



УДК 538

О. М. Бродин

## Броунівський рух в анізотропних рідинах: механізми аномальної дифузії

(Представлено академіком НАН України В. М. Локтевим)

*Теоретично досліджено механізми аномальної дифузії колоїдних частинок в нематичному рідкому кристалі. Показано, що теплові флуктуації директора рідкого кристала можуть зв'язуватися з поступальним та обертальним рухом частинок суспензії, впливаючи на їх броунівську динаміку. В результаті на досить короткому часі, порядку мілісекунд для мікронних частинок, передбачається режим аномальної субдифузії, коли середньоквадратичне зміщення частинки змінюється з часом повільніше, ніж лінійна залежність, характерна для нормальної дифузії.*

Явища переносу є повсюдними в природі і мають істотне значення в різних наукових областях, як-от фізика, хімія, біологія. Мікроскопічним механізмом цих явищ є хаотичний тепловий рух частинок середовища — атомів, молекул, агрегатів та більших колоїдних частинок. Хаотичний рух досить великих відносно атомних розмірів частинок у рідині або газі під дією випадкових зіткнень з оточуючими частинками відомий як броунівський рух, названий на честь шотландського ботаніка Роберта Брауна, який вперше описав безладний рух дрібних часток квіткового пилку у воді [1]. Теоретичне описання броунівської динаміки, яке, як відомо, було зроблено на початку ХХ ст. [2–4], і на сьогодні створює основу нашого розуміння цих явищ. Зокрема, центральний результат стосується середньоквадратичного зміщення частинки  $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle$ , що лінійно зростає з часом,

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \rangle = 6Dt, \quad (1)$$

де  $D$  — коефіцієнт дифузії, який для сферичної частинки радіусом  $R$  визначається співвідношенням Стокса–Ейнштейна  $D = k_B T / 6\pi\eta R$  ( $k_B$  — стала Больцмана;  $T$  — температура;  $\eta$  — в'язкість). Лінійна залежність (1) є наслідком “випадкового блукання” частинки, коли напрямок її руху в даний момент часу не корельований з рухом в попередні моменти, тобто автокореляційна функція швидкості дорівнює нулю,  $C_{\mathbf{v}}(t) = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle = 0$ . Між

© О. М. Бродин, 2013

тим, в складніших системах, що мають додаткові ступені вільності з відносно повільною динамікою (наприклад, релаксаційні процеси в полімерних системах, а саме, в технологічно важливих полімерних електролітах) ця динаміка може впливати на броунівську динаміку, вносячи певну кореляцію в рух частинок, так що часова залежність середньоквадратичного зміщення буде повільнішою (антикореляція) або швидшою (додатна кореляція швидкості) відносно лінійної залежності (1). Наприклад, колоїдні частинки в полімерних мережах, внаслідок зв'язку з релаксаційною динамікою полімеру, можуть проявляти на певних часових масштабах залежність  $\langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \rangle \propto t^\alpha$ , де  $\alpha < 1$  [5], тобто демонструвати субдифузію. В полімерних системах іншого типу спостерігалась супердифузія з  $\alpha > 1$  [6]. Навіть у звичайній воді взаємодія з гідродинамічними модами призводить до виникнення довгих від'ємних “хвостів” в кореляційній функції  $C_v(t)$  [7], тобто до (слабкої) субдифузії. Природно очікувати значних відмінностей від “нормальної” дифузії (1) в системах, основаних на м'якій матерії, оскільки для таких систем характерно існування досить повільних ступенів вільності, динаміка яких може зв'язуватися з броунівською динамікою.

Відносно новим типом м'якої матерії є колоїдні суспензії в нематичних рідких кристалах (НРК) [8]. Рідкі кристали є анізотропними рідинами з переважною орієнтацією молекул у певному напрямку (директор  $\mathbf{n}$  рідкого кристала) [9], так що дифузія в таких системах також є анізотропною [10]. Крім того, суттєвою додатковою складовою динаміки рідкого кристала по відношенню до ізотропної рідини є досить повільні флуктуації директора. Саме внаслідок цих флуктуацій (або, вірніше, внаслідок відповідних флуктуацій двозаломлення) НРК виглядає непрозорим, мутним, сильно розсіюючи видиме світло. Характерний час релаксації залежить від конфігурації системи; в конфігурації тонких плівок, як, наприклад, в рідкокристалічних дисплеях, це є час порядку мілісекунд (чим і обмежується швидкість реакції таких дисплеїв). Природно очікувати, що на таких часових масштабах динаміка рідкого кристала впливатиме на дифузійну динаміку колоїдних частинок. У даній роботі ми теоретично аналізуємо можливі механізми та наслідки таких ефектів і показуємо, що вони можуть призводити до субдифузії.

Рівняння нематодинаміки є суттєво нелінійними [9], отже аналітичні їх розв'язки в загальному випадку не існують. Між тим, релаксаційна динаміка нематичного рідкого кристала може бути наближено розрахована аналітично [11]. При нехтуванні потоками рідини, інерційними ефектами та за відсутності зовнішніх полів рівняння руху для флуктуацій директора  $\delta \mathbf{n}$  в нескінченному ідеальному нематичному рідкому кристалі зводиться до рівняння балансу обертальних моментів, де момент сили в'язкого тертя компенсує момент сили пружності [9, 11]:

$$\gamma_1 \frac{\partial}{\partial t} \delta \mathbf{n} = K \nabla^2 \delta \mathbf{n}. \quad (2)$$

Тут  $\gamma_1$  — обертальна в'язкість НРК, а  $K$  — ефективний (середній) коефіцієнт пружності. Застосування до співвідношення (2) перетворення Фур'є–Лапласа призводить до дисперсійного співвідношення з чисто уявною частотою  $\omega = -iKq^2/\gamma_1$  ( $q$  — хвильове число), так що флуктуаційні моди є чисто релаксаційними (не коливальними) з характерним часом релаксації  $\tau_q = \gamma_1/Kq^2$ . Таким чином, залежно від просторового масштабу, вираженого хвильовим числом  $q$ , динаміка відбувається на *всіх* часових масштабах. Спектральна густина потужності цих флуктуацій записується як

$$I_{\mathbf{n},\mathbf{q}}(\omega) = \frac{k_B T}{\pi K q^2} \frac{\tau_q}{1 + (\omega \tau_q)^2}, \quad (3)$$

отже автокореляційна функція флуктуацій директора має вигляд

$$C_{\mathbf{n},\mathbf{q}}(t) = \langle \delta \mathbf{n}_{-\mathbf{q}}(0) \delta \mathbf{n}_{\mathbf{q}}(t) \rangle = \frac{k_B T}{K q^2} e^{-t/\tau_{\mathbf{q}}}. \quad (4)$$

Таким чином, амплітуда флуктуацій директора становить  $\langle |\delta \mathbf{n}_{\mathbf{q}}|^2 \rangle \equiv C_{\mathbf{n},\mathbf{q}}(0) = k_B T / K q^2$ . Слід відзначити, що як наслідок використаних спрощуючих припущень кореляційна функція (4) демонструє фізично некоректну поведінку при  $t \rightarrow 0$ , оскільки фізично коректна кореляційна функція є парною функцією з нерозривними похідними при  $t = 0$ . Обмеженість за частотами спектра флуктуацій вимагає, щоб перша похідна дорівнювала нулю, а друга була обмеженою та від'ємною, що має наслідки для подальшої дискусії та висновків.

Флуктуації, що описуються співвідношенням (4), є насамперед обертальними, тобто відхиленнями локального напрямку директора відносно середньої орієнтації. Переорієнтація директора внаслідок флуктуацій означає, що (анізотропні, видовжені) молекули НРК при цьому змінюють свою середню орієнтацію, тобто в середньому обертаються в напрямку обертання  $\dot{\mathbf{n}}(t)$ . Тепер уявімо собі колоїдну частинку, занурену в НРК. Переорієнтації директора через відповідні переорієнтації молекул нематика, зокрема біля поверхні частинки, створюватимуть обертальний момент на частинку, пропорційний до швидкості обертання директора, тобто до його кутової швидкості  $\dot{\mathbf{n}}$ . Нехтуючи інерційними ефектами, частинка в результаті обертатиметься з кутовою швидкістю  $\boldsymbol{\omega}$ , пропорційною до обертального моменту з боку директора, так що цей момент компенсується обертальним моментом в'язкого тертя. Отже, кутова швидкість, яку набуває частинка, пропорційна до кутової швидкості директора,  $\boldsymbol{\omega} \propto \dot{\mathbf{n}}(t)$ .

Таким чином, переорієнтації директора в ході теплових флуктуацій безпосередньо впливають на *обертальний* рух частинок. Чи можливий зв'язок обертальних флуктуацій з *поступальним* рухом частинок? Очевидним можливим механізмом такого зв'язку є ефект Магнуса, тобто виникнення поперечної сили на частинку, що поступально рухається в рідині, одночасно обертаючись. Інший можливий механізм, специфічний для НРК, пов'язаний з нелінійністю стоксового в'язкого тертя та його зв'язком з обертанням частинок [12, 13]. Ще один механізм обертально-трансляційного зв'язку виникає поблизу стінок комірки з рідким кристалом через гідродинамічну взаємодію зі стінкою. Отже, *обертальні* флуктуації директора НРК можуть впливати на *поступальний* (трансляційний) рух частинок, так що поступальна швидкість частинки  $v$  набуває складової, пропорційної до кутової швидкості директора  $|\dot{\mathbf{n}}(t)|$ . Проаналізуємо можливі результати такого впливу.

Оскільки швидкість частинки через обертально-трансляційний зв'язок відображає локальну кутову швидкість директора, то автокореляційна функція швидкості частинки  $C_{\mathbf{v}}(t)$  виявляється пропорційною до автокореляційної функції кутової швидкості директора  $C_{\dot{\mathbf{n}},\mathbf{q}}(t) = \langle \dot{\mathbf{n}}_{-\mathbf{q}}(0) \dot{\mathbf{n}}_{\mathbf{q}}(t) \rangle$ . Вочевидь, функція  $C_{\dot{\mathbf{n}},\mathbf{q}}(t)$  залежить від хвильового числа  $q$ , так що її слід проінтегрувати за  $q$ , беручи до уваги лише флуктуації з хвильовим числом  $q \lesssim q_d = 2\pi/d$  ( $d$  – розмір частинки). Флуктуації ж з більшими хвильовими числами мають довжину кореляції менше від розміру частинки, отже діятимуть некорельовано на різні частини поверхні частинки, і їх внесок в  $C_{\mathbf{v}}(t)$  дорівнюватиме нулю. Таким чином, для, скажімо, руху вздовж осі  $x$  маємо:

$$C_{v_x}(t) = c \int_{q < q_d} \langle \dot{\mathbf{n}}_{-\mathbf{q}}(0) \dot{\mathbf{n}}_{\mathbf{q}}(t) \rangle d\mathbf{q}, \quad (5)$$

де  $c$  – стала, що виражає ступінь обертально-трансляційного зв'язку.

Пригадаємо відому теорему статистичної фізики, згідно з якою для будь-якої механічної властивості  $A$ , що є функцією у фазовому просторі класичної багаточастинкової системи, справедливо співвідношення  $\langle \dot{A}(0)\dot{A}(t) \rangle = -d^2/dt^2 \langle A(0)A(t) \rangle$  [14]. Тоді кореляційна функція кутової швидкості директора  $C_{\dot{\mathbf{n}},\mathbf{q}}(t)$  виражається через (відому) кореляційну функцію  $C_{\mathbf{n},\mathbf{q}}(t)$  через співвідношення  $C_{\dot{\mathbf{n}},\mathbf{q}}(t) = \langle \dot{\mathbf{n}}_{-\mathbf{q}}(0)\dot{\mathbf{n}}_{\mathbf{q}}(t) \rangle = -d^2/dt^2 C_{\mathbf{n},\mathbf{q}}(t)$ , де  $C_{\mathbf{n},\mathbf{q}}(t)$  є кореляційною функцією флуктуацій директора (див. співвідношення (4)). Таким чином, маємо

$$C_{\dot{\mathbf{n}},\mathbf{q}}(t) = \langle \dot{\mathbf{n}}_{-\mathbf{q}}(0)\dot{\mathbf{n}}_{\mathbf{q}}(t) \rangle = -\frac{k_B T}{K q^2 \tau_{\mathbf{q}}^2} e^{-t/\tau_{\mathbf{q}}}. \quad (6)$$

Вочевидь, кореляційна функція кутової швидкості директора  $C_{\dot{\mathbf{n}},\mathbf{q}}(t)$  від'ємна. Фізичний смисл цього легко зрозуміти: флуктуації директора є лише відхиленнями від середньої орієнтації, отже якщо в даний момент директор обертається в певному напрямку, то пізніше він має обернутися назад, що і означає від'ємну автокореляцію кутової швидкості. Втім, на коротких часах співвідношення (6) не є справедливим, оскільки початкове значення автокореляційної функції має бути додатним. Як впливає з дискусії щодо співвідношення (4), фізично коректна функція  $C_{\mathbf{n},\mathbf{q}}(t)$  має від'ємну другу похідну при  $t = 0$ , так що  $C_{\dot{\mathbf{n}},\mathbf{q}}(t)$  є додатною при  $t \rightarrow 0$ . В області ж часів, де  $C_{\dot{\mathbf{n}},\mathbf{q}}(t)$  — від'ємна, кореляційна функція швидкості частинки, згідно зі співвідношенням (5), також буде від'ємною, що означає субдифузивну поведінку. При яких характерних часах спостерігатиметься субдифузія? Згадаємо, що характерний час флуктуацій директора  $\tau_{\mathbf{q}} = \gamma_1/Kq^2$  залежить від просторового масштабу флуктуацій, вираженого через хвильове число  $q$ . Характерним розміром, що визначає просторовий масштаб відповідних флуктуацій, є розмір частинки  $d$ , який відповідає хвильовим числам  $q \sim \pi/d$ . Отже, характерний час флуктуацій становить  $\tau \sim \gamma_1 d^2/K\pi^2$ . Типові значення в'язкої та пружної констант становлять  $\gamma_1 \sim 20$  мПа с,  $K \sim 10$  пН [9], отже для частинки розміром 5 мкм отримуємо  $\tau \sim 5$  мс, що і виражає характерний масштаб часів, де слід очікувати субдифузивну поведінку.

Часову залежність середньоквадратичного зміщення одержимо з  $C_v(t)$  за допомогою такого співвідношення [15]:

$$\langle \Delta x^2(t) \rangle = 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} C_{v_x}(t'') dt'' + 2Dt, \quad (7)$$

де перший доданок виражає субдифузивний внесок до середньоквадратичного зміщення завдяки флуктуаціям НРК, а другий — нормальну, лінійну в часі складову завдяки зіткненням з молекулами НРК. Оскільки перший доданок, завдяки від'ємній автокореляційній функції, спадає при  $t \rightarrow 0$  повільніше від лінійного другого, то при досить коротких часах перший доданок, а отже і субдифузивна поведінка, домінуватиме.

На закінчення на прикладі нематичного рідкого кристала теоретично проаналізовано броунівську динаміку в анізотропній рідині. Показано, що теплові флуктуації додаткових, відносно ізотропної рідини, ступеней вільності рідкого кристала, а саме флуктуації поля директора, можуть зв'язуватися з поступальним та обертальним рухом частинок, впливаючи на їх броунівську динаміку. Проаналізовано механізми та наслідки такого зв'язку та показано, що при досить короткому часі може спостерігатись аномальна субдифузія, коли середньоквадратичне зміщення частинки змінюється з часом повільніше, ніж лінійна залежність, характерна для нормальної дифузії. Для частинок розміром кілька мікрометрів режим аномальної дифузії передбачається на мілісекундних масштабах часу.

1. *Brown R.* A brief account of microscopical observations on the particles contained in the pollen of plants // *Phil. Mag.* – 1828. – **4**. – P. 161–173.
2. *Einstein A.* Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen // *Ann. Phys. (Leipzig)*. – 1905. – **17**. – P. 549–560.
3. *Von Smoluchowski M.* Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen // *Ibid.* – 1906. – **21**. – P. 756–780.
4. *Langevin P.* Sur la théorie du mouvement brownien // *C.R. Acad. Sci. (Paris)*. – 1908. – **146**. – P. 530–533.
5. *Sprakel J., van der Gucht J., Stuart M. A. C., Besseling N. A. M.* Rouse dynamics of colloids bound to polymer networks // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – **99**. – P. 208301.
6. *Ott A., Bouchaud J. P., Langevin D., Urbach W.* Anomalous diffusion in CCliving polymers<sup>†</sup>: A genuine Levy flight? // *Ibid.* – 1990. – **65**, No 17. – P. 2201–2204.
7. *Paul G. L., Pusey P. N.* Observation of a long-time tail in Brownian motion // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 1981. – **14**, No 12. – P. 3301–3327.
8. *Stark H.* Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals // *Phys. Rep.* – 2001. – **351**, No 6. – P. 387–474.
9. *de Gennes P. G., Prost J.* The physics of liquid crystals. – Oxford: Clarendon Press, 1993. – 616 p.
10. *Loudet J. C., Hanusse P., Poulin P.* Stokes drag on a sphere in a nematic liquid crystal // *Science*. – 2004. – **306**. – P. 1525.
11. *Groupe d'Etude des Cristaux Liquides (Orsay).* Dynamics of fluctuations in nematic liquid crystals // *J. Chem. Phys.* – 1969. – **51**, No 2. – P. 816–822.
12. *Stark H., Ventzki D.* Non-linear Stokes drag of spherical particles in a nematic solvent // *Europhys. Lett.* – 2002. – **57**, No 1. – P. 60–66.
13. *Stark H., Ventzki D., Reichert M.* Recent developments in the field of colloidal dispersions in nematic liquid crystals: the Stokes drag // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2003. – **15**. – P. S191-S196.
14. *Berne B. J., Boon J. P., Rice S. A.* On the calculation of autocorrelation functions of dynamical variables // *J. Chem. Phys.* – 1966. – **45**, No 4. – P. 1086–1096.
15. *Scher H., Lax M.* Stochastic transport in a disordered solid. I. Theory // *Phys. Rev. B*. – 1973. – **7**, No 10. – P. 4491–4502.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”

Надійшло до редакції 28.01.2013

**А. М. Бродин**

## **Броуновское движение в анизотропных жидкостях: механизмы аномальной диффузии**

*Теоретически исследованы механизмы аномальной диффузии коллоидных частиц в нематических жидких кристаллах. Показано, что тепловые флуктуации директора жидкого кристалла могут связываться с поступательным и вращательным движением частиц взвеси, влияя на их броуновскую динамику. В результате на достаточно коротких временах, порядка миллисекунд для микронных частиц, предусматривается режим аномальной субдиффузии, когда среднееквадратическое смещение частиц меняется со временем медленнее, чем линейная зависимость, характерная для нормальной диффузии.*

A. M. Brodin

## **Brownian motion in anisotropic liquids: mechanisms for anomalous diffusion**

*Mechanisms for anomalous diffusion of colloidal particles in a nematic liquid crystal are theoretically investigated. It is shown that thermal fluctuations of the nematic director may couple to the translational and orientational motions of particles, thereby influencing their Brownian dynamics. As a result, a regime of anomalous subdiffusion is expected on sufficiently short time scales of the order of milliseconds for micron-sized particles, whereby the mean square displacement changes with time slower than the linear dependence typical of the normal diffusion.*