

液晶 N 相 $\rightarrow$ S_A 相转变点附近的 反常粘滞系数*

冯 克 安

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文由粘滞系数的时间关联函数表达式, 得到了实验观察到的现象: 在液晶 N 相 $\rightarrow$ S_A 相转变点附近 ($T \rightarrow T_{SA}$), 体粘滞系数的反常发散比切变粘滞系数反常发散要大得多, 说明了 Brochard 等人的理论中, 不能解释此实验的原因。

一、引 言

近来, 液晶物理的研究中, 有关各相之间的相转变, 即所谓临界区间上, 开展了很多工作。关于液晶的由向列相 (N 相) 到近晶 A 相 (S_A 相) 的转变, De Gennes 提出了可以作为第二类相变看待的理论, 成功地解释了弯曲 (Bend) 和扭转 (Twist) 弹性常数在临界点附近的反常行为^[1,9]。同样, 在接近 N 相 $\rightarrow$ S_A 相的转变点时 (即 $T \rightarrow T_{SA}$), 由于有序参量涨落很大, 也可以引起粘滞系数的反常增大。Brochard 等人把液晶视为流体, 借助响应理论和涨落-耗散定理, 讨论了这个问题, 得到了切变粘滞系数 η_1 和体粘滞系数 η_2 , 在 N $\rightarrow$ S_A 相转变点附近, 它们都有同样量级的反常增大^[2,3,12]。但是, 不久前的一篇实验结果给出^[4], 在相变点附近, η_2 的反常增大比 η_1 的反常增大要大得多, 这是与 Brochard 的理论结果不相符合的。该文虽然给出了一个唯象考虑, 但与实验结果也是不相符合的。

本文的目的就在于说明这一实验结果。虽然这里同样把液晶作为流体看待, 但是, 从不同的角度, 由粘滞系数的时间关联函数的表达式出发^[5], 解释实验现象, 并说明了文献 [2] 和 [3] 所给出的理论结果与实验不相符合的原因。

二、有序参量的自关联函数和动力方程

液晶向列相是分子的长轴沿一个固定方向 (z 方向) 排列比较整齐, 但分子可以到处移动, 随着温度不断下降, 在某一温度下有些向列相液晶可以形成分层结构, 分子不可在各层之间过渡, 但仍可在本层内到处移动, 其中若每层内分子的重心排列方向垂直于分子长轴的取向则称为 S_A 相。

* 1979 年 4 月 29 日收到。

De Gennes 提出了一个用局部有序参量 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 来描述 S_A 相的自由能, 它表示如下:

$$F = \int F_0 d\mathbf{r} = \int \left\{ A |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 + \frac{B}{2} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^4 + \frac{1}{2M_{\perp}} |(\nabla_{\perp} - iq_s \delta n(\mathbf{r}, t)) \Psi(\mathbf{r}, t)|^2 + \frac{1}{2M_{\parallel}} |\nabla_{\parallel} \Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \right\} d\mathbf{r}, \quad (1)$$

式中 F_0 为自由能密度, 平行和垂直是指相对于指向矢 $\mathbf{n}_0$ 的方向 (本文取 z) 而言, $q_s = 2\pi/d$, d 为层间距.

这个有序参量的模确定了液晶层上的浓度, 记为 $c(\mathbf{r}, t)$, 而它的相角确定了层的位置.

当 $T \rightarrow T_{SA+}$ 时, 有序参量涨落很大是引起粘滞系数反常的原因. 这里, 先来讨论与有序参量本身有关的一些量.

如果把上式做傅氏变换且用能量均分定理, 可以得到浓度的自关联函数

$$\langle |c_K|^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{T k_B}{A(1 + K_{\parallel}^2 \xi_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)}, \quad (2)$$

其中沿 z 方向和垂直于 z 方向的相关长度分别为

$$\xi_{\parallel} = (2AM_{\parallel})^{-\frac{1}{2}}, \quad \xi_{\perp} = (2AM_{\perp})^{-\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

k_B 为玻耳兹曼常数, $K_{\parallel}$ 和 $K_{\perp}$ 分别为平行和垂直于 z 方向的波矢量, $M_{\parallel}$ 和 $M_{\perp}$ 分别为平行和垂直于 z 方向的质量张量的主值.

显见, (1) 式为第二类相变的 Landau 型自由能, 右边的后两项表现为序参量的涨落效应 (分为轴向和法向). 若把液晶作为流体看待, 当流体稳定流动时, 其浓度的变化满足通常的扩散方程, 而当系统处在临界区间时, 由于出现了很大的涨落, 故在扩散方程中要加上相应的一项 $\nabla^2(\nabla^2 c(\mathbf{r}, t))^{[6]}$.

当讨论 $T \rightarrow T_{SA+}$ 时, 是在 N 相讨论问题, 这时液晶无分层结构, 起主要作用是序参量的模. 由 Onsager 关系给出扩散通量 J 与 N, S_A 两相化学势差的梯度成正比, 在一维情况下可表为

$$J \propto - \frac{d\mu}{dx}. \quad (4)$$

如果两相化学势相等, 则是相变平衡条件, 化学势差为扩散势.

因为浓度 $c(\mathbf{r}, t)$ 与坐标的关系要满足体系的自由能

$$F = \int F_0 \left(c, x, \frac{dc}{dx} \right) dx$$

为极小的条件, 由变分法知, 即要满足下面的 Euler 方程

$$\frac{dF_0(c)}{dc} - 2K \frac{d^2 c}{dx^2} = \alpha, \quad (5)$$

式中 $F_0(c)$ 是不包括涨落的自由能表式, K 是与涨落项系数有关的常量. 依定义, 有

$$\mu = \left[\frac{\partial F(c, T)}{\partial c} \right]_T,$$

将 α 看作是包括涨落时的扩散势, 故有

$$-J = \frac{d^2 F}{dc^2} \frac{dc}{dx} - 2K \frac{d^3 c}{dx^3}. \quad (6)$$

因满足守恒定律的扩散方程的一般表述为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\gamma \frac{dJ}{dx}. \quad (7)$$

可看出, 在临界区间上, 扩散方程除去 $\nabla^2 c(\mathbf{r}, t)$ 项外, 还要增加一项 $\nabla^2[\nabla^2 c(\mathbf{r}, t)]$. 上式对空间做傅氏变换得(三维)

$$\frac{\partial c_K}{\partial t} = \beta K^2 \left(\frac{1}{\xi^2} + K^2 \right) c_K = \gamma_K c_K, \quad (8)$$

式中

$$K^2 = K_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2.$$

由于有序参量的模为流体浓度, 故我们用考虑了涨落效应的浓度扩散方程来表示有序参量的动力方程. 方程中所增加的一项相当于在相变点附近由于大的涨落所出现的随机项. (5) 式类似于超导理论中 G-L 方程的化简.

三、 $\Delta\eta$ 表式及计算

Brochard 等人的讨论在利用涨落-耗散定理时, 在分子场中直接引入了切变粘滞系数. 虽然用了 Kubo 的响应理论, 但粘滞系数本身的引入却是非统计结果的. 本文则直接引用 Mori 给出的粘滞系数本身的时间关联函数的表达式来讨论问题^[5].

体粘滞系数 η 可以表为

$$\eta = \frac{1}{V k_B T} \int_0^\infty dt \langle J_{(0)}^{\mu} J_{(t)}^{\mu} \rangle, \quad (9)$$

式中 i, j 均代表三个方向求和, 其中 $J^{\mu} = J_1^{\mu} + J_2^{\mu}$. 应力张量 $J_1^{\mu} = \Delta I_1^{\mu}$, 而 I_1^{μ} 为

$$I_1^{\mu} = \sum_i \frac{P_{ii} P_{ii}}{m_i} + \sum_i r_{ii} F_{ii}, \quad \Delta I = I - \langle I \rangle,$$

P_{ii} 为第 i 个粒子在 i 方向的动量, F_{ii} 是作用位于 r 处第 i 个粒子上的 i 方向上的力.

压力涨落项 $J_2^{\mu} = -V \Delta P$, 是由浓度涨落引起压力改变所产生的.

在讨论中, 把浓度作为宏观有序参量, 为了计算和抽出粘滞系数在相转变点附近的反常行为, 故将流 J^{μ} 按宏观量的傅氏分量做展开

$$J^{\mu} = \sum_{m=2n} \sum_k s_{mk} \cdot \Delta |c_k|^m = \mathcal{P} J^{\mu} + (1 - \mathcal{P}) J^{\mu}, \quad (10)$$

其中

$$\mathcal{P} J^{\mu} = \sum_k s_{2k} \Delta |c_k|^2. \quad (11)$$

从应用模耦合理论知道^[7], 引起输运系数的反常主要来自非线性的二次耦合项, 这里虽然只取单分量, 但认为引起粘滞系数的反常来自 $\mathcal{P} J^{\mu}$ 项, 而其他的高次项可用 $(1 - \mathcal{P}) J^{\mu}$ 表示, 它们在与 $\mathcal{P} J^{\mu}$ 正交的子空间中.

求展开系数 s_{2k}

因为

$$\langle J_i^i \Delta |c_k|^2 \rangle = \left\langle \sum_{m=2n} \sum_{k'} s_{mk'} \Delta |c_{k'}|^m \cdot \Delta |c_k|^2 \right\rangle = \sum_{k'} s_{2k} \langle \Delta |c_{k'}|^2 \cdot \Delta |c_k|^2 \rangle,$$

而

$$\langle \Delta |c_k|^2 \cdot \Delta |c_{k'}|^2 \rangle = (\delta_{k,k'} + \delta_{k,-k'}) \langle |c_k|^2 \rangle^2,$$

故

$$s_{2k} = \frac{\langle J_i^i \cdot \Delta |c_k|^2 \rangle}{2 \langle |c_k|^2 \rangle^2}. \quad (12)$$

将 (11), (12) 式代入 (9) 式, 得粘滞系数的反常部分为

$$\Delta\eta = \frac{1}{8V k_B T} \sum_k \left[\frac{\langle (J_i^i + J_i^j) \Delta |c_k|^2 \rangle}{\langle |c_k|^2 \rangle^2} \right]^2 \frac{\langle |c_k|^2 \rangle^2}{\gamma_k}. \quad (13)$$

由此进行计算, 先算 $\langle J_i^i \cdot \Delta |c_k|^2 \rangle$, 而

$$\langle \cdots \rangle \equiv \int \frac{e^{-\beta H}}{\mathcal{Z}} dQ_r^{3N} dQ_p^{3N},$$

其中

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} u_{ij},$$

u_{ij} 为液晶分子之间的相互作用能, 由 $J_i^i = \Delta \Pi_i^i H$, 其中

$$\Pi_i^i = \sum_j \left(P_j^i \frac{\partial}{\partial P_j^i} - r_j^i \frac{\partial}{\partial r_j^i} \right),$$

可得

$$\langle J_i^i G(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{1}{\beta} \langle \Delta \Pi_i^i G(\mathbf{r}) \rangle,$$

故有

$$\langle J_i^i \Delta |c_k|^2 \rangle = -\frac{1}{\beta} K^i \frac{\partial}{\partial K^i} \langle |c_k|^2 \rangle \quad \beta = 1/(k_B T). \quad (14)$$

再计算 $\langle J_i^j \Delta |c_k|^2 \rangle$.

Schofield^[8] 给出熵和浓度不变时有

$$\frac{\langle A \cdot \Delta M \rangle}{\langle B \cdot \Delta M \rangle} = \left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_{s, c}.$$

再利用公式

$$\langle \Delta P \cdot \Delta T \rangle = \frac{k_B T^2}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v, c},$$

其中 c_v 是无涨落时的定容比热, 可有

$$V \langle \Delta P \cdot \Delta |c_k|^2 \rangle = \frac{V k_B T^2}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \frac{\partial \langle |c_k|^2 \rangle}{\partial T}. \quad (15)$$

所以 (13) 式可以化为

$$\Delta\eta = \frac{1}{8Vk_B T} \sum_k \left[\frac{k_B T \left(K_{\parallel} \frac{\partial}{\partial K_{\parallel}} + K_{\perp} \frac{\partial}{\partial K_{\perp}} \right) \langle |c_k|^2 \rangle - \frac{V k_B T^2}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \frac{\partial \langle |c_k|^2 \rangle}{\partial T}}{\langle |c_k|^2 \rangle} \right]^2 \frac{1}{\gamma_k}.$$

把上节的结果代入上式,可得

$$\Delta\eta = \frac{k_B}{32VT} \sum_k \left[\frac{2k_B T (K_{\parallel}^2 \xi_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)}{1 + K_{\parallel}^2 \xi_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2} - \frac{V k_B T^2}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{1}{2M_{\parallel}} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\xi_{\parallel}^2} \right) + \frac{K_{\perp}^2}{\xi_{\parallel}^2} \frac{\partial \xi_{\perp}^2}{\partial T} + \xi_{\perp}^2 \cdot \frac{\partial \left(\frac{1}{\xi_{\parallel}^2} \right)}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) \right]^2 \frac{1}{\gamma_k}. \quad (16)$$

为了使计算进行下去,这里用 Brochard 使用的计算方法^[2],当要用到相关长度在临界点附近的反常发散行为时,这里采用重整化群的结果 $\xi(T) \sim (T - T_c)^{-\frac{2}{3}}$ ^[9,10].

由(16)式可以看出, J_2^{μ} 项对于 $\Delta\eta$ 的贡献可以分为四项,从量级估计可得,前三项的发散量级相同,且都大于第四项($\frac{1}{T}$ 项)的贡献. 由于在相转变点附近的讨论^[2,4],都是给出物理量在温度趋于相变点时发散的量级,故为了简单起见,下面只取 J_2^{μ} 的前三项中的第一项,这种计算不会影响 J_2^{μ} 项的最大的发散量级的改变.

这时 $\Delta\eta$ 可以化为三项之和,由计算可得

$$\text{第一项} \quad \sum_k \left[\frac{4k_B^2 T^2 (K_{\parallel}^2 \xi_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)}{(1 + K_{\parallel}^2 \xi_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)^2} \right] \frac{1}{\gamma_k} \sim \xi_{\parallel},$$

$$\text{第二项} \quad \sum_k \left[\frac{4k_B^2 T^3 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v (K_{\parallel}^2 \xi_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\xi_{\parallel}^2} \right) \cdot \xi_{\parallel}^2}{(1 + K_{\parallel}^2 \xi_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)^2} \right] \frac{1}{\gamma_k} \sim \xi_{\parallel}^3,$$

$$\text{第三项} \quad \sum_k \left[\frac{V^2 k_B^2 T^4 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2 \xi_{\parallel}^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\xi_{\parallel}^2} \right) \right]^2}{c_v^2 (1 + K_{\parallel}^2 \xi_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)^2} \right] \frac{1}{\gamma_k} \sim \xi_{\parallel}^4.$$

值得注意的是,上面这三项分别来源于 J_1^{μ} 项, J_2^{μ} 和 J_3^{μ} 的混合作用项及 J_2^{μ} 项.

利用公式

$$\gamma_0 - 1 = \frac{\alpha_T T}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,c}^2,$$

α_T 是等温压缩系数, γ_0 是无波动时,定压比热 c_p 和定容比热 c_v 之比,这时 $\Delta\eta$ 的第三项可以化为

$$\Delta\eta \sim \frac{3k_B(\gamma_0 - 1)}{32c_v\alpha_T} \xi_{\parallel}^4.$$

显见,体粘滞系数在接近相变点时的发散行为 $\Delta\eta$, 主要由第三项决定.

如果用本文的方法,由切变粘滞系数 η_1 的时间关联函数表式进行计算(注意:在此表式中没有 J_2^{μ} 项),可得 $\Delta\eta_1 \sim \xi_{\parallel}$. 这个结果与 Brochard 的平均场近似的结果相一致.

在文献[4]中,所给出的唯象解释是依赖于 Imura-Okano 理论,而用它来解释相变点附近的反常发散性质是不够好的^[13],这个结果并没有与该文的实验结果做比较,它给出 $\Delta\eta_2$ 的反常发散要比 $\Delta\eta_1$ 大三倍,而实验结果要大四至五倍左右.

由本节的计算可得,体粘滞系数在 $N \rightarrow S_A$ 相转变点附近的很大的发散量级 $\Delta\eta_2$ 是由 J_2'' 项的贡献所引起的,它与文献[4]的实验结果是更接近的。

四、结 论

1. 粘滞系数本身的较严格的定义,应该来自于统计物理。这里正是由此着手进行讨论的。而文献[2]中是采取直接引入粘滞系数的,显然有些勉强。本文得到了体粘滞系数在相变点附近的反常发散比切变粘滞系数大四倍,而若取平均场近似,则 $\Delta\eta_2$ 比 $\Delta\eta_1$ 大五倍,因此可以由此解释实验结果。

2. Brochard 等人在计算体粘滞系数时,用到了液晶的流体动力学^[11],给出切变粘滞系数和体粘滞系数的定义不同只在于同一应力张量的不同分量的组合,而在本文中所引用的粘滞系数的时间关联函数的表示中,体粘滞系数比切变粘滞系数多一项涨落引起的压力效应,正是这一项使得在液晶 $N \rightarrow S_A$ 相转变点附近体粘滞系数有更大的反常发散。

感谢林磊同志及理论物理研究所于涑同志对本工作的讨论和帮助。参考文献[12]是美籍吴家玮教授来华短期工作后,友好地留在组内的。

参 考 文 献

- [1] F. Brochard, *J. Phys. (Paris)*, **34** (1973), 411.
- [2] F. Jähnig, F. Brochard, *J. Phys. (Paris)*, **35** (1974), 301.
- [3] F. Jähnig, *J. Phys. (Paris)*, **36** (1975), 315.
- [4] F. Kiry, *J. Phys. (Paris)*, **39** (1978), 1019.
- [5] R. W. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16** (1965), 67;
H. Mori, *Prog. Theor. Phys.*, **28** (1962), 763;
R. D. Mountain, R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968), 1451.
- [6] M. Fixman, *Adv. Chem. Phys.*, **6** (1964), 175.
- [7] K. Kawasaki, *Ann. Phys. (N.Y.)*, **61** (1970), 1.
- [8] P. Schofield, *Proc. Phys. Soc.*, **88** (1966), 149.
- [9] P. G. De Gennes, *Solid State Commun.*, **10** (1972), 753.
- [10] K. G. Wilson, *Phys. Rep.*, **12C** (1974), 77.
- [11] P. C. Martin, *Phys. Rev.*, **A6** (1972), 2401.
- [12] S. Candau, "Advanced in Liquid Crystals (Vol. 3)" 1978年, Edited By G. H. Brown.
- [13] M. Matsuhita, *Phys. Lett.*, **65A** (1978), 149.

THE ANOMALOUS PROPERTIES IN VISCOSITY NEAR $N \rightarrow S_A$ TRANSITION POINT OF LIQUID CRYSTALS

FENG KE-AN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Near the $N \rightarrow S_A$ transition point, recent observations show that the anomalous increase in the volume viscosity is much greater than that of the shear viscosity. This is explained in terms of the time correlation function for viscosity. The reason for the disagreement between the experimental results and the Brochard's theory is also given.