составляет основу континуальной теории нематиков [3,5].

В начале, установим явный вид зависимости коэффициента $A(P, T)$ в

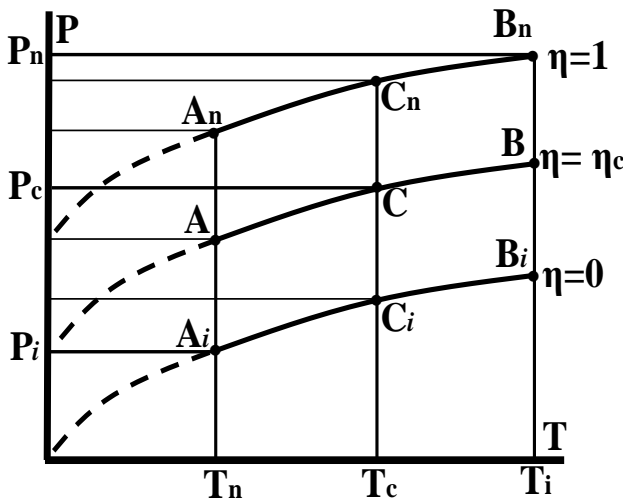


Рис.2.1.-Схематическое представление метастабильного состояния НЖК в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ

уравнение (2.5) от температуры и давления. Для этого схематически представим изменение состояния НЖК в (P, T) координатах (рис.2.1.). Пусть, точка C на кривой равновесия НЖК-ИЖ (кривая AB) с координатами $(T_c; P_c)$ - точка в котором состоянии нематической и изотропной фазы равновероятны. Следовательно, на этой точке $\phi_n(P_c, T_c, \eta_c) \approx \phi(P_c, T_c)$, $\eta = \eta_c$. Назовем эту точку

критической точкой фазового перехода НЖК-ИЖ.

В силу того, что фазовый переход НЖК-ИЖ является фазовым переходом первого рода, эти условия выполняются не только в точке C , но и в любых других точках линии равновесия AB . Отметим, что, говоря окрестности точки фазового перехода, подразумеваем область $A_iA_nB_nB_i$ вокруг точки C .

В разложении термодинамического потенциала (2.5) коэффициенты A , B , C представляют производные термодинамического потенциала по ориента-

ционному параметру порядка η . Очевидно, что для устойчивости нематической фазы, при значениях $\eta > 0$, как минимум необходимо выполнении условия

$$\left(\frac{\partial \phi_n(P, T, \eta)}{\partial \eta}\right)_{\eta=\eta_c} = 0, \text{ и } \left(\frac{\partial^2 \phi_n(P, T, \eta)}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\eta_c} < 0. \quad (2.8)$$

Первое условие (2.19) выполняется автоматически, потому что в (2.16) нет члена содержащий η в первой степени. Для выполнения второй условия (2.8), необходимо чтобы $A(P, T) < 0$, при $T < T_c$, и $A(P, T) = A_c$, при $T = T_c$. С учётом этих условий температурную зависимость $A(P, T)$ можно писать в виде

$$A(P, T) = A_c + \alpha(T - T_c(P)), \quad (2.9)$$

где $A_c = \alpha(T_c - T_n)$. Зависимость коэффициента $A(P, T)$ от давления осуществляется через зависимости температуры фазового перехода T_c от давления. Из рис. 2.1, видно что для любых значений $P > P_c$ на кривой равновесии фаз, соответствует значение температуры

$$T_c(P) = T_c(P_c) + \left(\frac{\partial T_c}{\partial P}\right)_{P=P_c} (P - P_c),$$

и для $A(P, T)$ из (2.20) получим

$$A(P, T) = A_c + \alpha(T - T_c) + \alpha\beta(P_c - P), \quad \beta = \left(\frac{\partial T_c(P)}{\partial P}\right)_{P=P_c} \quad (2.10)$$

Используя первое условие (2.8), из выражение (2.5) находим

$$6C\eta^2 - B\eta + A = 0, \quad (2.11)$$

решая, которого с учётом (2.10) для ориентационного параметра порядка имеем

$$\eta(P, T) = \frac{3}{4}\eta_c \left(1 \pm \frac{\sqrt{T_i - T + \beta(P - P_c)}}{3\sqrt{T_i - T_c}}\right). \quad (2.12)$$

При выводе (2.12) были использованы обозначения:

$$\eta_c = \frac{B}{9C}; \quad \frac{B^2}{24\alpha C} = T_i - T_c = 0,28$$

Выражение (2.12) представляет зависимость внутреннего равновесного ориентационного параметра порядка от температуры и давления. С использованием выражение (2.12) термодинамический потенциал (2.5) становится полным или замкнутым термодинамическим потенциалом, и его можно использовать для исследования равновесных теплофизических свойств нематических жидких кристаллов с учётом только дальнего ориентационного порядка. Диф-

ференцируя термодинамический потенциал (2.5) по температуре и давлению, с учётом первой условия (2.8) или выражение (2.11), находим

$$d\phi_n(P, T, \eta) = \left[\left(\frac{\partial \phi_i}{\partial T} \right)_P + 3\alpha\eta^2 \right] dT + \left[\left(\frac{\partial \phi_i}{\partial P} \right)_T + 3\alpha\beta\eta^2 \right] dP,$$

сравнивая, которого с выражением дифференциала термодинамического потенциала $d\phi(P, T) = -SdT - VdP$, определим вклады ориентационного порядка в значении энтропии и объёма НЖК

$$S_n = S_i - 3\alpha\eta^2\eta^2, \quad V_n = V_i - 3\alpha\beta\eta^2. \quad (2.13)$$

Выражения (2.13), соответственно можно называть калорическими и термическими уравнениями состояния НЖК, с учётом только ориентационного порядка. В частности, из (2.24) можно определить скрытую теплоту фазового перехода

$$q_{NI} = T(S_n - S_i) = -3T\alpha\eta^2, \quad (2.14)$$

и используя уравнение Клаузиуса - Клайперона для фазовых первого рода, можно определить производное температуры по давлению $-\left(\frac{dT}{dP}\right) = \frac{S_n - S_i}{V_n - V_i} = \frac{q_{NI}}{T\Delta V_{NI}}$.

С целью иллюстрации пригодности данного подхода для описания тепловых свойств нематических жидких кристаллов, проведём численные расчёты зависимости ориентационного параметра порядка η от температуры и

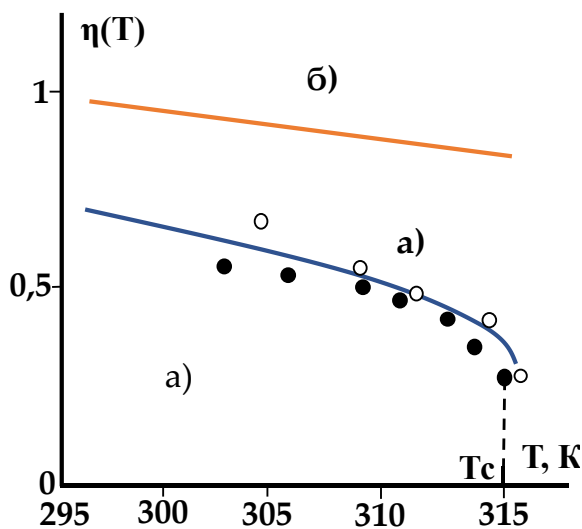


Рис. 2.2.-Зависимость ориентационного параметра порядка от температуры для МББА при двух значениях давления:
а) $P=P_c$; б) $P-P_c=10$ МПа

давления. Необходимые для проведения численных расчётов значения входящих в (2.12) постоянных величин, берём по литературным данным. В частности, для ПАА [5, ст.53]: $T_c = 408,3\text{K}$ [5]; $\eta_c = 0,34 - 0,36$; для МВВА по [22]: $T_c = 315,49\text{K}$; $\alpha = 0,017 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$; $V = 0,065 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$; $C = 0,038 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$; $\eta_c = \frac{2V}{9C} = 0,38$. Значение коэффициента β , определим исходя из экспериментальные данные табл. 6 в работе [9, ст.60] $\beta = 0,34 \cdot 10^{-6} \frac{\text{К}}{\text{Па}}$.

Результаты численного расчёта зависимости ориентационного параметра порядка от температуры при двух значениях давления; а) при $P=P_c$; б) при $P-P_c=10$ МПа для МББА приведены на рисунке 2.2. Как видно, при низких давлениях результаты наших расчётов качественно совпадают с экспериментальными результатами (о,•) из [5]. При высоких давлениях (кривая б) аномальные изменения $\eta(T)$ в окрестностях точки фазового перехода (T_c) снимаются. Видимо при высоких давлениях критическая точка фазового перехода смещается в сторону более высоких температур.

На рис. 2.3 представлена результаты расчёта зависимости ориентационного параметра порядка от давлений, при двух значениях температуры: а) при $T=T_c$; и б) при $T_c-T=10$ К. Здесь, наоборот, с увеличением давления, значения ориентационного параметра порядка растёт, что качественно соответствует имеющимся в литературе информациям.

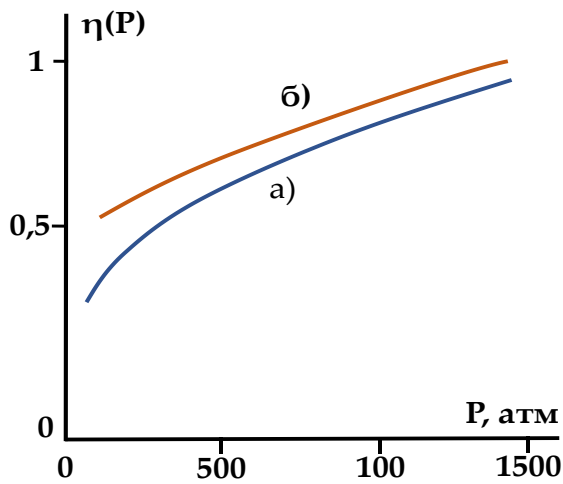


Рис. 2.3.-Зависимость ориентационного параметра порядка МББА от давления.

Из результатов анализа зависимости ориентационного параметра порядка от температуры и давления, наблюдается существенная зависимость значения температуры фазового перехода НЖК-ИЖ от давления. Согласно формула (2.12), при температуре $T = T_i$ и $P - P_c = 0$, значение η на верхней границе существования нематической фазы равно $\eta_i(T_i) = 0,225$. В соответствии с теоретическими определениями значения η изменяется в пределах $0 < \eta < 1$, а экспериментальные результаты указывают на значениях $0,36 < \eta < 0,8$.

Мы исходя из результатов наших расчётов, предел существования нематической фазы определили как $0,225 < \eta < 0,915$. С целью определения влияния давления на температурный область существования нематической фазы, на таблице 2.1. приведены значения температур, соответствующие опре-

Мы исходя из результатов наших расчётов, предел существования нематической фазы определили как $0,225 < \eta < 0,915$. С целью определения влияния давления на температурный область существования нематической фазы, на таблице 2.1. приведены значения температур, соответствующие опре-

делённым значениям параметра ориентационного порядка при разных значениях давления. Из анализа результатов данной таблицы можно сделать ряд важные предположения: 1) по результатам температурной зависимости значения ориентационного параметра порядка $\eta(T)$, температурный интервал нематической фазы около 20 К (например, при $P - P_c = 0$, равно $408,64 - 389 = 19,64$ К), что очень близка к экспериментальным результатам (19 К, [3, ст.15]);

2) значение температура фазовых переходов НЖК-ИЖ сильно зависят о давления. С увеличением давления температура фазовых переходов смешаются в сторону высоких температур. При этом, коэффициент пропорциональности $\frac{T_i - T}{P - P_c} \approx 0,34 \cdot 10^{-6} \frac{\text{К}}{\text{Па}}$, фактически остаётся постоянным и близким к значению использованного нами коэффициента β определённого по экспериментальным результатам [9, ст.60];

Таблица 2.1.-Значения температуры и давления соответствующие определенным значениям ориентационного параметра порядка η для ПАА

$\eta(P, T) \Rightarrow$	0,901	0,850	0,752	0,658	0,552	0,411	0,340	0,284	0,255
$P - P_c, \text{ Мпа}$	Значения соответствующих температур (Т, К)								
0	389,00	392,00	397,00	401,00	404,50	407,50	408,30	408,60	408,64
10	392,00	395,00	400,50	404,50	407,50	411,00	411,50	412,00	412,04
50	405,50	409,00	414,00	418,00	421,00	424,50	425,00	425,60	425,64
100	423,00	426,00	431,00	435,00	438,50	441,50	442,10	442,60	442,64

3) хотя, температура фазовых переходов значительно изменяются с изменением давления, величина температурного интервала существования нематической фазы почти не изменяется. Если это так (необходимо этого проверить и экспериментально), тогда можно сделать, предположение, что с помощью изменении давления можно переместить температурную область существования нематической фазы любого НЖК, что является важной задачей практического применения жидкокристаллических материалов.

На рис. 2.4 схематически показана смещение температурная область существования нематической фазы ПАА с увеличением давления жидкости.

Вышеприведённые результаты и их обсуждения дают основание утвердить, что полученное нами аналитическое выражение (2.12) для ориентационного параметра порядка, правильно отражает зависимость ориентационного параметра порядка НЖК. Вышеприведённые результаты и их обсуждения дают ос-

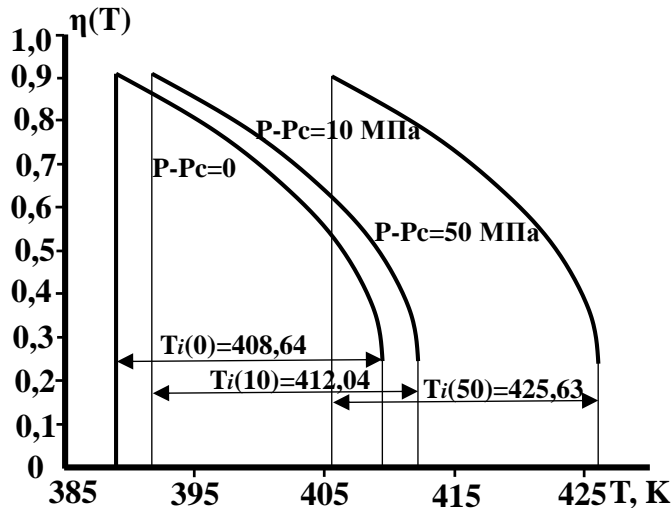


Рис. 2.4. -Смещение температурная область существования нематического фазы с изменением давления жидкости

нование утвердить, что полученное нами аналитическое выражение (2.12) правильно отражает зависимость ориентационного параметра порядка НЖК η от температуры и давления. Следовательно, выражение (2.12) можно использовать и для описания свойства других теплофизических параметров НЖК в нематической фазе, в

том числе в окрестностях точки фазового перехода.

Как видно из выражения (2.13) и (2.14) ориентационные аномальные свойства энтропии, объёма, скрытой теплоты фазового перехода связаны и определяются значениями ориентационного параметра порядка η .

Проведенные нами численные расчёты $\Delta V(T)$ и $\Delta V(P)$, которые приведены в работах [102, 103], находятся в удовлетворительном качественном согласии с экспериментальными данными [9]. Однако, в аномальное поведение объёма и других термодинамических параметров жидкости вблизи точки фазового перехода большой вклад вносят флуктуационные процессы. Поэтому аномальные свойства объёма вблизи точки фазового перехода рассмотрим в следующем разделе с учётом вкладов флуктуации η .

Здесь, в качестве иллюстрации возможности использования выражение ориентационного параметра порядка η - (2.12), для описания аномальных свойств производных первого порядка термодинамического потенциала по температуре и давления, рассмотрим поведение скрытой теплоты фазового

перехода q_{NI} в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ. На таблице 2.3. представлены, рассчитанные по формуле (2.14), с учётом значения η по формуле (2.12) зависимость q_{NI} от температуры и давления. Как видно из приведённых в таблице 2.3. результатов, значения скрытой теплоты фазового перехода сильно зависят от изменения давления, и фактически не зависят от изменения температуры. Слабая зависимость значения скрытой теплоты фазового перехода от температуры отмечена многими авторами, в том числе авторами работы [24]. Они на основе слабой зависимости скачки объёма и скрытой теплоты фазового перехода от температуры, и почти линейной зависимости температуры фазового перехода от давления (см. форм. (2.10)), утверждают, что в такие жидкие системы преобладают короткодействующие силы отталкивания.

Таблица 2.3.-Результаты расчёта зависимости скрытой теплоты фазового перехода НЖК-ИЖ ($q_{NI}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$) от температуры и давления, для МББА.

P, Мпа	Температура, К								
	296	305	308	309	310	313	314	315	316
0	2,18	2,25	2,27	2,28	2,29	2,31	2,31	2,33	2,33
10	3,58	3,69	3,72	3,73	3,75	3,79	3,79	3,81	3,82
30	5,57	5,74	5,80	5,82	5,83	5,90	5,91	5,94	5,95
50	7,27	7,49	7,56	7,59	7,61	7,70	7,71	7,75	7,76
70	8,84	9,11	9,20	9,22	9,25	9,36	9,37	9,42	9,43
90	10,32	10,64	10,74	10,78	10,81	10,93	10,95	11,01	11,02
110	11,76	12,11	12,23	12,27	12,31	12,45	12,47	12,53	12,55
130	13,15	13,55	13,68	13,73	13,77	13,93	13,95	14,02	14,04
150	14,51	14,95	15,10	15,15	15,19	15,37	15,39	15,47	15,49

Таким образом, на основе приведенных в этом разделе полученные методом неполных термодинамических потенциалов результаты показано, что определенные аналитические выражения для скачки термодинамических параметров НЖК вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ, и выражение для ориентационного параметра порядка (формула 2.12), удовлетворительно описывают зависимость этих термодинамических параметров от температуры и давления. Следовательно, этих выражений можно использовать для исследо-

вание свойства и других теплофизических параметров НЖК.

2.2. Определение вклада ориентационного порядка в аномальном поведении теплофизических параметров НЖК в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ

Под аномальным поведением теплофизических параметров нематических жидких кристаллов в данной работе понимается резкое изменение характера зависимости этих параметров от изменения независимых термодинамических параметров состояния жидкости, в частности от температуры, давления и плотности. Обычно, зависимость теплофизических параметров жидкостей от температуры и давления имеет равномерный и непрерывный характер. Только вблизи точки фазовых переходов характер этих зависимостей становятся резким и скачкообразным. Как правило, теплофизические параметры, определяемые, как производные первого порядка по независимым термодинамическим переменным (объем, плотность, энтропия, скрытая теплота) при фазовых переходах первого рода изменяются скачкообразно, а при фазовых переходах второго рода изменяются регулярно.

Теплофизические параметры, определяемые как производные второго порядка термодинамического потенциала по термодинамическим параметрам состояния (теплоёмкость, сжимаемость, тепловое расширение, и т.д.) при фазовых переходах (особенно при фазовых переходах второго рода) изменяются скачкообразно, даже с разрывом, проявляют так называемые « λ – образные» скачки.

Мы на первом разделе показали, что полученное нами выражение термодинамического потенциала (2.5) и выражение для ориентационного параметра порядка (2.12) представляют замкнутую систему и позволяют в рамках учёта вклада только ориентационного порядка в НЖК удовлетворительно описать аномальные свойства производных первого порядка термодинамического потенциала (2.5) (т.е. энтропию, объёма, скрытой теплоты, и других) в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ .

Рассмотрим возможность использования термодинамического потенциала (2.16) и ориентационного параметра порядка (2.12) для описания свойства производных второго порядка термодинамического потенциала (т.е. теплоёмкость, сжимаемость, тепловое расширение, и т.д) от температуры и давления, с учётом вклада только ориентационного параметра в их аномальном поведении. Исходя из выражение термодинамического потенциала (2.5) определим: теплоёмкость при постоянном давлении - $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial T^2} \right)_p$; изотермического коэффициента сжимаемости - $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \phi_n(P, T, \eta)}{\partial P^2} \right)_T$; коэффициента теплового расширения НЖК - $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \phi_n(P, T, \eta)}{\partial T \partial P} \right)$. Вставляя в них $\phi_n(P, T, \eta)$ из (2.5), получим

$$\Delta C_{pn}(\eta_0) = -6\alpha T \eta(P, T) \left(\frac{\partial \eta(P, T)}{\partial T} \right)_p = \frac{27}{64} \frac{\alpha \eta \xi^2 T}{(T_i - T_n)} \left(1 + \frac{\sqrt{T_i - T_n}}{\sqrt{T_i - T + \beta(P_c - P)}} \right), \quad (2.15)$$

$$\Delta \alpha_T = -6\alpha \beta \eta(P, T) \left(\frac{\partial \eta(P, T)}{\partial T} \right)_p = \frac{27}{64} \frac{\alpha \beta \eta \xi^2}{(T_i - T_n)} \left(1 + \frac{\sqrt{T_i - T_n}}{\sqrt{T_i - T + \beta(P_c - P)}} \right), \quad (2.16)$$

$$\Delta \beta_T = 6\alpha \beta \eta(P, T) \left(\frac{\partial \eta(P, T)}{\partial P} \right)_T = -\frac{27}{64} \frac{\alpha \beta^2 \eta \xi^2}{(T_i - T_n)} \left(1 + \frac{\sqrt{T_i - T_n}}{\sqrt{T_i - T + \beta(P_c - P)}} \right). \quad (2.17)$$

Из выражения (2.15) - (2.17) можно получить аналитические соотношения связывающие, эти коэффициенты между собой. Например, видно, что

$$\Delta \alpha_T = \beta \frac{\Delta C_p}{T}, \quad \Delta \beta_T = -\beta^2 \frac{\Delta C_p}{T}. \quad (2.18)$$

Соотношения такого типа известно под названием соотношения Эренфеста и позволяют определить закономерность зависимости аномальных поведений одних теплофизических параметров, через известные аномальные поведения других теплофизических параметров. В принципе наиболее важными из точки зрения исследования калорических и термических свойств жидкостей параметрами являются первые два коэффициента – теплоёмкость (C_p) и сжимаемость (β_T). Первый показывает реакцию системы на сообщаемое ему тепло изменением температуры, а вторая реакцию системы на внешнее действие (давление) изменением объёма и оба эти теплофизические параметры, согласно второго выражение (2.18) связаны между собой. Используя значения входящих в (2.15) - (2.17) постоянных параметров для МББА и ПАА проводим

численные расчёты зависимости ΔC_{pn} , $\Delta\alpha_T$ и $\Delta\beta_T$ от температуры и давления.

На рис. 2.5. приведены результаты численного расчёта температурной зависимости аномальной части теплоёмкости МВВА от температуры при трёх значениях давления: 1) $P=P_c$; 2) $P_c-P=10$ МПа; 3) $P_c-P=50$ МПа. Как видно из рисунка с увеличением значения давления аномальность в поведении $\Delta C_p(T)$ уменьшается (кривая 2), а при высоких давлениях вообще становится незаметной (кривая 3).

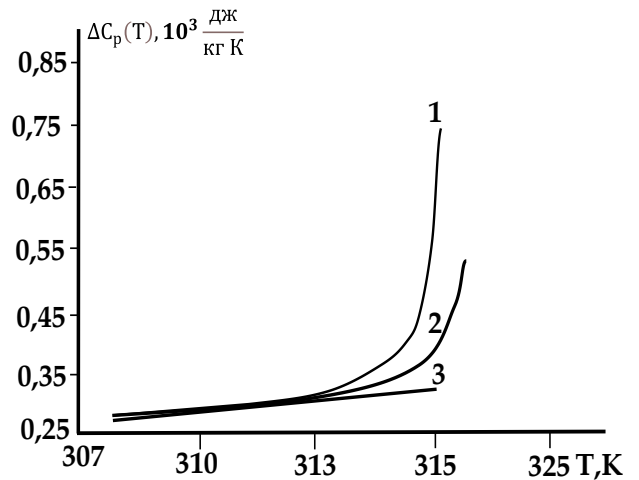


Рис. 2.5.-Зависимость аномальной части теплоёмкости МВВА, от температуры, при трёх значениях давления: 1) $P=P_c$; 2) $P_c - P=10$ МПа; 3) $P_c - P=50$ МПа

Это означает, что с увеличением давления, просто температура фазового перехода НЖК-ИЖ смещается в сторону более высоких температур. Если, продолжит расчёт значения теплоёмкости, при более высоких температурах, можно достигнут скачкообразного изменения теплоёмкости при другие более высокие значения температуры. Кроме того, на рисунке 2.5 нет значения теплоёмкости изотропной фазы. В изотропной фазе вклады ориентационного порядка не учитывается, хотя имеются предположение, что в окрестностях точки фазового перехода и в изотропной части может сохраняться незначительная, близкая ориентационная порядка (short order). В третьей главе мы будем возвращаться к обсуждению этого вопроса.

На рисунках 2.6а и 2.6б представлены температурные зависимости аномальной части термического коэффициента расширения МВВА рассчитанные непосредственно по формуле (2.16) при двух значениях давления (при $P=P_c$, кривая 1, и $P_c - P=50$ МПа. кривая 3. Кривые 2 - это температурная зависимость коэффициентов $\Delta\alpha_T(T)$ и $\Delta\beta_T(T)$ определенные через значения $\Delta C_p(T)$ по соотношениям (2.18). Как видно из вышеприведённых результатов аномальные поведения калорических ($\Delta C_p(T)$) и термических ($\Delta\alpha_T(T)$, $\Delta\beta_T(T)$) параметров

НЖК в окрестностях точки фазового перехода качественно одинаковы и взаимно связаны. Значение температура T на знаменателях выражении (2.18) оказывается существенно не влияет на качество температурной зависимости рассмотренных нами аномальных частей теплофизических коэффициентов, определяемых как производные второго порядка термодинамического потенциала. Видимо, значение температура T в любой степени определяет регулярную часть температурной зависимости теплофизических параметров в окрестностях точки фазовых переходов. Аномальные части выражения $\Delta C_p(T)$, $\Delta\alpha_T(T)$ и $\Delta\beta_T(T)$ отличаются друг от друга только постоянными множителями, которые определяют их размерность и числовые значения.

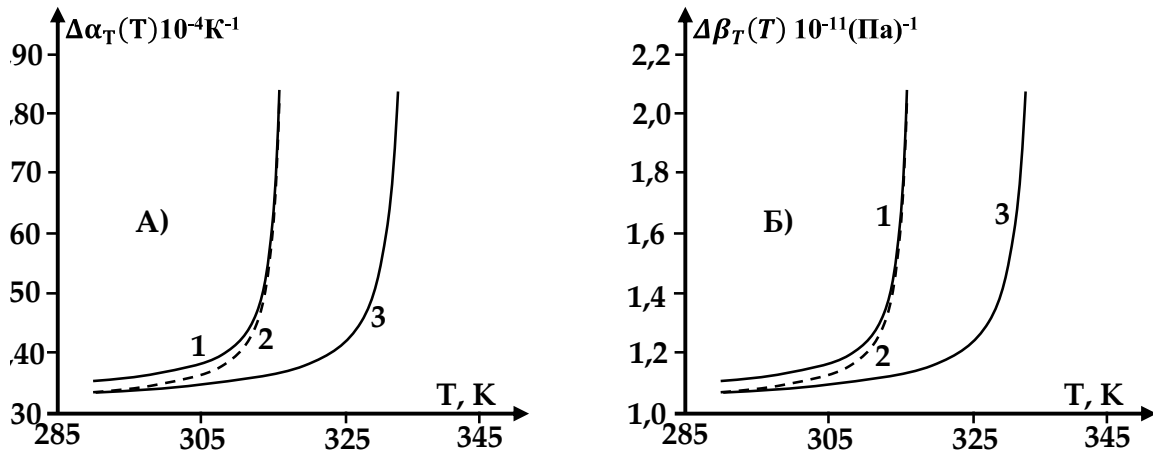


Рис.2.6.- Температурная зависимость термического коэффициента расширения $\Delta\alpha_T(T)$ (рис. 2.6А) и изотермического коэффициента сжимаемости $\Delta\beta_T(T)$ (рис. 2.6Б) для нематического жидкого кристалла МББА

Конечно, приведённые здесь расчёты с учётом вклада только ориентационного порядка, имеют качественный характер. Важным моментом, является то, что при проведении численных расчётах не были использованы дополнительные подгоночные параметры и соответствие результатов естественные. Предположения и численные значения постоянных параметров были те, которые использовались при проведении численного расчёта η . Это свидетельствует о физическом соответствии полученных выражений с характером изучаемых явлений.

Аналогичные расчёты температурной зависимости $\Delta C_{pn}(T)$, $\Delta\alpha_{Tn}(T)$ и $\Delta\beta_{Tn}(T)$ были проведены и для нематического жидкого кристалла ПАА. В ка-

честве иллюстрации на рис. 2.7. приведены графики температурной зависимости теплоёмкости ПАА $\Delta C_{pn}(T)$ для трёх значений давления: при $P=P_c=0$ - кривая 1; при $P_c-P=10$ МПа - кривая 2, и при $P_c-P=50$ МПа - кривая 3).

Как видно из рис.2.7 характер зависимости $\Delta C_{pn}(T)$ для ПАА такой же как для МББА. Только числовые значения и области существования нематической фазы разные. Явно наблюдается, что и для ПАА с увеличением давления температура фазовых переходов НЖК-ИЖ смещается в сторону высоких температур.

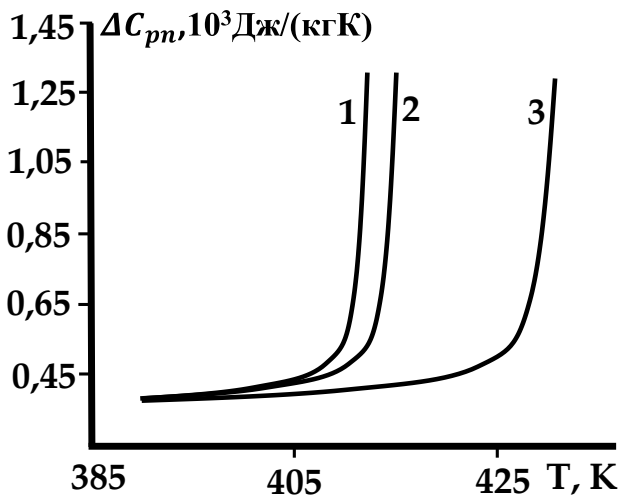


Рис. 2.7.- Температурная зависимость аномальной части теплоёмкости ПАА при трёх значениях давления: кривая 1, при $P=P_c=0$; кривая 2, при $P_c-P=10$ МПа; кривая 3, при $P_c-P=50$ МПа.

Расстояние между вертикальными частями кривых 1, 2, 3 показывают величину смещения температуры фазового перехода, при соответствующем значении изменения давления. Конечно, приведённые здесь расчёты с учётом вклада только ориентационного порядка, имеют качественный характер.

Следует отметить, что один из преимуществ наших аналитических

выражений является то, что они позволяют, исследовать закономерность зависимости аномальных частей теплофизических параметров нематических жидких кристаллов в окрестностях точки фазовых переходов НЖК-ИЖ, и от давления.

В таблице 2.4. приведены зависимость теплофизических параметров МББА от давления, при соответствующих значениях температур фазового перехода НЖК-ИЖ. Так как, значение давления фазового перехода для исследуемых нематических жидких кристаллов не было известно, расчёты были проведены для значений давления меньше значения P_c , ($\Delta P = P_c - P > 0$) и для значения давления больше, чем значение P_c , ($\Delta P = P_c - P < 0$), значения выражения под квадратными корнями становились отрицательными и компьютер показы-

вал ошибки. Отсюда следует, что наши выражения сверху ограничено некоторым значением давления.

Таблица 2.4.-Зависимость аномальных частей $\Delta C_{pn}(P)$, $\Delta\alpha_{Tn}(PT)$ и $\Delta\beta_{Tn}(P)$ давления, при соответствующих максимальному значению исследуемого параметра МБА.

	P, МПа T, К	-75	-10	0	10	50	70	100	150
		$\Delta C_{pn}(P)$, $10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кгК}}$	290,00	1,042	0,291	0,288	0,285	0,277	0,275
290,09	24,29		0,292	0,288	0,285	0,279	0,275	0,272	0,268
312,19			8,444	312,2	312,2	312,2	312,2	312,2	312,2
315,58				8,536	0,403	0,325	0,315	0,307	0,298
318,98					8,628	0,336	0,323	0,312	0,303
332,58						8,995	0,381	0,343	0,323
339,38							9,179	0,369	0,335
349,58								9,455	0,36
366,58									9,915
$\Delta\alpha_{pn}(P)$, $10^{-4} \frac{1}{\text{К}}$	290,00	1,221	0,342	0,338	0,334	0,325	0,322	0,318	0,314
	290,09	28,47	0,342	0,338	0,334	0,326	0,322	0,318	0,314
	312,19		9,196	0,435	0,390	0,344	0,336	0,328	0,320
	315,58			9,196	0,435	0,390	0,344	0,336	0,328
	318,98				9,196	0,358	0,344	0,333	0,323
	332,58					9,196	0,39	0,35	0,33
	339,38						9,196	0,37	0,336
	349,58							9,196	0,35
	366,58								9,196
$\Delta\beta_{pn}(P)$, $10^{-11} \frac{1}{\text{Па}}$	290,00	4,153	1,162	1,148	1,136	1,105	1,095	1,083	1,068
	290,09	96,799	1,162	1,148	1,137	1,107	1,095	1,083	1,068
	312,19		31,266	1,478	1,326	1,171	1,142	1,115	1,088
	315,58			31,27	1,477	1,191	1,155	1,123	1,093
	318,98				31,27	1,218	1,171	1,132	1,097
	332,58					31,27	1,326	1,191	1,123
	339,38						31,27	1,258	1,142
	349,58							31,27	1,191
	366,58								31,266

Поэтому вычисления проводились до получения аномально больших значений вычисляемых величин (у точки фазового перехода), как при фиксированном значении температуры и пошаговом изменении давления, так и наоборот при фиксированном значении давления и пошаговом изменении температуры. Однако, результаты оказались почти одинаковыми, и как в предыдущих расчетах имело место смешение температуры фазового в сторону высоких температур, при увеличении значения давления жидкости. Если по-

строит графики зависимости $\Delta C_{pn}(P)$, $\Delta\alpha_{Tn}(P)$ и $\Delta\beta_{Tn}(P)$ они по форме окажутся отображениями графиков $\Delta C_{pn}(T)$, $\Delta\alpha_{Tn}(T)$ и $\Delta\beta_{Tn}(T)$, относительно точки P_c и T_c , соответственно. Заметим, что в наших расчётах до точности 0,01 можно определить значения координаты точки фазового перехода (P_c ; T_c) и составит таблицу соответствующих значений P_c и T_c для нематических жидких кристаллов ПАА и МББА.

В целом полученные в этом разделе только с учётом вклада ориентационного параметра порядка результаты, качественно правильно отражают аномальные поведения теплофизических параметров НЖК, определяемые как производные второго порядка термодинамического потенциала, в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Заметим, что для более точного и количественного описания свойства параметров НЖК вблизи точки фазовых переходов, необходимо учитывать и вклады флуктуации ориентационных параметров, которые становятся существенными в окрестностях точки фазовых переходов.

2.3. Учёт влияния флуктуации ориентации на поведения теплофизических параметров НЖК вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ

В первом разделе этой главы, на основе термодинамического способа описания свойства нематических жидких кристаллов в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ, вклад флуктуации ориентационного порядка в аномальные свойства теплофизических параметров нематических жидких кристаллов, учитывался частью плотности термодинамического потенциала (см. формулу (2.17)) в виде [101, 115]

$$\Delta\phi_f(P, T) = \frac{1}{2}a(\delta\eta)^2 + \frac{b}{2}(\nabla\delta\eta)^2. \quad (2.19)$$

Здесь, по нашим определениям

$$a = 6A - 12B\eta + 108C\eta^2, \quad (2.20)$$

а постоянный коэффициент b должно быть положительным, иначе однородная жидкая система, при $\eta = const$ не может быть устойчивой, и термодинамический потенциал системы ϕ не может иметь минимума (см. [7, с.515]).

Полный термодинамический потенциал системы определяется интегрированием плотности термодинамического потенциала (2.19) по объёму

$$\Phi_n(P, T, \eta) = \Phi_n^o(P, T, \eta_o) + \int_{V_o} \left(\frac{1}{2} a (\delta\eta)^2 + \frac{b}{2} (\nabla\delta\eta)^2 \right) dV.$$

Флуктуации ориентационного параметра порядка представим в виде пространственного ряда Фурье $\delta\eta(x) = \sum_k \eta_k e^{-ixk}$, поставляя которого в термодинамический потенциал $\Phi_n(P, T, \eta)$, для флуктуационной части термодинамического потенциала, получим

$$\Delta\Phi_f(\eta_k, P, T) = \Phi_n(\eta_k, P, T) - \Phi_n(\eta_o, P, T) = \frac{V_o}{2} \sum_k (a + bk^2) |\eta_k|^2, \quad (2.21)$$

где V_o – объем жидкого кристалла, ($\Phi_n = V_o \phi_n$).

Выражение (2.21) представляет эффективного гамильтониана поле невзаимодействующих флуктуации ориентационного параметра порядка. Любые теплофизические параметры системы, связанные с флуктуацией $\eta(P, T)$ будут определяться, как их среднее статистические значения по этому эффективному гамильтониану (2.21) [7]. Исходя из условия нормировки статистической функции распределения с таким гамильтонианом, для флуктуационной части плотности термодинамического потенциала находим [102]

$$\Delta\phi_f(\eta, P, T) = \frac{k_B T}{4\pi^2} \int_0^{k_o} \ln \frac{2\pi k_B T}{V_o(a + bk^2)} k^2 dk, \quad (2.22)$$

Здесь, величина $\sqrt{\frac{b}{a}} = R_c$ называется радиусом корреляции флуктуации.

Интегрирование в (2.22) ведётся от 0 до ∞ , однако по существующим представлениям вблизи точки фазовых переходов существенный вклад дают те длинноволновые флуктуации, длина волны которых сопоставима с радиусом корреляции флуктуации параметра порядка ($\lambda \sim R_c$). Вблизи точки фазовых переходов длина радиуса корреляции флуктуации значительно увеличивается. Поэтому, было сделано предположение, что в области фазового перехода в определении аномальных поведении теплофизических параметров жидкостей, основной вклад вносят длинноволновые флуктуации, а коротковолновые флуктуации с $k_o < k < \infty$ становятся несущественными. С учётом сказанного, проведя интегрирование (2.22) до значения k_o , получим [102]

$$\Delta\phi_f(P, T) = -\frac{k_o^3 k_B T}{12\pi^2} \left[\ln\left(\frac{4\pi k_B T}{V_o(a+bk_o^2)}\right) + \frac{2}{3} \right] + \frac{1}{18} \frac{k_B T}{\pi^2} (k_o \chi^2) - \frac{k_B T}{18\pi^2} (\chi)^3 \operatorname{arctg}\left(\frac{k_o}{\chi}\right), \quad (2.23)$$

где $\chi = \frac{1}{R_c} = \sqrt{\frac{a}{b}}$ - обратный радиус корреляции флуктуации.

Далее, исходя из (2.23) и предполагая, что вблизи точки фазового перехода $\chi \ll k_o$ определим вклады флуктуации ориентационного порядка в аномальные части теплофизических параметров НЖК. В частности, находим:

$$\begin{aligned} \Delta S_n^f &= -\frac{k_B k_o}{12\pi^2 b} T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P + \dots \\ \Delta V_n^f &= -\frac{k_B k_o \beta}{12\pi^2 b} T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P + \dots \end{aligned} \quad (2.24)$$

- вклад флуктуации ориентационного порядка в аномальные свойства энтропии и объёма. Заметим, что при определении вклада флуктуации ориентационного порядка образовались несколько постоянных и регулярно зависящих от температуры членов, в том числе логарифмических. Мы их суммарно обозначили с индексом «л» членов.

Определяя производные второго порядка термодинамического потенциала (2.23) или определяя соответствующие производные (2.24) по термодинамическим переменным (P, T) для вкладов флуктуации ориентационного параметра порядка в аномальной части теплоемкости (ΔC_{Pn}^f), термического коэффициента расширения ($\Delta \alpha_{Tn}^f$) и изотермической сжимаемости ($\Delta \beta_{Tn}^f$) нематрических жидких кристаллов находим [102]:

$$\Delta C_{Pn}^f(P, T) = T \left(\frac{\partial(\Delta S_n^f)}{\partial T} \right)_P = \frac{k_o k_B}{12\pi^2 b} \left[2T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P + T^2 \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_P \right] + C_l \quad (2.25)$$

$$\Delta \alpha_{Tn}^f(P, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{k_o k_B}{12\pi^2 b} \beta \left[\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_P + \alpha_l \right]; \quad (2.26)$$

$$\Delta \beta_{Tn}^f(P, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{k_o k_B T}{12\pi^2 b} \beta^2 \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right) + \beta_l, \quad (2.27)$$

Здесь:

$$\chi = 2 \sqrt{\frac{3\alpha}{b}} \sqrt{T_1 - T + \beta(P - P_c) + 3\sqrt{T_1 - T_c} \sqrt{T_1 - T + \beta(P - P_c)}}, \quad (2.28)$$

- выражение обратного радиуса корреляции флуктуации ориентационного порядка;

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P = -12\alpha \left[1 + \frac{3\sqrt{T_1 - T_c}}{2\sqrt{T_1 - T + \beta(P_c - P)}} \right]; \quad \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_P = -\frac{9\alpha\sqrt{T_1 - T_c}}{[T_1 - T + \beta(P_c - P)]^{\frac{3}{2}}}.$$

При выводе (2.35), (2.37) и (2.38) были использованы соотношения:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial P}\right)_T = \beta \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_P; \quad \left(\frac{\partial^2 a}{\partial P \partial T}\right)_T = \beta \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right)_P \quad \left(\frac{\partial^2 a}{\partial P^2}\right)_T = \beta^2 \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right)_P.$$

Следует отметить, что согласно (2.25) и (2.27) соотношение (2.18) для ΔC_{Pn}^f и $\Delta \beta_{Tn}^f$ не выполняются. Видимо причина в том, что в выражениях (2.24) зависимости флуктуации энтропии и объёма от температуры и давления не одинаковы. Тогда, с учётом вкладов равновесной ориентации и равновесной флуктуации ориентации зависимость вышерассмотренных теплофизических параметров НЖК от температуры и давления можно выразить как суммы вкладов ориентации и флуктуации ориентации в виде [102]:

$$\begin{aligned} \Delta S_n(P, T) &= \Delta S_n(P, T, \eta_0) + \Delta S_n^f(P, T) \\ \Delta V_n(P, T) &= \Delta V_n(P, T, \eta_0) + \Delta V_n^f(P, T) \\ \Delta C_{Pn}(P, T) &= \Delta C_{Pn}(P, T, \eta_0) + \Delta C_{Pn}^f(P, T), \\ \Delta \alpha_{Tn}(P, T) &= \Delta \alpha_{Tn}(P, T, \eta_0) + \Delta \alpha_{Tn}^f(P, T) \\ \Delta \beta_{Tn}(P, T) &= \Delta \beta_{Tn}(P, T, \eta_0) + \Delta \beta_{Tn}^f(P, T) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Следует отметить, что в изотропной фазе $\eta \equiv 0$, и вклад ориентационного порядка в теплофизические параметры НЖК в изотропной фазе также равно нулю. Правда, есть предположения и теории (см, например, [3]), где в изотропной фазе вблизи точки фазового перехода учитываются вклады ориентационного порядка в термодинамический потенциал, хотя бы на уровне члена второго порядка η^2 при разложении в ряд.

Однако, вклады флуктуации ориентационного порядка вблизи точки фазового перехода и в изотропной фазе становятся существенным. В рамках наших рассуждений можно с помощью простого предположения применить полученные результаты, и для определения вклада флуктуации ориентационного порядка в теплофизические параметры изотропной фазы НЖК. Так как в изотропной фазы $\eta \equiv 0$, выражение (2.31) для изотропной фазы принимает вид $a_i = 6A - 12B\eta + 108C\eta^2 = 6A$.

Тогда $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_P = 6\alpha$ и $\left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right)_P = 0$ и выражения (2.24) – (2.27) для изотропной фазы, можно написать, как:

$$\Delta V_i^f = \frac{k_o \alpha \beta}{3\pi^2 b} k_B T; \quad \Delta S_i^f = -\frac{k_B k_o T}{3\pi^2 b} [A + \alpha T] + \dots$$

$$\Delta C_{P_i}^f(P, T) = \frac{9k_B \alpha^2 T^2}{4\pi b^2 \chi_i} + \frac{k_B k_o \alpha}{2\pi^2 b} T; \quad (2.30)$$

$$\Delta \alpha_{T_n}^f(P, T) = \frac{9k_B T \alpha \beta}{4\pi b^2 \chi_i}; \quad \Delta \beta_{T_n}^f(P, T) = \frac{9k_B T \alpha^2}{4\pi b^2 \chi_i} \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2,$$

$$\chi_i = \sqrt{\frac{6\alpha}{b}} \sqrt{(T - T_n) + \beta(P - P_c)}. \quad (2.31)$$

Вклад корреляции флуктуации в нематической фазе по сравнению с вкладом аномалии производных $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P$ и $\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2}\right)_P$ была незначительна и проявлялся в очень близких к точке фазового перехода значений температуры. В изотропной фазе наоборот, производные $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P$ и $\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2}\right)_P$ не имеют аномальные составляющие и аномальные свойства теплофизических параметров изотропной фазы определяется только аномалией корреляции флуктуации.

Теперь, используя, приведенной информации, можно провести численные расчёты зависимости теплофизических параметров нематических жидких кристаллов в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ, и с учётом флуктуации ориентационного порядка. Для проведения численных расчётов мы использовали те же данные для параметров α и β , что в первом разделе $\alpha = 0,017 \frac{\text{кДж}}{\text{кгК}}$ и $\beta = 0,34 \cdot 10^{-6} \frac{\text{К}}{\text{Па}}$, а значения других параметров в следующем виде: $-k_o = \tilde{k} \cdot 10^9 \frac{1}{\text{м}}$; $b = 10^{-12} \text{Н}$. С учётом этих данных, для проведения численных расчётов скачки объёма ПАА, получили:

$$\Delta V_n = \Delta V_n^o + \Delta V_n^f;$$

$$\Delta V_n^o = -0,024 \eta^2; \quad \Delta V_n^f = -0,54 \tilde{k} \cdot 10^{-5} T \left(1 + \frac{3\sqrt{T_1 - T_c}}{2\sqrt{T_1 - T_c + \beta(P_c - P)}}\right)_P. \quad (2.32)$$

Следует отметить, что в наших выражениях используются объёмные плотности величин в см^3 , в литературе часто используется и массовая плотность термодинамических величин в единицах $\frac{\text{см}^3}{\text{г}}$. Плотность НЖК отличается от $1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, например, плотность ПАА $\rho \approx 1140 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Поэтому, при сравнении наших расчётных результатов, с результатами выраженные в единицах $\frac{\text{см}^3}{\text{г}}$, необходимо умножит значения наших результатов на 1,4.

На рис. 2.8. приведены результаты численных расчётов температурной

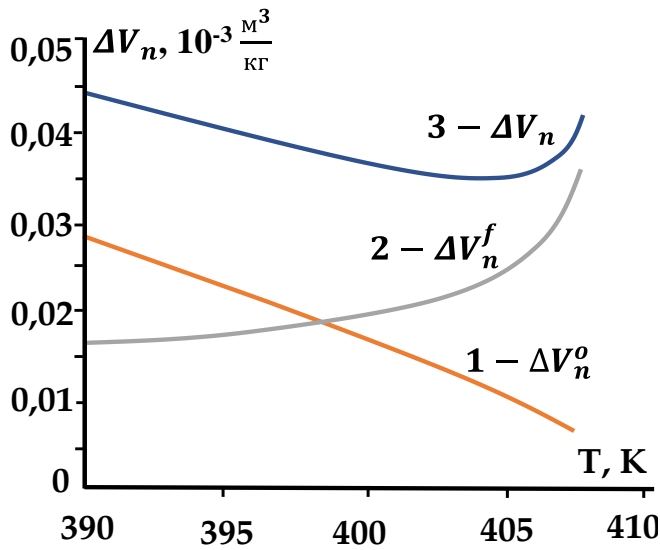


Рис. 2.8.-Температурная зависимость аномальных частей объёма ПАА, при значении давления $P-P_c=0$.

точке фазового перехода НЖК-ИЖ. Значение флуктуационной части скачка объёма $\Delta V_n^f(T)$, наоборот с увеличением температуры и с приближением к точки фазового перехода возрастает, что ещё раз подтверждает определяющую роль флуктуационных процессов в окрестностях точки фазового перехода.

Суммарное значение скачки объёма $\Delta V_n(T)$ с увеличением температуры уменьшается, что соответствует экспериментальным результатам [9, ст.67].

Следует обратить внимание и на то, что в температурных зависимостях $\Delta V_n^o(T)$ и $\Delta V_n^f(T)$ вдали от точки фазового перехода наблюдается слабая нелинейность и с приближением к точки фазового перехода, в кривой $\Delta V_n^f(T)$ заметно увеличивается нелинейность.

В таблице (2.5) представлены температурная зависимость скачки объёма ПАА при двух значениях давления. Отметим некоторые существенные моменты результатов таблицы 2.5. В таблице приведены не все значения температуры, и другие параметры, для которых проведены численные расчёты. Аномальные поведения некоторых параметров, особенно при более высоких значениях давлений, проявляются в очень узкой области изменения температуры.

зависимости $\Delta V_n^o(T)$ – кривая 1, $\Delta V_n^f(T)$ – кривая 2 и $\Delta V_n(T) = \Delta V_n^o(T) + \Delta V_n^f(T)$ – кривая 3 для ПАА, при давлении $P-P_c=0$. Как видно из рис.2.8 значение ориентационной части объёма $\Delta V_n^o(T)$ с ростом температуры уменьшается, что связана с уменьшением значения ориентационного параметра порядка η с увеличением температуры, при приближении к

Таблица 2.5.-Результаты численного расчёта температурной зависимости аномальной части объёма ПАА от температуры ($\Delta V, 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$)

Т, К	Ti-T, К	ΔV_n^o	ΔV_n^f	ΔV_n	ΔV_n^o	ΔV_n^f	ΔV_n
		P-Pc =0			P-Pc =10, МПа		
390,00	18,64	0,0188	0,0152	0,0340	0,01906	0,015	0,034
395,00	13,64	0,0151	0,0158	0,0309	0,01541	0,016	0,031
400,00	8,64	0,0112	0,0168	0,0280	0,01312	0,016	0,030
401,00	7,64	0,0104	0,0171	0,0275	0,01233	0,017	0,029
402,00	6,64	0,0095	0,0174	0,0270	0,01031	0,017	0,028
403,50	5,14	0,0082	0,0181	0,0263	0,00946	0,018	0,027
405,00	3,64	0,0068	0,0191	0,0260	0,00859	0,018	0,027
406,00	2,64	0,0058	0,0202	0,0260	0,00768	0,019	0,026
407,00	1,64	0,0047	0,0222	0,0269	0,00662	0,019	0,026
408,30	0,34	0,0028	0,0331	0,0358	0,00660	0,020	0,026
408,60	0,04	0,0019	0,0711	0,0731	0,00659	0,020	0,026
408,62	0,02	0,0018	0,0951	0,0969	0,00622	0,020	0,026
408,63	0,01	0,0017	0,1290	0,1308	0,00570	0,021	0,026
408,64	0,00	0,0016			0,00515	0,021	0,027
409,00					0,00456	0,023	0,027
410,00					0,00315	0,029	0,032
411,00					0,00188	0,081	0,083
412,00					0,00174	0,130	0,132
412,01					0,00173	0,136	0,138
412,02					0,00172	0,144	0,146
412,03					0,00171	0,153	0,155
412,0350					0,00164	0,274	0,276
412,0390					0,00161	0,455	0,456
412,0392					0,00160	0,536	0,537
412,0394					0,00159	0,687	0,689
412,0395					0,00159	0,839	0,841
412,0396					0,00158	1,181	1,183

Поэтому шкала изменение температуры в таблице не равномерное. Например, аномальное поведение $\Delta V_n(T)$, при давлении 10 МПа, проявляется в области 412,03-412,04 К, и это в основном за счёт аномального увеличение вклада флуктуационной части $\Delta V_n(T)$. Отметим, что здесь, расчёты проводились через программу ЕКСЕЛ до достижения значение 0 или ∞ обычными шагами, затем поиск экстремума около этой точки проводились маленькими шагами. Из таблицы 2.5 видно, что с увеличением давлении температура фазового перехода, по значениям аномальной части (максимальный скачок) $\Delta V_n(T)$

смещается в области более высоких температур. По данным этой таблицы, при увеличении давления ПАА на 10 МПа. температура фазового перехода смещается от значения 408,64 К до значения температуры 412,04 К.

Определяющим членом аномального поведения $\Delta V_n(T)$ в окрестностях фазового перехода является член, учитывающий флуктуация ориентации ($\Delta V_n^f(T)$), а не член, учитывающий вклада равновесной ориентации ($\Delta V_n^o(T)$). Вклад последнего, наоборот по мере сближения к точке фазового перехода уменьшается. Поэтому, корректировки значения $\Delta V_n(T)$ за счёт флуктуационного члена более существенные.

На рис. 2.9., приведены результаты численного расчёта $\Delta V_n(T)$ при $P_c=10$ МПа. Как видно из приведённых на рис. 2.9 результатов характер зависимости изобар $\Delta V_n(T)$, $\Delta V_n^o(T)$, $\Delta V_n^f(T)$ от температуры при $P_c=10$ МПа остаются такими как при $P_c=0$ на рис. 2.8, только происходит смещение температуры фазового перехода в сторону высоких температур.

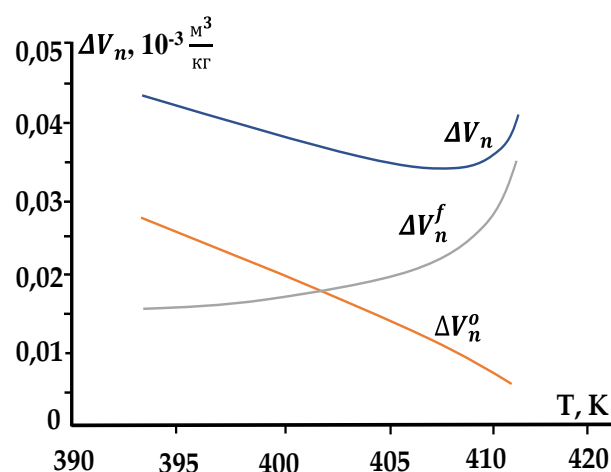


Рис. 2.9.-Температурная зависимость аномальных частей объёма ПАА при давлении $P_c=10$ МПа

Теперь, рассмотрим характер влияния флуктуации ориентационного порядка, на природу аномального поведения теплофизических параметров нематических жидких кристаллов, определяемых как производные второго порядка термодинамического потенциала по термодинамическим параметрам состояния. Другими словами, исходя из (2.25) - (2.31) проведём численные расчёты зависимости флуктуационных частей скачки теплоёмкости ($\Delta C_{pn}^f(T, P)$), термического коэффициента расширения ($\Delta \alpha_{tn}^f(T, P)$), изотермической сжимаемости ($\Delta \beta_{tn}^f(T, P)$), обратных радиусов корреляции флуктуации $\chi(T, P)$ от температуры, как в нематической, так и в изотропной фазах.

Используя анализированного на предыдущем разделе вклады ориента-

ционного порядка в их аномальные части, определим зависимости аномальных частей: теплоёмкости - $\Delta C_{pn}(T, P) = \Delta C_{pn}^o(T, P) + \Delta C_{pn}^f(T, P)$, коэффициента теплового расширения - $\Delta \alpha_{pn}(T, P) = \Delta \alpha_{pn}^o(T, P) + \Delta \alpha_{pn}^f(T, P)$, коэффициента сжимаемости - $\Delta \beta_{pn}(T, P) = \Delta \beta_{pn}^o(T, P) + \Delta \beta_{pn}^f(T, P)$, МББА от температуры и давления. Значения необходимых для проведения численных расчётов параметров были определены выше в тексте. Отметим, что значения волнового вектора флуктуации $-k_o$ и параметр флуктуационной силы $-b$ для ПАА и МББА определялись до точности множителя \tilde{k} .

Ниже, в таблице 2.6. приведены результаты численного расчёта зависимости аномальных частей теплоёмкости и обратных радиусов корреляции флуктуации МББА от температуры в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ, при значении давления жидкости $P - P_c = 0$. Вычисления проводились для широкого диапазона изменения температуры, но на таблице 2.6. из-за большого размера данных, приведены результаты для выборочных, но достаточных для оценки закономерностей температурной зависимости значения аномальной части теплоёмкости нематической фазы

$$\Delta C_{pn}(T, P) = \Delta C_{pn}^o(T, P) + \Delta C_{pn}^f(T, P) \quad (2.33 \text{ а})$$

и изотропной фазы

$$\Delta C_{pi}(T, P) = \Delta C_{pi}^f(P, T) = \frac{9k_B \alpha^2 T^2}{4\pi b^2 \chi_i} + \frac{k_B k_o \alpha}{2\pi^2 b} T. \quad (2.33 \text{ б})$$

На таблице экспериментальные данные приведены из [22], фактически из рис. 1.5 первой главы.

Поскольку данные определены из графика, а не из таблицы, при сопоставленные результатов численных расчётов с ними могут появиться некоторые небольшие отклонения от их реальных значений. Кроме того, экспериментальные результаты приведены в единицах кДж/кгК, когда наши численные результаты в единицах МДж/м³К. Если, умножить наши результаты на соответствующий плотности МББА число, они становятся более близкие к экспериментальным данным. Вместе с тем температурная зависимость в наших численных результатах более слабые чем в эксперименте.

Таблица 2.6.-Температурная зависимость аномальных составляющих теплоёмкости МББА от температуры в нематической и изотропной фазах, при значении давления $P-P_c=0$

T, K	ΔC_{pn}^o , МДж/м ³ К	ΔC_{pn}^f , МДж/м ³ К	ΔC_{pn} , МДж/м ³ К	ΔC_{pn} , МДж/м ³ К эксп.	ΔC_{pi} , МДж/м ³ К	ΔC_{pi} , МДж/м ³ К эксп.	$\chi_n, 10^8$ 1/м	$\chi_n, 10^8$ 1/см
290,00	0,288	0,015	0,303	0,383			8,40	
295,00	0,298	0,018	0,316	0,396			7,65	
300,00	0,312	0,022	0,333	0,413			6,80	
305,00	0,331	0,031	0,361	0,441			5,80	
310,00	0,366	0,062	0,428	0,508			4,50	
313,00	0,421	0,165	0,586	0,666			3,39	
314,00	0,467	0,315	0,781	0,861			2,87	
314,74	0,544	0,706	1,250	1,330			2,37	0,0
314,74	0,544	0,706	1,250	1,330	13,371	13,45	2,37	0,01
314,74	0,544	0,706	1,250	1,330	9,477	9,56	2,37	0,01
314,74	0,544	0,706	1,250	1,330	7,751	7,83	2,37	0,02
314,74	0,544	0,706	1,250	1,330	6,021	6,10	2,37	0,02
314,74	0,544	0,707	1,251	1,331	5,503	5,58	2,37	0,02
314,74	0,544	0,708	1,252	1,332	3,048	3,13	2,37	0,05
314,74	0,545	0,711	1,256	1,336	1,955	2,04	2,36	0,07
314,74	0,545	0,714	1,260	1,340	1,562	1,64	2,36	0,09
314,76	0,547	0,727	1,275	1,355	1,015	1,10	2,35	0,14
314,80	0,555	0,773	1,328	1,408	0,618	0,70	2,32	0,25
314,90	0,575	0,913	1,488	1,568	0,408	0,49	2,23	0,40
314,95	0,588	1,000	1,587	1,667	0,365	0,45	2,19	0,46
315,00	0,601	1,101	1,703	1,783	0,336	0,42	2,14	0,51
315,10	0,634	1,366	2,001	2,081	0,297	0,38	2,04	0,61
315,20	0,680	1,759	2,438	2,518	0,272	0,35	1,93	0,68
315,30	0,747	2,386	3,133	3,213	0,253	0,33	1,81	0,76
315,40	0,861	3,506	4,367	4,447	0,239	0,32	1,67	0,82
315,50	1,133	5,901	7,034	7,114	0,228	0,31	1,50	0,88
315,60		13,223			0,219	0,30	1,27	0,94
315,70		86,475			0,212	0,29	0,89	0,99
315,74					0,209	0,29	0,00	1,01
315,80								1,04
316,00								1,13
317,00								1,52
319,00								2,08
321,00								2,53
325,00								3,23

На таблице 2.6, также приведены результаты численного расчёта температурной зависимости значения обратных радиусов корреляции флуктуации ориентационного порядка в нематической и изотропной фазах МББА при

значении давлении $P - P_c = 0$ по формулам (2.28) и (2.31), которых в удобном для проведения численных расчётов виде, можно написать, как

$$\chi_n = 4,52 \cdot 10^6 \sqrt{T_1 - T + \beta(P_c - P) + 3\sqrt{T_1 - T_c}\sqrt{T_1 - T + \beta(P_c - P)}}, \frac{1}{\text{см}} \quad (2.34)$$

$$\chi_i = 3,18 \cdot 10^6 \sqrt{(T - T_n) + \beta(P - P_c)}, \frac{1}{\text{см}}.$$

Из-за расхождения областей изменения температуры в нематической и изотропной фазах, и из-за необходимости уменьшение шага изменения температуры для поиска аномального скачка исследуемых параметров -до ощутимого для выражения аномальность максимума их значений, значении изменения температуры и соответствующие этим температурам значения исследуемых параметров, в том числе ΔC_{pn} и ΔC_{pi} численные результаты на столбцах таблицы 2.6, получились длинными и сдвинутыми. По аналогичным причинам и значения $\chi_n(T)$ и $\chi_i(T)$ на таблице 2.6 спустились вниз.

На рис.2.10. представлена температурная зависимость теплоёмкость

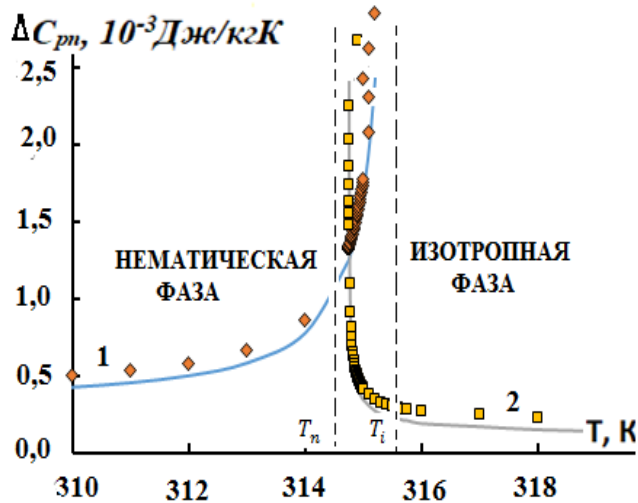


Рис. 2.10.-Температурная зависимость теплоёмкости МББА в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ

МББА от температуры, при значении давления ($P - P_c = 0$). Заметим, что на рисунке достаточно ясно отражена основные черты изложенного в начале главы в (P, T) диаграмме окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ предположения. Температурный промежуток $T_i - T_n$, определяет температурной окрестности точки фазового перехода. Аномальный скачок теплоёмкости происходит не

в точки T_c , а вдоль любой линии проходящий через эту точку в окрестности точки фазового перехода, т.е. в интервале $T_i - T_n$.

В наших расчётах, ширина окрестности точки фазового перехода $T_i - T_n$ составляла около 1 К. Точка пересечения кривых 1 и 2 представляют точку

равновесия фаз $-T_c$, который является точкой фазового перехода НЖК-ИЖ, и находится более близко к границе существования изотропной фазы T_i

Ниже на рис. 2.11 приведены графики зависимости $\chi_n(T)$ и $\chi_i(T)$, при двух значениях давления ($P - P_c = 0$ - сплошные кривые, и $P - P_c = 10$ МПа - пунктирные кривые). Как видно, из рисунка по мере приближении к точки фазового перехода значения $\chi_n(T)$ и $\chi_i(T)$ начинают нелинейно уменьшаться, причём в окрестностях точки фазового перехода степень нелинейности усиливается. Один

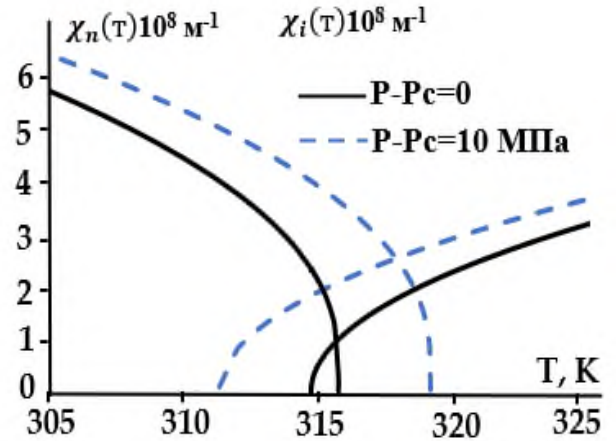


Рис. 2.11.- Температурная зависимость обратных радиусов корреляции флуктуации ориентационного порядка нематической фазы $\chi_n(T)$ и изотропной фазы $\chi_i(T)$, при двух значениях давления: — $P - P_c = 0$; - - - $P - P_c = 10$ МПа

из интересных результатов в этом рисунке является, то, что с ростом давления смещения температурных границ T_n и T_i происходят в разные стороны, окрестности точки фазового перехода с ростом давления расширяется. Хотя, такого поведения $\chi(T)$ видно из формулы (2.45), где это связана с знаком

коэффициента α в нематической и изотропной фазах, пока экспериментальное обоснование этого факта у нас нет. Видимо, результаты будут более обоснованными, когда вместо значения $P - P_c$ будем, использовать реальные значения давления P и конкретного значения P_c в данной области значения температуры. На рис. 2.12. приведены результаты численного расчёта температурной зависимости радиуса корреляции флуктуации

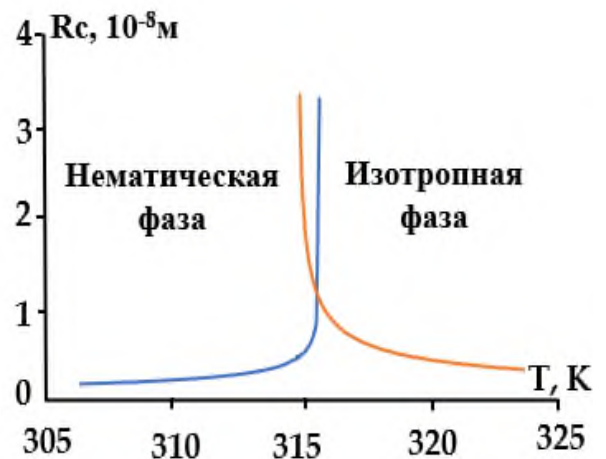


Рис. 2.12.- Температурная зависимость радиуса корреляции флуктуации от температуры при давлении $P - P_c = 0$

численного расчёта температурной зависимости радиуса корреляции флуктуации

ориентационного порядка ($R_c = \frac{1}{\chi_c}$), при значении давления $P - P_c = 0$. Из этого рисунка видно, что вклад $\frac{1}{\chi_c}$ в нематической фазе значительно меньше, чем вклад $\frac{1}{\chi_i}$ в изотропной фазе. Это в некоторой степени обосновывает, пренебрежение вклада $\frac{1}{\chi_c}$ при численных расчётах температурной зависимости флуктуационной части скачка теплоёмкости нематической фазы по выражение (2.36).

На таблице 2.13 нами в [102] с целью демонстрации увеличения вклада флуктуации ориентации вблизи точки фазового перехода, были приведены значения ориентационной и флуктуационной частей скачки теплоёмкости при некоторых выборочных значениях температуры и давления $P - P_c = 0$. Сразу видно, что значение ΔC_{pf} вдали от точки фазового перехода меньше чем ΔC_{pn} , а вблизи точки перехода гораздо больше, чем ΔC_{pn} .

Таблица 2.13.-Результаты численного расчёта зависимости составляющих частей скачка теплоёмкости МБА при некоторых значениях температуры

$C_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг К}}$	Температура, К									
	310,0	314,5	315,0	315,2	315,3	315,4	315,5	316,0	316,5	317,0
C_{pn}	1,97	2,85	5,76	7,78	12,51	12,61	30,94			
ΔC_{pn}	0,34	0,47	0,55	0,62	0,68	0,78	1,00			
ΔC_{pf}	0,13	0,88	3,71	5,66	10,33	10,33	28,44			
C_{pi}						2,92	2,52	2,04	1,91	1,80
ΔC_{pif}						1,42	1,02	0,54	0,41	0,30

2.4. Зависимость коэффициентов ориентационных деформации нематических жидких кристаллов от температуры и давления.

В этом разделе коротко рассмотрим один из возможных вариантов качественного анализа зависимостей ориентационных упругих коэффициентов НЖК от температуры и давления. В рамках использованного в этой главе, термодинамического способа описания свойства жидких кристаллов, для деформационной части термодинамического потенциала было найдено выражение (см. (2.18)) [101, 115]:

$$\Delta\phi_d(P, T, \vec{n}) = \frac{1}{2}K_1(\text{div}\vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n}\text{rot}\vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times \text{rot}\vec{n})^2. \quad (\text{A1})$$

Если, подставляем (2.13) в (2.11), для деформационной части термодинамического потенциала получим

$$\Delta\Phi(P, T, S_{\alpha\beta}) \approx \dots + \frac{9}{2}\eta^2 D (\vec{V}(n^\alpha n^\beta))^2 +. \quad (A2)$$

В работах [3, 4], показана идентичность этих обеих видов выражения термодинамического потенциала, т.е. из выражения (A2) было получена выражение (A1). Это означает, что коэффициенты упругости K выражаются через $D\eta_0^2$. Сравнивая (A1) и (A2), увидим, что

$$\frac{1}{2}K \approx \frac{9}{2}\eta^2 D \text{ или } K \approx 9\eta^2 D \quad (2.35)$$

В этом разделе, исходя из соотношения (2.35) попытаемся оценить зависимость упругих коэффициентов Франка - Озеена K_1, K_2, K_3 от температуры и давления. Конечно, при таком способе оценки, закономерность зависимости всех трёх коэффициентов от температуры и давления качественно будут одинаковыми. Они могут отличаться друг от друга только постоянными множителями. В выражение (2.35) единственный множитель, который может принимать, различные значения для разных коэффициентов K , это множитель D , которого можно определить из экспериментальных значений коэффициентов упругости K , при определённом значении давления и температуры. Например, используя экспериментальные данные монографии [3, ст. 82, таб. 3.1] для нематического жидкого кристалла ПАА можно определить значения D :

Т, К	$K_1, (10^{-12}\text{Н})$	$K_2, (10^{-12}\text{Н})$	$K_3, (10^{-12}\text{Н})$
393	5,0	3,8	10,1
298	4,5	2,9	9,5
402	3,85	2,4	7,7

Так как, при одной и той же температуре, для одного и того же жидкого кристалла, значение ориентационного параметра порядка одинаковы, из (2.35) получим: $\frac{K_1}{D_1} = \frac{K_2}{D_2} = \frac{K_3}{D_3}$, которых с учётом данные таблицы можно написать в виде $\frac{5,0}{D_1} = \frac{3,8}{D_2} = \frac{10,1}{D_3}$. Отсюда, определяя значение D , для одного из коэффициентов K , можно определить D и для других коэффициентов K . В частности,

$$D_1 = 1,316D_2 = 0,495D_3; \quad D_2 = 0,76D_1 = 0,376D_3; \quad D_3 = 2,26D_1 = 2,659D_2. \quad (2.36)$$

Здесь, неизвестный множитель D , как бы выступает в роли подгоночного параметра, определяя значение одной из них, можно определит значение других и провести численные расчёты зависимости коэффициентов упругости от температуры и давления. Например, для ПАА при температуре 393 К, согласно вышеприведенной таблице, значение $K_1=7 \cdot 10^{-12}$ Н. Значение η при этой же температуре $\eta = 0,832$. Тогда, согласно соотношению (2.35) для ПАА значения неизвестного множителя $D_1 = \frac{K_1}{9\eta^2} = 1.124 \cdot 10^{-12}$ Н. Используя значение D_1 , по равенствам (2.36) определим значения других D - $D_2 = 0,854 \cdot 10^{-12}$ Н, $D_3 = 2.54 \cdot 10^{-12}$ Н. Следовательно, для коэффициентов упругости находим очень простые выражения:

$$K_1 = 10,08 \cdot 10^{-12}\eta^2 \text{ Н}; K_2 = 7,66 \cdot 10^{-12}\eta^2, \text{ Н}; K_3 = 22,77 \cdot 10^{-12}\eta^2, \text{ Н}. \quad (2.37)$$

Используя теперь, закономерность зависимости η от температуры и давление (формула (2.12)), можно легко определить зависимость коэффициентов упругости нематических жидких кристаллов. Ниже на рис. 2.13 а) приведены результаты, численного расчёта коэффициентов упругости ПАА от температуры при двух значениях давления; при $P - P_c = 0$; (сплошные линии) и при $P_c - P = 10$ МПа (пунктырные линии). Точки \bullet , \blacktriangle , \blacksquare , - вышеприведенные экспериментальные данные из [3]. Представляет интерес тот факт, что в качестве опорной (подгоночной) точки, было выбрано точки в кривой K_1 с координатами (493 К; $5 \cdot 10^{-12}$ Н). Однако, более удовлетворительные согласия с этими тремя экспериментальными точками наблюдается в кривой K_2 при $P - P_c = 0$, и в кривых K_1 и K_3 при $P_c - P = 10$ МПа

Следует отметить, что здесь, и наши численные расчёты, и приведенные в [3], экспериментальные данные оценочные B [3], для значения одного и того же коэффициента упругости, при одной и той же температуры приведены три разные числовые значения, определённые разными экспериментальными методами. Хорошо, что порядок всех данных совпадают. Важно, то, что все экспериментальные данные указывают на почти линейное уменьшение коэффициентов упругости K с ростом температуры, и более линейное увеличение этих коэффициентов с ростом давления (см. рис. 2.13 б)).

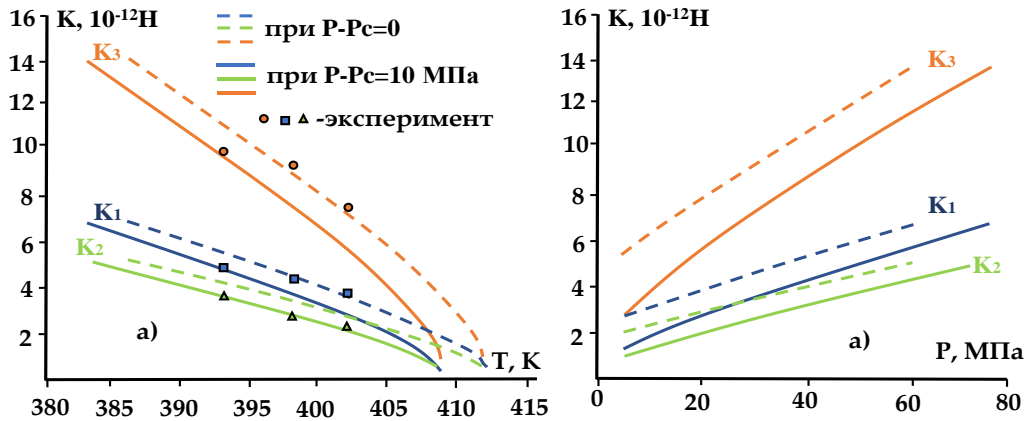


Рис. 2.13.-а) Температурная зависимость коэффициентов упругости ПАА при двух значениях давлений: ----- при $P - P_c = 0$; при $P - P_c = 10$ МПа
 б) Зависимость коэффициентов упругости ПАА от давления при двух значениях температуры: ----- при $T_1 = 408,64$ К; - - - - при $T_2 = 413,64$ К. Точки $\bullet \blacktriangle \blacksquare$ - эксперимент из [3]

На рис.2.13б) приведена зависимость коэффициентов упругости ПАА с ростом давления жидкости, при двух значениях температуры: при $T_1 = 408,64$ К – сплошные линии; и при $T_2 = 413,64$ К- пунктирные линии. Расчёты показали более высокую чувствительность коэффициентов K к изменению температуры.

Например, при изменении разность температуры на 10-15К расстояние между сплошными и пунктирными линиями на рис. 2.13 сильно возросла и вышла за пределы шкалы рисунка. С целью сопоставления наших результатов с имеющимися в литературе экспериментальными результатами, на рис. 2.14 привели из [2, ст. 137] графики зависимости этих трёх модулей упругости от температуры для ПАА. Как видно результаты на рис. 2.13а и на рис. 2.14. не только качественно, но и количественно (особенно по значениям K_3) близки друг другу. Как было отмечено в первой главе эти коэффициенты известны по название коэффициентов Франка и описывают ориентационные упругости НЖК при деформациях поперечного изгиба (*splay* K_1), кручения (*torsion* K_2) и продольного изгиба (*bend* K_3) [49], и всегда $K_2 < K_1 < K_3$.

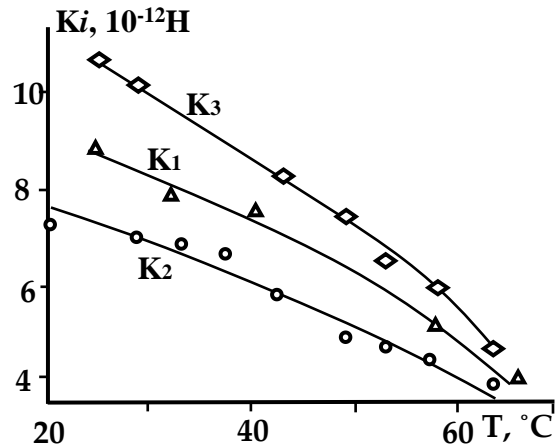


Рис. 2.14.-Зависимость модулей упругости ПАА от температуры [2, ст. 137]

2.5. Заключение по второй главе.

- методом неполного термодинамического потенциала, исследована аномальные поведения теплофизических параметров нематических жидких кристаллов в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ, с учётом вкладов ориентационного параметра порядка и флуктуации ориентационного порядка;

- определено аналитическое выражение для ориентационного параметра порядка, которое позволяет удовлетворительно описать аномальные поведения равновесных теплофизических параметров (объёма, энтропии, скрытой теплоты фазового перехода, теплоёмкость, сжимаемость, тепловое расширение и упругость) НЖК в широком диапазоне изменения температуры и давления, включая область фазового перехода НЖК-ИЖ;

- получены аналитические выражения и проведены численные расчёты зависимости вышеперечисленных теплофизических параметров для конкретных моделей НЖК - ПАА и МББА, которые качественно и для некоторых параметров и количественно совпадают с известными в литературе результатов;

ГЛАВА 3. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЛОКАЛЬНО - РАВНОВЕСНЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

3.1. Локальные законы сохранения для динамических величин, характеризующие неравновесное состояние ассимметричных жидких систем

Во второй главе была рассмотрена термодинамические способы описания равновесных теплофизических свойств НЖК, которые позволяют описать закономерность зависимости многих теплофизических параметров конкретных НЖК от температуры и давления, в том числе их ориентационные аномальные поведения в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

Однако при термодинамических способах исследовании теплофизических свойств жидкостей, многие физические механизмы происходящих в жидкостях процессов, смысл и содержания физических параметров, характеризующих теплофизические свойства конкретных жидкостей остаются не выясненными. Значение многих величин берутся либо из экспериментальных данных, либо из результатов других теории.

В частности, было отмечено, зависимость регулярных частей этих параметров (объёма $-V_i(T, P)$ и теплоёмкость $-c_{pi}(T, P)$) и других остаются не определенными. Обычно для решения таких задач, используется молекулярно-статистические методы исследования теплофизических свойств конденсированных сред. При молекулярно-статистическом подходе физические механизмы протекающих процессов, значение и свойства теплофизических параметров определяются на основе законов движения и взаимодействия молекул. Кроме того исследования по молекулярно-статистической теории различных конденсированных систем у нас в Душанбе имеют давние традиции и развивается успешно.

Исходя из этого в третьей и четвёртой главе приводятся результаты молекулярно-статистического описания равновесных теплофизических и динамических вязкоупругих свойств НЖК, в том числе изотропной фазы.

В конце первой главы было отмечено, что мы для молекулярно- стати-

стического описания теплофизических свойств НЖК будем исходить из успешно используемые последние годы для описания неравновесных свойств и НЖК - метод неравновесных функции распределения (НФР [17-21]. Для дальнейшего использования были приведены некоторые обобщённые для описания сложных асимметричных жидкостей результаты этого метода в [57-60]. В этой главе, избегая приведения сложных математических операции, попытаемся привести некоторые результаты обобщения и применения метода НФР для описания равновесных и локально равновесных свойств теплофизических параметров НЖК, в изотропной фазе.

В начале коротко излагаем основные моменты и понятия исследуемого метода, и способы определения параметров объекта исследования - физический модель сложных жидких систем.

Рассматривается жидкая система, состоящая из N одинаковых, жёстких молекул произвольной формы с массами m и моментом инерции $I_{\alpha\beta}$. Полагается, что такие молекулы обладают поступательными и вращательными степенями свободы, свойства которых можно описать законами классической физики. Положение таких несферических молекул в фазовом пространстве описывается набором: декартовых координат - $\vec{x}_i\{x_i; y_i; z_i\}$, определяющих положения центров инерции молекул; угловых координат - $\vec{\theta}_i\{\theta_i; \phi_i; \psi_i\}$, описывающих ориентацию несферических молекул в пространстве (например, углы Эйлера); а также соответствующие этим координатам компоненты импульса - $\vec{p}_i\{p_{xi}; p_{yi}; p_{zi}\}$ и собственного момента импульса - $\vec{M}_i\{M_{xi}; M_{yi}; M_{zi}\}$, молекул.

Микроскопическая модель жидкости задаётся Гамильтонианом

$$H(\vec{x}_i, \vec{\theta}_i, \vec{p}_i, \vec{M}_i) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{M_i^\alpha M_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j) \right], \quad (3.1)$$

где $\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j)$ - парный, но несферический потенциал взаимодействия i -ой и j -ой молекул жидкости. В качестве уравнения движения молекул используется уравнения движения в Гамильтоновой форме.

$$\left. \begin{aligned} \dot{\vec{x}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m}, & \dot{\vec{p}}_i &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{x}_i} = \sum_{j \neq i=1}^N \vec{F}_{ij}, \\ \dot{\vec{\theta}}_i &= \hat{A} \frac{\partial H}{\partial \vec{M}_i} = \hat{A} \vec{\omega}_i = \hat{A} I^{-1} \vec{M}_i, & \dot{\vec{M}}_i &= -\hat{B} \frac{\partial H}{\partial \vec{\theta}_i} = \sum_{j \neq i=1}^N \vec{N}_{ij}, \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

где \widehat{A} - оператор поворота системы координат (с элементами $a^{\alpha\beta}$), который изменению угловых координат $\vec{\theta}_i\{\theta_i; \phi_i; \psi_i\}$ по времени сопоставляет компонент вектора угловой скорости $\vec{\omega}\{\omega_x; \omega_y; \omega_z\}$ [109], \widehat{B} - обратный \widehat{A} оператор, $\widehat{A}\widehat{B} = \widehat{I}$ - единичный оператор.

Полагается, что неравновесное состояние жидкой системы характеризуется набором динамических величин $\widehat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$ локальная плотность, которых задаётся в виде

$$\widehat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_i^N P_{mi} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i), \quad (3.3)$$

где, P_{mi} - микроскопическое выражение данной динамической величины.

Например, динамическая плотность число частиц и динамическая плотность внутренней энергии на основе (3.3) определяются выражениями

$$\widehat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \quad (3.4)$$

$$\widehat{H}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{M_i^\alpha M_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j) \right) \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i), \quad (3.5)$$

Изменение этих выражений по времени представляют формальные локальные законы сохранения число частиц и энергии, которые после усреднения по соответствующему статистическому ансамблю могут быть использованы для исследования различных процессов в жидкостях. Дифференцируя (3.4) и (3.5) по времени, получим [113, 112]

$$\frac{\partial \widehat{n}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + \frac{\partial (\widehat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) + \widehat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) u^\alpha(\vec{x}, t))}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial}{\partial \theta^\alpha} (a^{\alpha\beta} (\widehat{J}_r^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) + \widehat{n} \omega^\beta(\vec{x}, t))) = 0, \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \widehat{H}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + m \widehat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d u^\alpha(\vec{x}, t)}{d t} + I_{\alpha\beta} \widehat{J}_r^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d \omega^\beta(\vec{x}, t)}{d t} + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (u^\gamma(\vec{x}, t) \widehat{H}(\vec{x}, \vec{\theta}) + \\ + S_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})) + \widehat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\beta} (\omega^\beta(\vec{x}, t) \widehat{H}(\vec{x}, \vec{\theta}) + \widehat{S}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}))) + \\ + \widehat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial \omega^\beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\alpha} = 0. \end{aligned} \quad (3.7)$$

где:

$$\begin{aligned} \widehat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^\alpha}{m} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}); \quad \widehat{J}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N I_{\alpha\beta}^{-1} \vec{M}_i^\beta \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}); \\ \widehat{S}_t^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left\{ \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{\vec{M}_i^\alpha \vec{M}_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j) \right) \frac{\vec{p}_i^\gamma}{m} + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \sum_{j \neq i=1}^n [F_{ij}^\alpha \frac{(\vec{p}_i^\alpha + \vec{p}_j^\alpha)}{m} \vec{x}_{ij}^\gamma + \frac{1}{2} [\vec{x}_{ij} \vec{F}_{ij}]^\alpha I_{\alpha\beta}^{-1} M_{ij}^\beta \vec{x}_{ij}^\gamma] \right\} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}); \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\hat{S}_r^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left\{ \left(\frac{\tilde{P}_i^2}{2m} + \frac{\tilde{M}_i^\alpha \tilde{M}_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j) \right) I_{\gamma\sigma}^{-1} \tilde{M}_i^\sigma + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \sum_{j \neq i=1}^n (N_{ij}^\alpha - [\vec{x}_{ij} \vec{F}_{ij}]^\alpha) I_{\alpha\sigma}^{-1} (\tilde{M}_i^\sigma + \tilde{M}_j^\sigma) b_i^{\gamma\rho} \theta_{\rho ij} \right\} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta});$$

- соответствующие плотности потоков число частиц - $\hat{f}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$ и энергии - $\hat{S}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$ обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы молекул; $\tilde{P}_i^\alpha = P_i^\alpha - m u^\alpha(\vec{x}, t)$ и $\tilde{M}_i^\alpha = M_i^\alpha - I_{\alpha\beta} \omega^\beta(\vec{x}, t)$ - значения импульса и момента импульса молекул в сопровождающей жидкости системе координат; $\vec{u}(\vec{x}, t)$ и $\vec{\omega}(\vec{x}, t)$ - макроскопические скорости поступательного и вращательного движения жидкости.

Однако, в таком виде эти локальные законы сохранения массы и энергии незамкнутые, и не могут быть использованы для описания конкретных процессов в жидкостях. В уравнение для $\hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta})$ входят локальные плотности динамических потоков число частиц $\hat{f}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$, а в уравнение для $\hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta})$ соответствующие динамические плотности потоков энергии $\hat{S}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$.

Чтобы замкнуть динамические законы сохранения число частиц и энергии, необходимо знать значения входящих в них потоков в любой момент времени. Для этого необходимо знание закономерности изменения этих потоков по времени. Дифференцируя выражения этих потоков, в частности потоков число частиц из (3.8) по времени находим

$$\frac{\partial \hat{f}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d u^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial x^\beta} \left(\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{f}_t^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) u^\alpha(\vec{x}, t) \right) + \\ + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \theta^\beta} \left(a^{\beta\gamma} \left(\hat{P}_{tr}^{\alpha\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{f}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \omega^\gamma(\vec{x}, t) \right) \right) + \hat{f}_t^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta} = \frac{\hat{F}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) - \langle \hat{F}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L}{m}; \quad (3.9) \\ \frac{\partial \hat{f}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + I_{\alpha\beta}^{-1} \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left(\hat{P}_{rt}^{\gamma\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{f}_r^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) u^\gamma(\vec{x}, t) \right) + \vec{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d \omega^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + J_t^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial \omega^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} + \\ + I_{\alpha\beta}^{-1} \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} \left(a^{\gamma\sigma} \left(\hat{P}_r^{\sigma\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{f}_r^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \omega^\sigma(\vec{x}, t) \right) \right) = I_{\alpha\beta}^{-1} (\hat{N}^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) - \langle \hat{N}^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L).$$

Где:

$$\tilde{F}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \frac{1}{m} (\hat{F}(\vec{x}, \vec{\theta}) - \langle \hat{F}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L) = \\ = \frac{1}{m} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N F_{ij}^\alpha \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) - \langle \hat{F}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \right); \\ \tilde{N}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \frac{1}{I_{\alpha\beta}} (\hat{N}^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) - \langle \hat{N}^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L) = \\ = \frac{1}{I_{\alpha\beta}} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N N_{ij}^\beta \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) - \langle \hat{N}^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \right)$$

- соответствующие источники (динамические плотности силы и момент силы)

Как видно, система уравнений для $\hat{f}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$, опять не замкнутые, в них входят потоки более высокого ранга - локальные значения динамических плотностей компонент тензоров напряжений (тензоров переноса количество движения) обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы молекул и взаимодействиями этих степеней свободы (tr) и (rt)

$$\begin{aligned}\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^\alpha \hat{p}_i^\beta}{m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N F_{ij}^\alpha X_{ij}^\beta \right) \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \\ \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{M}_i^\alpha \hat{M}_i^\beta}{I_{\beta\gamma}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N N_{ij}^{1\alpha} b_i^{\beta\gamma} \theta_{ij}^\gamma \right) \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) \\ \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) &= \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^\alpha \hat{M}_i^\beta}{I_{\beta\gamma}} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \\ \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) &= \sum_{i=1}^N \frac{\hat{M}_i^\alpha \hat{p}_i^\beta}{m} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}).\end{aligned}\quad (3.10)$$

Следовательно, возникает необходимость определения уравнения изменения компонент и этих тензоров переноса по времени. Дифференцируя (3.10) по времени, получим уравнения временных эволюции компонент и этих тензоров в виде

$$\begin{aligned}& \frac{\partial \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + m \hat{f}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{du^\beta(\vec{x}, t)}{dt} + m \hat{f}_t^\beta(\vec{x}_i, \vec{\theta}) \frac{du^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{\partial \hat{S}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial x^\gamma} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (u^\gamma(\vec{x}, t) \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \hat{S}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma(\vec{x}, t) \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})) + \\ & + \hat{P}_t^{\gamma\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} + \hat{P}_t^{\alpha\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} = \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \\ & \frac{\partial \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + I_{\beta\lambda} \hat{f}_r^\lambda(\vec{x}_i, \vec{\theta}) \frac{du^\beta(\vec{x}, t)}{dt} + I_{\beta\lambda} \hat{f}_t^\beta(\vec{x}_i, \vec{\theta}) \frac{d\omega^\lambda(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{\partial \hat{R}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial x^\gamma} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (u^\gamma(\vec{x}, t) \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \hat{R}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma(\vec{x}, t) \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})) + \\ & + \hat{P}_{rt}^{\gamma\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) I_{\beta\lambda} \frac{\partial \omega^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\lambda} + \hat{P}_{rt}^{\alpha\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} = \hat{I}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \\ & \frac{\partial \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + I_{\gamma\beta} \hat{f}_r^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d\omega^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + \hat{f}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) I_{\gamma\beta} \frac{d\omega^\gamma(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{\partial \hat{\pi}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial x^\gamma} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (u^\gamma(\vec{x}, t) \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\alpha\sigma} \pi_r^{\alpha\beta\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta})) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma(\vec{x}, t) \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})) + \\ & + \hat{P}_{tr}^{\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial \omega^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} + \hat{P}_{rt}^{\alpha\gamma} \frac{I_{\beta\sigma}}{m} \frac{\partial \omega^\sigma(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} = \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}).\end{aligned}\quad (3.11)$$

Здесь:

$$\begin{aligned}\hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) &= \frac{1}{2m} \left(\hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) - \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \right) = \\ &= \frac{1}{2m} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \left(F_{ij}^\alpha P_{ij}^\beta + F_{ij}^\beta P_{ij}^\alpha \right) \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) - m \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \right); \\ \hat{I}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) &= \frac{1}{2m} \left(\hat{I}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) - \langle \hat{I}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \right) = \\ &= \frac{1}{2m} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \left(F_{ij}^\alpha M_{ij}^\beta + N_{ij}^\beta P_{ij}^\alpha \right) \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) - m \langle \hat{I}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \right); \\ \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) &= \frac{1}{2} \left(\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) - \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N I_{\alpha\lambda}^{-1} \left(N_{ij}^\lambda M_{ij}^\beta + M_{ij}^\lambda N_{ij}^\beta \right) \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) - \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \right),\end{aligned}\quad (3.11)$$

соответствующие релаксационные источники.

Система уравнений (3.11) также является не замкнутой, и так процедура продолжается до бесконечности. В уравнении для $\hat{P}^{\alpha\beta}$ входят величины более высокого ранга - третьи моменты по импульсам и моментам импульсов молекул в фазовом пространстве $\hat{S}^{\alpha\beta\gamma}$, $\hat{R}^{\alpha\beta\gamma}$, $\hat{\pi}^{\alpha\beta\gamma}$. Возникает необходимость разрыва и замыкания этой цепочки уравнений в каком-то члене. Для замыкания цепочки уравнении динамических величин, ограничимся приближением [95]

$$\hat{S}^{\alpha\beta\gamma}, \hat{R}^{\alpha\beta\gamma}, \hat{\pi}^{\alpha\beta\gamma} \approx \frac{1}{5} (\hat{S}^{\alpha} \delta_{\beta\gamma} + \hat{S}^{\beta} \delta_{\alpha\gamma} + \hat{S}^{\gamma} \delta_{\alpha\beta}), \quad (3.13)$$

где, динамические плотности тензоров третьего ранга выражаются через динамические плотности потока тензоров первого ранга – через динамические плотности компонент векторов потока тепла \hat{S}^{α} , которые определяются выражениями (3.8)

Теперь, система уравнений (3.6) - (3.11) замкнута. В литературе они называются уравнениями эволюции динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы, и представляют закономерность изменения состояния исследуемой жидкой системы при динамических процессах. Однако, эти уравнения пока не являются уравнениями гидродинамики и их нельзя использовать для описания теплофизических или гидродинамических свойств конкретных жидкостей, в том числе жидких кристаллов. Чтобы эти уравнения стали уравнениями гидродинамики, необходимо усреднить их по соответствующему статистическому ансамблю.

3.2 Исследование вкладов ближнего ориентационного и радиального порядка в теплоёмкость изотропной фазы НЖК

В первой и второй главе было отмечено, что в тепловом равновесном состоянии жидкость неподвижна, все скорости макроскопического движения равны нулю, все термодинамические параметры жидкости по времени не изменяются и во всех точках имеют одинаковые значения. Тогда с учётом этих условий $\beta(\vec{x}, t) \approx \frac{1}{k_{\epsilon} T}$; $\vec{u}(\vec{x}, t) \equiv \vec{\omega}(\vec{x}, t) \equiv 0$ и равновесная статистическая функция распределения асимметричных жидкостей (1.36) принимает вид обычного

равновесного канонического распределения Гиббса [7, 17]/

$$f_0 = \frac{e^{-\frac{H}{k_B T}}}{\int \dots \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma} \quad (3.14)$$

где, интеграл $Z = \int \dots \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma$ - называется статистической суммой (или статистическим весом) и играет важную роль при молекулярно-статистическом описании свойства жидкостей. H - гамильтониан жидкой системы, определяется выражением (3.1). $d\Gamma = \prod_{i=1}^N d\vec{x}_i d\vec{p}_i d\vec{\theta}_i d\vec{M}_i$ - представляет элемент фазового объёма.

Усредняя приведённые в первом разделе, микроскопических (фазовых) значений плотности теплофизических параметров асимметричных жидкостей, по равновесному статистическому ансамблю Гиббса (3.14), можно определить макроскопические значения этих параметров и описать равновесные свойства асимметричных жидкостей, в том числе равновесные теплофизические свойства нематических жидких кристаллов, как минимум в изотропной фазе.

В частности, усредняя гамильтониан жидкой системы (3.1) по статистическому ансамблю (3.14) с учётом равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул, для значения внутренней энергии жидкой системы, находим выражение [7, 17]:

$$E = \langle H \rangle_0 = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle_0 + \left\langle \sum_{i=1}^n \frac{M_i^\alpha M_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} \right\rangle_0 + \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_{ij}) \right\rangle_0,$$

или

$$E = 3Nk_B T + U(n, T), \quad (3.15 \text{ a})$$

где,

$$U(n, T) = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_{ij}) \right\rangle_0 = \frac{N^2 \int \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_{ij}) e^{-\frac{\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_{ij})}{k_B T}} d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij}}{\int e^{-\frac{\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_{ij})}{k_B T}} d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij}}$$

- среднее значение потенциальной части внутренней энергии, состоящая из суммы средних значений парных взаимодействии несферических молекул, а $\langle \dots \rangle_0$ - усреднение по равновесному статистическому ансамблю (3.14). В кинетической части (3.15а) учтены и вклады вращательных степеней свободы.

Усредняя (3.10) по равновесному статистическому ансамблю (3.14),

определим давления жидкости (P), обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы молекул [7, 17]:

$$P_t = \frac{\langle \hat{p}_t^{\alpha\alpha}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_o}{3} = nk_B T - \frac{1}{6} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=i}^N \frac{\partial \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_{ij})}{\partial x_{ij}^\beta} x_{ij}^\beta \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \rangle_o$$

$$P_r = \frac{\langle \hat{p}_r^{\alpha\alpha}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_o}{3} = nk_B T - \frac{1}{6} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=i}^N \frac{\partial \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_{ij})}{\partial \theta_{ij}^\beta} b_i^{\beta\gamma} \theta_{ij}^\gamma \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \rangle_o \quad (3.15 \text{ б})$$

$$P_{tr}, P_{rt} \equiv 0$$

Подобные записи внутренней энергии и давления, приводятся почти во всех учебниках по статистической физике. Здесь, выражения (3.15) отличаются тем, что в них потенциальная энергия взаимодействия молекул зависят от их взаимного расстояния x_{ij} и от их взаимных ориентации θ_{ij} . Молекулы имеют не 3, а 6 степеней свободы (3 поступательные и 3 вращательные). Учёт угловых ориентационных свойств молекул, позволяют использовать эти известные выражения для описание равновесных теплофизических свойств сложных, молекулярно-ориентированных жидкостей, частности НЖК.

Как видно из (3.15) для описания свойства конкретных жидкостей на основе этих выражений, необходимо знание вида потенциальной энергии парного взаимодействия молекул жидкости $\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_{ij})$. Однако, согласно существующих в литературе информации и результатов нашей работы [94] описание свойства жидкостей на основе уравнений состояния типа (3.15) с учётом только одного «голового» потенциала взаимодействия молекул, является газовым приближением и дают заниженные значения исследуемых параметров. В литературе по молекулярной теории жидкостей также указывается, что любые попытки применение газового приближения без учёта наличия ближнего радиального порядка в структуре жидкостей, не соответствует природе жидкостей и не могут правильно описать теплофизические свойства жидких систем.

В связи с этим, при усреднении (3.15) по равновесному статистическому ансамблю (3.14) из N - частичной функции распределения $f_0(\vec{q}_1, q_2, \dots, \vec{q}_N)$ переходят к двухчастичным коррелятивным функциям) [68, ст.31,69,70].

$$F_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \frac{1}{V^2} \int f_0(\vec{q}_1, q_2, \dots, \vec{q}_N) d\vec{q}_3 q_4 \dots d\vec{q}_N = n^2 g_0(x_{ij}, \theta_{ij}), \quad (3.16)$$

где $\vec{q}_1 = \{x, y, z, \theta, \psi, \varphi, \dots\}$ - координаты фазового пространства. Тогда, с учётом (3.16) уравнения состояния (3.15) можно переписать в виде [106]:

$$e(T, \rho) = 3nk_B T + \frac{n^2}{2} \int \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij}) g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij} \quad (3.17 \text{ а})$$

$$\left. \begin{matrix} P_t(T, n) \\ P_r(T, n) \end{matrix} \right\} = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \left\{ \begin{matrix} \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial x_{ij}} x_{ij} \\ \bar{B} \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial \theta_{ij}} \theta_{ij} \end{matrix} \right\} g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij} \quad (3.17 \text{ б})$$

где: n - плотность числа частиц; $e(T, \rho) = \frac{E(T, V)}{V}$ - плотность внутренней энергии жидкости; \bar{B} - элементы матрицы поворота, приводящего в соответствие угловые и пространственные компоненты величин.

Уравнения (3.17) фактически являются калорическими и термическими уравнениями состояния, позволяющие исследовать теплофизические свойства исследуемой жидкости. Теперь, как видно, задачи исследования теплофизических свойств жидкостей сводятся к задачам выбора потенциала парного взаимодействия молекул $\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})$, и равновесной радиальной функции распределения молекул $g_o(x_{ij}, \theta_{ij})$.

В большинстве случаев для жидкостей с жёсткими молекулами потенциал парного межмолекулярного взаимодействия выбирается в виде суммы жёсткого потенциала упругих столкновений твёрдых шаров на расстояниях $r \leq 1$, $r = \frac{x_{ij}}{\sigma}$ - безразмерное взаимное расстояние взаимодействующих молекул, σ - эффективный диаметр молекул и более мягкого потенциала парного межмолекулярного взаимодействия $\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})$ [72, 106].

$$\tilde{\Phi}(r, \theta) = \begin{cases} \infty, & \text{при } 0 < r \leq 1 \\ \tilde{\Phi}_{ij}(r, \theta), & \text{при } r > 1. \end{cases} \quad (3.18)$$

Равновесная радиальная структура жидкости задаётся равновесной радиальной функцией распределения [72] в виде

$$g_o(r, \theta) = \begin{cases} y(1) = \frac{2-\tilde{n}}{2(1-\tilde{n})}, & \text{при } r \leq 1 \quad \text{а)} \\ y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}_{ij}(r, \theta)}{\tilde{T}}}, & \text{при } r > 1. \quad \text{б)} \end{cases} \quad (3.19)$$

Функция $y(r)$ описывает радиальную плотную упаковку твёрдых сферических молекул, значения которого в области $r \leq 1$ Карнаханом и Старлингом записываются в виде (3.19.а). Имеются различные сложные выражения,

предложенные разными авторами и для областей $r > 1$. Здесь; $\tilde{\Phi}(r, \theta) = \frac{\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\epsilon}$ – безразмерный потенциал межмолекулярного взаимодействия; $\tilde{n} = n \frac{\pi}{4} \sigma^2 L$ – безразмерная плотность; ϵ – энергетическая глубина потенциала межмолекулярного взаимодействия; σ и L – диаметр и длина стержнеобразных молекул. Тогда, с учётом (3.18) и (3.19) для плотности внутренней энергии и давления жидкости (3.17) имеем [106]

$$\begin{aligned} e(T, \rho) &= 3nk_B T + 8\pi^2 \sigma^3 \epsilon \gamma(1)n^2 + 2\pi\sigma^3 \epsilon n^2 \int_1^\infty \tilde{\Phi}(r, \theta) Y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{\tilde{T}}} r^2 dr d\vec{\theta}_{ij}, \\ \left. \begin{aligned} P_t(T, n) \\ P_r(T, n) \end{aligned} \right\} &= nk_B T + \frac{8}{3} \pi^2 \sigma^3 k_B T \gamma(1)n^2 - \frac{2\pi\sigma^3 \epsilon n^2}{3} \int \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial r} r \\ \bar{B} \frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta_{ij}} \theta_{ij} \end{aligned} \right\} Y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{\tilde{T}}} r^2 dr d\vec{\theta}_{ij} \quad (3.20 \text{ a}) \end{aligned}$$

Здесь, $\tilde{T} = \frac{k_B T}{\epsilon}$ – безразмерная температура. Выражения (3.20) при выборе подходящего потенциала межмолекулярного взаимодействия $\tilde{\Phi}(r, \theta)$ позволяют, исследовать равновесные теплофизические свойства НЖК, как минимум в изотропной фазе.

С целью упрощения расчётов и иллюстрации применимости выражения (3.20), рассмотрим простые случаи, когда на расстояниях $r > 1$ потенциала парного взаимодействия молекул можно представить, как сумма радиальных и угловых частей [95]

$$\tilde{\Phi}_{ij}(r, \theta) = \tilde{\Phi}_{ij}(r) + \tilde{\Phi}_{ij}(\theta) \quad (3.21)$$

Мы в своих работах по исследовании свойства жидкостей в качестве радиальной части потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул обычно используем известного модельного потенциала Леннард-Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon_0 \left(\frac{1}{r^6} - \frac{1}{r^{12}} \right). \quad (3.22)$$

В качестве угловой части потенциала межмолекулярного взаимодействия часто, используют (например, в [3,5]) потенциала Майера-Заупе (1.21)

$$\Phi_{ij}(\theta) = -\frac{A}{v_m^2} \eta \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right). \quad (3.23)$$

Поставляя (3.21) - (3.23) в (3.20a) для плотности внутренней энергии изотропной фазы НЖК находим

$$e(r, \theta) = 3nk_B T + 8\pi^2 \sigma^3 \epsilon \gamma(1)n^2 + 2\pi\sigma^3 \epsilon n^2 C(r)a(\theta) - 2\pi\sigma^3 \epsilon a(r)a(\theta)n^2 \eta^2. \quad (3.24)$$

Здесь, $C(r) = \int_1^\infty \tilde{\Phi}(r) y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{\tilde{T}}} r^2 dr$ – учитывает вклады радиальной структуры

и радиального взаимодействия молекул жидкости, $a(r) = \int_1^\infty y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{T}} r^2 dr$ и $a(\theta) = \int e^{-\frac{\tilde{\Phi}(\theta)}{T}} d\vec{\theta}$ - интегральные множители, которых полагали как постоянные числа.

Согласно (3.24), внутренняя энергия изотропной фазы, как термодинамический потенциал, при разделимости потенциала межмолекулярного взаимодействия на радиальные и ориентационные части и использовании потенциала Майера-Заупе в качестве ориентационной части потенциала показывает зависимость от ориентационного параметра порядка, как η^2 . Заметим, что это по сравнению с термодинамическим потенциалом нематической фазы, который зависит от параметра ориентационного порядка как η^4 (см. 2.16), является более слабым или близким порядком (short order). Таким образом, на основе (3.24) можно говорить о возможности существования ближнего ориентационного порядка в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Для более общих случаев, как было отмечено выше, ориентационный эффект ближнего порядка может проявляться при использовании любых межмолекулярных потенциалов пропорциональных $\cos^2 \theta_i$.

Таким образом, использование статистических методов исследования свойства изотропной фазы НЖК вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ, позволяет определить возможность существования ближнего ориентационного порядка в изотропной фазе НЖК и оценить степень влияния ближнего радиального и ориентационного порядка на закономерность температурной зависимости теплоёмкости и других теплофизических параметров НЖК в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК - ИЖ. В частности вышеизложенная схема была использована для определения температурной зависимости теплоёмкости изотропной фазы НЖК. В работе [108], исходя из определения $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$, $S = -k_B \langle \ln f \rangle_0$, с предположением $\ln Z_1 = \text{const}$, где Z_1 - конфигурационный интеграл одной пары молекул, для теплоёмкость изотропной фазы НЖК, было найдено простое выражение

$$c_{pi}(T) = \left(\frac{\partial e(r, \theta)}{\partial T} \right)_p - \frac{e(r, \theta)}{T}. \quad (3.25)$$

Далее, на основе использования (3.20а) была исследована вклад ближнего радиального и ориентационного порядка в закономерность температурной зависимости теплоёмкости изотропной фазы НЖК.

Хотя выражение (3.25) очень приближённое и не содержит кинетическую часть, её использование при простых условиях разделимости потенциала взаимодействия молекул на радиальные и ориентационные части, позволили делать некоторые полезные выводы. 1). Было установлено, что для определения температурной зависимости радиальной части теплоёмкости изотропной фазы НЖК существенный вклад вносят упругие столкновения молекул, и с учётом этого для температурной зависимости радиальной части теплоёмкости изотропной фазы п-азоксианизола (ПАА) было получено очень простое выражение

$$c_{pi}^o(T) = 2,124 - \frac{135,5a(\theta)}{T}, \quad (3.26)$$

2) Учёт вклада более мягких потенциалов взаимодействия молекул на расстояниях $r > 1$ заметные поправки в $c_{pi}(T)$ не вносят.

3) Для более правильного описания температурной зависимости ориентационной части $c_{pi}(T)$ с использованием потенциала Майера-Заупе следует использовать выражение ориентационного параметра порядка (2.12) при $\alpha < 0$), т.е. в виде

$$\eta(P, T) = \frac{3}{4} \eta_c \left(1 - \frac{\sqrt{T - T_c + \beta(P - P_c)}}{3\sqrt{T_i - T_c}} \right). \quad (3.27)$$

В работах [109, 110], нами была рассмотрена более общий случай. Чтобы избежать проблемы определения конфигурационного интеграла, исходили из общих принципов термодинамики (первый закон термодинамики) и приведенные выше микроскопических выражений калорических и термических уравнении состояния рассматриваемой модели жидкостей (3.20).

На основе первого закона термодинамики для теплоёмкости единицы объёма НЖК, получим выражение

$$c_{pi}(T) = \left(\frac{\partial e(r, \theta)}{\partial T} \right)_p + P(r, \theta) \alpha_T, \quad (3.28)$$

где $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ - коэффициент теплового расширения жидкости.

Подставляя (3.20) в (3.28) для теплоёмкости изотропной фазы, получим [106, 115]:

$$\begin{aligned} c_{pi}(T, n) = & 3nk_B \left(1 - \frac{2}{3} \alpha_T T \right) + 16 \pi^2 \epsilon \sigma^3 \alpha_T \gamma(1) n^2 \left(\frac{k_B T}{6\epsilon} + 1 \right) + \\ & + 4\pi \sigma^3 \alpha_T n^2 \int_1^\infty \left(\Phi(r, \theta) - \frac{\partial \Phi(r, \theta)}{\partial r} \frac{r}{6} \right) \gamma(r) e^{-\frac{\Phi(r, \theta)}{k_B T}} r^2 dr d\vec{\theta} + \\ & + 2\pi \sigma^3 n^2 \int_1^\infty \left(\frac{\partial \Phi(r, \theta)}{\partial T} \right) \gamma(r) e^{-\frac{\Phi(r, \theta)}{k_B T}} r^2 dr d\vec{\theta} + \frac{2\pi^2 n^2 \sigma^3}{k_B T^2} \int_1^\infty (\Phi(r, \theta))^2 \gamma(r) e^{-\frac{\Phi(r, \theta)}{k_B T}} r^2 dr d\vec{\theta}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Здесь: первый член представляет вклад теплового движения молекул; второй член до точности знака учитывает вклад упругих столкновений молекул; третий член учитывает вклад парного межмолекулярного взаимодействия; четвёртый член даёт вклад, когда потенциал межмолекулярного взаимодействия является полумакроскопическим и зависит от температуры (например, потенциал Майера-Заупе). последний член является квадратичным относительно потенциала парного взаимодействия молекул и описывает более тонкие эффекты, в частности, возможность существования слабого ориентационного порядка в изотропной фазе, когда $\Phi(r, \theta) \sim \cos^2 \theta_i$. Выражение (3.29) является общим выражением для $c_{pi}(T, n)$ и позволяет исследовать зависимость теплоёмкости НЖК в изотропной фазе от температуры, плотности (давления) при любом потенциале парного межмолекулярного взаимодействия $\Phi(r, \theta)$.

Если, рассмотрим простой случай, когда можно разделить потенциала взаимодействия молекул на радиальные и ориентационные части, например, в виде (3.21)-3.23), выражения (2.28) можно написать в более детальной и удобной для проведения численных расчётов форме [106]

$$c_{pi}(T, n) = c_{pi}^k(T, n) + c_{pi}^c(T, n) + c_{pi}^r(T, n) + c_{pi}^\theta(T, n) + c_{pi}^{r\theta}(T, n) + c_{pi}^f(T, n); \quad (3.30)$$

где,

$$c_{pi}^k(T, n) = 3nk_B \left(1 - \frac{2}{3} \alpha_T T \right); \quad (3.30 \text{ а})$$

$$c_{pi}^c(T, n) = 16 \pi^2 \epsilon \sigma^3 \alpha_T \gamma(1) n^2 \left(\frac{k_B T}{6\epsilon} + 1 \right); \quad (3.30 \text{ б})$$

$$c_{pi}^r(T, n) = 4\pi \epsilon \sigma^3 \alpha_T B(r) a(\theta) n^2; \quad (3.30 \text{ в})$$

$$c_{pi}^\theta(T, n) = -4\pi \sigma^3 \alpha_T \frac{A}{V_m^2} a(\theta) a(r) n^2 \left(\eta^2 + \frac{1}{2\alpha_T} \eta \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right) \right); \quad (3.30 \text{ г})$$

$$c_{pi}^{r\theta}(T, n) = -\frac{\pi^2 \sigma^3 \epsilon}{k_B} \frac{A}{V_m^2} \eta^2 \frac{n^2}{T^2} C(r) a(\theta); \quad (3.30 \text{ д})$$

$$c_{pi}^f(T, n) = \frac{9k_B \alpha^2 T^2}{4\pi b^2 \chi_i} + \frac{k_B k_o \alpha}{2\pi^2 b} T; \quad (3.30 \text{ е})$$

$$B(r) = \int_1^\infty \left(\tilde{\Phi}(r) - \frac{\partial \tilde{\Phi}(r)}{\partial r} \frac{r}{6} \right) y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{T}} r^2 dr \quad (3.30 \text{ ж})$$

Верхние индексы указывают вклады: k - кинетическая часть, вклад теплового движения молекул; c - вклад упругих столкновений молекул; r -вклад радиальной структуры и радиального взаимодействия молекул; θ -вклады ориентационной структуры и ориентационного взаимодействия молекул; $r\theta$ -совместные вклады радиальной и ориентационной структуры НЖК; f - вклад флуктуации ориентационного порядка в теплоёмкость изотропной фазы НЖК. Здесь, при получении (3.30) члены с квадратичными значениями $(\Phi(r))^2$ и $(\Phi(\theta))^2$ пренебрежены.

Выражения (3.30) содержат необходимую информацию о вкладах различных механизмов формирования теплоёмкости изотропной фазы НЖК. Они позволяют исследовать и оценить вклады теплового движения молекул, радиального и ориентационного порядка (структуры) жидкости в температурную зависимость теплоёмкости изотропной фазы НЖК.

В качестве иллюстрации применения аналитических результатов для описания температурной зависимости теплоёмкости изотропной фазы конкретного НЖК рассмотрим температурную зависимость теплоёмкости ПАА (п-азоксианизола). Для проведения численных расчётов необходимо знание значений входящих в (3.30) постоянные параметры данного НЖК.

Для ПАА по литературным данным и по нашим расчётам определили следующие значения соответствующих параметров [106]:

$$\epsilon = \frac{A}{V_m^2} = 4,54 k_B T_{NI} = 2,54 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}; \quad \epsilon = 4\epsilon_0 = 2,88 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}; \quad T_c = T_{NI} = 408,3^\circ \text{ К};$$

$$\eta_c = 0,34; \quad T_i - T_c = 0,34 \text{ К}; \quad \rho = 1158 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}; \quad \mu \approx 0,258 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}; \quad d:L = 4:14, A^\circ;$$

$$\sigma \approx 4 \cdot 10^{-10}, \text{ м}; \quad b = 10^{-12} \text{ Н}; \quad k = 10^{10} \frac{1}{\text{м}}; \quad \alpha = 0,017 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

Используя численные значения этих параметров, для составляющих частей теплоёмкости изотропной фазы ПАА, при $P=P_c$ получили удобные для проведения численных расчётов выражения [106]:

$$\begin{aligned}
\text{а) } c_{pi}^k(T, \rho) &= 0,112 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right) \left(1 - 0,22 \left(\frac{T}{T_c} \right) \right), \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \\
\text{б) } c_{pi}^c(T, \rho) &= 2,21 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 \left(1 + 0,037 \left(\frac{T}{T_c} \right) \right), \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \\
\text{в) } c_{pi}^r(T, \rho) &= 0,121 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 B(r) a(\theta), \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \\
\text{г) } c_{pi}^\theta(T, \rho) &= -0,121 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 \left(\eta^2 - \eta \frac{2,31}{\sqrt{\frac{T}{T_c} - 1}} \right) a(\theta) a(r), \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \\
\text{д) } c_{pi}^{r\theta}(T, n) &= -1,31 \frac{\left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2}{\left(\frac{T}{T_c} \right)^2} \eta^2 C(r) a(\theta), \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \\
\text{е) } c_{pi}^f(T, \rho) &= 0,927 \tilde{k} \frac{\left(\frac{T}{T_c} \right)^2}{\sqrt{\frac{T}{T_c} - 1}} + 4,8 \cdot 10^{-3} \tilde{k} \left(\frac{T}{T_c} \right), \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \\
\text{ж) } \eta(T) &= 0,265 \left(1 - 11,54 \sqrt{\frac{T}{T_c} - 1} \right); \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right) = -\frac{0,0037}{\sqrt{\frac{T}{T_c} - 1}}.
\end{aligned} \tag{3.31}$$

С учётом этих данных результаты работы [108] с точностью постоянного множителя можно представить в виде

$$C_{pi}(T) = C_{pi}^0(T) - 0,121 \frac{T_c}{T} \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 C(r) a(\theta) + \frac{T_c}{T} c_{pi}^\theta(T, n) + c_{pi}^f(T, n), \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \tag{3.32}$$

где $C_{pi}^0(T)$ - определяется выражением (3.26).

На рис. 3.1а и 3.1б, приведены результаты численного расчёта температурной зависимости теплоёмкости ПАА в изотропной фазе по формуле (3.32), при значении давления $P - P_c = 0$ и плотности $\rho = 1158 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Радиальная часть теплоёмкости ПАА была рассчитана по формуле (3.26), и на рис. 1а и 1б представлена прямыми линиями 1. Расчёты показали, что закономерность температурной зависимости радиальной части теплоёмкости определяется, главным образом, вкладом потенциала упругих столкновений. Использование более мягкого потенциала Леннард-Джонса для вычисления второй части вклада радиальной структуры существенных изменений не дают.

Результаты численного расчёта температурной зависимости ориентационной части теплоёмкости ПАА, по формуле (3.32) с использованием для η выражения (2.23) (с учётом $\alpha > 0$, нематическая фаза), для изотропной фазы даёт обратный эффект, охватывает нематическую область (кривая 2, на рис. 3.1а). При использовании выражения (3.27) или (3.31) для η (с условием

$\alpha < 0$), вклад ориентационного порядка становится соответствующим и охватывает только изотропную фазу (кривая 2 на рис. 31.б)).

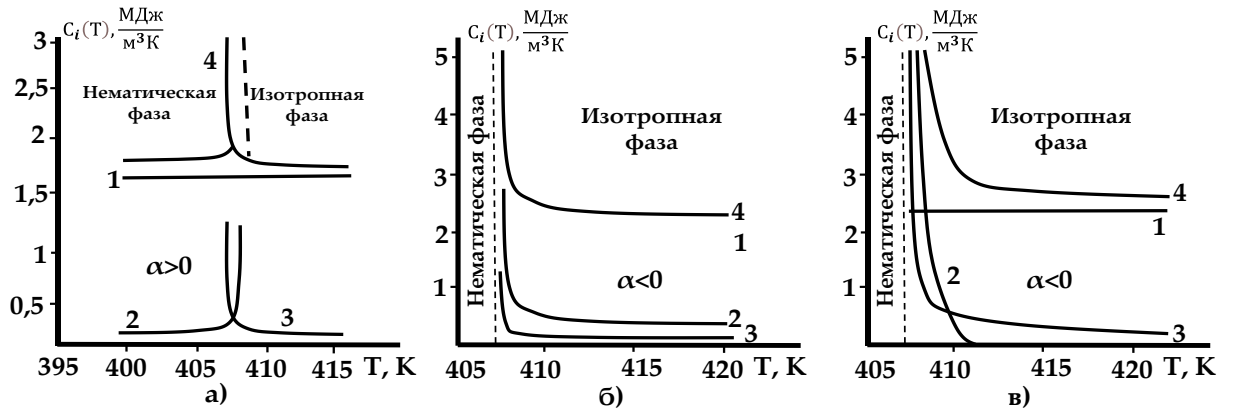


Рис.3.1.-Результаты численного расчёта зависимости теплоёмкости изотропной фазы ПАА от температуры при значении давления $P - P_c = 0$: а) по формуле (3.32) с условием устойчивости нематической фазы ($\alpha > 0$); б) по формуле (3.32) с условием устойчивости изотропной фазы ($\alpha < 0$); в) по формуле (3.29) с условием устойчивости изотропной фазы ($\alpha < 0$)

Вклад флуктуации ориентационного параметра порядка в теплоёмкость изотропной фазы для всех случаев был рассчитан по формуле (3.31е), и результаты отражены на рис 3.1. кривыми 3. Суммарная теплоёмкость изотропной фазы ПАА, рассчитанное по формуле (3.32), представлена на рис. 3.1а и на рис. 3.1б, кривыми 4.

Как видно, по результатам приближённого расчёта согласно формуле (3.32), более близким и подходящим для описания аномального поведения теплоёмкости изотропной фазы ПАА являются, использованные для расчёта результатов, приведённых на рис.3.1 б, параметры и условия.

Рассмотрим результаты численного расчёта температурной зависимости теплоёмкости изотропной фазы ПАА по более общему выражению (3.29).

Для проведения численных расчётов зависимости компонент теплоёмкости изотропной фазы ПАА от температуры, согласно выражениям (3.29), исходим из условия и параметры, использованные для построения кривых на рис. 3.1б. Результаты численного расчёта температурной зависимости компонент теплоёмкости изотропной фазы по формулам (3.29), при значении давления $P - P_c = 0$ и плотности $\rho = 1124 \text{ кг/м}^3$, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.-Результаты численного расчёта зависимость теплоёмкости ПАА от температуры по выражениям (3.29) при значении давления $P-P_c=0$ и плотности $\rho_1 = 1124 \text{ кг/м}^3$

T, К	c_{pi}^k МДж/м ³ К	c_{pi}^c , МДж/м ³ К	c_{pi}^r , МДж/м ³ К	c_{pi}^θ , МДж/м ³ К	$c_{pi}^{r\theta}$, МДж/м ³ К	c_{pi}^f , МДж/м ³ К	c_{pi} МДж/м ³ К
408,30	0,1326	2,1592	0,1830	8,0992	8.6731	6,6234	25,8705
408,34	0,1326	2,1592	0,1817	5,4770	7.9941	4,6840	20,6286
408,36	0,1326	2,1592	0,1807	4,3182	7.4958	3,8224	18,1089
408,38	0,1326	2,1592	0,1799	3,6290	7.0906	3,3128	16,5041
409,00	0,1327	2,1593	0,1702	0,7222	2.5941	1,1235	6,902
409,50	0,1327	2,1594	0,1671	0,3884	1,3058	0,8603	5,0137
410,00	0,1327	2,1595	0,1653	0,2203	0.5993	0,7246	4,0017
410,50	0,1328	2,1596	0,1642	0,1153	0.2129	0,6385	3,4233
411,00	0,1336	2,1597	0,1636	0,0442	0.0343	0,5778	3,1132
411,36	0,1328	2,1598	0,1634	0.0007	0	0,5432	2,9999
412,00	0,1328	2,1599	0,1636	0	0	0,4960	2,9523
414,00	0,1330	2,1602	0,1659	0	0	0,4035	2,8626
416,00	0,1331	2,1606	0,1706	0	0	0,3506	2,8149
418,00	0,1332	2,1612	0,1760	0	0	0,3154	2,7858
420,00	0,1333	2,1614	0,1844	0	0	0,2399	2,719

Зависимость суммарного значения радиальных (регулярных) частей теплоёмкости ПАА - $c_{pi}(r) = c_{pi}^k + c_{pi}^c + c_{pi}^r$ от температуры, представлены на рис.3.1в прямой линией 1. Как видно имеет место характерное жидкостям слабый рост теплоёмкости с увеличением температуры. Зависимость вкладов, связанных с ближним ориентационным порядком компонент теплоёмкости ПАА, $c_{pi}(\theta) = c_{pi}^\theta + c_{pi}^{r\theta}$ от температуры на рис.3.1в представляет кривой 2.

Вклады ближнего ориентационного порядка проявляется в очень узкой температурной окрестности точки фазового перехода (408,3 ÷ 411,36 К) и за пределы этой области принимают отрицательные значения, которых мы полагали равным нулю. Резкое уменьшение до нуля значения $c_{pi}(\theta)$ в узком интервале температуры, влияет и на качество температурной зависимости общего значения теплоёмкости изотропной фазы (кривая 4 на рис. 3.1в), появляется точка слабого перегиба.

В целом зависимость суммарного значения теплоёмкости от температуры существенный и в окрестности точки фазового перехода проявляет аномальный рост. Кривые 4 представляющие температурную зависимость сум-

марного значения теплоёмкости ПАА на рис.3.1, качественно соответствуют имеющимся в литературе информациям.

В таблице 3.2 приведены результаты численного расчёта зависимости компонент теплоёмкости изотропной фазы ПАА от плотности, при значении температуры $T_1 = 410,5 \text{ K}$ и давлении $P - P_c = 0$.

Таблица 3.2.-Зависимость теплоёмкости изотропной фазы ПАА от плотности жидкости при давлении $P - P_c = 0$ и температуре $T_1 = 410,5 \text{ K}$

ρ кг/м ³	C_{pi}^k МДж/м ³ К	C_{pi}^c МДж/м ³ К	C_{pi}^r МДж/м ³ К	C_{pi}^θ МДж/м ³ К	$C_{pi}^{r\theta}$ МДж/м ³ К	C_{pi}^f МДж/м ³ К	$C_{об}$ МДж/м ³ К
1158	0.1368	2.2922	0.2057	0.1444	0.2668	0,6385	3,6844
1153	0.1362	2.2725	0.1989	0,1391	0.2579	0,6385	3,6492
1149	0.1357	2.2567	0.1936	0,1359	0.2511	0,6385	3,6115
1142	0.1349	2.2293	0.1848	0.1297	0.2396	0,6385	3,5568
1138	0.1344	2.2137	0.1899	0.1264	0.2334	0,6385	3,5363
1135	0.1341	2.2021	0.1765	0,1239	0.2288	0,6385	3,5039
1131	0.1336	2.1866	0.1719	0,1207	0.2229	0,6385	3,4742
1127	0.1331	2.1711	0.1674	0,1176	0.2171	0,6385	3,4448
1124	0.1328	2.1596	0, 1642	0.1153	0.2129	0,6385	3,4233
1121	0.1324	2.1481	0.1610	0,1131	0.2088	0,6385	3,4019

Как видно из приведённых в таблице 3.2. результатов, зависимость радикальных компонент теплоёмкости ПАА от плотность также слабые, но более существенные, чем их зависимость от температуры. Это связано с более сильной (квадратичной) зависимостью их потенциальных частей от плотности. Незначительно и зависимость ориентационных частей теплоёмкости, особенно ($C_{pi}^{r\theta}$) от плотности. Флуктуационный компонент теплоёмкости изотропной фазы ПАА (C_{pi}^f) согласно выражение (3.29е) от плотности не зависит. Зависимость суммарного значения теплоёмкость от плотности также слабое (при изменении плотности на 3,2%, изменяется на 7,6%). В плотностные зависимости компонент теплоёмкости изотропной фазы ПАА аномальный рост не имеется.

Необходимо, отметит, что потенциал Майера -Заупе (3.26а)) является полуфеноменологическим, содержит макроскопического параметра жидкости η . Полученное выражение (3.29) более общее и расчёты зависимости теплоёмкости от температуры и плотности можно провести для любого НЖК с исполь-

зованием любых потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

3.3. Описание ориентационных упругих свойств НЖК в локально - равновесном приближении

Известно, что при молекулярно-статистическом описании свойства жидких систем, в рамке локально – равновесного приближения можно исследовать только их обратимые и не диссипативные свойства. Упругие свойства жидкостей относятся к их не диссипативным динамическим свойствам. Динамические величины, которые описывают вязкоупругие свойства жидкостей, являются плотности компонент тензоров переноса импульса и момент импульса молекул (3.10), обусловленные поступательными (t), вращательными (r) степенями свободы несферических молекул и их взаимодействиями (tr, rt). Усредняя уравнение изменения компонент этих тензоров (3.11) по локально - равновесной функции распределения получим систему уравнения локальной гидродинамики, позволяющий исследовать упругие свойства жидкостей. Поскольку мы рассмотрим только ориентационную упругость, ограничиваемся уравнением изменения $\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ по времени. В локально - равновесном приближении релаксационные источники уравнений баланса (3.11) обращаются в нуль ($\langle \hat{I}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \equiv 0$). Пренебрегая вклады диффузионных и термоупругих процессов в вязкоупругие свойства жидкостей (т.е. полагая $J_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \equiv J_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \equiv S_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \equiv S_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \equiv 0$), и переходя от компонент тензоров $\hat{P}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ в (3.11), к компонентам тензора напряжения $\hat{\sigma}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ по формуле

$$\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) = -P_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) + P_r(\vec{x}, \vec{\theta}, t)\delta^{\alpha\beta},$$

находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} = & P_r(\vec{x}, \vec{\theta}, t)\delta^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (u^\gamma(\vec{x}, t) + P_r(\vec{x}, \vec{\theta}, t)\delta^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma(\vec{x}, t) + \\ & + \left(\frac{\partial P_r(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} \right) = A_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \end{aligned} \quad (3.33)$$

В работе [103] на основе законов сохранения плотности число частиц и внутренней энергии жидкости, полученного усреднением (3.6) и (3.7) по локально равновесному статистическому ансамблю (1.35a), в линейном

приближении получено:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} &= -\rho(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\alpha} - \rho(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \frac{\partial (a^{\alpha\beta} \omega^\beta(\vec{x}, t))}{\partial \theta^\alpha}, \\ \frac{\partial e(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} &= -\left(e(\vec{x}, \vec{\theta}, t) + P_t(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \right) \frac{\partial u^\gamma(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} - P_t(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta} \right\} - \\ &\quad - P_t(\vec{x}, \vec{\theta}, t) (\text{rot}_{\vec{e}} \vec{u}(\vec{x}, t) \vec{e}), \dots - e(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\beta} \omega^\beta(\vec{x}, t)) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Вставляя (3.34) в выражение производного давления по времени –

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P(\rho, T)}{\partial t} \right) &= \left(\frac{\partial P(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{\partial \rho(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} \right) + \left(\frac{\partial P(\rho, T)}{\partial T} \right)_n \left(\frac{\partial T(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} \right) = \\ &= \left(\frac{\partial P(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{\partial \rho(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} \right) + \frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial P(\rho, T)}{\partial T} \right)_n \left(\frac{\partial e(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} \right), \end{aligned}$$

в (1,33) для величины $A_r^{\alpha\beta}$ которого мы называли гидродинамическим источником, получили корректное выражение [103]:

$$\begin{aligned} A_r^{\alpha\beta} &= -\frac{P_t}{2c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho \left\{ \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta} \right\} - P_r \left[1 - \frac{\rho}{P_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial \rho} \right)_T - \frac{(e+P_t)}{P_r c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho \right] \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial u^\gamma(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} \right\} - \\ &\quad - P_r \left[1 - \frac{\rho}{P_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial \rho} \right)_T - \frac{e}{c_V P_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho \right] \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial (a^{\gamma\rho} \omega^\rho(\vec{x}, t))}{\partial \theta^\gamma} - \frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho \frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2} (\text{rot} \vec{u})^\gamma. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Подставляя (3.35) в (3.33), переходя от градиентов скоростей к градиентам пространственного (\vec{l}) и ориентационного ($\vec{\Omega}$) смещений ($\vec{u} = \frac{\partial \vec{l}}{\partial t}$, $\vec{\omega} = \frac{\partial \vec{\Omega}}{\partial t}$), и опуская по обе части равенства производного по времени, для тензора $\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ получим выражение [103, 105, 107, 121]

$$\begin{aligned} \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -\frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho \left\{ \frac{\partial S^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta} \right\} - P_r \left[\frac{\rho}{P_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial \rho} \right)_T + \frac{(e+P_t)}{P_r c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right] \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial S^\gamma(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} \right\} - \\ &\quad - P_r \left[\frac{\rho}{P_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial \rho} \right)_T + \frac{e}{c_V P_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right] \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial (a^{\gamma\rho} \Omega^\rho(\vec{x}, t))}{\partial \theta^\gamma} - \frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho \frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2} (\text{rot} \vec{S})^\gamma \end{aligned} \quad (3.36)$$

В соответствие с законом Гука коэффициенты, связывающие тензоры напряжения ($\sigma^{\alpha\beta}$) с тензорами деформации ($\frac{\partial l^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta}$), называются модулями упругости. Следовательно, в (3.36) коэффициенты при соответствующих градиентах пространственного и ориентационного смещения до точности знака, представляют соответствующие модули упругости [105, 112]:

$$\begin{aligned} K_{11}^r &= \frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho; \quad K_{22}^r = \frac{P_t}{2c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho; \quad K_{33}^r = P_r \left[\frac{\rho}{P_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial \rho} \right)_T + \frac{e}{c_V P_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right]; \\ K_V^r &= P_r \left[\frac{\rho}{P_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial \rho} \right)_T + \frac{(e+P_t)}{P_r c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right] \end{aligned} \quad (3.37)$$

В соответствие с принятыми обозначениями, например [8], через коэффициенты, K_{11} , K_{22} , K_{33} обозначается модули упругости соответствующие деформациям поперечного изгиба (K_{11}), продольного изгиба (K_{22}) и кручения (K_{33}). Последний модуль упругости K_V^r обусловлена дефор-

мациям типа объёмного сжатия (или расширения) и для несжимаемых жидкостей они равны нулю, поэтому в [1] как коэффициент ориентационной упругости НЖК, не указан.

Согласно (3.17) выражение для плотности внутренней энергии (e) и давления жидкости (P), принимают вид [106]:

$$e(T, \rho) = 3nk_B T + \frac{n^2}{2} \int \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij}) g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij}; \quad (3.38 \text{ а})$$

$$\left. \begin{matrix} P_t(T, n) \\ P_r(T, n) \end{matrix} \right\} = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \left\{ \begin{matrix} \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial x_{ij}} x_{ij} \\ \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial \theta_{ij}} \theta_{ij} \end{matrix} \right. g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij}; \quad (3.38 \text{ б})$$

где $g_o(x_{ij}, \theta_{ij})$ – равновесная радиальная функция распределения молекул.

Как было отмечено, выражения (3.38), являются калорическими и термическими уравнениями состояния жидкости, используя которых можно определить коэффициенты упругости (3.37). Теперь, как видно из (3.38), при статистическом описании упругих свойств жидкостей, задача исследования ориентационных упругих свойств НЖК сводится к задаче определения потенциала межмолекулярного взаимодействия - $\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})$ и равновесной радиальной функции распределения молекул $g_o(x_{ij}, \theta_{ij})$.

Переходя к безразмерным переменным $r = \frac{x_{ij}}{\sigma}$; $\tilde{T} = \frac{k_B T}{\epsilon}$; $\tilde{n} = \frac{\pi \sigma^2 L}{4} n$; $\tilde{\Phi} = \frac{\Phi}{\epsilon}$, где σ – диаметр и L -длина стержнеобразных молекул, ϵ – энергетическая глубина потенциала взаимодействия молекул, приводим выражения для плотности внутренней энергии, давления и входящих в (3.37) их производных, к безразмерному виду [103, 105]:

$$\begin{aligned} e(T, \rho) &= \frac{12 \epsilon \tilde{n} \tilde{T}}{\pi \sigma^2 L} + \frac{32 \epsilon \tilde{n}^2}{\pi \sigma L^2} \int \tilde{\Phi}(r, \theta) g_o(r, \theta) d\vec{r} d\vec{\theta}; \\ \left. \begin{matrix} P_t(T, n) \\ P_r(T, n) \end{matrix} \right\} &= \frac{4 \epsilon \tilde{n} \tilde{T}}{\pi \sigma^2 L} - \frac{32 \epsilon \tilde{n}^2}{3 \pi \sigma L^2} \int \left\{ \begin{matrix} \frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial r} r \\ \frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta} \theta \end{matrix} \right. g_o(r, \theta) d\vec{r} d\vec{\theta}; ; \\ c_V &= \frac{d e(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{dT} = \frac{18 k_B}{\pi \sigma^2 L} \left\{ \tilde{n} + \left(\frac{2 \tilde{n}}{\tilde{T}} \right)^2 \frac{L}{\sigma} \int (\tilde{\Phi}(r, \theta))^2 g_o(r, \theta) r^2 dr d\theta \right\} \quad (3.39 \text{ б}) \\ \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n &= \frac{4 k_B}{\pi \sigma^2 L} \left\{ \tilde{n} - \left(\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \right)^2 \frac{4 \sigma}{3 L} \int \frac{\partial (\tilde{\Phi}(r, \theta))^2}{\partial \theta} g_o(r, \theta) b r^2 dr d\theta \right\} \\ \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T &= \frac{4 \epsilon}{\pi \sigma^2 L} \left(\tilde{T} - \frac{16 \sigma \tilde{n}}{3 L} \int \frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta} g_o(r, \theta) b r^2 dr d\theta \right) \end{aligned}$$

Для жидких систем состоящих из жёстких молекул, выбираем $\tilde{\Phi}(r, \theta)$ и $g_o(r, \theta)$ в виде [9]:

$$\tilde{\Phi}(r, \theta) = \begin{cases} \delta(r-1), & \text{при } 0 < r \leq 1 \\ \tilde{\Phi}_{ij}(r, \theta), & \text{при } r > 1. \end{cases} \quad (3.40 \text{ а})$$

$$g_0(r, \theta) = \begin{cases} y(1) = \frac{2-\tilde{n}}{2(1-\tilde{n})}, & \text{при } r \leq 1 \quad \text{а)} \\ y(r)e^{-\frac{\tilde{\Phi}_{ij}(r, \theta)}{\tilde{T}}}, & \text{при } r > 1. \quad \text{б)}. \end{cases} \quad (3.40 \text{ б})$$

Рассмотрим простой случай, когда потенциала взаимодействия молекул, можно представить в виде суммы радиальных и ориентационных частей (см (3.21)), и в качестве радиальные и ориентационные части потенциала, используем известные потенциалы Леннард-Джонса (3.22) и Майера-Заупе (3.23).

Для равновесного значения ориентационного параметра порядка η , используем полученного в [101] выражение $\eta(P, T) = \frac{3}{4}\eta_c \left(1 + \frac{\sqrt{T_i - T + \beta(P - P_c)}}{3\sqrt{T_i - T_c}}\right)$, где T_c – температура равновесия нематической и изотропной фазы, η_c - критическое значение η , T_i - температура выше, которого нематическая фаза неустойчива, P – давление жидкости.

Определяя по литературным данным значения входящих в (3.39) параметров: $\epsilon = \frac{A}{V_m^2} = 2,54 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$; $\epsilon = 4\epsilon_0 = 2,88 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$; $T_c = T_{NI} = 408, 3^\circ \text{ К}$;
 $\eta_c = 0,34$; $T_i - T_c = 0,34^\circ \text{ К}$; $\rho = 1158 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$; $\mu \approx 0,258 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$; $\sigma : L = 4 : 14, A^\circ$;
 $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-10}, \text{ м}$; $\alpha = 0,017 \frac{\text{кДж}}{\text{кгК}}$, проводим численный расчёт зависимости ориентационных упругих коэффициентов (3.37) для нематического жидкого кристалла ПАА [106]. В таблице 3.3, приведены результаты численного расчёта зависимости коэффициентов ориентационной упругости ПАА от температуры, при двух значениях плотности и давления жидкости. Как видно из таблицы с увеличением температуры значения коэффициентов упругости уменьшаются, а с увеличение плотности и давления растут, что вполне соответствует свойствам жидкостей.

На рис.2а представлены результаты численных расчётов температурной зависимости коэффициентов (модулей упругости K_{11}, K_{22}, K_{33} по формулам (3,370 с учётом (3.39), при значении давления $P = P_c$ и двух значения плотности: $\rho_1 = 1124 \text{ кг/ м}^3$ (пунктирные линии) и $\rho_2 = 1158 \text{ кг/ м}^3$ (сплошные линии). Как видно с увеличением температуры значения модулей ориентационной упруго-

сти ПАА нелинейно уменьшается, что соответствует результатам наших термодинамических расчётов (рис.2.13) и экспериментальным результатам (2.14) и (3.2в). Заметно, что с увеличением плотности жидкости значения модулей упругости увеличиваются и их температурная зависимость усиливаются.

Таблица 3.3.-Зависимость коэффициентов ориентационной упругости ПАА от температуры при двух значениях плотности ($\rho_1 = 1158 \text{ кг/м}^3$, $\rho = 1124 \text{ кг/м}^3$) и двух значениях давления (P - P_c = 0, P - P_c = 10 МПа).

T(K)	$K_{11}^r, \text{ МПа}$	$K_{22}^r, \text{ МПа}$	$K_{33}^r, \text{ МПа}$	$K_{11}^r, \text{ МПа}$	$K_{22}^r, \text{ МПа}$	$K_{33}^r, \text{ МПа}$	
	$\rho_1 = 1158 \text{ кг/м}^3$			$\rho = 1124 \text{ кг/м}^3$			
	P - P _c = 0,						
390,00	0,6670	0,3334	0,9664	0,5440	0,2720	0,8024	
*395,00	0,6056	0,3028	0,9042	0,4920	0,2460	0,7530	
400,00	0,5150	0,2574	0,8114	0,4152	0,2076	0,6790	
402,00	0,4648	0,2324	0,7598	0,3728	0,1864	0,6376	
404,00	0,4018	0,2008	0,6944	0,3196	0,1598	0,5850	
406,00	0,3188	0,1594	0,6078	0,2496	0,1248	0,5152	
408,00	0,2018	0,1010	0,4842	0,1508	0,0754	0,4154	
408,30	0,1796	0,0898	0,4606	0,1322	0,0660	0,3964	
408,32	0,1782	0,0890	0,4590	0,1308	0,0654	0,3950	
408,60	0,1558	0,0780	0,4352	0,1120	0,0560	0,3758	
408,64	0,1526	0,0762	0,4318	0,1092	0,0546	0,3730	
	P - P _c = 10 МПа						
390,00		0,3432	0,9846	0,5604	0,2802	0,8168	
*395,00	0,6316	0,3158	0,9292	0,514	0,257	0,7732	
400,00	0,5526	0,2762	0,849	0,447	0,2236	0,7094	
402,00	0,5102	0,255	0,8056	0,4112	0,2056	0,6746	
404,00	0,4582	0,229	0,7522	0,3672	0,1836	0,6318	
406,00	0,3924	0,1962	0,6842	0,3116	0,1558	0,5772	
408,00	0,3052	0,1526	0,5934	0,238	0,119	0,5038	
408,30	0,2894	0,1448	0,5768	0,2246	0,1124	0,4906	
408,32	0,2884	0,1442	0,5758	0,2238	0,1118	0,4896	
408,60	0,2728	0,1364	0,5594	0,2106	0,1054	0,4764	
408,64	0,2706	0,1352	0,557	0,2088	0,1044	0,4746	
	Эксперимент [11]						
*395,00	6,9	3,8	11,9				

На рис.3.2б, приведены результаты численного расчёта температурной зависимости коэффициентов ориентационной упругости ПАА, при значении плотности жидкости $\rho_1 = 1124 \text{ кг/м}^3$ и двух значениях давления жидкости (P - P_c = 0, и P - P_c = 10 МПа). Здесь, также наблюдается прирост значений коэффициентов упругости с увеличением давления. Однако, влияние плотность на

температурную зависимость коэффициентов упругости более существенно в области низких температур, а влияние давления больше проявляется в области низких температур. На рис. 3.2в отражены экспериментальные результаты из [10, ст. 105].

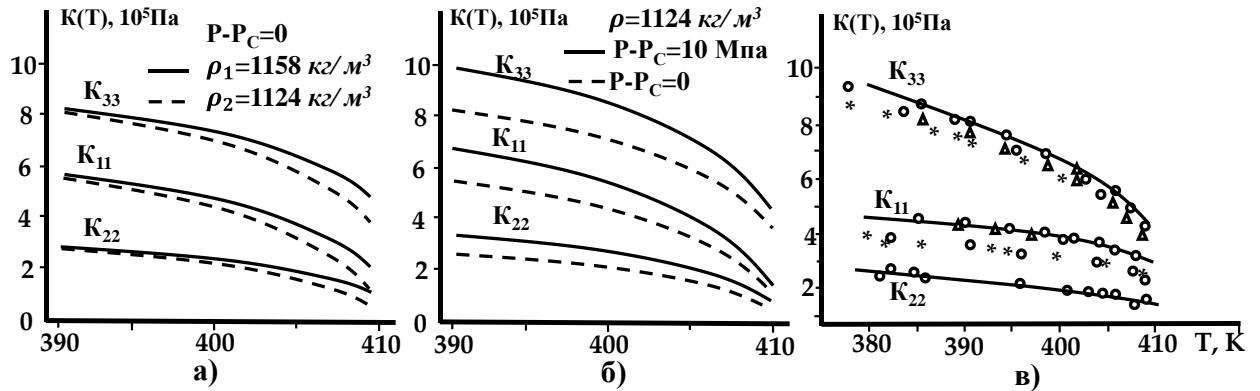


Рисунок 3.2.-Зависимость коэффициентов ориентационной упругости ПАА от температуры, при фиксированные значения плотности и давления

Как видно, результаты наших расчётов и экспериментальные данные близки, особенно при высоких значениях давления. В целом, результаты наших расчётов несколько выше, чем экспериментальные результаты на рис. 1в. Однако, имеются и большие расхождения и в самих экспериментальных результатах. Например, согласно приведённым в [3] результаты, значения K при температуре 395 К гораздо больше чем на рис.1в. Отношение значения коэффициентов ориентационных упругостей $\frac{K_{22}}{K_{11}}, \frac{K_{33}}{K_{11}}$, согласно таблице 3.3. соответствуют числам, приведённым в [6]. Правда косвенно, но результаты наши теоретических исследовани по температурной зависимости упругости НЖК, качественно согласуются с экспеиментальными результатами по зависимости интенсивности светого луча проходящего через НЖК от величины одноосной деформации [98]

Порядок и единицы измерения наших результатов и имеющиеся в литературе информации в некоторых случаях не совпадают. В [3], например, коэффициенты ориентационной упругости оцениваются как отношение энергии взаимодействия молекул и их взаимное расстояние и получают для K

$\sim 10^{-7}$ дина, когда у нас порядок и единица измерения ориентационных модулей упругости $K \sim 10^5 \text{ Па}$. Мы определяем макроскопические модули ориентационной упругости. Если, записать наши результаты в обозначениях энергии межмолекулярного взаимодействия ϵ , и эффективного диаметра молекул σ порядок наших результатов также будет 10^{-12} Н ($K \sim \frac{\epsilon}{\sigma} \sim 6 \cdot 10^{-12} \text{ Н}$).

3.4. Заключение по третьей главе

Основные результаты этой главы заключаются в том что:

1. В рамках обобщённого для описания сложных асимметричных жидкостей равновесной статистической функции распределения молекул определен неизвестное во второй главе регулярной части теплоёмкости изотропной фазы НЖК. Подробно описана и рассчитана вклады каждой компоненты теплоёмкости изотропной фазы НЖК для ПАА.

2. В рамках локально равновесного приближения определена микроскопические (молекулярно-статистические) выражения модулей ориентационной упругости НЖК при ориентационных деформациях. Сопоставлены результаты термодинамического и молекулярно-статистического описания модулей ориентационной упругости ПАА и экспериментальные результаты. Соответствия хорошие.

3. Заметим, что использованные нами потенциалы упрощённые, и при расчётах значения интегральных множителей - $a(r)$ и $a(\theta)$, полагались постоянными и равными единице. При выборе более подходящих для нематических жидких кристаллов потенциалов межмолекулярного взаимодействия и значения параметров состояния, можно получить, более хорошие и близкое к экспериментальным данным результаты.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ДИНАМИЧЕСКИХ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

4.1. Релаксационные процессы и динамические свойства теплофизических параметров жидкостей

В реальных условиях эксплуатации, и даже в естественных условиях нахождения, жидкие системы подвергаются различного рода внешним воздействиям, в том числе высокочастотным и высокоинтенсивным возмущениям. В большинстве случаев, поэтому, жидкие системы находятся не в равновесном, а в динамическом, неравновесном состоянии. Исследования [34-37, 52, 53] показывают, что теплофизические свойства жидкостей при динамических неравновесных процессах существенно отличаются от их таких же свойств при статических и медленных (равновесных и локально - равновесных) процессах, и сильно зависят от природы происходящих в жидкостях внутренних релаксационных явлений.

При медленных и статических процессах, когда $\nu\tau \ll 1$ (ν - частота внешнего возмущения, τ - характерная время внутреннего релаксационного процесса жидкости) вязкоупругие свойства жидкостей характеризуется, статическими значениями вязкостей и модулей упругости.

При высокочастотных динамических процессах (где $\nu\tau \gg 1$), жидкости ведут себя как упругое твёрдое тело, текучесть у них как бы замораживается, и вязкоупругие свойства жидкостей характеризуются высокочастотными значениями модулей упругости (K_∞) (см. [34-35])

Между низкочастотными процессами (с $\nu\tau \ll 1$) и высокочастотными процессами (где $\nu\tau \gg 1$), находится релаксационная область (где $\nu\tau \sim 1$), и вязкоупругие свойства жидких систем в этой области характеризуются, как динамическими значениями коэффициентов вязкостей $\eta(\nu)$, так и динамическими значениями соответствующих модулей упругости $K(\nu)$.

Как было отмечено в первой главе, любая замкнутая система, представ-

ленная самим собой, в конечном итоге приходят к равновесному состоянию и самопроизвольно (без внешнего воздействия) выйти из него не могут. Только в равновесном состоянии термодинамические параметры системы имеют определённые взаимосвязанные значения, которые описываются уравнениями состояния. Если под действием каких-либо внешних возмущений, какие-то параметры термодинамические системы, испытывают внезапные изменения, другие связанные с этим параметром характерных величин жидкой системы, не успевают мгновенно изменяться и принимать значения, соответствующее этому изменённому значению внешнего параметра. Для этого требуется определённое время. Процесс восстановления нового равновесного соотношения между параметрами состояния системы после изменения их значений под действием внешнего возмущения, называется релаксационным процессом [74]. Время, в течение которого устанавливается новое равновесное соотношение между параметрами состояния, называется временем релаксации процесса.

Релаксируют все параметры системы (объем, температура, параметр порядка, вязкость, функции распределения молекул, и т.д.). Однако, значение характерных времён релаксации каждой из этих параметров жидкостей, разные. Например, время установление равновесного распределения энергии по поступательным степеням свободы молекул (равновесное распределение Максвелла по скоростям) порядка $\tau_t \sim 10-13$ с. Это время, в течение которого избыточный импульс полученное молекулами на границе жидкости от внешнего возмущения, перераспределяется между поступательными степенями свободы других молекул жидкости. Это самое короткое время релаксации молекулярного масштаба в жидкостях. Согласно существующим оценкам, в газах для установления равновесия по поступательным степеням свободы достаточно несколько столкновений молекул [75-77].

Время установления равновесного распределения по другим степеням свободы молекул гораздо больше. На пример, в работе [78], на основе данных, полученных ультразвуковыми методами (правда для плотных газов), даётся соотношение $\tau_r \sim (5-300) \tau_t$ где τ_r – характерная время вращательной ре-

лаксации. Меньшее значение соответствует тяжёлым газам. Следовательно, для тяжёлых молекул значение времён трансляционной и вращательной релаксации близки. Если, такие же соотношения между вращательными и трансляционными временами релаксации сохраняется и в жидкостях, тогда в рассматриваемом нами нематических жидких кристаллах молекулы, которых достаточно тяжёлые порядок τ_t и τ_r должны быть, почти одинаковыми.

Вращательной релаксацией называют процесс установление равновесия между вращательными степенями свободы молекул (в некоторых работах установление равновесия между поступательными и вращательными степенями свободы [78]).

Поступательных степеней свободы всегда относятся к внешним степеням свободы молекул. Вращательных степеней свободы иногда относят к внешним, а иногда к внутренним. Колебательные, электронные и другие степени степеней свободы молекул, почти всегда относят к внутренним степеням свободы. Если, молекулы жидкости многоатомные, они обладают поступательными, вращательными, колебательными, ориентационными, электронными и другими степенями свободы. Избыточная энергия, полученная под действием внешнего возмущения одной степенью свободы молекулы, перераспределяется между другими степенями свободы до тех пор, пока не установится равнораспределения энергии по всем степеням свободы молекул.

Релаксационные процессы связанные с обменом энергии и восстановлением равновесия между различными степенями свободы молекул, называются термическими релаксационными процессами [79]. Первое и простое объяснение внутренних термических релаксационных процессов было дано Кнезером [80]. Он, причину избыточного поглощения звука в реальных газах и проявления объёмной вязкости в них, видел в обмене энергии между внешними и внутренними степенями свободы молекул этих газов. При этом он поступательные и вращательные степени свободы относил к внешним, а колебательные, электронные к внутренним степеням свободы молекул.

В работе [79], даётся подробный анализ и главным образом макроско-

пические описания термических релаксационных процессов в различных термодинамических системах.

Мы в этой главе, главным образом, исследуем механизмы внутренних термических релаксационных процессов и в большей степени рассмотрим вращательные релаксационные процессы и их вклады в динамические вязкоупругие свойства НЖК.

Кроме термических релаксационных процессов в определении динамических теплофизических свойств жидкостей большую роль играют структурные релаксационные процессы [51,81, 82]. Уже общепризнанный факт, что жидкости, даже самые простые, имеют определённую структуру, например, радиальную. Более сложные органические жидкости и жидкие кристаллы могут иметь и дальнюю ориентационную или другую структуру, связанную с формой и расположением сложных молекул в них. Мы в предыдущих главах убедились, что без учёта радиальной структуры, определяемые значения теплофизических параметров жидкостей становятся заниженными, а без учёта дальней ориентационной структуры невозможно описание особенности физических свойств нематических жидких кристаллов.

Под действием внешнего возмущения существующая структура жидкостей изменяется и искажается. Для восстановления новой равновесной структуры также требуется определённое время. Процесс возвращения жидкости к новой равновесной структуре, называется структурным релаксационным процессом. Время, в течение которого восстанавливается новая равновесная структура, называется временем структурной релаксации. У многих специалистов такое мнение, что структурная релаксация в жидкостях характеризуется непрерывным спектром времён релаксации [51]. Однако, в ряде других работ [34,84-87], показывают, что в жидкостях имеет место и дискретные структурные релаксационные процессы с определёнными характерными временами релаксации.

В работе [87], приведены критерии, которые позволяют отличить характерные времена структурных и термических релаксационных процессов. Со-

гласно этих критерий, если с увеличением температуры, значение характерного время релаксации растёт, это термический релаксационный процесс. Если с увеличением температуры значения время релаксации, уменьшается, это характерная время структурной релаксации. Такие поведения температурных свойств термических и структурных релаксационных процессов объясняется тем, что при высоких температурах энергия приходящие на внешние степени свободы становится больше и её перераспределение требует большего времени. В газах они самые большие. При повышении температуры структура жидкостей становится «рыхлым» и восстановление «рыхлой» (не совершенной) структуры требует меньшего времени. Конечно, это не строгое определение характера релаксационных процессов. Мы в этой главе в основном ограничиваемся рассмотрением термических релаксационных процессов, в частности вращательными релаксационными процессами в НЖК.

4.2. Молекулярно-статистическое описание термических релаксационных процессов и определение их вклады в динамические вязкоупругие свойства нематических жидких кристаллов.

В первом разделе третьей главы, нами была сформулирована система уравнений баланса плотности динамических величин, характеризующих неравновесного состояния асимметричных жидкостей (3.6.) - (3.11). В качестве плотности динамических величин, характеризующих вязкоупругие свойства асимметричных жидкостей, была использована динамические плотности компонент тензоров переноса импульса и момента импульса молекул $\hat{P}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$, уравнения временной эволюции, которых имеют вид (3.11). Усредняя (3.11) по НФР (1.33), получим систему уравнения обобщённой гидродинамики, позволяющее описать динамические вязкоупругие свойства асимметричных жидкостей. Переходя из компонент тензоров переноса импульса $P^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ к компонентам тензоров напряжения $\sigma^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) = -P^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) + P\delta^{\alpha\beta}$, пренебрегая вклады диффузионных и термоупругих

процессов в вязкоупругие свойства жидкости (т.е. полагая $\hat{J}^\alpha, \hat{S}^\alpha \equiv 0$), эту систему уравнения в линейном приближение, можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} &= A_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) + I_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t); & \frac{\partial \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} &= I_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t); \\ \frac{\partial \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} &= A_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) + I_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Процедура определения релаксационных источников $I^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ исходя из (3.12) и (1.33) долгая и сложная, но выполнимая вычислительная задача, реализуя которого, в линейном приближении по отклонениям параметров состояния жидкой системы от их равновесного значения, получим,

$$\begin{aligned} I_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -\chi_{tt}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \sigma_t^{\gamma\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) - \chi_{tr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \sigma_r^{\gamma\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) - \chi_{ttr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \sigma_{tr}^{\gamma\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}, t), \\ I_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -\chi_{rr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \sigma_r^{\gamma\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) - \chi_{rt}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \sigma_t^{\gamma\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) - \chi_{rrt}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \sigma_{tr}^{\gamma\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}, t), \\ I_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -\chi_{trtr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \sigma_{tr}^{\gamma\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) - \chi_{trt}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \sigma_t^{\gamma\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) - \chi_{trr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \sigma_r^{\gamma\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}, t). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Здесь, тензорные коэффициенты $\chi^{\alpha\beta\gamma\sigma}$, имеют размерность обратного размера времени. Обратные значения этих тензоров представляются, как характерные времена релаксации и имеют очень сложный вид. Например:

$$\begin{aligned} \chi_{tt}^{\alpha\beta\gamma\sigma} &= (\tau_{tt}^{\alpha\beta\gamma\sigma})^{-1} = \frac{\langle \hat{P}_r^{\lambda\gamma}(\vec{X}, \vec{\theta}) \hat{P}_r^{\rho\sigma}(t) \rangle_0 \int_{-\infty}^0 \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{X}, \vec{\theta}) \hat{I}_t^{\lambda\rho}(t_1) \rangle_0 dt_1}{\Delta} \\ \chi_{tr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} &= (\tau_{tr}^{\alpha\beta\gamma\sigma})^{-1} = \frac{\langle \hat{P}_r^{\lambda\gamma}(\vec{X}, \vec{\theta}) \hat{P}_r^{\rho\sigma}(t) \rangle_0 \int_{-\infty}^0 \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{X}, \vec{\theta}) \hat{I}_t^{\lambda\rho}(t_1) \rangle_0 dt_1}{\Delta} \\ \chi_{ttr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} &= (\tau_{ttr}^{\alpha\beta\gamma\sigma})^{-1} = \frac{\langle \hat{P}_r^{\lambda\gamma}(\vec{X}, \vec{\theta}) \hat{P}_r^{\rho\sigma}(t) \rangle_0 \int_{-\infty}^0 \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{X}, \vec{\theta}) \hat{I}_t^{\lambda\rho}(t_1) \rangle_0 dt_1}{\Delta} \\ \chi_{rrr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} &= (\tau_{rrr}^{\alpha\beta\gamma\sigma})^{-1} = \frac{\langle \hat{P}_t^{\lambda\gamma}(\vec{X}, \vec{\theta}) \hat{P}_t^{\rho\sigma}(t) \rangle_0 \int_{-\infty}^0 \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{X}, \vec{\theta}) \hat{I}_r^{\lambda\rho}(t_1) \rangle_0 dt_1}{\Delta}; \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\Delta = \langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_t^{\rho\lambda}(t) \rangle_0 \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_r^{\rho\lambda}(t) \rangle_0 - \langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_r^{\rho\lambda}(t) \rangle_0 \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_t^{\rho\lambda}(t) \rangle_0.$$

Очевидно, что в таком сложном виде, тензора четвёртого ранга

$$\tau_{rrr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} = (\chi_{rrr}^{\alpha\beta\gamma\sigma})^{-1} \text{ с 81 компонентами, не могут представлять реаль-$$

ные характерные времена релаксационных процессов, которые являются скалярными однокомпонентными величинами. Поэтому, с целью понижение ранга тензоров $\tau^{\alpha\beta\gamma\sigma} = (\chi^{\alpha\beta\gamma\sigma})^{-1}$, используем ряд упрощающие предположения. В частности: 1) полагаем, что корреляция между компонентами тензоров напряжений, обусловленные одинаковыми степенями свободы молекул на много сильнее, чем корреляция между компонентами тензоров напряжений,

обусловленные разными степенями свободы молекул, т.е.

$$\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \tilde{P}_t^{\rho\lambda}(t) \rangle_0, \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \tilde{P}_r^{\rho\lambda}(t) \rangle_0 \gg \langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \tilde{P}_r^{\rho\lambda}(t) \rangle_0, \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \tilde{P}_t^{\rho\lambda}(t) \rangle_0. \quad (4.4)$$

Тогда в выражениях $\tau^{\alpha\beta\gamma\sigma} = (\chi^{\alpha\beta\gamma\sigma})^{-1}$ можно пренебрегать членами содержащих корреляторов $\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \tilde{P}_r^{\rho\lambda}(t) \rangle_0$, $\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \tilde{P}_t^{\rho\lambda}(t) \rangle_0$.

Заметим, что использовании упрощающей условия (4.4) в дальнейшем исключает прямые вклады релаксации компонент тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$ и $\sigma_r^{\alpha\beta}$ в динамику временного изменения компонент друг - друга.

2) предполагая $\alpha = \rho$ и $\beta = \lambda$, пренебрегаем вклады релаксации несопадающих компонент этого и других тензоров, на временные изменения соответствующей компоненты данного, рассматриваемого тензора.

В рамках этих предположений, $\chi_{tr}^{\alpha\beta\gamma\sigma} = \chi_{rt}^{\alpha\beta\gamma\sigma} \equiv 0$ и выражения (4.2) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} I_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -\frac{\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{tt}} - \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{ttr}}; \\ I_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -\frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{trtr}} - \frac{\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{trr}} - \frac{\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{trt}}; \\ I_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -\frac{\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{rr}} - \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{rtr}}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Поставляя (4.5) в (4.1) получим систему уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} + \frac{\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{tt}} + \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{ttr}} &= A_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t); \\ \frac{\partial \sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} + \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{trtr}} + \frac{\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{trr}} + \frac{\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{trt}} &= 0; \\ \frac{\partial \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial t} + \frac{\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{rr}} + \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\tau_{rtr}} &= A_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t), \end{aligned} \quad (4.6)$$

которые представляют замкнутую систему уравнения обобщённой (релаксационной) гидродинамики для компонент тензоров вязких напряжений $\sigma^{\alpha\beta}$ и позволяют исследовать динамические вязкоупругие свойства асимметричных жидкостей с учётом вкладов происходящих в них внутренних термических релаксационных процессов. Входящие в (4.6) характерные времена релаксации определяются выражениями

$$\begin{aligned}
\tau_{tt} &= \frac{\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_t^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_{-\infty}^t \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1) \rangle_0 dt_1}; & \tau_{rr} &= \frac{\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_r^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_{-\infty}^t \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1) \rangle_0 dt_1}; \\
\tau_{trtr} &= \frac{\langle \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_{-\infty}^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1) \rangle_0 dt_1}; & \tau_{rttr} &= \frac{\langle \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_{-\infty}^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1) \rangle_0 dt_1}; \\
\tau_{trr} &= \frac{\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_r^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_{-\infty}^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1) \rangle_0 dt_1}; & \tau_{ttr} &= \frac{\langle \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_{-\infty}^t \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1) \rangle_0 dt_1}; \\
\tau_{trt} &= \frac{\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{P}_t^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_{-\infty}^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1) \rangle_0 dt_1}.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Первые индексы характерных времён релаксации указывают на происхождении тензора, временное изменение которого рассматривается, а второй индекс указывает на тензор релаксационный вклад, которого рассматривается в динамику изменение первого тензора по времени. Например, τ_{tt} определяет релаксационный вклад тензора $\sigma_t^{\alpha\beta}$ в динамику временного изменения этого же тензора $\frac{\partial \sigma_t^{\alpha\beta}}{\partial t}$. Характерная время релаксации τ_{ttr} определяет вклад релаксации тензора $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$ в динамину $\frac{\partial \sigma_t^{\alpha\beta}}{\partial t}$.

Как видно из (4.6) прямые релаксационные вклады тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$ и $\sigma_r^{\alpha\beta}$ в закономерность временного изменения друг друга отсутствует. Эти вклады учитываются косвенно, через закономерность временного изменения компоненты интерференционного тензора вязких напряжений $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$. Обращаем внимание на один важный из нашей точки зрения факт – не все входящие в (4.5) характерные времена релаксации имеют размерность времени. Это связано с несовпадением размерности тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$, $\sigma_r^{\alpha\beta}$ и $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$.

Чтобы выяснить физические механизмы рассматриваемых нами термических релаксационных процессов, физический смысл, структуры и размерность характерных времён релаксации, проводим более детальный анализ свойства характерных времён релаксации на основе выражения (4.7). Вставляя в (4.7) выражения тензоров $\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$, $\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ и $\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ из (3.10), и значения $\hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$, $\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ и $\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ из (3.12), определяя равновесные корреля-

торы этих тензоров (только с учётом их кинетические части), определяя согласно интеграла Пуассона $\langle p_i^4 \rangle_0 \cong \langle M_i^4 \rangle_0 = \frac{15}{4} \sqrt{\pi^3 (2mkT)^7}$ и $\langle p_i^2 \rangle_0 \cong \langle M_i^2 \rangle_0 = \frac{3}{2} \sqrt{\pi^3 (2mkT)^5}$ до точности постоянного множителя, для характерных времён релаксации (4.7) находим выражения:

$$\begin{aligned} \tau_{tt} &= \frac{10mkT}{\int_0^t \langle F(t)F(0) \rangle_0 dt} = \frac{10m}{3\beta_{tt}}, \quad \beta_{tt} = \frac{1}{3kT} \int_0^t \langle F(t)F(0) \rangle_0 dt \\ \tau_{rr} &= \frac{10IkT}{\int_0^t \langle N(t)N(0) \rangle_0 dt} = \frac{10I}{3\beta_{rr}}; \quad \beta_{rr} = \frac{1}{3kT} \int_0^t \langle N(t)N(0) \rangle_0 dt \\ \tau_{trtr} &= \frac{\langle \bar{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_{-\infty}^t \langle \bar{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1) \rangle_0 dt_1} = \frac{4\tau_{tt}\tau_{rr}}{\tau_{tt} + \tau_{rr}}, \quad (4.8) \\ \tau_{ttr} &= \tau_{rtt} = \frac{\langle \bar{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_{-\infty}^t \langle \bar{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1) \rangle_0 dt_1} = 2 \sqrt{\frac{m}{I}} \tau_{tr} \\ \tau_{trr} &= \tau_{rtt} = \frac{20}{3} \sqrt{\frac{I}{m}} \tau_{tr}. \quad \tau_{tr} = \frac{\sqrt{Im}}{\beta_{tr}}, \quad \beta_{tr} = \frac{1}{3kT} \int_0^t \langle F(t)N(0) \rangle_0 dt \end{aligned}$$

Согласно выражения (4.8), все входящие в (4.6) характерные времена релаксации определяются через три основные характерные времена релаксации - τ_{tt} , τ_{rr} и τ_{tr} , которые выражают процесс восстановления равновесия между поступательными степенями свободы (τ_{tt}), между вращательными степенями свободы (τ_{rr}) и между поступательными и вращательными степенями свободы молекул (τ_{tr}). Как видно эти характерные времена релаксации определяются через равновесные корреляторы сила-сила $\langle F(t)F(0) \rangle_0$, момент сила-момент сила $\langle N(t)N(0) \rangle_0$ и сила-момент сила $\langle F(0)N(t_1) \rangle_0$.

Входящие в (4.8) параметры β называются коэффициентами внутреннего (микроскопического) трения жидкости [51, 69] или молекулярной вязкости жидкости [60, 96]. В нашем подходе, именно эти равновесные корреляторы входящие в выражениях β определяют молекулярный механизм происходящих в жидкостях необратимых релаксационных процессов. Согласно определения этих корреляторов, на промежутках времени между столкновениями, со стороны соседних молекул на исследуемой молекулы действуют случайные силы $F(t)$, и (или) случайные моменты сил $N(t)$ (на сложных молекулах), которые делают их поступательного и (или) вращательного движения, возмущёнными. Эти случайные силы, как бы оказывают сопротивление движению

молекул и вызывают диссипации энергии, и тем самым обеспечивают необратимость релаксационных процессов, которые описываются характерными временами релаксации τ_{tt} , τ_{rr} и τ_{tr} .

Согласно (3.2) силы и моменты сил, действующих на молекулы, определяется производными Гамильтониана жидкой системы (3.1), точнее производными его потенциальной части. Следовательно, задача определения коэффициентов внутреннего трения (β), характерных времён релаксации (τ) и здесь, сводятся к задаче выбора потенциала межмолекулярного взаимодействия. Подставляя (4.8) в (4.5), для Фурье-образы тензоров

$$\begin{aligned} \sigma^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \sigma^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) dt, \text{ получим:} \\ (1 + i\nu\tau_{tt})\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{l}{m}} \frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}} \sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) &= A_t^{\alpha\beta} \tau_{tt}; \\ (1 + i\nu\tau_{rr})\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{l}{m}} \frac{\tau_{rr}}{\tau_{tr}} \sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) &= A_r^{\alpha\beta} \tau_{rr}; \\ (1 + i\nu\tau_{trtr})\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) + \frac{3}{20} \sqrt{\frac{m}{l}} \frac{\tau_{trtr}}{\tau_{tr}} [\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) - \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu)] &= 0. \end{aligned} \quad (4.9)$$

В ранних работах [83, 101, 107] система линейных уравнений (4.9) (точнее система уравнений (4.6)) решалась алгебраическими методами относительно компонент тензоров $\sigma^{\alpha\beta}(\nu)$, определялись сложные обобщённые аналитические выражения для вязкоупругих коэффициентов. Затем с учётом особенностей структуры конкретных жидкостей, эти сложные аналитические выражения для обобщённых коэффициентов вязкостей, упрощались и использовались для описания динамических вязкоупругих свойств конкретных моделей простых асимметричных жидкостей. Здесь, нет необходимости решения систему уравнения (4.9). Можно применить упрощающие условия прямо к уравнениям системы (4.9), и легко получить аналогичные результаты.

Например, если рассмотреть жидкие системы, где обмен энергия между одинаковыми степенями свободы молекул, происходят гораздо быстрее, чем обмен энергия между их различными степенями свободы, которого математически можно выразит условием,
$$\frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_{rr}}{\tau_{tr}} \ll 1, \quad (4.10)$$

из системы уравнения (4.9), для тензоров вязких напряжений, получим про-

стые выражения;

$$\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = \frac{\tau_{tt} A_t^{\alpha\beta}(\nu)}{1 + i\nu\tau_{tt}}; \quad \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = \frac{\tau_{rr} A_r^{\alpha\beta}(\nu)}{1 + i\nu\tau_{rr}}; \quad \sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = 0. \quad (4.11)$$

Определённые, таким простым способом, выражения (4.11) по форме совпадают с полученными ранее результатов для тензоров $\sigma^{\alpha\beta}(\nu)$.

Согласно (4.11), в рамках рассмотренного приближения, трансляционные и вращательные релаксационные процессы, как бы происходят независимо друг от друга и их вклады в динамические вязкоупругие свойства жидкостей, разделены. Конечно, в любой жидкой системы со сложными формами молекул, различные степени свободы молекул взаимодействуют между собой, обмениваются энергиями, и следовательно их релаксационные процессы взаимосвязаны. С другой стороны, существуют такие простые модели жидкости, где определяющую роль играют только трансляционные или только вращательные релаксационные процессы.

Например, в простых жидкостях, молекулы которых можно представит в виде твёрдых и гладких шаров, определяющим является обмен энергия между поступательными степенями свободы, т.е. трансляционные релаксационные процессы. Здесь, для гладких упругих шаров других степеней свободы нет, поэтому первое выражение с большой точностью может описать вязкоупругие свойства простых жидкостей. Использование первого выражения в работах [67, 83, 94, 107] были исследованы динамические вязкоупругие свойства простых жидкостей (жидкого аргона).

В простых моделях нематических жидких кристаллов, где молекулы жидкости представляются как тонкие упругие стержни, преобладающим является вращательные релаксационные процессы. Поскольку, наша основная задача – это, исследование динамических вязкоупругих свойств простых моделей нематических жидких кристаллов, где определяющую роль играют вращательные релаксационные процессы, ограничимся рассмотрением второго выражения системы (4.11).

Однако, следует отметить, что здесь полностью пренебрегать вклады

поступательных степеней свободы, будет слишком жёстким приближением.

Поэтому, считаем, что центры инерции молекул НЖК расположены хаотически и описываются, как в случае простых жидкостей, трансляционными релаксационными процессами и предполагается, что при рассмотрении ориентационных вязкоупругих свойств НЖК они считаются отрелаксировавшимися и уже внесшим вклад в формировании сдвиговых и объёмных вязкоупругих свойств НЖК, как в обычных жидкостях. В третьей главе, мы уже учитывали вклады поступательных степеней свободы молекул и радиальной структуры центров инерции молекул в определении равновесных и локально- равновесных теплофизических свойств НЖК.

Здесь, с помощью второго выражения (4.11), с учётом только вращательных релаксационных процессов рассмотрим только связанные с ориентациями молекул вязкоупругие свойства НЖК.

Подставляя $A_r^{\alpha\beta}$ из (3.36) в второе выражение (4.11) получим;

$$\begin{aligned} \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = & -\frac{\tau_{rr}K_{11}^r}{1+iv\tau_{rr}} \left\{ \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, \nu)}{\partial x^\beta} \right\} - \frac{\tau_{rr}K_V^r}{1+iv\tau_{rr}} \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial u^\nu(\vec{x}, \nu)}{\partial x^\nu} \right\} - \frac{\tau_{rr}K_{22}^r}{1+iv\tau_{rr}} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (\text{rot}\vec{u})^\gamma - \\ & - \frac{\tau_{rr}K_{11}^r}{1+iv\tau_{rr}} \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial (a^{\nu\rho} \omega^\rho(\vec{x}, \nu)^\rho(\vec{x}, t))}{\partial \theta^\nu} \end{aligned} \quad (4.12).$$

Согласно закону Ньютона $\sigma^{\alpha\beta}(\nu) = -\eta(iv) \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, \nu)}{\partial x^\beta}$, и мы в (4.12)

имеем 4 обобщённых коэффициентов вязкостей

$$\eta_{s11}^r(iv) = \frac{\tau_{rr}K_{11}^r}{1+iv\tau_{rr}}; \quad \eta_{s22}^r(iv) = \frac{\tau_{rr}K_{22}^r}{1+iv\tau_{rr}}; \quad \eta_{s33}^r(iv) = \frac{\tau_{rr}K_{11}^r}{1+iv\tau_{rr}}; \quad \eta_V^r(iv) = \frac{\tau_{rr}K_V^r}{1+iv\tau_{rr}}; \quad (4.13)$$

При рассмотрении реологии вязкоупругих жидкостей [34,73] показано, что тензор напряжения состоит из двух частей – из упругих и вязких частей в виде $\sigma^{\alpha\beta}(\nu) = -K(\nu) \frac{\partial l^\alpha(\vec{x}, \nu)}{\partial x^\beta} - \eta(\nu) \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, \nu)}{\partial x^\beta}$. Используя соотношения $u^\alpha = ivl^\alpha$, выразим тензора напряжения только через градиенты скорости жидкости

$$\sigma^{\alpha\beta}(\nu) = -\left(\eta(\nu) - i \frac{K(\nu)}{\nu}\right) \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, \nu)}{\partial x^\beta}.$$

Отсюда, согласно соотношению Ньютона, выражение

$$\eta(iv) = \eta(\nu) - i \frac{K(\nu)}{\nu}, \quad (4.13a)$$

представляет обобщённого комплексного коэффициента вязкости жидкости.

Сравнивая реальные и мнимые части (4.13) и (4.13а) для ориентационных динамических коэффициентов вязкостей $\eta(v)$ и соответствующих им ориентационных динамических модулей упругости $K(v)$, НЖК находим следующие аналитические выражения

$$\eta_{\theta 11}^r(v) = \frac{\tau_{rr}K_{11}^r}{1+(v\tau_{rr})^2}; \quad \eta_{\theta 22}^r(v) = \frac{\tau_{rr}K_{22}^r}{1+(v\tau_{rr})^2}; \quad \eta_{\theta 33}^r(v) = \frac{\tau_{rr}K_{11}^r}{1+(v\tau_{rr})^2}; \quad (4.14a)$$

$$K_{\theta 11}^r(v) = \frac{(v\tau_{rr})^2K_{11}^r}{1+(v\tau_{rr})^2}; \quad K_{\theta 22}^r(v) = \frac{(v\tau_{rr})^2K_{22}^r}{1+(v\tau_{rr})^2}; \quad K_{\theta 33}^r(v) = \frac{(v\tau_{rr})^2K_{11}^r}{1+(v\tau_{rr})^2}; \quad (4.14b)$$

Выражения (4.14) позволяют исследовать ориентационные динамические вязкоупругие свойства НЖК с учётом вклада только вращательных (ориентационных) релаксационных процессов. Заметим, что НЖК характеризуются как минимум 5 коэффициентами вязкостей. И у нас кроме 3 ориентационных коэффициентов имеются ещё 2 динамические коэффициенты сдвиговых и объёмных вязкостей, определённых из первого уравнения (4.11) [103].

Исходя из (4.14) можно оценить, например, асимптотические поведения вязкоупругих параметров НЖК, при предельно низкочастотных и предельно высокочастотных динамических процессах. Как видно из (4.14), при низкочастотных процессах, когда $(v \rightarrow 0)$, модули упругости по закону v^2 стремятся к нулю, и вязкоупругие свойства НЖК характеризуется низкочастотными значениями коэффициентов вязкостей- $\eta_{s11}^r(0) = \tau_{rr}K_{11}^r$, $\eta_{\theta 22}^r(0) = \tau_{rr}K_{22}^r$,

$$\eta_{\theta 33}^r(0) = \tau_{rr}K_{33}^r, \quad \eta_V^r(0) = \tau_{rr}K_V^r.$$

При высокочастотных динамических процессах, где $(v \rightarrow \infty)$, коэффициенты вязкости по закону v^{-2} стремятся к нулю, и вязкоупругие свойства НЖК характеризуется высокочастотными значениями модулей упругости $K_{\theta 11}^r(\infty) = K_{11}^r$, $K_{\theta 22}^r(\infty) = K_{22}^r$, $K_{\theta 33}^r(\infty) = K_{33}^r$, $K_V^r(\infty) = K_V^r$.

4.3. Исследование зависимость ориентационных динамических вязкоупругих параметров ПАА от температуры, плотности и частоты

Исследование свойства и закономерность зависимости входящих в (4.14) статических модулей ориентационной упругости НЖК K_{11}^r , K_{22}^r и K_{33}^r ,

от термодинамических параметров состояния, было проведено в третьей главе. Единственный пока неизвестный параметр, который учитывает вклады внутренних релаксационных процессов и описывает ориентационные динамические вязкоупругие свойства НЖК при динамических процессах, является характерная время вращательной релаксации τ_{rr} , которого согласно выражения (4.8), можно писать в виде

$$\tau_{rr} = \frac{10IkT}{\int_0^t \langle N(t)N(0) \rangle_o dt}. \quad (4.15)$$

Входящие в (4.15) моменты сил N определяются выражением (3.2)

$$\vec{N}_{ij} = -V^{\alpha\beta} \frac{\partial \Phi(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial \theta^\beta}, \quad (4.16)$$

где согласно [8, 71]

$$V^{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \cos \psi & \frac{\sin \psi}{\sin \theta} & -\operatorname{ctg} \theta \sin \psi \\ \sin \psi & \frac{\cos \psi}{\sin \theta} & -\operatorname{ctg} \theta \cos \psi \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

С учётом (4.16) для случая одноосных НЖК выражение (4.16) можно записать в виде

$$N_{ij}^\alpha = -(i^\alpha \cos \psi + j^\alpha \sin \psi) \frac{\partial \Phi(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial \theta_i}, \quad (4.18)$$

Заметим, что определить временную корреляцию (закономерность временного изменения) величины $N^\alpha(t)$ и значение интеграла в (4.15), трудная задача. Поэтому, разлагая $N^\alpha(t)$ в ряд по времени, ограничиваемся нулевым членом разложения $N^\alpha(t) = N^\alpha(0) + \left(\frac{\partial N^\alpha(t)}{\partial t}\right)_0 t + \dots \approx N^\alpha(0)$. Тогда, в нулевом приближении для значения интеграла в (4.15), находим $\int_0^t \langle N(t)N(0) \rangle_o dt \approx \langle (N(0))^2 \rangle_o \tau$, где τ – промежуток времени, в течение которого полностью ослабевают корреляция случайных, действующих на молекулы моменты сил. Мы полагаем, что для жидкостей $\tau \sim 10^{-13}$ с. и для характерного времени вращательной релаксации находим выражение $\tau_{rr} = \frac{10IkT}{\langle (N(0))^2 \rangle_o \tau}$. Теперь, как видно, задача исследование свойства характерного времени релаксации τ_{rr} , сводится к задачи определении статистического среднего значения $\langle (N(0))^2 \rangle_o$, которого с учётом (4.18) можем написать в виде $\langle (N(0))^2 \rangle_o = 9 \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_{ij}(\theta_i)}{\partial \theta_i} \right)^2 \right\rangle_o$

Если, как в предыдущих разделах рассмотреть простые случаи, когда потенциала межмолекулярного взаимодействия можно представить в виде суммы радиальной и угловой части, т.е. в виде суммы потенциалов Леннарда-Джонса (3.22) и Майера-Заупе (3.23), увидим, что $\langle (N(0))^2 \rangle_0 = 81 \langle \left(\frac{A}{V_m^2} \eta \cos \theta \sin \theta \right)^2 \rangle_0$. Определяя среднее статистическое значение $\langle \dots \rangle_0$ с помощью равновесного статистического распределения Гиббса (3.14), получим

$$\tau_{rr} = \frac{10 I_{\alpha\alpha} kT \int_0^\pi e^{-\frac{A\eta}{kTV_m^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2}\right)} \sin \theta_i d\theta_i}{81 \tau \left(\frac{A}{V_m^2}\right)^2 \eta^2 \int_0^\pi e^{-\frac{A\eta}{kTV_m^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2}\right)} \cos^2 \theta_i \sin^3 \theta_i d\theta_i} \quad (4.19)$$

Принимая выражение момента инерции стержнеобразных молекул, как

$$I_{\alpha\alpha} = \frac{1}{12} \frac{\mu}{N_A} L^2, \text{ выбирая для ПАА: } \epsilon = \frac{A}{V_m^2} = 4,54 k_B T_{NI} = 2,54 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$\mu = 258 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}; L = 14 \cdot 10^{-10} \text{ м. и } \eta = 0,26 \left(1 + 11,73 \sqrt{1 - 4,54 \tilde{T} + 0,048(1 - \tilde{P})} \right),$$

$$\text{где } \tilde{T} = \frac{k_B T}{\epsilon} = \frac{T}{4,54 T_c}, T_c = 408,3 \text{ К, } P_c = 580 \text{ атм. } \tilde{P} = \frac{P}{P_c} = \frac{P}{580 \text{ атм.}}$$

для характерного времени вращательной релаксации п-азоксианизола (ПАА) находим

$$\tau_{rr} = \frac{1,33 \cdot 10^{-9}}{\tilde{\tau}_B} \frac{\tilde{T}}{\left(1 + 11,73 \sqrt{1 - 4,54 \tilde{T} + 0,048(\tilde{P} - 1)} \right)^2} * \frac{\int_0^\pi e^{\frac{0,39}{\tilde{T}} (1 + 11,73 \sqrt{1 - 4,54 \tilde{T} + 0,073(1 - \tilde{P})}) \cos^2 \theta_i} \sin \theta_i d\theta_i}{\int_0^\pi e^{\frac{0,39}{\tilde{T}} (1 + 11,73 \sqrt{1 - 4,54 \tilde{T} + 0,073(1 - \tilde{P})}) \cos^2 \theta_i} \cos^2 \theta_i \sin^3 \theta_i d\theta_i}, \text{ с.} \quad (4.20)$$

Здесь и далее $\tilde{\tau}_B$ - постоянный множитель (подгоночный параметр) для корректировки значения времени полного ослабления корреляции моментов случайных сил.

В таблице 4.1 приведены результаты численного расчёта зависимости время вращательной релаксации от температуры и давления по формуле (4.20), для ПАА. Заметим, что выражение (4.20), полученное без учёта корреляции и радиальной структуры жидкости не содержит плотностную зависимость τ_{rr} . Из таблицы 4.1. видно, что с увеличением температуры увеличивается и значения τ_{rr} , и это свидетельствует о термической природе вращательной релаксации в нематических жидких кристаллах.

Таблица 4.1.-Результаты численного расчёта зависимости характерного время вращательной релаксации τ_{rr} от температуры и давления по формуле (4.20) для ПАА, ($\tau_{rr} \cdot 10^{10}$, с)

ΔP , МПа Т, К	0	0,1	10	20	30	40	50	60	100
390,0	4,0149	3,9814	3,7137	3,4722	3,2729	3,1048	2,9605	2,8348	2,4571
392,0	4,2380	4,1987	3,8880	3,6134	3,3903	3,2045	3,0465	2,9101	2,5057
394,0	4,5026	4,4555	4,0891	3,7730	3,5211	3,3143	3,1404	2,9916	2,5573
396,0	4,8233	4,7655	4,3247	3,9556	3,6681	3,4359	3,2434	3,0802	2,6121
398,0	5,2234	5,1501	4,6057	4,1671	3,8348	3,5719	3,3570	3,1771	2,6704
400,0	5,7422	5,6450	4,9491	4,4161	4,0263	3,7250	3,4832	3,2835	2,7328
402,0	6,4536	6,3163	5,3820	4,7153	4,2491	3,8994	3,6246	3,4012	2,7997
404,0	7,5194	7,3034	5,9516	5,0841	4,5130	4,1004	3,7844	3,5322	2,8716
408,3	17,1446	14,5474	8,2471	6,2974	5,2978	4,6625	4,2130	3,8733	3,0467

Уменьшение τ_{rr} с ростом давления, согласно таблице 4.1 вполне соответствует характеру релаксационных процессов в жидкостях. С увеличением давления расстояния между молекулами уменьшается и обменные взаимодействия молекул усиливаются и быстрее происходит установление равнораспределение энергии между степенями свободы молекул.

Эти закономерности более наглядно иллюстрированы на рис.4.1, где представлены результаты численного расчёта зависимости τ_{rr} от температуры при трёх фиксированных значениях давления (рис.4.1а) и зависимость $\tau_{rr}(p)$ при трёх фиксированных значениях температуры (рис.4.1б).

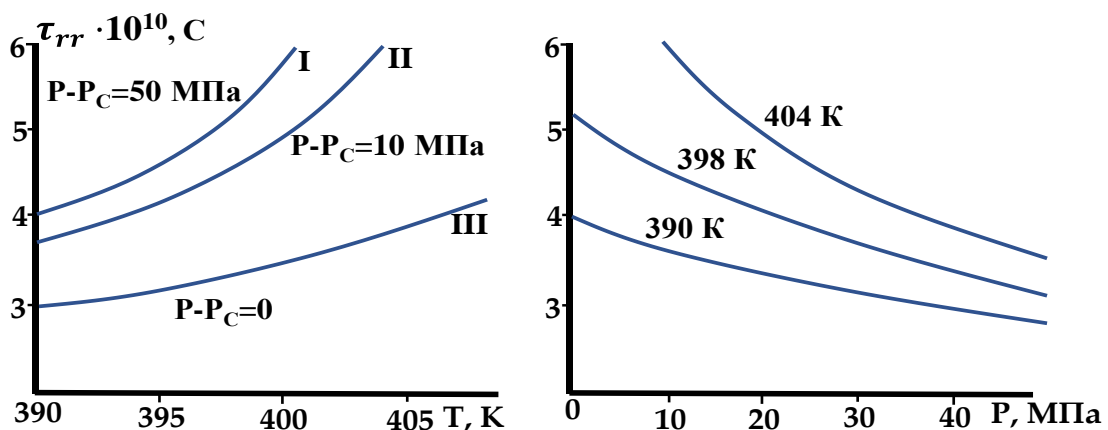


Рис. 4.1.-Зависимость характерного времени вращательной релаксации времени τ_{rr} от температуры при трёх значениях давления (4.1а), и от давления при трёх значениях температуры (4.1б), для ПАА без учёта вклада радиальной структуры жидкости.

Аналогичные зависимости как от давления, должно наблюдаться и в плотностную зависимость τ_{rr} , но они в данном приближение не содержатся.

Как было отмечено в третьей главе определение теплофизических параметров жидкостей без учёта наличия в жидкостях ближнего радиального прядка является не корректным и дают газовые результаты. Чтобы учесть вклады радиальной структуры в поведении динамических вязкоупругих параметров жидкостей, в данном случае в поведении характерного времени вращательной релаксации, как в предыдущей главы при определении среднестатистического значения коррелятора $\langle \hat{N}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \tilde{N}^\beta(0) \rangle_0$, необходимо из N - частичной функции распределения переходить к двухчастичным функциям распределения молекул, т. е. выразит

$$\begin{aligned} \langle (N(0))^2 \rangle_0 &= \int_{\Gamma} (N(0))^2 f_N(\vec{x}_i, \vec{p}_i, \vec{\theta}_i, \vec{M}_i, t) d\Gamma = \\ &= \int_{\Gamma} (N(0))^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{\theta}_1 d\vec{\theta}_2 \int f_N(\vec{x}_i, \vec{p}_i, \vec{\theta}_i, \vec{M}_i, t) d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N d\vec{\theta}_3 \dots d\vec{\theta}_N = \\ &= \frac{1}{V^2} \int_{\Gamma} (N(0))^2 f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{\theta}_1, \vec{\theta}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{\theta}_1 d\vec{\theta}_2 . \end{aligned}$$

Переходя от отдельных координат и углов к взаимным координатам и углам

$$x_{ij} = x_i - x_j, \theta_{ij} = \theta_i - \theta_j, \text{ и выразив } f_2 \text{ через } g_0 \text{ находим}$$

$$\langle (N(0))^2 \rangle_0 = 8\pi^2 n \int (N(0))^2 g_0(x_{ij}, \theta_{ij}) \sin \theta_{ij} d\vec{\theta}_{ij} x_{ij}^2 dx_{ij},$$

подставляя которого в (4.15), получим

$$\tau_{rr} = \frac{5I_{\alpha\alpha} k_6 T}{12\pi^2 n \tau \int \left(\frac{\partial \Phi(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial \vec{\theta}^{\beta}} \right)^2 g_0(x_{ij}, \theta_{ij}) \sin \theta_{ij} d\theta_{ij} x_{ij}^2 dx_{ij}} . \quad (4.21)$$

Переходя в (4.21) к безразмерным переменным, используя в качестве $\Phi(x_{ij}, \theta_{ij})$ и $g_0(x_{ij}, \theta_{ij})$ выражения (3.18) -(3.23), для ПАА находим:

$$\begin{aligned} \tau_{rr} &= \frac{1,88 \cdot 10^{-10} \tilde{\tau}_B^{-1} \tilde{T}}{n \left((1+20,2\sqrt{1-\tilde{T}+0,073(1-\tilde{P})})^2 \right)^*} * \\ &* \left\{ \frac{2 - \tilde{n}}{6(1 - \tilde{n})^3} + a(r) e^{\frac{1,35}{\tilde{T}}} \int_0^\pi e^{\frac{0,39}{\tilde{T}} (1+11,73\sqrt{1-4,54\tilde{T}+0,073(1-\tilde{P})})} \cos^2 \theta_i \cos^2 \theta_i \sin^3 \theta_i d\theta_i \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Выражение (4.22) позволяет в рамках приближения разделимости потенциала межмолекулярного взаимодействия на радиальные и угловые части и использованием потенциала Майера-Заупе в качестве угловой части потенциала межмолекулярного взаимодействия, определить зависимость характерного времени вращательной релаксации ПАА, от температуры, плотности и давления с учётом радиальной структуры жидкости

Таблица 4.2.-Результаты численного расчёта зависимость характерного время вращательной релаксации ($\tau_{rr} \cdot 10^{11}$, с) ПАА от температуры и плотности, по формуле (2.22), при трёх значениях давления ($P - P_c = 0$, $P - P_c = 10$ МПа и $P - P_c = 50$ МПа) .

ρ Т,К	1158 кг/м ³	1153 кг/м ³	1149 кг/м ³	1142 кг/м ³	1138 кг/м ³	1135 кг/м ³	1131 кг/м ³	1127 кг/м ³	1124 кг/м ³
<i>P - P_c = 0</i>									
390,0	6,1141	6,2046	6,2778	6,4079	6,4833	6,5403	6,6171	6,6947	6,7534
392,0	6,6575	6,7560	6,8358	6,9774	7,0595	7,1216	7,2052	7,2897	7,3536
394,0	7,3119	7,4201	7,5077	7,6632	7,7534	7,8216	7,9134	8,0062	8,0764
396,0	8,1181	8,2383	8,3355	8,5082	8,6083	8,6841	8,7860	8,8890	8,9670
398,0	9,1413	9,2766	9,3862	9,5806	9,6933	9,7786	9,8934	10,0094	10,097
400,0	10,4931	10,6474	10,7741	10,9973	11,1267	11,2246	11,3564	11,4895	11,590
402,0	12,3849	12,5682	12,7766	12,9800	13,1327	13,2483	13,4038	13,5609	13,679
404,0	15,2845	15,5107	15,6939	16,0190	16,2074	16,3500	16,5419	16,7358	16,882
408,3	43,1853	43,8245	44,3419	45,2604	45,7929	46,1958	46,7380	47,2859	47,700
<i>P - P_c = 100 атм.</i>									
390,0	5,4197	5,4999	5,5648	5,6801	5,7469	5,7975	5,8655	5,9343	5,9864
392,0	5,8354	5,9218	5,9917	6,1158	6,1878	6,2422	6,3155	6,3895	6,4456
394,0	6,3218	6,4154	6,4911	6,6256	6,7035	6,7625	6,8419	6,9221	6,9828
396,0	6,8998	7,0020	7,0846	7,2314	7,3165	7,3809	7,4675	7,5550	7,6213
398,0	7,6003	7,7128	7,8039	7,9656	8,0593	8,1302	8,2256	8,3221	8,3950
400,0	8,4704	8,5957	8,6972	8,8774	8,9818	9,0609	9,1672	9,2747	9,3560
402,0	9,5864	9,7284	9,8432	10,0471	10,1653	10,2548	10,3751	10,4968	10,588
404,0	11,0832	11,2472	11,3800	11,6158	11,7524	11,8558	11,9950	12,1356	12,242
408,3	17,3461	17,6029	17,8107	18,1796	18,3935	18,5554	18,7731	18,9932	19,159
<i>P - P_c = 200 атм.</i>									
390,0	4,8773	4,9495	5,0079	5,1117	5,1718	5,2173	5,2786	5,3404	5,3873
392,0	5,2076	5,2847	5,3471	5,4579	5,5221	5,5707	5,6361	5,7022	5,7522
394,0	5,5861	5,6688	5,7358	5,8546	5,9235	5,9756	6,0457	6,1166	6,1702
396,0	6,0248	6,1140	6,1862	6,3143	6,3886	6,4448	6,5205	6,5969	6,6548
398,0	6,5402	6,6371	6,7154	6,8545	6,9352	6,9962	7,0783	7,1613	7,2241
400,0	7,1562	7,2621	7,3479	7,5001	7,5883	7,6551	7,7449	7,8357	7,9045
402,0	7,9076	8,0247	8,1194	8,2876	8,3851	8,4589	8,5582	8,6585	8,7345
404,0	8,8492	8,9802	9,0862	9,2744	9,3835	9,4661	9,5772	9,6895	9,7745
408,3	12,0433	12,2216	12,3659	12,6220	12,7705	12,8829	13,0341	13,1869	13,302

Рассчитанные по формуле (4.22) зависимость время вращательной релаксации ПАА от температуры и плотности, при трёх значениях давления представлены в таблице 4.2. Из приведенных в таблице 4.2 результатов видно, что с увеличением плотности значения τ_{rr} уменьшаются, что подтверждают вышесказанного предположения. Усиление такой зависимость при более высоких значениях температур и низких значениях давления, также указывает на идентичность влияния плотности и давления на вязкоупругие свойства жидкостей (ПАА).

Из приведенных на рис.4.2 результаты более наглядно видно характер зависимости τ_{rr} от температуры, плотности и давления. Из сопоставления приведенных выше результатов можно заметить, что учёт радиальной структуры не только качественно улучшает зависимость τ_{rr} от термодинамических параметров состояния и позволяет описать плотностную зависимость рассматриваемых параметров, но и вносит количественные поправки к значениям этих динамических вязкоупругих параметров. В частности, уменьшает значения τ_{rr} более чем на один порядок

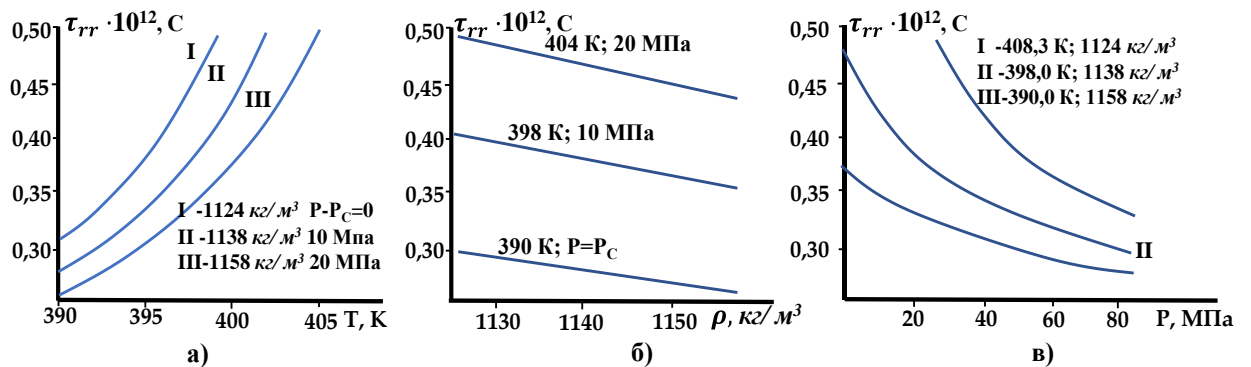


Рис. 4.2.-Результаты численного расчёта температурной зависимости вращательного времени релаксации для ПАА по формуле (4.22) при трёх фиксированных значениях плотности и давления

Рассмотрим теперь, реагирования результатов наших расчётов на характер потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Для этого проведём численные расчёты зависимости τ_{rr} и других вязкоупругих параметров НЖК от температуры и плотности с использованием более сложных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, где радиальные и угловые части потенциала не разделены. Один из таких потенциалов является потенциал межмолекулярного взаимодействия Мак Миллана [8]:

$$\varphi(r_{ij}, \theta_{ij}) = \frac{V_0 e^{-\left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)^2}}{Nr_0^3 \pi^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{ij} - \frac{1}{2} \right), \quad (4.23)$$

который является более микроскопическим и более близким к реальным взаимодействиям молекул, чем потенциал Майера - Заупе. Здесь: r_{ij} - расстояние между центрами инерции молекул, θ_{ij} - угол между длинными осями стержнеобразных молекул, V_0 - сила потенциала, r_0 - радиус его действия порядка

длины твёрдого остова молекулы. Однако, мы в своих расчётах, не могли найти значения всех входящих в (4.23) параметров для ПАА и в качестве размерного энергетического множителя в потенциале Мак Миллана использовали значение множителя потенциала Майера-Заупе $\frac{A}{V_0^2}$, а в качестве r_0 -длину стержнеобразных молекул L.

В этом случае, при использовании потенциала (4.23) с учетом этих предположений, для численного расчёта характерного времени вращательной релаксации ПАА, без учёта радиальной структуры жидкости находим

$$\tau_{rr} = 1,2 \cdot 10^{-10} \tilde{\tau}_B^{-1} \frac{\tilde{T}^{\left\{ \frac{2}{3} + \int_1^\infty \int_0^\pi \exp\left\{-r^2 \cdot \frac{9,24}{\tilde{T}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{ij} - \frac{1}{2}\right)\right\}} \sin \theta_{ij} d\theta_{ij} r^2 dr \right\}}{\left\{ \frac{4}{45} + \int_1^\infty \int_0^\pi \exp\left\{-r^2 \cdot \frac{9,24}{\tilde{T}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{ij} - \frac{1}{2}\right)\right\}} \cos^2 \theta_i \sin^3 \theta_i d\theta_i r^2 dr \right\}}, c \quad (4.24)$$

Как видно и в случае использования потенциала Мак Миллана, при усреднении по равновесному каноническому распределению Гиббса без учёта радиальной структуры жидкости, выражение (4.24) для τ_{rr} не содержит явную зависимость от плотности. Видимо независимость от плотности, при использовании «голых» потенциалов, характерно всем видам потенциалов межмолекулярного взаимодействия, которые сами явно не зависят от плотности жидкой системы.

Аналогично выше рассмотренному случаю, чтобы учесть вклады радиальной структуры в теплофизические параметры жидкостей, при усреднении равновесного коррелятора переходим к двухчастичным функциям распределения молекул и к равновесной радиальной функции распределения (3.23).

Тогда для τ_{rr} находим

$$\tau_{rr} = \frac{3,9 \cdot 10^{-12} \tilde{\tau}_B^{-1} \tilde{T}}{\tilde{n} \left\{ \frac{4}{45} y(1) + \int_0^\pi \int_1^\infty \exp\left\{-r^2 \cdot \frac{9,24}{\tilde{T}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{ij} - \frac{1}{2}\right)\right\}} \cos^2 \theta_i \sin^3 \theta_i d\theta_i r^2 dr \right\}} \quad (4.25)$$

Результаты численного расчёта зависимостей τ_{rr} от температуры и плотности с использованием потенциалов межмолекулярного взаимодействия Майера-Заупе и Мак Миллана приведены в таблицах 4.3 и на рис.4.3. Согласно таблице 4.3, характерные закономерности зависимости τ_{rr} от температуры и плотность для потенциала Майера Заупе, и потенциала Макмиллана не изменяются, сохраняются.

Таблица 4.3. -зависимость характерного времени вращательной релаксации ПАА ($\tau_{rr} \cdot 10^{12}$, с) от температуры и плотности с использованием потенциалов Майера-Заупе (А) и Макмиллана (Б)

Т, К	Плотность, кг/м ³								
	1158	1153	1149	1142	1138	1135	1131	1127	1124
<i>А) С использованием потенциала Майера-Заупе</i>									
390	0,2998	0,3045	0,3122	0,3202	0,3280	0,3357	0,3436	0,3514	0,3593
395	0,3190	0,3240	0,3322	0,3407	0,3490	0,3572	0,3656	0,3740	0,3823
400	0,3388	0,3442	0,3530	0,3620	0,3708	0,3795	0,3884	0,3974	0,4062
402	0,3470	0,3525	0,3614	0,3707	0,3797	0,3887	0,3978	0,4069	0,4160
404	0,3552	0,3609	0,3700	0,3795	0,3887	0,3979	0,4073	0,4166	0,4259
406	0,3636	0,3694	0,3788	0,3884	0,3979	0,4073	0,4169	0,4265	0,4360
408	0,3720	0,3780	0,3876	0,3975	0,4072	0,4168	0,4266	0,4364	0,4461
408,3	0,3733	0,3793	0,3889	0,3989	0,4086	0,4183	0,4281	0,4379	0,4477
408,32	0,3734	0,3794	0,3890	0,3990	0,4087	0,4184	0,4282	0,4380	0,4478
<i>Б) С использованием потенциала Макмиллана</i>									
390	0,2654	0,2705	0,2781	0,2864	0,2941	0,3016	0,3094	0,3172	0,3249
395	0,2750	0,2802	0,2881	0,2967	0,3047	0,3124	0,3205	0,3286	0,3365
400	0,2845	0,2900	0,2981	0,3070	0,3152	0,3233	0,3316	0,3400	0,3482
402	0,2883	0,2938	0,3021	0,3111	0,3195	0,3276	0,3360	0,3446	0,3528
404	0,2922	0,2977	0,3061	0,3152	0,3237	0,3319	0,3405	0,3491	0,3575
406	0,2960	0,3016	0,3101	0,3193	0,3279	0,3362	0,3449	0,3537	0,3622
408	0,2998	0,3055	0,3140	0,3234	0,3321	0,3406	0,3494	0,3582	0,3668
408,3	0,3003	0,3061	0,3146	0,3241	0,3327	0,3412	0,3500	0,3589	0,3675
408,32	0,3004	0,3061	0,3147	0,3241	0,3328	0,3413	0,3501	0,3589	0,3676

Из сопоставления приведенных выше результатов можно заметить, что

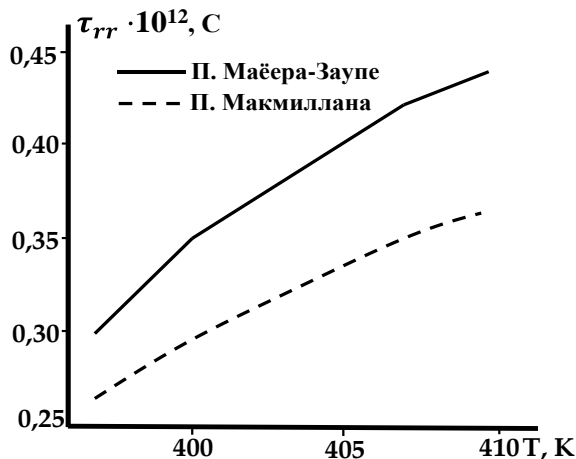


Рисунок 4.3.-Зависимость время вращательной релаксации в ПАА от температуры, с использованием потенциалов Майера-Заупе (сплошная кривая) и Макмиллана (пунктирная кривая).

учёт радиальной структуры не только качественно улучшает зависимость τ_{rr} от термодинамических параметров состояния и позволяет описать плотностную зависимость рассматриваемых параметров, и вносит количественные поправки к значениям этих динамических вязкоупругих параметров, например, уменьшает значения τ_{rr} на один порядок. Этого можно легко заметить на рис. 4.3, где

приведена результаты численного расчёта температурной зависимости τ_{rr} для

ПАА, при согласованных значениях плотности и температуры с использованием потенциалов Майера - Заупе (сплошная кривая) и потенциала Макмиллана (пунктирная кривая).

Используя теперь, значения τ_{rr} можно провести численные расчёты зависимости динамических коэффициентов вязкостей ($\eta^r(\nu)$) и соответствующих им динамических модулей упругости ($K^r(\nu)$) от температуры, плотности, давления и частоты.

Таблица 4.4.-Результаты численного расчёта зависимости низкочастотного значения динамического коэффициента вязкости ПАА ($\eta_{11}^r(\nu)$, 10^{-3} Па. с): от температуры и плотности, при $(P_c - P) = 0$ (А); от температуры и давления, при $\rho = 1158$ кг/м³.

А) $(P_c - P) = 0$		Плотность, кг/м ³								
Температура, К		1158	1153	1149	1142	1138	1135	1131	1127	1124
	390,00	0,1689	0,1663	0,1642	0,1607	0,1588	0,1573	0,1554	0,1535	0,1522
	395,00	0,1675	0,1648	0,1628	0,1593	0,1573	0,1558	0,1539	0,1521	0,1507
	400,00	0,1653	0,1627	0,1607	0,1571	0,1552	0,1537	0,1518	0,1499	0,1485
	402,00	0,1623	0,1597	0,1576	0,1541	0,1521	0,1507	0,1488	0,1469	0,1455
	404,00	0,1580	0,1554	0,1534	0,1498	0,1479	0,1464	0,1445	0,1427	0,1413
	406,00	0,1521	0,1494	0,1474	0,1439	0,1420	0,1405	0,1387	0,1368	0,1354
	408,00	0,1436	0,1410	0,1390	0,1355	0,1336	0,1322	0,1304	0,1286	0,1272
	408,30	0,1312	0,1287	0,1268	0,1234	0,1216	0,1202	0,1184	0,1166	0,1153
	408,32	0,0615	0,0597	0,0583	0,0558	0,0545	0,0535	0,0522	0,0509	0,0500
Б) $\rho = 1158$ кг/м ³ .		Давление, МПа								
Температура, К		0	0,1	10	20	30	40	50	60	100
	390,00	0,1689	0,1684	0,1643	0,1605	0,1572	0,1543	0,1516	0,1493	0,1418
	395,00	0,1675	0,1669	0,1625	0,1584	0,1549	0,1518	0,1491	0,1467	0,1390
	400,00	0,1653	0,1648	0,1600	0,1555	0,1518	0,1486	0,1458	0,1433	0,1354
	402,00	0,1623	0,1616	0,1564	0,1516	0,1477	0,1443	0,1414	0,1388	0,1309
	404,00	0,1580	0,1573	0,1515	0,1464	0,1422	0,1387	0,1357	0,1331	0,1251
	406,00	0,1521	0,1512	0,1447	0,1392	0,1349	0,1313	0,1282	0,1256	0,1176
	408,00	0,1436	0,1426	0,1353	0,1294	0,1249	0,1212	0,1182	0,1156	0,1078
	408,30	0,1312	0,1300	0,1217	0,1155	0,1110	0,1074	0,1045	0,1020	0,0947
	408,32	0,0765	0,0730	0,0615	0,0565	0,0534	0,0511	0,0494	0,0480	0,0441

В таблицах 4.4, приведены результаты численного расчёта зависимости низкочастотного значения динамического коэффициента вязкости ПАА $\mu_V^r(\nu) \cdot 10^7$, Па по формуле (39а) : от температуры и плотности, при давлении $(P_c - P) = 0$ (А); и от температуры и давления, при значении плотности жидкости $\rho = 1158$ кг/м³(Б). Необходимо отметить, что P_c для ПАА большая величина, при $T_c=408,3$ К равна $P_c \sim 60$ МПа, следовательно, давления жидкости при увеличении $(P_c - P)$, уменьшается. Тогда из таблицы 4.4 следует, что с увеличением плотности и давления низкочастотные значения динамической ориентационной вязкости $\eta_{11}^r(\nu)$ растёт, а с увеличением температуры уменьшается. Это вполне соответствует поведению вязкости жидкостей. При согласованных значениях плотности и температуры (диагональные значения таблицы 9А) температурная зависимость $\eta_{11}^r(\nu)$ гораздо сильнее, что свидетельствует об определяющем роли взаимодействия молекул в формировании динамических вязкоупругих свойств НЖК.

На рис. 4.4 приведены результаты численного расчёта зависимости низкочастотного значения $\eta_V^r(\nu)$ для ПАА от плотности (рис. 4.4а) и от давления (рис.4.4б), при двух фиксированных значениях температуры (прерывистые линии) и при согласованных значениях температуры, плотности и давления (сплошные линии).

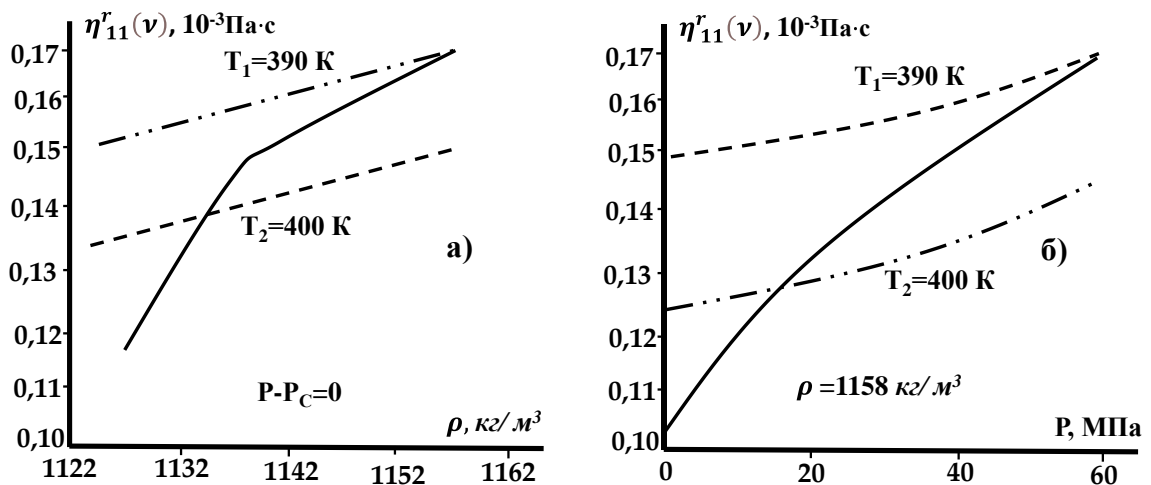


Рисунок 4.4.-Результаты численного расчёта зависимости низкочастотных значений ориентационного динамического коэффициента вязкости ПАА от плотности (а) и от давления (б).

Из приведенных в таблице 4.4 и рис. 4.4 результатах видно, что при согласованных значениях температуры и плотности наши теоретические результаты лучше описывают динамические вязкоупругие свойства НЖК. Почти такие же закономерности, наблюдаются в зависимости других коэффициентов ориентационных вязкостей (39) от температуры, плотности и давления.

На рис. 4.5 приведены рассчитанные нами ранее в [107] зависимость динамического коэффициента

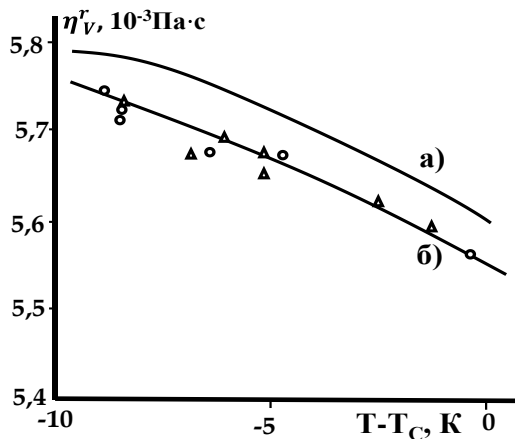


Рис.4.5.-Результаты численного расчёта температурной зависимости коэффициента вращательной объёмной вязкости ПАА с использованием потенциала Майера-Заупе.

намического коэффициента вращательной объёмной вязкости $\eta_{Vrr}(\nu)$ от температуры для с использованием Майера-Заупе (жирная кривая а) и экспериментально измеренные результаты [9] (точки и кривая б). согласие только качественное. Теперь, используя имеющуюся информацию, мы сможем исследовать динамические вязкоупругие свойства ПАА.

На рис. 4.6 приведены частотные зависимости динамического коэффициента объёмной вязкости и соответствующего ей динамического модуля объёмной упругости $\mu_V^r(\nu)$ для ПАА при двух значениях температуры.

Здесь, как в предыдущем разделе, видно, что и для простых моделей нематических жидких кристаллов подтверждаются приведённые во введении утверждение о том, что в низкочастотной области вязкоупругие свойства жидкостей описываются значениями коэффициентов вязкостей, а в высокочастотной области - значениями соответствующих модулей

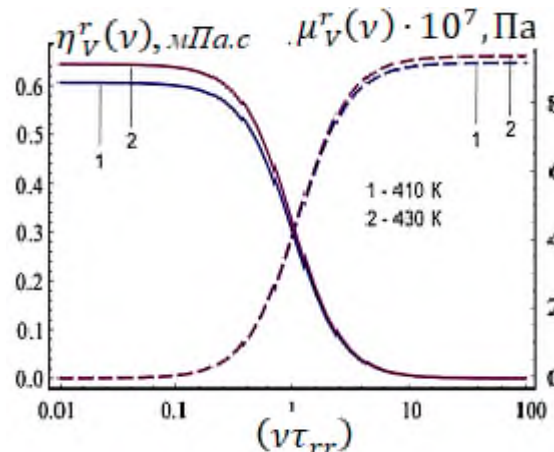


Рис. 4.6.-Результаты численного расчёта зависимости динамического коэффициента объёмной вязкости $\eta_V^r(\nu)$ и соответствующего ей динамического модуля объёмной упругости $\mu_V^r(\nu)$ для ПАА при двух значениях температуры.

соответствующих модулей

упругости. Легко можно показать, что с изменением температуры, плотности, давления жидкости частотная область превалирования вязких или упругих свойств жидкости смещаются. Эти смещения главным образом связаны с изменением значения время релаксации τ_{rr} с изменением значения термодинамических параметров состояния.

В этой и третьей главе мы хотели показать возможность использования упрощённых результатов молекулярно-статистического описания динамических вязкоупругих свойств простых моделей асимметричных жидких систем для описания равновесных теплофизических, упругих и динамических вязкоупругих свойств НЖК.

4.4. Заключение по четвертой главе

К важным результатам четвертой главы можно отнести:

1. детальный анализ происходящих в асимметричных жидкостях внутренних термических релаксационных процессов и определение молекулярных выражении характерных времен релаксации;
2. вывод замкнутой системы уравнения обобщённой гидродинамики для описания динамических вязкоупругих свойств сложных асимметричных жидкостей и использование упрощённых уравнений для описания ориентационных динамических вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов;
3. определение аналитических выражений для динамических коэффициентов ориентационных вязкостей и для соответствующих динамических модулей ориентационной упругости НЖК учитывающие вклады особенности структуры и внутренних вращательных релаксационных процессов;
4. проведение численных расчётов зависимости динамических вязкоупругих параметров НЖК от температуры, плотности, давления и частоты; оценки влияние структура, энергии теплового движения и взаимодействия молекул на динамические вязкоупругие свойства НЖК;
5. приведённые результаты в большинстве случаях претендуют на качественные описание рассматриваемых процессов, но позволяют выяснить фи-

зические механизмы и причин наблюдаемые в НЖК эффектов. Термодинамические и молекулярно-статистические способы описание свойства жидкостей в диссертации дополняют друг друга и позволяют получить более достоверные научные информации о равновесных и динамических свойствах теплофизических параметров нематических жидких кристаллов;

б. возможные многие интересные задачи остались за рамки диссертации. При учёте более высоких приближений, использование полных и корректных данных о равновесных термодинамических параметрах жидкой системы и удачном выборе потенциалов межмолекулярного взаимодействия можно получить более точные и количественные. Авторы выражают благодарность известным учёным-физикам авторам использованных в диссертации методов неполного термодинамического потенциала Леванюку Аркадию Петровичу и неравновесных функции распределения Зубареву Дмитрию Николаевичу, которые ещё в 80-ые годы во время своих визитов в Душанбе указывали необходимость и возможность работу в этом направлении.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

На основе анализа результатов, проведённого в диссертации теоретических исследований равновесных и динамических теплофизических свойств НЖК и сопоставления их с существующими в литературе информацией, можно сформулировать следующие выводы и заключения.

1. Метод неполных термодинамических потенциалов обобщён для описания аномальных ориентационных поведения равновесных теплофизических свойств НЖК в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Впервые корректно и последовательно анализированы вклады ориентационного порядка, флуктуации ориентационного порядка и деформации директора в теплофизические свойства нематических жидких кристаллов вблизи точки перехода в изотропную фазу.

2. Получены аналитические выражения для ориентационного параметра порядка, для скачки объёма (плотности), энтропии, удельной теплоты фазового перехода, теплоёмкости, сжимаемости, коэффициента теплового расширения и модулей ориентационной упругости НЖК, позволяющие описать зависимости этих параметров от температуры и давления. Показана возможность стабилизации и управления температурной области работы жидкокристаллических устройств с помощью изменении давления.

4. В рамке равновесного статистического ансамбля, определена выражение для теплоёмкость изотропной фазы НЖК учитывающее вклады теплового движения, ближнего радиального и ориентационного порядка НЖК. Показана возможность существования ближнего ориентационного порядка в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

5. В рамках термодинамического и молекулярно-статистического методов исследования реологии нематических жидких кристаллов, определены аналитические выражения для модулей упругости нематических жидких кристаллов при ориентационных деформациях типа поперечного изгиба, продольного изгиба и кручения. Проведены численные расчёты зависимости этих модулей упругости от температуры, плотности и давления.

6. В рамках неравновесной статистической теории асимметричных жидкостей, состоящих из жёстких молекул произвольной формы, сформулирована замкнутая система уравнения обобщённой (релаксационной) гидродинамики, позволяющий описать динамические вязкоупругие свойства нематических жидких кристаллов. Проведён детальный анализ механизмов внутренних термических релаксационных процессов в НЖК. Показана, определяющий роль вращательных релаксационных процессов в динамические вязкоупругие свойства НЖК.

7. Получены упрощённые аналитические выражения для динамических коэффициентов ориентационных вязкостей и для соответствующих им модулей ориентационной упругости НЖК, корректно учитывающие особенностей молекулярной структуры жидкости и вклады вращательных релаксационных процессов. Проведена анализ асимптотического поведения динамических вязкоупругих параметров НЖК в областях предельно высоких и предельно низких частот. Показана, что в низкочастотных динамических процессах вязкоупругие свойства НЖК характеризуется коэффициентами вязкости, а при в высокочастотных динамических процессах модулями упругости НЖК.

8. **Проведен** численные расчёты зависимости время вращательной релаксации, низкочастотные значения ориентационных коэффициентов вязкостей и высокочастотных модулей упругости НЖК (ПАА) от температуры, плотности, давления и частоты.

Рекомендации по практическому использованию научных результатов диссертации

Полученные в диссертации аналитические выражения и формулы, приведенные результаты численных расчётов закономерностей зависимости равновесных и динамических теплофизических параметров НЖК от температуры, давления, плотности и частоты внешнего возмущения, могут быть использованы для прогноза устойчивости работы жидкокристаллических материалов при различных условиях их эксплуатации.

Приведённые в диссертации численные значения равновесных теплофизических и динамических вязкоупругих параметров НЖК в широком диапазоне изменения термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения, могут служить как банк данных о значениях этих параметров при различных условиях практического использования НЖК.

Установленное в диссертации возможность изменения температурной области существования НЖК изменением давления, может быть использован для стабилизации и управления температурной области работы жидкокристаллических приборов.

Выявленные в диссертации связь теплофизических параметров НЖК с формой, размером, массы и энергии взаимодействия молекул, могут быть использованы как основу создания жидкокристаллических материалов с заданными теплофизическими и другими физико-техническими свойствами.

Приведенные в диссертации материалы и информации, могут быть полезны докорантам, аспирантам, магистрам, соискателям, студентам старших курсов в областях физики, физхимии, материаловедения, теплотехники, молекулярной физики, физики конденсированного состояния.

Основное содержание диссертации опубликовано в 22 научных статьях, которые приведены в конце списка цитированных источников диссертации. Из них 7 работ опубликованы в рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан журналах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чистяков, И. Г. Жидкие кристаллы / И.Г. Чистяков. -М.: «Наука», 1966. -120 с.
2. Томилин, М.Г. Свойства жидкокристаллических материалов / М.Г. Томилин, С. М. Пестов. –СПб.: ПОЛИТЕХНИКА, 2005. -292 с.
3. де Жен П. Физика жидких кристаллов / П. де Жен, -М.: «Мир», -1977. -400 с.
4. де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических веществ / В. де Жё. -М.: «Мир», 1982. -152 с.
5. Чандрасекар, С. Жидкие кристаллы / С. Чандрасекар. -М.: «Мир», 1980. -344 с.
6. Гребенкин, М.Ф. Жидкокристаллические материалы / М.Ф. Гребенкин, А.В. Иващенко; -М.: Химия, 1989. -288 с.
7. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика том V. Статистическая физика часть 1/ Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц; -М.: «Наука», 1976. -584 с.
8. Базаров, И.П. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова Издательский Дом (типография), 1983. – 261 с.
9. Капустин, А.П. Экспериментальное исследование жидких кристаллов / А.П. Капустин; -М.: «Наука», 1978. -368 с.
10. Цыкало, А.Л. Жидкие кристаллы. (Теплофизические свойства и методы их расчета) / А.Л. Цыкало/ -Киев: «Выща школа», 1989. -143 с.
11. Stephen, M. J. Physics of liquid crystals / M.J. Stephen, J.P. Straley // Reviews of Modern Physics. – 1974. – Vol 46. – №4. P.617-687.
12. Беляев, В.В. Физические методы измерения коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов / В.В. Беляев // УФН -2001. – Том 171. -№3. – С.257-298.
13. Беляев, В.В. Вязкость нематических жидких кристаллов / В.В. Беляев -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. -224 с.
14. Maier, R. Eine einfache molekular–statistische theorie der nematischen kristallin fliissigen zustandes / R. Maier, A. Saupe // Naturforsch, 13a, 1958. -P.564-566.
15. Friedel, G. Les etats mesomorphes de la matiera / G. Friedel // Ann. Physique -1922. -Vol 18. -P.273-474.

16. Gray G. W. Molecular structure and properties of liquid crystals / G.W. Gray. – London: Academic Press, 1962. -478 p.
17. Зубарев, Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика / Д.Н. Зубарев; – М.: «Наука», 1971. -280 с.
18. Зубарев, Д.Н. Статистическая механика неравновесных процессов / Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г. Рёпке. –М.: «Физико-математическая литература», 2002. -432 с. ISBN 5-9221 – 0211-7 (Т.1).
19. Зубарев, Д.Н. Статистическая механика неравновесных процессов / Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г. Рёпке. –М.: «Физико-математическая литература», 2002. -296 с. ISBN 5-9221 – 0212-5 (Т.2).
20. Немцов, В.Б. Статистическая теория гидродинамических и кинетических процессов в жидких кристаллах / В.Б. Немцов // ТМФ. -1975. -Том 25. -№1. -С.118-126.
21. Немцов, В.Б. Акустические свойства жидких кристаллов вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ / В.Б. Немцов // Физика жидкого состояния. - Киев: «Вища школа». 1981. -вып. 9. -С.160-167.
22. Островский, В.И. Температурная зависимость теплоемкости нематического жидкого кристалла МББА при переходе в изотропную фазу / В.И. Островский, С.А. Тараскин, Б.А. Струков, А.С. Сонин // ЖЭТФ: 1976. -Том 11. -вып. 2(8). -С.692-699.
23. Chandrasekhar, S. Molecular Statistical Theory Nematic Liquid Crystals / S. Chandrasekhar, N.V. Madhusudana //Appl. Cryst. 1971. -A27. -P.303-313.
24. Термодинамика фазового перехода нематический жидкий кристалл-изотропная жидкость в параазоксианизоле (ПАА) при высоких давлениях / С.М. Стишов, В.А. Иванов, В.Н. Качинский// Письма в ЖЭТФ. 1976. -Том 24. -вып. 6. -С.329-332.
25. Anomalous Ultrasonic absorption of Nematic Liquid Crystals near the Clearing point/ Y. Kawamura, Y. Maeda, K. Okano, S. Iwayanagi // Japanese Journal of Applied Physics. -1973. -Vol 12. -No 10. -P.1510-1521.
26. Sokalski, K. The microscopic theory of nematic and other similar liquid crystals Phases: The prediction of the new types of phases. 1. Theory of nematics / К. Sokalski // Acta Physica Polonica. -1986. -Vol A70. -#6. -P.737-760.

27. Chandrasekhar, S. Liquid Crystals / S. Chandrasekhar // Rep. Prog. Phys. -1976. – Vol 39. -P.613- 692.
28. Ультразвук и вращательная вязкость нематических жидких кристаллов / А.Н. Ларионов, Д.Л. Богданов, В.В. Чернышев, Н.Н. Ларионова // Вестник ВГУ, серия физика, математика. -2006. -№1. -С.51-58.
29. Бретшнайдер, С.Г. Свойства газов и жидкостей / С.Г. Бретшнайдер. -М.: “Химия”, 1986. -536 с.
30. Monroe, S.E. Ultrasonic investigation of viscosity coefficient in the nematic liquid crystal, EBVA. / S.E. Monroe, Jr. Wetsel //The Journal of Chemical Physics. -1975. - Vol. 63, -№12. -P.5139-5144.
31. Захаров, А.В. Влияние ограничивающей поверхности на вращательную вязкость жидких кристаллов / А.В. Захаров // Физика твердого тела. -1978. -Том 40, -№10. -С.1945-1949.
32. Nakemi, H. Self diffusion coefficients of nematic liquid crystal via an optical / H. Nakemi, M.M. Labes//The Jour.of Chemical Physics. -1975. -Vol.63, -№9. -P.3708-3711
33. Nakemi, H. New optical method studying anisotropic diffusion in liquid crystals/ H. Nakemi, M.M. Labes//The Jour. of Chemical Physics. -1974.Vol.61,-№10.-P.4020-4025.
34. Михайлов, И.Г. Основы молекулярной акустики / И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников. -М.: Наука, 1964. -514 с.
35. Ноздрев, В.Ф. Применение ультразвука в молекулярной физике / В.Ф. Ноздрев // -М.: ФМЛ, 1958. -456 с.
36. Ноздрев, В.Ф. Молекулярная акустика / В.Ф. Ноздрев, Н.В. Фёдорыщенко. -М.: Высшая школа. 1974. -288 с.
37. Физическая акустика. Том 2. Часть А(Под ред. У.Мэзона)//-М.:Мир.-1968.-487с.
38. Hover, W.A. Behavior of Liquid – crystal Compounds near the Isotropic-Anisotropic Transition / W.A. Hover, A.W. Nolle //Journal of Chemical Physics. -Vol. 24. -№4. - P.803-811.
39. Brown, G. The mesomorphic state. Liquid crystals / G. Brown, W. Shaw // Chem. Rev. -1957. -Vol. 57. -P.1049.
40. Bose, E. Theorie der anisotropen Fluessigkeiten /E. Bose//Phys.-1909,№10. -P.230.

- 41.** Сушкин, И.В. Теория Жидкокристаллического состояния / И.В. Сушкин, И.Г. Чистяков // Ученые записки Ивановского пед. Института. 1967. -№62. -С.22-67.
- 42.** Oseen, C.W. Theory of liquid crystals /C.W.Oseen//Trans Faraday Soc.-1933.-Vol.29. -883 p.
- 43.** Frank, F. Theory of liquid crystals/F. Frank//Disk. Faraday Soc.-1958.-Vol.25.-P.19.
- 44.** Leslie, F. Some constitutive equations for liquid crystals / F. Leslie // Arch. Rat'l Mech. Anal. -1968. -Vol. 28. -P.265.
- 45.** Ericksen, J. Anisotropic fluids/J.Ericksen//Arch.Rat'l Mech Anal-1960.-Vol.4.-P.231
- 45а.** Эриксен, Дж. Исследование по механике сплошных сред. / Дж. Эриксен. -М.: Мир. 1977. -162с.
- 46.** Chung-peng Fan, Isotropic-Nematic Phase transition in Liquid crystals / Chung-peng Fan, Michail J. Stefan // Phys. Review. -1970, -Vol. 25. -№8. -P.500-505.
- 47.** Imura, H. Fluctuation and relaxation of liquid crystals with a particularly pronounced pre-transition phenomenon is significantly higher than the enlightenment point of nematic/ H. Imura, K. Okano //Jour. of the Faculty of Engeneering the university of Tokyo. -1972, -Vol. 31. №4. -P.757-778.
- 48.** de Gennes, P.G. Short Range Order Effects in the Isotropic Phase of Nematics and Cholesterics. / P.G. de Gennes //Molec. Cryst. and Liquid Cryst. -1971, -Vol. 12. -P.193-214.
- 49.** Коншина, Е.А. Основы физики жидкокристаллических систем / Е.А. Коншина, -Санкт-Петербург: ИТМО. 2013. -130 с.
- 50.** Грей П. Кинетическая теория явления переноса. (В книге Физика простых жидкостей: статистическая теория) / П. Грей. -М.: Мир. 1971, -С.136-192.
- 51.** Одинаев, С. Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях / С. Одинаев, А.А. Адхамов. -Душанбе: «Дониш», -1998. -230 с.
- 52.** Лев, Б.И. О взаимосвязи феноменологического и микроскопического подходов в теории жидких кристаллов / Б.И. Лев, П.М. Томчук // ПМФ: -1978. -Том 32. - №1. -С.101-106.
- 53.** Ротт, Л.А. Статистическая теория молекулярных систем / Л.А. Ротт. -М.: «Наука». 1979. -280 с.

- 54.** Покровский, Л.А. Необратимые процессы в системе с внутренними вращениями/ Л.А.Покровский // Доклады АН СССР, -1967. -Том177. -№5. -С.1054-1057.
- 55.** Немцов, В.Б. Статистическая теория вязкоупругих свойств асимметричных сред / В.Б. Немцов // Прикладная математика и механика, -1971. -Том 35. -№3. -С.412-419.
- 56.** Немцов, В.Б. Статистическая теория гидродинамических и кинетических процессов в жидких кристаллах / В.Б. Немцов // Теоретическая и математическая физика, -1975. -Том 25. -№1. -С.118-126.
- 57.** Абдурасулов, А.А. О неравновесной статистической функции распределения асимметричных жидкостей / А.А. Абдурасулов // Доклады АН Республики Таджикистан, -1998. -Том 51. -№3-4. -С.36-41.
- 58.** Абдурасулов, А.А. О вязкоупругих коэффициентах асимметричных жидкостей при динамических процессах / А.А. Абдурасулов, А. Рахими // Доклады АН Республики Таджикистан, -2003. -Том56. -№10. -С.18-22.
- 59.** Абдурасулов, А.А. Общие формулы для коэффициентов переноса и соответствующих им модулей упругости в жидкостях с молекулами произвольной формы / А.А. Абдурасулов, М. Салахутдинов // Жидк. крист. и их практ. Использование, -2009. -вып.4(30). -С.26-36.
- 60.** Helfand, E. Theory of the Molecular Friction Constant / E. Helfand, // Phys.fluids., -1961. -Vol 3. -№6. - P. 681-691.
- 61.** Базаров, И.П. Термодинамика/И.П. Базаров, -М.: «Высшая школа», 1976. -448с.
- 62.** Булидорова, Г.В. Физическая химия. Книга 1 / Г.В. Булидорова, Г.В. Гаряметдинов, и др., -М.: «КДУ», «Университетская книга», 2016. -516 с.
- 63.** Аверьянов, В.М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм / В.М. Аверьянов, -Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. -472 с.
- 64.** Алешкевич, В.А. Молекулярная физика / В.А. Алешкевич, -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. -312 с.
- 65.** Chung-peng Fan, Isotropic-Nematic Phase transition in Liquid Crystals / Chung-peng Fan, Michail J. Stefan // Phys. Review letters. -1970. -Vol. 25, -№8. -P.500-503.
- 66.** Абдурасулов, А.А. О динамических вязкоупругих свойствах некоторых прос-

- тых моделей асимметричных жидкостей / А.А. Абдурасулов, А. Рахими, Н. Шойдаров // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал), Серия естественных наук. - Душанбе, «Сино»; -2016, -С.119-124.
- 67.** Абдурасулов, А.А. Общие аналитические выражения для динамических вязкоупругих коэффициентов жидкостей с произвольными формами молекул. / А.А. Абдурасулов // Политехнический вестник. Серия: интеллект, инновация, инвестиции. -2016. -4(36). -С.19-25.
- 68.** Рашбрук, Дж. Равновесные теории жидкого состояния. / В книге «Физика простых жидкостей». $d\vec{x}_{ij}d\vec{\theta}_{ij}$ $d\vec{x}_{ij}d\vec{\theta}_{ij}$ $d\vec{x}_{ij}d\vec{\theta}_{ij}$ $d\vec{x}_{ij}d\vec{\theta}_{ij}$ (Под. ред. Г. Темперли, Дж. Роульсона, Дж. Рашбрука) / Дж.Рашбрук. -М.: «Мир», 1971. -208 с.
- 69.** Крокстон, К. Физика жидкого состояния/К. Крокстон. -М.: «Мир», 1978. -400 с.
- 70.** Фишер, И.З. Статистическая теория жидкостей / И.З. Фишер. -М.: Физматгиз, 1961. -280 с.
- 71.** Гольдштейн, Г. Классическая механика / Г. Гольдштейн. -М.: Наука, 1975. -415 с.
- 72.** Адхамов, А.А. Об оптимальном выборе радиальной функции распределения для простых жидкости / А.А. Адхамов, С. Одинаев, А.А. Абдурасулов // Докл. АН. Тадж.ССР. -1989. -Том 32. -№8. -С.521-524.
- 73.** Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. Том VI Гидродинамика. / Л.Д. Ландау, М.Е. Лифшиц. -М.: Наука, 1988. -735 с.
- 74.** Бауэр, Г. Феноменологическая теория релаксационных явлений в газах // В кн. «Физическая акустика». Том 2. Часть А. ред. У. Мезона. -М.: Мир, 1968. -С.61-154.
- 75.** Кoen, Э.Дж. Введение в кинетическую теорию жидкостей / Э.Дж. Коен // Физика за рубежом. Сборник статей, серия А. -М.: «Мир». -1986. -С.73.-93.
- 76.** Олдер, Б. Дж. Обобщенная гидродинамика / Б.Дж. Олдер, А. Эдвард // Физика за рубежом. Сборник статей, серия А. -М.: «Мир», -1986. -С.52-72.
- 77.** Гуриков, Ю.Н. Обобщенная гидродинамика Ван дер Ваальсовой жидкости / Ю.Н. Гуриков // Теоретическая и математическая физика. -1976. -Том 28. -№2. -С.250-261.
- 78.** Малкин, О.А. Релаксационные процессы в газах / О.А. Малкин. -М.: Атомиздат, 1971. -200 с.

- 79.** Лэмб Дж. Термическая релаксация в жидкостях. // В кн. «Физическая акустика». (Под редакцией У. Мезона). Том 2. Часть А. -М.: Мир, 1968. -С.222-297.
- 80.** Кнезер Г. Релаксационные процессы в газах. //В кн. «Физическая акустика». (Под редакцией У. Мезона). Том 2. Часть А. -М.: Мир, 1968, -С.155-221.
- 81.** Литовиц Г., Денис К. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях. // В кн. «Физическая акустика». (Под редакцией У. Мезона). Том 2. Часть А. --М.: Мир, 1968, -С.298-370.
- 82.** Муродов, Ф.Р. Статистическая теория релаксационных явлений и динамические процессы массопереноса в асимметричных жидкостях: Автореферат диссертации кандидата физико-математических наук: / Ф.Р. Муродов / -Душанбе, -2006. -20 с.
- 83.** Рахими, А.Р. Молекулярная теория термических релаксационных процессов и динамические вязкоупругие свойства асимметричных жидкостей: автореферат диссертации кандидата физико-математических наук:/ А.Р. Рахими / -Душанбе, 2018. -25 с.
- 84.** Мандельштам, Л.И. К теории поглощения звука в жидкостях / Л.И. Мандельштам, М.А. Леонтович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. -1937. -Том7. -№3. -С.438-449.
- 85.** Френкель, Я.И. Собрание избранных трудов. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. -М.–П.: Издательство АН СССР. Т.Ш. 1959. -458с.
- 86.** Абдурасулов, АА. О характере спектра времён релаксации в простых жидкостях / А.А. Абдурасулов // Докл. АН ТаджССР. -1991. -Том 34. -№10. -С.628-631.
- 87.** Михайленко, С.А. Кинетические явления и релаксационные процессы в ожиженных газах: автореферат диссертации на доктора физико-математических наук: /С.А. Михайленко/ -Ленинград, 1985. -28 с.
- 88.** Арфкен Г. Математические методы в физике / Г. Арфкен. -М.: «Атомиздат». 1970. -712 с.
- 89.** Курош, А.Г. Курс высшей алгебры / А.Г. Курош. -М.: «Наука», 1968. -432 с.
- 90.** Steele, W.A. Force - torque Correlations / W.A. Steele //Moll. Phys. -1980. -Vol.40. -№3. -P.723-739.

- 91.** Brenner, H. Communication between translational and rotational Brownian movement of rigid particles of the arbitrary form / H. Brenner // *Journal of Col. Sci.* -1965. -Vol.20. -№1. -P.104-122. -P.273-274.
- 92.** Friedel, G. Les teats mesomorphs de la matière / G. Friedel // *Ann. Physique.* -1922. -Vol.18. -P.273-274.
- 93.** Жидкие кристаллы в технике и медицине / С. Ермаков, В. Родненко, Е. Белоенко, Б. Купчинов. -Минск, «Асар», 2002. -412 с.
- 94.** Абдурасулов, А.А. Коэффициент внутреннего трения и исследование динамических вязкоупругих свойств простых жидкостей / А.А. Абдурасулов, А. Рахими, Н. Шоайдаров // *Известия Таджикского отделения Международной Академии наук высшей школы.* -2016. -№1. -С.36-41.
- 95.** Теплофизические свойства вещества / С.А. Васильева, Д.П. Вольков, Ю.П. Заричняк. -Санкт-Петербург, ИТМО, 2004. -80 с.
- 96.** Фабелинский, И.Л. О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости / И.Л. Фабелинский // *Успехи физических наук.* -1997. -Том.167. -№ 7. -С.721-733.
- 97.** Каплан, И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И.Г. Каплан. -М.: Физ.-мат. литература, 1982. -312 с.
- 98.** Файзуллаев И.Х. Оптическая бистабильность в нематических полимерно-жидкокристаллических композитах при одноосной деформации: автореферат диссертации кандидата физико-математических. Наук /И.Х. Файзуллаев / Душанбе, 2022.-23 с.
- 99.** Цыкало, А.Л. Молекулярная динамика дисперсных систем. 3. Сложномолекулярные изотропные дисперсные среды / А.Л. Цыкало // *Холодильна техніка і технологія.* -2013. -№4(144). -С.82-89.
- 100.** de Gennes, P. G. Short Range order effects in the isotropic Phase of Nematics and Cholesterics / P. G. de Gennes // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 1971. -Vol. 12. -P.193-214.

Научные публикации (в реферируемых журналах)

- 101.** [1-А] Абдурасулов, Д.А. Метод неполного термодинамического потенциала для нематических жидких кристаллов / Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов, С.

Одинаев //Политехнический вестник. Серия: интеллект, инновация, инвестиции. - 2019. -№4(48). -С.12-16.

102. [2-А] Абдурасулов, Д.А. Об аномальном поведении теплоёмкости нематических жидких кристаллов при переходе в изотропную фазу. / Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов, С. Одинаев //Политехнический вестник, Серия:Интеллект. Инновация. Инвестиция. -2020. -№ 4(52). -С.7-12.

103. [3-А] Абдурасулов, Д.А. О вкладе динамики изменения внутренних давлений в вязкоупругие свойства асимметричных жидкостей. / А.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров, Д.А. Абдурасулов //Политехнический вестник, Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиция. -2020. -№4(52). -С.20-25.

104. [4-А] Абдурасулов, Д.А. О вкладе ближнего ориентационного и радиального порядка молекул в теплоёмкость изотропной фазы нематических жидких кристаллов / С. Одинаев, Д.А. Абдурасулов, А. Абдурасулов // Известия НАНТ. - 2022. -№2(187). -С37-48.

105. [5-А] Абдурасулов Д.А. Исследование зависимости теплоемкости изотропной фазы нематических жидких кристаллов от температуры и плотности / Д.А. Абдурасулов // Политехнический вестник, Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиция. – 2021. -№ 3(55). -С.40-46.

106. [6-А] Абдурасулов, Д.А. Молекулярно-статистическое исследование ориентационных упругих свойств нематических жидких кристаллов / С. Одинаев, Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов // Доклады НАН Таджикистана. -2021. -Том 65. -№3-4. -С.210-219.

107. [7-А] Абдурасулов, Д.А. Исследование вращательных релаксационных процессов и ориентационных вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов / Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов, С. Одинаев //Политехнический вестник, Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиция. -2022. -№1(57). -С.19-24.

В других изданиях

108. [8-А] Абдурасулов, Д.А. О вращательной вязкости нематических жидких кристаллов / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, А. Рахими // Материалы VIII

научно - практической конференции «Перспективы развития науки и образования». -Душанбе, 3-4 ноября 2016. Часть 2. -С.116-120.

109. [9-А] Абдурасулов, Д.А. К термодинамике жидких кристаллов вблизи точки фазового перехода нематический жидкий кристалл-изотропная жидкость / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров // Научные труды инженерной академии Республики Таджикистан. -2019. -С.61-65.

110. [10-А] Абдурасулов, Д.А. Об аномальном поведении теплофизических параметров нематических жидких кристаллов вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ /Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров // Материалы Международной конф. «Электроэнергетика Таджикистана: актуальные проблемы и пути их решения», Филиал МЭИ в Душанбе, 19 октября 2019 г., -С.237-242.

111. [11-А]. Абдурасулов, Д.А. О связи термических и калорических параметров нематических жидких кристаллов в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ / Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов С. Одинаев //Материалы Научно-практ. конф. на тему «Современные проблемы Физика конденсированное состояния и ядерной физики» 19 февраля 2020 г., ТНУ. г. Душанбе. -2020. -С.106-109.

112. [12-А] Абдурасулов, Д.А. Локальные законы сохранения и вязкоупругие свойства ассиметричных жидкостей / Н.Б. Шоайдаров, Д.А. Абдурасулов А.А. Абдурасулов // Материалы международной научно-практической конференции «Электроэнергетики Таджикистана: актуальные проблемы и пути их решения», Филиал МЭИ в Душанбе, 19 декабря 2019 г. -С.250-255.

113. [13-А] Абдурасулов, Д.А. О вкладе флуктуации ориентационного порядка в аномальном поведении теплоемкости нематических жидких кристаллов. / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, С. Одинаев // Материалы Научно-практ. конф. на тему «Современные проблемы Физика конденсированное состояния и ядерной физики» 19 февраля 2020 г., ТНУ. г. Душанбе. -2020. -С.110-113.

114. [14-А] Абдурасулов, Д.А. К молекулярной теории теплоёмкости изотропной фазы нематических жидких кристаллов / Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров // Материалы Международная научно-практическая конференция «Электроэнергетика Таджикистана. Проблемы энергосбережения,

энергоэффективности и использования возобновляемых источников энергии», г. Душанбе 29-30 апреля 2021 г., -С.312-317.

115. [15-А] Абдурасулов, Д.А. Исследование зависимости коэффициентов ориентационной деформации нематических жидких кристаллов от температуры и давления / А.Д. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров // Материалы международной научно-практ. конф. «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития» часть 1, Душанбе, 12-13 ноября 2021 г. -С.158-161

116. [16-А] Абдурасулов, А.Д. Релаксационные процессы и динамические вязкоупругие свойства неполярных жидкостей / Н.Б. Шоайдаров, А.Д. Абдурасулов, А.А.Абдурасулов // Материалы международной научно-практической конференции «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития» часть 1, Душанбе, 12-13 ноября 2021 г. -С.110-113

117. [17-А] Абдурасулов Д. А., Шоайдаров Н.Б. К теории вращательных релаксационных процессов и динамических вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, С. Одинаев // Материалы международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Мухандис-2019» часть 1, естественные науки ТТУ имени академика М.С. Осими. -Душанбе, -2019. -С.78-84.

118. [18-А] Абдурасулов, Д.А. Исследование термических релаксационных процессов в многоатомных жидкостях / Д.А. Абдурасулов, Н.О. Шоайдаров // Материалы республиканской научно-практ. конф. «Наука-основа инновационного развития» раздел фундаментальные науки. Душанбе. -2022, -С.298-302.

119. [19-А] Абдурасулов, Д.А. Исследование зависимость динамических коэффициентов вязкостей нематических жидких кристаллов от температуры, плотности и давления / Д.А. Абдурасулов // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе». Душанбе, РТСУ 27 мая 2022г., -С.118-120.

120. [20-А] Абдурасулов, Д.А. Статистическое описание динамических вязкоупругих свойств жидкостей с произвольными формами молекул. 1.Жидкие системы со сферическими молекулами / С. Одинаев, Д.А. Абдурасулов, А.А.

Абдурасулов //Материалы VIII Международной конф. «Современные проблемы физики», Душанбе, ФТИ имени С.У. Умарова, 21-22 октября 2022г., -С.22-27.

121. [21-А] Абдурасулов, Д.А. Статистическое описание динамических вязкоупругих свойств жидкостей с произвольными формами молекул. 2.Простые поделки нематических жидких кристаллов / С. Одинаев, Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов // Материалы VIII Международной конф. «Современные проблемы физики», Душанбе, ФТИ имени С.У. Умарова, 21-22 октября 2022г., -С.30-35.

122. [22-А] Абдурасулов, Д.А. К статистической теории динамических вязкоупругих свойств многоатомных жидкостей / А.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров Д.А. Абдурасулов // Материалы VIII Международной конференции «Современные проблемы физики», Душанбе, ФТИ имени С.У. Умарова, 21-22 октября 2022г., -С. 134-139.

Утверждаю

первый проректор, проректор
по учебной работе Таджикского
национального университета



д.э.н. Собирзода Н.М.
2022 г.

Акт внедрения

результатов диссертационной работы Абдурасулова Далера Анваровича «Исследование равновесных и динамических свойств теплофизических параметров термотропных нематических жидких кристаллов» в научных работах и учебных процессах Физического факультета Таджикского национального университета

Настоящим Актом подтверждаем, что некоторые результаты диссертационной работы Абдурасулова Д.А. «Исследование равновесных и динамических свойств теплофизических параметров термотропных нематических жидких кристаллов», использованы при выполнении научных исследований и организации учебного процесса на физическом факультете.

Конкретно, полученные в диссертации результаты по исследованию закономерности зависимости коэффициентов ориентационной упругости нематических жидких кристаллов от температуры и давления, использованы при выполнении научных работ по изучению влияния одноосной деформации НЖК на оптические свойства полимерно-жидкокристаллических композитов. По результатам этих исследований была подготовлена и защищена одна кандидатская диссертация.

Приведенные в диссертации научные информации используются в учебном процессе. Научный руководитель диссертации Академик Одинаев С. использует эти материалы при чтении специального курса по физике конденсированного состояния студентам старших курсов, магистрам и докторантам факультета.

Заместитель декана по науке и международным связям физического факультета, к.ф.-м.н.

Заведующий кафедрой ядерной физики, д.ф.-м.н., профессор

Заведующий кафедрой теоретической физики, к.ф.-м.н., доцент

Шарипов Дж.Г.

Махсудов Б.И.

Одилов О.Ш.

Приложение 2

Утверждаю

проректор по учебной части,
первый проректор Таджикского
технического Университета имени
академика М.С. Осими

д.т.н. Махмадизода М.М.

2022 г.



Акт внедрения

результатов диссертационной работы Абдурасулова Далера Анваровича. «Исследование равновесных и динамических свойств теплофизических параметров термотропных нематических жидких кристаллов» в учебный процесс кафедры «Сети связи и системы коммутации» ТТУ имени акаакадемика М.С. Осими

Мы нижеподписавшиеся: заведующий кафедры СС и СК- к.т.н. Бахдавлатов А.Д., к.х.н., доцент Шеров П.Н., к.ф.-м.н. заместитель декана по науке Якубов Н.С. настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы старшего преподавателя кафедры СС и СК Абдурасулова Д.А. «Исследование равновесных и динамических свойств теплофизических параметров термотропных нематических жидких кристаллов», используются в учебном процессе кафедры. Жидкие кристаллы сегодня широко используются во всех телекоммуникационных оборудованьях в частности: дисплеи на жидких кристаллах, интегральные схемы на ЖК, жидкокристаллические телевизоры, управляемые оптические транспаранты, пространственно-временные модуляторы оптических сигналов, жидкокристаллические волноводы, оптические микрофоны, жидкокристаллические фильтры, которые являются составной частью средства связи и коммуникации.

Результаты исследования диссертации Абдурасулова Д.А. позволяет осознать свойства жидкокристаллических материалов и их использования в качестве приборов и оборудованья

Заместитель декана по науке
факультета Информационно-
коммуникационных технологий,
к.ф.-м.н.

Заведующий кафедры СС и СК,
к.т.н.

Доцент кафедры СС и СК, к.х.н.

Якубов Н.С.

Бахдавлатов А.Д.

Шеров П.Н.