Національна академія наук України
Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова

На правах рукопису

ТОВКАЧ ОЛЕГ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 53.01, 530.17

ВЗАЄМОДІЇ І ФОРМУВАННЯ СТРУКТУР В ОБМЕЖЕНИХ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ КОЛОЇДАХ

01.04.02 — теоретична фізика

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник
Лев Богдан Іванович,
член-кореспондент НАН України,
доктор фіз.-мат. наук, професор

Київ — 2014

ЗМІСТ

ВСТУП **5**

РОЗДІЛ 1 **ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ** **10**

1.1 Нематики 10

1.2 Холестерики та смектики 15

РОЗДІЛ 2 **ЗАГАЛЬНА ТЕОРІЯ НЕМАТИЧНИХ КОЛОЇДІВ** **17**

2.1 Постановка задачі 17

2.2 Ефективний функціонал вільної енергії 19

2.3 Мультипольні коефіцієнти та симетрія частинок 23

2.3.1 Полярний анкорінг 26

2.3.2 Азимутальний анкорінг 29

2.4 Бананоподібні частинки в нематичній комірці 34

2.4.1 Гомеотропна комірка 34

2.4.2 Планарна комірка 38

2.5 Пружні монополі 41

2.6 Висновки 44

РОЗДІЛ 3 **НЕМАТИЧНА КОМІРКА В ЗОВНІШНЬОМУ ПОЛІ** **47**

3.1 Загальний підхід 47

3.2 Взаємодії в гомеотропній комірці, поміщеній в поле 55

3.2.1 Поле перпендикулярне до стінок комірки 55

3.2.2 Поле паралельне стінкам комірки 58

3.3 Взаємодії в планарній комірці, поміщеній в зовнішнє поле . . 63

3.3.1 Поле перпендикулярне до стінок комірки 63

3.3.2 Поле паралельне стінкам і перпендикулярне основному стану директора 66

3.3.3 Поле паралельне до незбуреного директора $\mathbf{n}_0$ 69
3.4 Висновки 70

РОЗДІЛ 4 **ПРУЖНІ МУЛЬТИПОЛЬНІ МОМЕНТИ ВИЩИХ ПОРЯДКІВ** **73**
4.1 Енергія парної взаємодії 73
4.2 Колоїдні структури 77
4.3 Гігантська електрострикція 80
4.4 Висновки 81

РОЗДІЛ 5 **СТРУКТУРИ, ІНДУКОВАНІ ПОВЕРХНЕЮ** **84**

РОЗДІЛ 6 **ВЗАЄМОДІЇ В ХОЛЕСТЕРИЧНІЙ КОМІРЦІ** **92**
6.1 Загальне наближення 92
6.1.1 Об'ємна вільна енергія 92
6.1.2 Поверхнева енергія як джерело деформацій 93
6.1.3 Енергія парних взаємодій 95
6.2 Сферичні частинки в холестеричній комірці 97
6.2.1 Частинки знаходяться посередині комірки ($z = z' = \frac{L}{2}$) 100
6.2.2 Взаємодія між частинками з $z = \frac{L}{2}$ і $z' = \frac{L}{4}$ 103
6.2.3 Взаємодії у вертикальних площинах 105
6.3 Роль перехресних доданків 107
6.4 Висновки 108

РОЗДІЛ 7 **СМЕКТИЧНІ КОЛОЇДИ** **110**
7.1 Загальне наближення 110
7.2 Обрізання хвильових векторів деформацій 114
7.2.1 Асиметричні частинки 116
7.2.2 Аксіально-симетричні частинки 117
7.3 Висновки 120

ВИСНОВКИ **122**

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ **124**

Додаток А **Основні похідні від функцій Гріна** (6.14) **і** (6.15) **136**

ВСТУП

Актуальність теми

Колоїдні розчини оточують нас у повсякденному житті. Ми їмо, п'ємо, малюємо і пишемо колоїдними розчинами. Зрештою, навіть наша кров є колоїдом. Однак, дослідження таких дисперсних систем є важливим не лише з прикладної, але й з фундаментальної точки зору, оскільки вони є зручними модельними системами для вивчення багатьох фізичних процесів, починаючи з Броунівського руху, і закінчуючи появою топологічних дефектів у ранньому Всесвіті [1–3].

В останнє десятиліття особливу увагу привертають рідкокристалічні колоїди – дисперсні системи, в яких роль дисперсійного середовища відіграють, власне, рідкі кристали. Своїми незвичними властивостями вони завдячують далекому орієнтаційному порядку, що присутній в будь-якому рідкому кристалі. Колоїдні частинки порушують впорядкування молекул останнього, і таким чином ефективно взаємодіють між собою. Характерною особливістю цих взаємодій є їхній далекодіючий характер та направленість в просторі [4]. Це, в свою чергу, робить можливим існування в таких системах великого різноманіття регулярних колоїдних структур з цікавими механічними та електрооптичними характеристиками [4–19]. Тому рідкокристалічні колоїди є перспективними системами для технологічних проривів в питаннях створення гнучких дисплеїв, керування світлом (фотонні кристали та оптичні хвилеводи), в сонячній енергетиці.

Строге теоретичне описання таких систем вимагає розв'язання нелінійних диференціальних рівнянь, і в абсолютній більшості випадків здійснюється лише чисельно. Аналітичні підходи ґрунтуються на феноменологічному ефективному функціоналі вільної енергії, запропонованому в [20].

Однак всі вони [20–26], в основному, присвячені необмеженим колоїдам. На практиці ж завжди доводиться мати справу з обмеженими системами. І часом це суттєво впливає на взаємодію між частинками [27]. Тому в першій частині дисертації ми пропонуємо загальний метод описання ефективних пружних взаємодій між колоїдними частинками довільної форми та розміру в обмежених нематичних рідких кристалах.

Друга частина дисертації присвячена взаємодіям в холестеричних та смектичних колоїдах. Завдяки своїй спіральній та шаруватій структурі ці середовища є надзвичайно подібними на такі важливі біологічні об’єкти, як розчини ДНК та клітинні мембрани. Тому розуміння процесів, що в них відбуваються, окрім технологічного значення, може допомогти пролити світло на деякі аспекти фізики живого.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Результати, що увійшли в дисертаційну роботу, були отримані в рамках планової наукової тематики відділу синергетики Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України (“Мікроскопічні та феноменологічні моделі фундаментальних фізичних процесів у мікро- та макросвіті” (цільова), шифр 1.4.1, 1.4.2, 1.4.5, 1.4.7, 1.4.8, 1.4.9, РК № 0112U000056; “Формування структур та нерівноважні процеси у відкритих системах”, шифр 1.4.7, 1.4.7.1, 1.4.7.2, РК № 0113U001093).

Мета і задачі дослідження

Метою дисертаційної роботи є теоретичне описання ефективних пружних взаємодій між колоїдними частинками в обмежених рідких кристалах.

Зокрема, розв’язувалися наступні задачі:

- отримання загальних виразів для взаємодії колоїдних частинок довільної форми в обмежених нематичних рідких кристалах; встановлення зв’язку між пружними мультипольними моментами частинки та симетрією поля директора в околі її поверхні;
- дослідження впливу зовнішнього електричного або магнітного поля

на взаємодію аксіально-симетричних частинок в нематичній комірці;

— розрахунок параметрів одно-, дво- та тривимірних колоїдних структур в нематиках;

— отримання загального виразу для взаємодії малих сферичних частинок в холестеричній комірці;

— знаходження потенціалу взаємодії малих колоїдних частинок в смектичному рідкому кристалі з врахуванням обмежень, накладених його шаруватою структурою.

Об'єктами дослідження є обмежені рідкокристалічні колоїди (нематичні, холестеричні та смектичні).

Предметом дослідження є ефективні пружні взаємодії між колоїдними частинками.

Для розв'язання поставлених задач застосовувалися наступні теоретичні *методи дослідження*: метод ефективного функціоналу вільної енергії [20], метод функцій Гріна [28], а також загальні методи теоретичної фізики та теорії спеціальних функцій.

Наукова новизна одержаних результатів

В дисертаційній роботі вперше:

1. Послідовно встановлено зв'язок пружних мультипольних моментів з симетрією поля директора в околі колоїдної частинки довільної форми.
2. Передбачено ефект керованого анізотропного притягання між дипольними частинками в гомеотропній комірці, поміщеній в зовнішнє електричне або магнітне поле.
3. Пояснено формування дво- і тривимірних колоїдних структур та визначено їхні параметри. Описано ефект гігантської електрострикції.
4. Розраховано параметри колоїдних структур, індукованих неоднорідним розподілом директора на поверхнях, що обмежують нематичний рідкий кристал.

5. Визначено характер і величину взаємодії малих сферичних частинок в холестеричній комірці.
6. Отримано загальні вирази для взаємодії малих колоїдних частинок в смектичному рідкому кристалі з врахуванням шаруватої структури останнього.

Практичне значення одержаних результатів

Дисертаційна робота носить теоретичний характер. Отримані в ній результати можуть бути використані як основа для подальших теоретичних та експериментальних досліджень обмежених рідкокристалічних колоїдних систем. Всі теоретичні передбачення, висловлені в роботі, підлягають експериментальній перевірці.

Особистий внесок здобувача

Результати, що виносяться на захист, отримані автором самостійно. У дослідженнях, виконаних в співавторстві, дисертант брав участь в постановці задач та обговоренні результатів.

У роботі [29] автору належить ідея знаходження зв'язку між пружними мультипольними моментами та симетрією поля директора поблизу колоїдної частинки та відповідні аналітичні розрахунки.

У роботі [30] здобувачем виконані аналітичні розрахунки, що дозволили передбачити ефект керованого притягання між пружними диполями в зовнішньому електричному полі.

У роботах [31, 32] дисертантом розраховані параметри одно-, дво- та тривимірних колоїдних структур. В роботі [31] автору також належить пояснення ефекту гігантської електрострикції.

В роботах [33,34] здобувачем виконані всі аналітичні та чисельні розрахунки.

Апробація результатів дисертації

Основні результати роботи доповідалися на "Planer-Smoluchowski Soft Matter Workshop on Liquid Crystal Colloids" (Lviv, Ukraine, October 5-7, 2011), International conference of young scientists “Modern Problems of Theoretical Physics” (Kiev, Ukraine, December 21-23, 2011), Young scientists conference “Modern Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, Ukraine, October 23-26, 2012), XIII Всеукраїнська школа-семінар зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, Україна, 5-7 червня, 2013), Young scientists conference “Modern Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, Ukraine, December 24-27, 2013), “Боголюбівські читання 2013” (Київ, 5-6 листопада, 2013), на семінарах Nanosystem Research Institute (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan), на семінарах відділу синергетики ІТФ НАНУ та відділу теоретичної фізики Інституту фізики НАН України.

Публікації

Результати дисертації опубліковані в 6 статтях [29–34] в реферованих наукових журналах і додатково висвітлені в 5 збірниках тез конференцій [35–39].

Структура та обсяг дисертації

Робота складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел зі 104 найменувань та 1 додатку. Дисертація викладена на 137 сторінках машинописного тексту із врахуванням 45 рисунків та 3 таблиць.

РОЗДІЛ 1
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Нематики

Особливим випадком колоїдних систем є рідкі кристали з макроскопічними включеннями інших фаз — рідкокристалічні колоїди. Чужорідні включення порушують далекий орієнтаційний порядок, присутній в рідких кристалах, і внаслідок цього взаємодіють між собою. Характерною особливістю таких взаємодій є їхній далекодіючий характер. Вперше на це було вказано в [4], де досліджувалася поведінка краплин води в нематичному середовищі. Виявилося, що краплини формують стабільні лінійні ланцюжки, які руйнуються при переході нематичної фази в ізотропну [4,5]. В силу нормальних (гомеотропних) крайових умов на поверхні кожної такої краплини поблизу неї виникає точковий топологічний дефект — гіперболічний їжак. І в цілому розподіл директора має дипольну симетрію. Це дозволило авторам [4] пояснити утворення таких структур в термінах ефективної пружної диполь-дипольної взаємодії, що виникає в результаті деформацій поля директора. Частинки, які створюють деформації квадрупольної симетрії, збираються в скошені ланцюжки [6, 9–11]. Однак, параметри таких структур вже не можуть бути пояснені пружною квадруполь-квадрупольною взаємодією. Так, наприклад, в роботі [9] було встановлено, що лінійний ланцюжок твердих сферичних частинок мікрометрового розміру з тангенціальними (планарними) граничними умовами утворює кут 30° з незбуреним директором $\mathbf{n}_0$. А квадруполь-квадрупольна взаємодія є мінімальною на 49°. Лише недавно ця проблема була розв'язана шляхом врахування пружних мультипольних моментів вищих порядків [40]. В дисертації згадана ідея природно розширена і на випадок частинок дипольної симетрії. На її основі, зокрема, розраховано параметри квазідвовимірного зигзагу, сформованого окремими частинками [13], двовимірної гексагональної гратки, утвореної антипаралельними ланцюжками диполів [12], і, нарешті, тривимірного колоїдного кристалу, який недавно було вперше отримано авторами [13].

Хоча це і виходить за безпосередні рамки дисертації, варто відзначити, що крім згаданих вище, існує також велике різноманіття двовимірних структур на границі поділу "нематик-повітря" [14, 15]. В такому випадку колоїдні частинки взаємодіють не лише, деформуючи об'єм рідкого кристалу, але й шляхом капілярних взаємодій, пов'язаних з деформацією його поверхні. Індуковане лазерним випромінюванням фотохімічне перемикання між різними типами таких поверхневих структур прямо спостерігалося в [16, 17]. Цікаві кластери і агрегати можливі також в системах колоїдних частинок різних розмірів [18]. Малі частинки при цьому є фіксованими в матриці топологічних дефектів, утворених великими. Це дозволяє отримувати стабільні структури з наночастинок. Делокалізація топологічних дефектів може приводити до утворення колоїдних димерів та одновимірних структур, відомих як колоїдні дроти. Їхнє існування було підтверджено експериментально в [19]. Такі лінійні структури є значно стабільнішими за ланцюжки, описані вище. Очікується, що вони знайдуть практичне застосування як оптичні хвилеводи.

Перераховані експериментальні результати кращою чи гіршою мірою відтворюються в рамках чисельної мінімізації функціоналу Ландау-де Жена для вільної енергії [12, 18, 19, 27, 41–47]. Водночас в роботі [48] перехід між точковим (гіперболічний їжак) та лінійним (кільце Сатурна) топологічними дефектами, що виникають в околі сферичної колоїдної частинки з нормальними граничними умовами, був чисельно промодельований в термінах вільної енергії Франка. Колоїдні взаємодії в тонких нематичних плівках і на поверхнях активно досліджувались в [49–51] методами молекулярної динаміки.

Аналітичне ж описання колоїдних взаємодій в необмежених нематичних рідких кристалах грунтується на формальній аналогії з електростатикою: малі деформації директора, як і скалярний потенціал поля, задовольняють рівняння Лапласа. А отже, можуть бути представлені у вигляді мультипольного розвинення, коефіцієнтами якого є деякі ефективні характеристики колоїдної частинки – пружні мультипольні моменти. Вперше така аналогія була проведена авторами вже згадуваної роботи [4] для пояснення агрегації краплин води в нематику в лінійні ланцюжки. Згодом ця ідея була розширена ними ж на випадок аксіально-симетричних частинок з квадрупольною симетрією розподілу директора [20]. Вони ввели в розгляд ефективний функціонал вільної енергії колоїдної системи, який, в свою чергу, може бути легко представлений у вигляді суми енергій парних ефективних взаємодій між частинками. Ці взаємодії визначаються пружними моментами кожної з частинок, і в необмеженому рідкому кристалі є повними аналогами відповідних взаємодій між електростатичними мультиполями. Такі міркування є відправною точкою для цілого ряду теоретичних підходів до описання нематичних рідкокристалічних колоїдів [20–26].

Приблизно тоді ж, в 1999 році, Левом і Томчуком був запропонований до певної міри альтернативний підхід [21]. Вони розглядали випадок частинок довільної форми та орієнтації, але зі слабким поверхневим зчепленням. Отриманий ними функціонал вільної енергії за виглядом є ідентичним функціоналу Любенського та ін. [20]. Однак, характеристики частинок в такому підході не є повністю ефективними, а визначаються деякими інтегралами по їхніх поверхнях. Важливий крок в напрямку об’єднання обох підходів було зроблено в [22] разом із введенням поняття *шуби*. Шуба – це деяка уявна поверхня, що оточує частинку та містить всередині топологічні дефекти. Її симетрія при цьому співпадає з симетрією поля директора поблизу реальної поверхні частинки. Тоді за межами шуби деформації рідкого кристалу є малими та гладкими. Це дозволило авторам [22] показати, що характер взаємодії між колоїдними частинками визначається типом симетрії їхніх шуб. Так, скажімо, частинки, шуби яких мають три взаємно ортогональних площини симетрії, взаємодіють як квадруполі, $U \propto \rho^{-5}$, де ρ – відстань між частинками. Якщо ж одна з площин симетрії зникає, в напрямку перпендикулярному до неї виникає пружний дипольний момент, і як наслідок $U \propto \rho^{-3}$. Робота [22] значною мірою спирається на припущення про плавність зміни директора всюди за межами шуби. Насправді, таке припущення не завжди є виправданим поблизу її границі. Однак наведені результати якісно є вірними. Справді, в дисертації аналогічний, хоча й більш детальний, зв'язок між мультипольними моментами частинки та симетрією її шуби отримується іншим, більш строгим та послідовним, шляхом. При цьому, кількісні характеристики шуби, на відміну від її симетрії, залишаються невідомими. А відтак і величина взаємодії, фактично, визначається деякими ефективними характеристиками.

Ефективні характеристики частинки — пружні мультипольні моменти – можуть бути знайдені експериментально. Так, наприклад, автори [52] прямо виміряли пружну диполь-дипольну взаємодію між двома залізними кульками в нематичному рідкому кристалі, компенсуючи її зовнішнім магнітним полем. Виявилось, що з точністю до кількох відсотків вона співпадає з передбаченою в [20]. Чисельне моделювання взаємодії між двома сферичними частинками з гомеотропним зчепленням на поверхнях також підтвердило її дипольний характер [45]. Недавно авторами робіт [47, 53] було розроблено чисельний метод, що дозволив розрахувати взаємодію між частинками різних розмірів. Отримані результати добре узгоджуються як з їхніми власними експериментальними результатами, так і з передбаченнями, побудованими на електростатичній аналогії. Все це підтверджує основні припущення [20] для сферичних частинок в необмеженому нематичному рідкому кристалі.

Проте, на практиці завжди доводиться мати справу з рідкими кристалами, обмеженими деякими поверхнями. І далеко не завжди цим фактом можна знехтувати. Так, скажімо, у роботах [27, 44] було експериментально встановлено, що в нематичній комірці (кристал, обмежений двома паралельними площинами) взаємодії експоненційно екрануються на відстанях більших за товщину комірки L (так званий конфайнмент-ефект). На якісному рівні вплив обмежуючих поверхонь на пружні взаємодії між сферичними частинками досліджувався в [24, 54–57]. При цьому в роботах [54–56], які базуються на концепції шуби, було знайдені аналітичні вирази для потенціалів взаємодії правильні з точністю до постійних множників. Більш послідовний підхід до описання обмежених колоїдів пропонується в [28, 58]. Він є природним продовженням методу [20] в дусі електростатики: крайові умови на обмежуючих поверхнях враховуються за допомогою відповідних функцій Гріна. Таким чином було знайдено потенціали пружних взаємодій в нематичній комірці та поблизу однієї стінки як з гомеотропними, так і з планарними крайовими умовами. Експериментально підтверджено, що запропоновані в [28, 58] вирази добре описують ефект екранування взаємодії в гомеотропній комірці [27] в діапазоні енергій $1 \div 1000kT$, та в планарній комірці в широкому діапазоні товщин [44]. В дисертації цей підхід розширюється на випадок частинок довільної форми та довільного зчеплення (як полярного, так і азимутального). Ми отримуємо загальні вирази для енергії взаємодії між такими частинками в довільним чином обмежених нематичних рідких кристалах.

Насамкінець слід також згадати наближення, використане в роботах [23–26]. Його основна ідея на перший погляд дуже схожа на концепцію шуби. Реальна частинка теж оточується деякою уявною сферою, яка містить всередині топологічні дефекти та нелінійні деформації рідкого кристалу. При цьому, розподіл директора на поверхні такої сфери вважається заданим і фіксованим. Сама ж сфера вважається не ефективною поверхнею частинки, а розглядається як обмежуюча поверхня. Тому згадані автори оперують лише енергією об’єму рідкого кристалу. Це дозволяє знайти потенціали взаємодії між частинками в термінах пружних мультипольних моментів. Однак, кількісно результати відрізняються. Так наближення [23–26] передбачають диполь-дипольну взаємодію втричі, а квадруполь-квадрупольну — в п’ять разів слабшою, ніж це є насправді. Причини такої розбіжності, як видається, лежать у нехтуванні енергією взаємодії між рідким кристалом та поверхнею колоїдної частинки.

1.2 Холестерики та смектики

Традиційно основна увага як в експериментальних, так і в теоретичних дослідженнях була зосереджена на нематичних рідкокристалічних колоїдах. Однак, в якості колоїдного середовища можуть виступати також інші рідкокристалічні фази. Специфічні типи впорядкування в них можуть приводити до суттєво інших потенціалів взаємодії між частинками, а відтак і до колоїдних структур з іншими характеристиками. До прикладу, в роботі [59] спостерігалася структура з пружними властивостями твердого тіла, утворена завдяки додатковій стабілізації топологічних дефектів шаруватою структурою холестеричного рідкого кристалу. Очікується, що подібна поведінка має спостерігатися і в інших рідкокристалічних фазах з шаруватим впорядкуванням молекул (в смектиках, наприклад). Авторами [60] була помічена особлива природа взаємодії між частинками та топологічними дефектами в ламелярних середовищах, що дозволяє маніпулювати частинками, впливаючи на дефекти, і навпаки. Такий механізм може бути корисним для отримання композитних матеріалів з наперед заданими властивостями. В експериментальних дослідженнях [61–64] отримано стабільні дисперсні розчини наночастинок в смектичних рідких кристалах, що також може мати практичне застосування. Утворення структур на поверхнях смектичних плівок активно вивчалось в роботах [65, 66]. Специфічний обертовий рух колоїдних частинок поблизу бульбашок повітря в смектиках-A спостерігався в [67, 68]. Було показано, що важливу роль в цьому процесі відіграють деформації рідкого кристалу в областях менісків.

Теоретично взаємодія колоїдних частинок в холестериках та смектиках досліджувалась не так активно. Одна зі спроб була зроблена в [69], де розглядалася взаємодія малих сферичних частинок в необмеженому холестеричному середовищі. Недавні роботи [19, 70, 71] чисельно та експериментально продемонстрували нетривіальну поведінку директора в околі частинок, що знаходяться в твістованій нематичній або холестеричній комірках. Взаємодія між такими частинками сильно залежить як від їхнього розміру, так і від товщини комірки. Додатковим параметром при цьому є довжина кроку спіралі холестерика. Для описання впливу всіх цих параметрів ми застосуємо метод, розвинений в [21, 28, 54] для нематиків, і знайдемо загальні вирази для взаємодії малих сферичних частинок в холестеричній комірці.

Колоїдні розчини на основі смектичних рідких кристалів досліджувалися теоретично в [72–75]. Проте, в цих роботах в рамках континуального наближення враховувалися деформації з як завгодно малою довжиною хвилі. Насправді ж, зміщення шарів, довжина хвилі яких є значно меншою за товщину шару, не можуть бути описані континуально. Більш того, такі деформації здатні руйнувати саму смектичну структуру. А отже мають бути виключені з розгляду. Подібні обмеження були вперше введені в [76,77], що дозволило отримати принципово інші вирази для сили Казимира в смектичних плівках. В дисертації ця ідея застосовується при отриманні загального виразу для потенціалу взаємодії між малими (співмірними з товщиною смектичного шару) колоїдними частинками довільної форми.

РОЗДІЛ 2
ЗАГАЛЬНА ТЕОРІЯ НЕМАТИЧНИХ КОЛОЇДІВ

В цьому розділі розглядається взаємодія колоїдних частинок довільної форми та розміру в обмежених нематичних рідких кристалах. Ми запропонуємо ефективний функціонал вільної енергії для описання таких систем, і на його основі отримаємо загальні вирази для ефективної пружної взаємодії між частинками. Буде також встановлено зв'язок між симетрією розподілу директора в околі частинки та її пружними мультипольними моментами як для полярного, так і для азимутального зчеплення. Загальні вирази ми проілюструємо випадком бананоподібних частинок, поміщених в гомеотропну та планарну нематичні комірки.

2.1 Постановка задачі

Рідкі кристали займають проміжне становище між ізотропними рідинами та кристалічними твердими тілами. Своїми особливими властивостями вони завдячують далекому орієнтаційному порядку. Залежно від типу впорядкування молекул, розрізняють різні рідкокристалічні фази. В нематиках, наприклад, молекули розташовані хаотично. Але їхні довгі осі в середньому орієнтовані вздовж одного напрямку, який в більшості випадків, і в нашому в тому числі, повільно змінюється на молекулярних масштабах. Це дозволяє перейти до континуального описання рідкого кристалу шляхом ведення деякого неперервного векторного поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ – директора [78]. В кожній точці директор вказує середню орієнтацію молекул у фізично нескінченно малому об'ємі. Властивості такого пружного неперервного середовища визначаються вільною енергією Франка:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \left[K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \right] , \qquad (2.1)$$

де пружні константи K_1, K_2 і K_3 характеризують три основні типи деформацій нематичного рідкого кристалу: поперечний згин, кручення і поздовжній згин. Як правило, вважають, що $K_1 = K_2 = K_3 = K$ (одноконстантне наближення). Тоді

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{x} \left[(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2 \right] . \qquad (2.2)$$

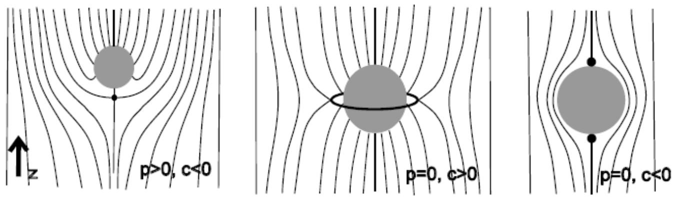
В типових нематиках $K \approx 10\,\text{pN}$.

Колоїдні частинки – включення інших фаз, що не змішуються з рідкокристалічною – змушують молекули нематика переорієнтовуватися так, щоб мінімізувати водночас і енергію їхньої взаємодії з власною поверхнею. В термінах директора це виражається феноменологічною поверхневою енергією Рапіні-Популара:

$$F_{\text{surf}} = \oint d\mathbf{s} W(\mathbf{s}) \left[\mathbf{n}(\mathbf{s}) \cdot \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \right] , \qquad (2.3)$$

де $\boldsymbol{\nu}$ – нормаль до поверхні частинки в точці $\mathbf{s}$, а W – константа зчеплення. $W < 0$ відповідає нормальній орієнтації директора на поверхні частинки (гомеотропне зчеплення), а $W > 0$ – тангенціальній (планарне зчеплення). В типових рідких кристалах $W \approx 5 \cdot 10^{-5}$ J/m^2. Для частинок, розміри яких не перевищують $K/W \approx 0.2\,\mu$m, деформації поля директора є всюди малими. У випадку частинок більших розмірів вклад поверхневої енергії є значним. Тоді, як правило, крайові умови на поверхні можуть бути задоволені лише з появою топологічних дефектів. На Рис. 2.1 показано приклади неусувних розривів поля директора, що можуть виникати поблизу сферичних частинок мікрометрового радіусу.

Топологічні дефекти не можуть бути строго описані аналітично в термінах директора. Їхній розгляд можливий лише в рамках деяких анзаців або чисельних розрахунків векторного параметра порядку.



Hedgehog Saturn ring Boojums

Рис. 2.1 Приклади топологічних дефектів в нематиках. Зліва направо: точковий дефект – гіперболічний їжак – дипольної симетрії; лінійний дефект – кільце Сатурна – квадрупольної симетрії; пара точкових дефектів – буджуми – квадрупольної симетрії.

Якщо ж маємо N колоїдних частинок, які до того ж знаходяться в рідкому кристалі, обмеженому деякими поверхнями, то повна енергія такої системи є сумою

$$F = F_{\text{bulk}} + \sum_{\text{particles}} F_{\text{surf}} + \sum_{\text{walls}} F_{\text{surf}}. \tag{2.4}$$

Мінімізація подібного функціоналу є складною нелінійною задачею навіть для однієї частинки в необмеженому кристалі. Тому ми підемо іншим шляхом, і в наступному підрозділі запропонуємо ефективний спосіб описання обмежених рідкокристалічних колоїдів.

2.2 Ефективний функціонал вільної енергії

На достатньо великих відстанях від поверхні частинки відхилення директора від його основного (недеформованого) стану $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$ є малими, $\mathbf{n}(\mathbf{r}) \approx (n_x, n_y, 1)$, $|n_\mu| \ll 1$ і $\mu = \{x, y\}$. За таких умов можна переписати вільну енергію нематика в дещо простішому, гармонічному, вигляді:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{x} (\nabla n_\mu)^2, \tag{2.5}$$

тут мається на увазі підсумовування за індексом μ: $(\nabla n_\mu)^2 = (\nabla n_x)^2 + (\nabla n_y)^2$. Рівняння Ейлера-Лагранжа для такого функціоналу є рівняннями

Лапласа:

$$\Delta n_\mu = 0. \tag{2.6}$$

А отже, як і в класичній електростатиці, їхні розв'язки можуть бути представлені у вигляді мультипольного розвинення:

$$n_\mu(\mathbf{r}) = \frac{q_\mu}{r} + \frac{p_\mu^\alpha r_\alpha}{r^3} + \frac{Q_\mu^{\alpha\beta} r_\alpha r_\beta}{r^5} + ..., \tag{2.7}$$

де α і β пробігають значення x, y, z, та мається на увазі підсумовування за грецькими індексами, що повторюються. Величини q_μ, p_μ^α, $Q_\mu^{\alpha\beta}$ називатимемо пружними зарядами (монополями), диполями і квадруполями, відповідно. При r значно більших за розміри частинки мультипольний розклад є справедливим незалежно від величини анкорінгу W. Таким чином, на великих відстанях від поверхні частинки відхилення директора від його основного стану можуть бути повністю описані в термінах пружних мультипольних моментів. Останні, щоправда, є невідомими, і мають бути знайдені з асимптотик точних виразів для $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ або з експериментальних даних.

Нехай певним чином ми знайшли всі мультипольні коефіцієнти: два пружних заряди q_μ, шість компонентів дипольного моменту p_μ^α та десять квадрупольного $Q_\mu^{\alpha\beta}$ (по п'ять для кожного $\mu = \{x, y\}$). Зверніть увагу, що тензор квадрупольного моменту $\hat{Q}_\mu$ завжди може бути приведений до симетричного вигляду, $Q_\mu^{\alpha\beta} = Q_\mu^{\beta\alpha}$, з нульовим шпуром, Sp$\hat{Q}_\mu = Q_\mu^{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta} = 0$ [79].

Тепер нам необхідно побудувати деякий ефективний функціонал вільної енергії, який буде містити мультипольні коефіцієнти і даватиме правильну поведінку директора на великих відстанях від поверхні частинки. Вперше це було зроблено в [20] для частинок з аксіально-симетричним розподілом директора біля поверхні. Для такої конфігурації

$$F_{\text{eff}}^{\text{axial-sym}} = K \int d\mathbf{x} \left[\frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right], \tag{2.8}$$

де $P(\mathbf{x}) = p\delta(\mathbf{x})$ і $C(\mathbf{x}) = Q\delta(\mathbf{x})$ є густинами відповідних пружних моментів, і $\partial_\mu n_\mu = \partial_x n_x + \partial_y n_y$. Неважко здогадатись, що у випадку частинок довільної форми ефективний функціонал має бути узагальнений до

$$F_{\text{eff}} = K \int d\mathbf{x} \left[\frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi q_\mu(\mathbf{x}) n_\mu - 4\pi p_\mu^\alpha(\mathbf{x}) \partial_\alpha n_\mu - 4\pi Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}) \partial_\alpha \partial_\beta n_\mu \right], \tag{2.9}$$

де $q_\mu(\mathbf{x}) = q_\mu \delta(\mathbf{x}), p_\mu^\alpha(\mathbf{x} = p_\mu^\alpha \delta(\mathbf{x}), Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = Q_\mu^{\alpha\beta}\delta(\mathbf{x})$ відіграють роль точкових джерел деформацій; α і β приймають значення x, y, z і ведеться підсумовування за грецькими індексами, що повторюються. Для аксіально-симетричних частинок $q_\mu = 0$, $p_x^x = p_y^y = p$, $Q_x^{xz} = Q_x^{zx} = Q_y^{yz} = Q_y^{zy} = Q$, і функціонал (2.9) переходить в (2.8).

Мінімізуючи (2.9), бачимо, що відхилення директора від основного стану описуються рівняннями пуасонівського типу:

$$\Delta n_\mu = -4\pi q_\mu(\mathbf{x}) + 4\pi \left[\partial_\alpha p_\mu^\alpha(\mathbf{x}) - \partial_\alpha \partial_\beta Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}) \right]. \tag{2.10}$$

Нехай рідкий кристал обмежений деякою поверхнею Σ так, що $n_\mu \Big|_\Sigma = 0$. Тоді розв'язки рівнянь (2.10) можуть бути знайдені за допомогою теореми Гріна:

$$n_\mu = \int\limits_V d\mathbf{x}' G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \left[q_\mu(\mathbf{x}') - \partial'_\alpha p_\mu^\alpha(\mathbf{x}') - \partial'_\alpha \partial'_\beta Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}') \right], \tag{2.11}$$

де $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ є відповідними функціями Гріна, $\Delta G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -4\pi\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ для всіх $\mathbf{x}, \mathbf{x}'$ в об'ємі V, обмеженому поверхнею Σ, і $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{s}) = 0$ для всіх $\mathbf{s} \in \Sigma$. Для необмеженого нематика $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \left| \mathbf{x} - \mathbf{x}' \right|^{-1}$, і розв'язки (2.11) зводяться до мультипольного розкладу (2.7).

В силу лінійності рівнянь Ейлера-Лагранжа (2.10), для системи N колоїдних частинок справедливим є принцип суперпозиції:

$$q_\mu(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N} q_{\mu,i} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i),$$

$$p_\mu^\alpha(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N} p_{\mu,i}^\alpha \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \tag{2.12}$$

$$Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N} Q_{\mu,i}^{\alpha\beta}\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i).$$

А саме: деформації поля директора є сумою деформацій, породжених кожною частинкою зокрема. Тоді, підставляючи (2.11) і (2.12) в (2.9), бачимо, що енергія колоїдної системи є сумою власних енергій частинок та енергій парних взаємодій між частинками

$$F_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{N} U^i(\mathbf{x}_i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j<i} U^{ij}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j). \tag{2.13}$$

$U^i = U_{\text{dd}}^{\text{self}} + U_{\text{dQ}}^{\text{self}} + U_{\text{QQ}}^{\text{self}}$ описує взаємодію частинки з обмежувальними поверхнями. Детальніше власні енергії частинок в нематиках будуть розглянуті в розділах 3 і 5. Зараз натомість зосередимось на двочастинкових енергіях U^{ij}, які, в свою чергу, є сумами монополь-монопольної, монополь-дипольної, монополь-квадрупольної, диполь-дипольної, диполь-квадрупольної і квадруполь- квадрупольної взаємодій, $U^{ij} = U_{\text{qq}} + U_{\text{qd}} + U_{\text{qQ}} + U_{\text{dd}} + U_{\text{dQ}} + U_{\text{QQ}}$, де

$$U_{\text{qq}} = -4\pi K\, q_{\mu,i}\, q_{\mu,j}\, G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \tag{2.14}$$

$$U_{\text{qd}} = -4\pi K \left\{ q_{\mu,i}\, p_{\mu,j}^{\alpha}\, \partial'_\alpha G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + q_{\mu,j}\, p_{\mu,i}^{\alpha}\, \partial_\alpha G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \right\}, \tag{2.15}$$

$$U_{\text{qQ}} = -4\pi K \left\{ q_{\mu,i}\, Q_{\mu,j}^{\alpha\beta}\, \partial'_\alpha \partial'_\beta G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + q_{\mu,j}\, Q_{\mu,i}^{\alpha\beta}\, \partial_\alpha \partial_\beta G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \right\} \tag{2.16}$$

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K\, p_{\mu,i}^{\alpha}\, p_{\mu,j}^{\beta}\, \partial_\alpha \partial'_\beta G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \tag{2.17}$$

$$U_{\text{dQ}} = -4\pi K \left\{ p_{\mu,i}^{\alpha}\, Q_{\mu,j}^{\beta\gamma}\, \partial_\alpha \partial'_\beta \partial'_\gamma G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + p_{\mu,j}^{\alpha}\, Q_{\mu,i}^{\beta\gamma}\, \partial'_\alpha \partial_\beta \partial_\gamma G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \right\}, \tag{2.18}$$

$$U_{\text{QQ}} = -4\pi K\, Q_{\mu,i}^{\alpha\beta}\, Q_{\mu,j}^{\gamma\delta}\, \partial_\alpha \partial_\beta \partial'_\gamma \partial'_\delta G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j). \tag{2.19}$$

Вирази (2.14)-(6.20) є загальними формулами для далекодіючих пружних взаємодій між колоїдними частинками довільної форми в обмежених нематичних рідких кристалах. Енергія таких взаємодій залежить як від мультипольних коефіцієнтів, так і від конкретного вигляду функцій Гріна. Перші визначаються взаємодією між молекулами нематика та поверхнею частинки. Останні залежать як від форми обмежувальної поверхні Σ, так і від наявності зовнішніх полів. Вплив останніх буде розглянуто в наступному розділі.

2.3 Мультипольні коефіцієнти та симетрія частинок

В цьому підрозділі ми встановимо зв'язок між симетрією частинки та відповідними їй пружними мультипольними моментами $q_\mu, p_\mu^\alpha, Q_\mu^{\alpha\beta}$. Власне кажучи, тут слід розділяти два випадки. Якщо анкорінг (зчеплення) на поверхні частинки слабкий, то відхилення директора від основного стану є малими у всьому діапазоні відстаней. Як наслідок, мультипольні коефіцієнти тоді можуть бути знайдені з умови механічної рівноваги (нижче ми опишемо цю процедуру детально). Якщо ж ми маємо справу із сильним анкорінгом, то внесення частинки в нематик супроводжується, зазвичай, появою топологічних дефектів. Мультипольні моменти в такому випадку вже не можна пов'язати безпосередньо з симетрією частинки. Проте, корисною тут виявляється концепція *шуби*, запропонована в [22]. Оточимо частинку деякою поверхнею так, щоб всі топологічні дефекти та великі n_μ містилися всередині. Оскільки за межами такої шуби деформації є малими, то поле директора знову описується мультипольним розкладом (2.7). Симетрія шуби співпадає з симетрією розподілу директора поблизу частинки, і може бути легко встановлена експериментально. Фактично, шубу можна вважати деякою уявною частинкою з відповідною симетрією та слабким анкорінгом на поверхні. Далі ми будемо використовувати термін "частинка" саме в такому узагальненому сенсі.

Повна вільна енергія колоїдної системи є сумою об'ємної (2.5) та поверхневої енергій. Остання в загальному випадку може бути записана як

$$F_{\text{surf}} = \oint d\mathbf{s}\; W^{\alpha\beta}(\mathbf{s}) n_\alpha(\mathbf{s}) n_\beta(\mathbf{s}), \tag{2.20}$$

де симетричний тензор $W^{\alpha\beta}(\mathbf{s})$ з нульовим шпуром визначає локальний анкорінг в точці $\mathbf{s}$ на поверхні частинки [80]. Хоча таке тензорне представлення має коваріантну форму і описує одночасно як полярний ($\mathbf{n}\cdot[\boldsymbol{\nu}\times\mathbf{n}_0]=0$, де $\boldsymbol{\nu}$ є зовнішньою нормаллю в довільній точці $\mathbf{s}$ на поверхні частинки), так і азимутальний ($\mathbf{n}\cdot[\boldsymbol{\nu}\times\mathbf{n}_0]\neq 0$) анкорінг, воно робить зв'язок між симетрією та мультипольними моментами не дуже прозорим. Тому ми перепишемо поверхневу енергію в узагальненій формі Рапіні-Популара:

$$F_{\text{surf}}=\oint d\mathbf{s}\ W_p(\mathbf{s})\big(\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})\cdot\mathbf{n}(\mathbf{s})\big)^2-\oint d\mathbf{s}\ W_a(\mathbf{s})\big(\boldsymbol{\tau}(\mathbf{s})\cdot\mathbf{n}(\mathbf{s})\big)^2. \tag{2.21}$$

Тут W_p та W_a є константами полярного та азимутального анкорінгу, відповідно; $\boldsymbol{\nu}$ знову позначає зовнішню нормаль, а $\boldsymbol{\tau}$ – одиничний дотичний вектор в точці $\mathbf{s}$ на поверхні частинки. Оскільки анкорінг слабкий, то доданками типу $(\nabla n_z)^2$, $W_p n_\mu n_{\mu'}$ і $W_a n_\mu n_{\mu'}$ можна знехтувати в силу їх малості. Тоді

$$\begin{aligned}F_{\text{harm}}=\frac{K}{2}\int d\mathbf{x}(\nabla n_\mu)^2+&\\ +2\oint d\mathbf{s}\,W_p(\mathbf{s})\nu_z(\mathbf{s})\nu_\mu(\mathbf{s})n_\mu(\mathbf{s})&-2\oint d\mathbf{s}\,W_a(\mathbf{s})\tau_z(\mathbf{s})\tau_\mu(\mathbf{s})n_\mu(\mathbf{s}),\end{aligned} \tag{2.22}$$

Зверніть увагу, що, фактично, $W_p\nu_z\nu_\mu-W_a\tau_z\tau_\mu=W^{z\mu}$.

В той же час всюди за межами частинки відхилення директора описуються мультипольним розкладом (2.7). Відповідно,

$$\begin{aligned}(\nabla n_\mu)^2=\frac{q_\mu q_\mu}{r^4}+\sum_\alpha\frac{p_\mu^\alpha p_\mu^\alpha}{r^6}+3\frac{p_\mu^\alpha r_\alpha p_\mu^\beta r_\beta}{r^8}+&\\ +5\frac{Q_\mu^{\alpha\beta}r_\alpha r_\beta Q_\mu^{\gamma\delta}r_\gamma r_\delta}{r^{12}}+4\sum_\gamma\frac{Q_\mu^{\alpha\gamma}Q_\mu^{\beta\gamma}r_\alpha r_\beta}{r^{10}}+4\frac{q_\mu p_\mu^\alpha r_\alpha}{r^6}+&\\ +6\frac{q_\mu Q_\mu^{\alpha\beta}r_\alpha r_\beta}{r^8}+8\frac{p_\mu^\alpha Q_\mu^{\beta\gamma}r_\alpha r_\beta r_\gamma}{r^{10}}+4\sum_\gamma\frac{p_\mu^\alpha Q_\mu^{\alpha\beta}r_\beta}{r^8}&.\end{aligned} \tag{2.23}$$

Підставляючи (2.7) і (2.23) в (2.22) та виконуючи інтегрування, отримуємо вільну енергію системи як функцію мультипольних коефіцієнтів

$$F_{\text{harm}} = \frac{1}{2}\sum_{uv} a_{uv} m_u m_v + \sum_u c_u m_u, \tag{2.24}$$

де для зручності ми ввели вектор $\mathbf{m} = (q_\mu, p_\mu^\alpha, Q_\mu^{\alpha\beta})$. Тут m_u, m_v є невідомими мультипольними коефіцієнтами. Величини a_{uv} виникають з об'ємної частини енергії. Наприклад,

$$a_{11(q_x q_x)} \propto \int_V d\mathbf{x} r^{-4}$$
$$a_{33(p_x^x p_x^x)} \propto \int_V d\mathbf{x} r^{-6}$$
$$a_{14(q_x p_x^z)} \propto \int_V d\mathbf{x} z r^{-6} \quad \text{etc.}$$

Очевидно, всі a_{uu} є додатними та ненульовими, a_{uv} залежать від форми частинки. В свою чергу, c_u є сумою двох доданків: c_u^p і c_u^a, породжених полярним та азимутальним анкорінгом, відповідно, $c_u = c_u^p + c_u^a$. Так, наприклад,

$$c^p_{1(q_x)} \propto \oint d\mathbf{s}\, W^p \nu_z \nu_x, \qquad c^a_{1(q_x)} \propto -\oint d\mathbf{s}\, W^a \tau_z \tau_x$$
$$c^p_{3(p_x^x)} \propto \oint d\mathbf{s}\, W^p \nu_z \nu_x s_x, \qquad c^a_{3(p_x^x)} \propto -\oint d\mathbf{s}\, W^a \tau_z \tau_x s_x.$$

c_u залежать як від анкорінгу, так і від форми частинки.

Природно вимагати, щоб наша система перебувала в рівновазі. А отже, її енергія повинна бути мінімальною. Таким чином, можемо знайти мультипольні коефіцієнти з наступної системи лінійних алгебраїчних рівнянь $\frac{\partial F_{\text{harm}}}{\partial m_u} = 0$:

$$a_{uu} m_u + \sum_{v, v\neq u} a_{uv} m_v + c_u = 0 \tag{2.25}$$

або те ж саме в матричній формі:

$$\hat{A}\mathbf{m} = -\mathbf{c}, \tag{2.26}$$

Оскільки $\mathbf{c} = \mathbf{c}^p + \mathbf{c}^a$, розв'язок системи (2.26) є сумою

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}^p + \mathbf{m}^a \tag{2.27}$$

розв'язків наступних систем

$$\hat{A}\mathbf{m}^p = -\mathbf{c}^p, \tag{2.28}$$

$$\hat{A}\mathbf{m}^a = -\mathbf{c}^a. \tag{2.29}$$

Як бачимо, кожен тип анкорінгу породжує свій незалежний набір мультипольних коефіцієнтів. Тому далі розглянемо два окремі випадки.

2.3.1 Полярний анкорінг

Нехай у нас є частинка зі звичайним полярним зчепленням на поверхні, $W^a \equiv 0$. Тоді мультипольні коефіцієнти задовольняють систему (2.28). Тут варто також відзначити, що під "симетрією частинки" мається на увазі, що певний елемент симетрії є спільним як для форми частинки, так і для розподілу $W^p(\mathbf{s})$. Відповідно, в таких термінах частинки симетричної форми з асиметричним анкорінгом не відрізняються від асиметричних частинок з симетричним $W^p(\mathbf{s})$.

Припустімо для початку, що частинка має одну площину симетрії, яка для визначеності співпадає з координатною площиною xz. Тоді для будь-якої точки $\mathrm{s} = (x, y, z)$, в якій $\boldsymbol{\nu} = (\nu_x, \nu_y, \nu_z)$, існує точка $\mathrm{s}' = (x, -y, z)$, де $\boldsymbol{\nu} = (\nu_x, -\nu_y, \nu_z)$, і $W^p(\mathrm{s}) = W^p(\mathrm{s}')$. З таких симетрійних міркувань випливає, що, наприклад, $a_{q_x q_x} = K \int d\mathbf{x} r^{-4} \neq 0$, $a_{q_x p_x^y} = 4K \int d\mathbf{x} y r^{-6} = 0$, $c^p_{q_y} = 2 \int d\mathbf{s}\, W^p \nu_z \nu_y s^{-1} = 0$ і т. д. Аналогічно $a_{q_x p_x^y} = a_{p_x^x p_x^y} = a_{p_x^y p_x^z} = a_{q_y p_y^y} = a_{p_y^x p_y^y} = a_{p_y^y p_y^z} = 0$ і $c^p_{q_y} = c^p_{p_y^x} = c^p_{p_y^z} = c^p_{p_x^y} = 0$. Раніше було показано, що якщо головний доданок в n_μ спадає як r^{-n}, головна ангармонічна поправка веде себе як r^{-3n} [20]. Водночас в [22] стверджується, що частинки з однією "вертикальною" (паралельною до $\mathbf{n}_0$) площиною симетрії створюють деформації монопольного типу. Тому квадрупольні доданки для них відіграють роль ангармонічних поправок і можуть бути відкинуті. Оскільки порядок розташування мультипольних коефіцієнтів у векторі $\mathbf{m}$ не має значення, можемо переписати систему (2.25) в наступному матричному вигляді: $\hat{A}\mathbf{m}^p = -\mathbf{c}^p$

$$\left(\begin{array}{cccc|cccc} a_{q_x} & b_{q_x p_x^x} & b_{q_x p_x^z} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_{q_x p_x^x} & a_{p_x^x} & b_{p_x^x p_x^z} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_{q_x p_x^z} & b_{p_x^x p_x^z} & a_{p_x^z} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{p_y^y} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & a_{p_x^y} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{q_y} & b_{q_y p_y^x} & b_{q_y p_y^z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{q_y p_y^x} & a_{p_y^x} & b_{p_y^x p_y^z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{q_y p_y^z} & b_{p_y^x p_y^z} & a_{p_y^z} \end{array}\right) \begin{pmatrix} q_x \\ p_x^x \\ p_x^z \\ p_y^y \\ p_x^y \\ q_y \\ p_y^x \\ p_y^z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} c^p_{q_x} \\ c^p_{p_x^x} \\ c^p_{p_x^z} \\ c^p_{p_y^y} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{2.30}$$

де $\hat{A}$ є блочно-діагональною, $\hat{A} = \begin{pmatrix} \hat{A}_{nh} & 0 \\ 0 & \hat{A}_h \end{pmatrix}$. Система (2.25) при цьому розпадається на дві незалежні підсистеми: неоднорідну з матрицею $\hat{A}_{nh}$ та однорідну з матрицею $\hat{A}_h$. Водночас $\hat{A}$ є позитивно визначеною. Справді, за означенням складові довільного ненульового вектора $\mathbf{m}$ є коефіцієнтами деякого мультипольного розкладу, і

$$\mathbf{m}^T \hat{A} \mathbf{m} = K \int d\mathbf{x} \, (\nabla n_\mu)^2 > 0. \tag{2.31}$$

Таким чином, $\det\hat{A} = \det\hat{A}_{nh} \cdot \det\hat{A}_h > 0$. А отже, однорідна підсистема має лише тривіальний розв'язок. Неважко переконатися, що аналогічний сценарій має місце і для частинок інших симетрій: якщо деякий c_u^p дорівнює нулю, то відповідний йому мультипольний коефіцієнт m_u теж нульовий, $c_u^p = 0 \Rightarrow m_u^p = 0$.

Таблиця 2.1

Мультипольні коефіцієнти та симетрія частинок

Породжуючий інтеграл	Коефіцієнт	Заборонена симетрія	Коефіцієнт	Заборонена симетрія
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu$	q_x	$\sigma_{xy},\ \sigma_{yz}$	q_y	$\sigma_{xy},\ \sigma_{xz}$
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu x$	p_x^x	$\sigma_{xy},\ \mathcal{I}$	p_y^x	$\sigma_{xy},\ \sigma_{xz},\ \sigma_{yz},\ \mathcal{I}$
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu y$	p_x^y	$\sigma_{xy},\ \sigma_{xz},\ \sigma_{yz},\ \mathcal{I}$	p_y^y	$\sigma_{xy},\ \mathcal{I}$
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu z$	p_x^z	$\sigma_{yz},\ \mathcal{I}$	p_y^z	$\sigma_{xz},\ \mathcal{I}$
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu xx$	Q_x^{xx}	$\sigma_{xy},\ \sigma_{yz}$	Q_y^{xx}	$\sigma_{xy},\ \sigma_{xz}$
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu yy$	Q_x^{yy}	$\sigma_{xy},\ \sigma_{yz}$	Q_y^{yy}	$\sigma_{xy},\ \sigma_{xz}$
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu zz$	Q_x^{zz}	$\sigma_{xy},\ \sigma_{yz}$	Q_y^{zz}	$\sigma_{xy},\ \sigma_{xz}$
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu xy$	Q_x^{xy}	$\sigma_{xz},\ \sigma_{xy}$	Q_y^{xy}	$\sigma_{xy},\ \sigma_{yz}$
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu xz$	Q_x^{xz}	–	Q_y^{xz}	$\sigma_{xz},\ \sigma_{yz}$
$\oint d\mathrm{s}\, W^p \nu_z \nu_\mu yz$	Q_x^{yz}	$\sigma_{yz},\ \sigma_{xz}$	Q_y^{yz}	–

σ_{ik} означає, що координатна площина ik є площиною симетрії частинки, $\mathcal{I}$ – центр симетрії. Якщо колоїдна частинка має хоча б один із заборонених елементів симетрії, то відповідний мультипольний коефіцієнт є нульовим.

Інакше кажучи, ненульовими можуть бути лише ті мультипольні моменти, які дозволені симетрією частинки (див. Табл. 2.1).

Аналогічна класифікація була отримана в [22] на основі градієнтного розкладу поля директора навколо центру частинки у виразі для поверхневої енергії. Однак, таке наближення є досить грубим, оскільки ∂n_μ не є малим параметром на всіх відстанях. Зокрема, поблизу границі шуби $\partial n_\mu \approx 1$. Тому запропонований у дисертації підхід є більш послідовним і правильним.

Відзначимо також, що мультипольні коефіцієнти $\mathbf{m}$ залежать від вибору системи координат. Якщо в одній координатній системі CS1 маємо деякий набір параметрів $\mathbf{m}_1$, то в системі CS2, повернутій чи зміщеній відносно CS1, цей набір буде іншим $\mathbf{m}_2$. Поле директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ при цьому, очевидно, є інваріантним і не залежить від вибору системи координат.

2.3.2 Азимутальний анкорінг

З рівнянь (2.27) і (2.29) випливає, що далекодіючі деформації директора можуть бути спричинені також азимутальним анкорінгом молекул нематика на поверхні частинок. Цікаво розглянути тут ситуацію, при якій відповідні взаємодії породжені лише таким типом зчеплення, тобто, $m_u^p = 0$ і $m_u^a \neq 0$.

Простим прикладом є аксіально-симетричні частинки – циліндри або конуси – зі спіральною “нарізкою” (див. Рис. 2.2 і Рис. 2.3). Міркуючи як і у випадку полярного анкорінгу, приходимо до висновку, що мультипольні моменти $\mathbf{m}^a$ теж визначаються симетрією частинки (див. Табл. 2.2). Оскільки $p_{hel} \propto \oint d\mathbf{s} W^a \tau_z \tau_y x$ і $Q_{hel} \propto \oint d\mathbf{s} W^a \tau_z \tau_y xz$, то $p_{hel} > 0$ і $Q_{hel} > 0$ для правої спіралі та $p_{hel} < 0$ і $Q_{hel} < 0$ для лівої (див. Рис. 2.2).

Таблиця 2.2

Мультипольні коефіцієнти, породжені азимутальним зчепленням на аксіально-симетричних частинках

Породжуючий інтеграл	Мультипольний коефіцієнт	Значення	Мультипольний коефіцієнт	Значення
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu$	q_x	0	q_y	0
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu x$	p_x^x	0	p_y^x	p_{hel}
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu y$	p_x^y	$-p_{hel}$	p_y^y	0
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu z$	p_x^z	0	p_y^z	0
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu xx$	Q_x^{xx}	0	Q_y^{xx}	0
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu yy$	Q_x^{yy}	0	Q_y^{yy}	0
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu zz$	Q_x^{zz}	0	Q_y^{zz}	0
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu xy$	Q_x^{xy}	0	Q_y^{xy}	0
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu xz$	Q_x^{xz}	0	Q_y^{xz}	Q_{hel}
$\oint d\mathrm{s}\, W^a \tau_z \tau_\mu yz$	Q_x^{yz}	$-Q_{hel}$	Q_y^{yz}	0

$p_{hel} > 0$ і $Q_{hel} > 0$ для правої спіралі; $p_{hel} < 0$ і $Q_{hel} < 0$ для лівої спіралі (див. Рис. 2.2)

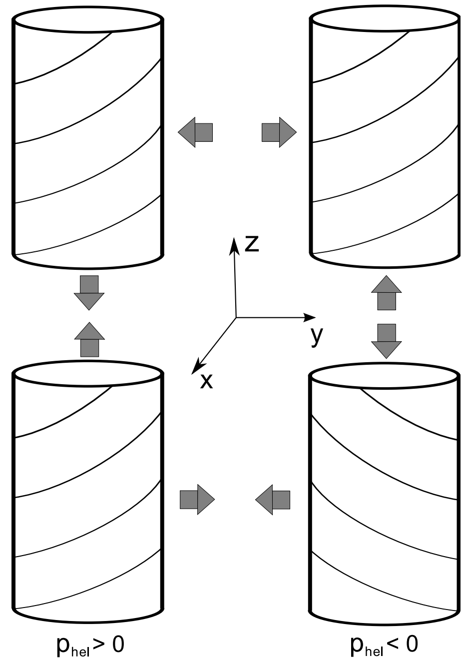


Рис. 2.2 Циліндри з однаково направленим азимутальним анкорінгом $p_{hel}p'_{hel} > 0$ притягуються вздовж осі z і відштовхуються в перпендикулярному напрямку, та навпаки якщо $p_{hel}p'_{hel} < 0$ [див. р-ня (2.34)].

Взаємодія між циліндрами з "нарізкою". Розглянемо циліндри (чи інші симетричні частинки типу еліпсоїдів або сфер) зі спіралеподібним розташуванням молекул нематика на їхній поверхні(див. Рис. 2.2). Такий азимутальний анкорінг породжує ненульові дипольні моменти $p_y^x = p_{hel} = -p_x^y$, в той час як форма самої частинки має квадрупольну симетрію (див. Табл. 2.1). Тоді з (2.14) легко отримуємо вираз для пружної диполь-дипольної взаємодії між циліндрами зі спіральною "нарізкою":

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K p_{hel}p'_{hel}(\partial_x\partial'_x G_y(\mathbf{x},\mathbf{x}') + \partial_y\partial'_y G_x(\mathbf{x},\mathbf{x}')). \tag{2.32}$$

Як правило, $G_x \neq G_y$ лише в присутності зовнішніх електричних або магнітних полів [30]. Інакше $G_x = G_y = G$, і

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K p_{hel}p'_{hel}\partial_\mu\partial'_\mu G(\mathbf{x},\mathbf{x}'), \tag{2.33}$$

що співпадає з диполь-дипольною взаємодією між звичайними аксіально-симетричними дипольними частинками ($\partial_\mu\partial'_\mu = \partial_x\partial'_x + \partial_y\partial'_y$). У випадку необмеженого рідкого кристалу, наприклад, $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$ і

$$U_{\text{dd}}^{\text{bulk}} = 4\pi K p_{hel} p'_{hel} \frac{(1 - 3cos^2\theta)}{r^3}, \tag{2.34}$$

де θ – кут між $\mathbf{r}$ і віссю $z||\mathbf{n}_0$. Розподіл директора при цьому має вигляд:

$$\begin{aligned} n_x &= p_{hel} \frac{y}{r^3}, \\ n_y &= p_{hel} \frac{x}{r^3}. \end{aligned} \tag{2.35}$$

З виразу (2.34) слідує, що циліндри з однаковою хіральністю $p_{hel} p'_{hel} > 0$ притягуються вздовж осі z і відштовхуються в перпендикулярному напрямку. При $p_{hel} p'_{hel} < 0$ картина протилежна (див. Рис. 2.2).

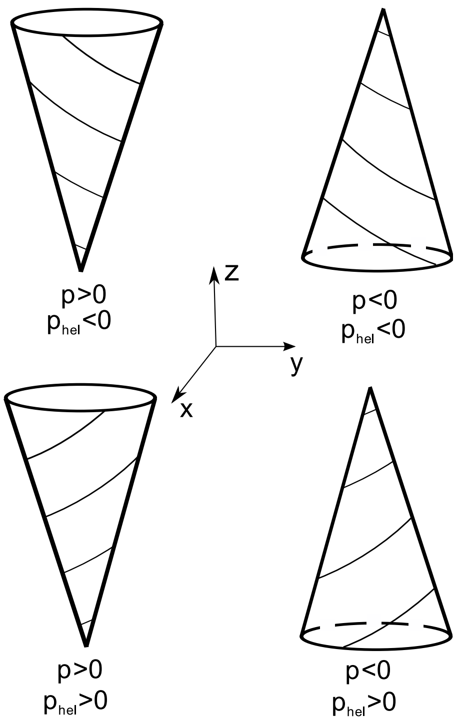


Рис. 2.3 Конуси з дипольними моментами p та p_{hel}, породженими полярним і азимутальним анкорінгом, відповідно [див. (2.38)].

Взаємодія між конусами з “нарізкою”. Розглянемо тепер конуси (або інші аксіально симетричні частинки без “горизонтальної” площини симетрії σ_{xy}) зі спіралеподібним орієнтуванням молекул нематика на їхній поверхні (див. Рис. 2.3). На відміну від циліндрів, конуси мають дипольну симетрію, тому $p_x^x = p_y^y = p$ згідно з Табл. 2.1. Крім того, за рахунок азимутального анкорінгу $p_y^x = p_{hel} = -p_x^y$. Таким чином спіралевидні конуси взаємодіють за законом:

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K \left[pp'(\partial_x\partial_x' G_x(\mathbf{x},\mathbf{x}') + \partial_y\partial_y' G_y(\mathbf{x},\mathbf{x}'))+ \right. \\ \left. +p_{hel}p_{hel}'(\partial_x\partial_x' G_y(\mathbf{x},\mathbf{x}') + \partial_y\partial_y' G_x(\mathbf{x},\mathbf{x}'))\right]. \quad (2.36)$$

За відсутності зовнішніх полів $G_x = G_y = G$, і

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K(pp' + p_{hel}p_{hel}')\partial_\mu\partial_\mu' G(\mathbf{x},\mathbf{x}'). \quad (2.37)$$

В необмеженому рідкому кристалі $G(\mathbf{x},\mathbf{x}') = \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$, і

$$U_{\text{dd}}^{\text{bulk}} = 4\pi K(pp' + p_{hel}p_{hel}')\frac{(1-3cos^2\theta)}{r^3}, \quad (2.38)$$

а розподіл директора навколо таких частинок має вигляд:

$$n_x = p\frac{x}{r^3} - p_{hel}\frac{y}{r^3}, \\ n_y = p\frac{y}{r^3} + p_{hel}\frac{x}{r^3}. \quad (2.39)$$

Вирази, якісно аналогічні (2.34), (2.35), (2.38), (2.39), вперше були отримані в [26], однак наші результати передбачають втричі сильнішу взаємодію. Автори [26] запропонували детальну класифікацію різних типів нематостатичних диполів, базуючись на жорсткій фіксації поля директора на поверхні уявної сфери, що оточує частинку та містить всередині всі топологічні дефекти. На перший погляд може здатися, що мова йде про вже відому нам *шубу*. В певному сенсі це так. Але, як вже було підкреслено раніше, в роботі [26] завдяки жорсткій фіксації директора поверхнева енергія в явному вигляді ніде не фігурує, а повна вільна енергія системи вважається рівною об'ємній. В цьому, ми вважаємо, і криється причина кількісних відмінностей між нашими результатами.

2.4 Бананоподібні частинки в нематичній комірці

Як приклад взаємодії між аксіально-несиметричними частинками розглянемо випадок бананоподібних частинок. Їх можна легко одержати на практиці, тож ми сподіваємось, що отримані нижче результати будуть підтверджені експериментально. Хоча це й лежить за межами даної дисертаційної роботи, варто відзначити, що подібні частинки завдяки своїй хіральності можуть утворювати спіральні структури, описані в [21]. Нижче ж ми зосередимось на їхній дипольній взаємодії в гометропній та планарній нематичних комірках.

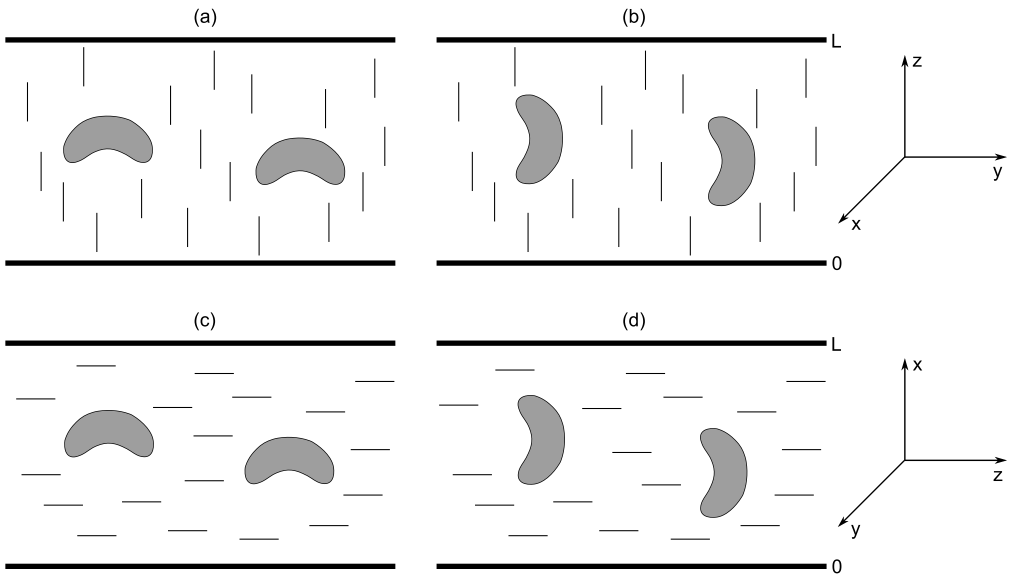


Рис. 2.4 Можливі рівноважні орієнтації бананоподібних частинок в нематичній комірці.

2.4.1 Гомеотропна комірка

Система координат для цього випадку зображена на Рис. 2.4a і Рис. 2.4b. Функції Гріна для такої геометрії добре відомі в електростатиці [81]

$$G_\mu(\mathbf{x},\mathbf{x}') = \frac{4}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')}\sin\frac{n\pi z}{L}\sin\frac{n\pi z'}{L} I_m(\lambda_n\rho_<)K_m(\lambda_n\rho_>), \tag{2.40}$$

де I_m, K_m є модифікованими функціями Бесселя, $\tan\varphi = \frac{y}{x}$, $\tan\varphi' = \frac{y'}{x'}$, $\lambda_n = \frac{n\pi}{L}$, $\rho_<$ позначає менше з $\rho = \sqrt{x^2+y^2}$ і $\rho' = \sqrt{x'^2+y'^2}$.

Кожна бананоподібна частинка має дві ортогональні площини симетрії. Припустимо спочатку, що ці площини є паралельними до xOz і yOz (див. Рис. 2.4a). Тоді з Табл. 2.1 бачимо, що дозволеними дипольним коефіцієнтами є p_x^x і p_y^y. Нижче ми опустимо верхні індекси і вважатимемо $p_y > p_x$. Зверніть увагу, що для аксіально-симетричних частинок $p_x = p_y$. Отже, як випливає з (2.17),

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K\left[p_x p_x' \partial_x \partial_x' G + p_y p_y' \partial_y \partial_y' G\right], \tag{2.41}$$

$$U_{\text{dd}} = \frac{8\pi K}{L}\left[\left(p_x p_x' + p_y p_y'\right) A_1 + \left(p_x p_x' - p_y p_y'\right) A_2 \cos 2\phi\right], \tag{2.42}$$

де $\rho = \sqrt{(y-y')^2+(x-x')^2}$ є горизонтальною проекцією відстані між частинками, а ϕ позначає азимутальний кут між $\boldsymbol{\rho}$ та віссю x,

$$A_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \tag{2.43}$$

$$A_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} K_2(\lambda_n \rho). \tag{2.44}$$

Пригадаємо, що аксіально-симетричні диполі або притягуються, або відштовхуються всюди всередині гомеотропної комірки [28, 58]. Взаємодія ж між бананоподібними частинками є анізотропною. Але перш ніж перейти до обговорення її особливостей в комірці, розглянемо випадок необмеженого рідкого кристалу. Функція Гріна при цьому має кулонівський вигляд $G(\mathbf{x},\mathbf{x}') = \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$, а $U_{\text{dd}}^{\text{bulk}}$ теж є анізотропною

$$U_{\text{dd}}^{\text{bulk}} = -\frac{4\pi K}{r^3}\Big[p_x p_x' + p_y p_y' - 3\sin^2\theta(p_x p_x' \cos^2\phi + p_y p_y' \sin^2\phi)\Big], \tag{2.45}$$

де r – відстань між частинками, θ – полярний кут між $\mathbf{r}$ і Oz, ϕ – азимутальний кут між $\boldsymbol{\rho}$ і Ox.

Аналогічний вираз був отриманий раніше в [26], однак наші результати знову передбачають втричі сильнішу взаємодію.

Відповідна карта зон притягання і відштовхування між двома частинками з $z = z'$ зображена штрихованими лініями на Рис. 2.5.

Припустимо тепер, що обидві частинки розташовані в центрі гомеотропної комірки $z = z' = \frac{L}{2}$ (суцільні лінії на Рис. 2.5). Природно, на малих відстанях $\rho \ll L$ взаємодія є такою ж, як і в необмеженому нематику $U_{\text{dd}} \to U_{\text{dd}}^{\text{bulk}}$. Але зі зростанням ρ бічні зони замикаються. Так, що ідентичні частинки притягуються в межах деякої 8-подібної області вздовж осі x при $p_y > \sqrt{2}p_x$. При зменшенні різниці $|p_y - \sqrt{2}p_x|$ ці зони теж зменшуються, і стягуються в точку при $p_y = \sqrt{2}p_x$. За умови $\frac{p_x}{\sqrt{2}} < p_y < \sqrt{2}p_x$ для всіх ϕ в площині $\theta = \pi/2$ взаємодія є повністю відштовхувальною. Якщо ж $p_y < \frac{p_x}{\sqrt{2}}$, то 8-подібна область притягання буде орієнтована вздовж осі y.

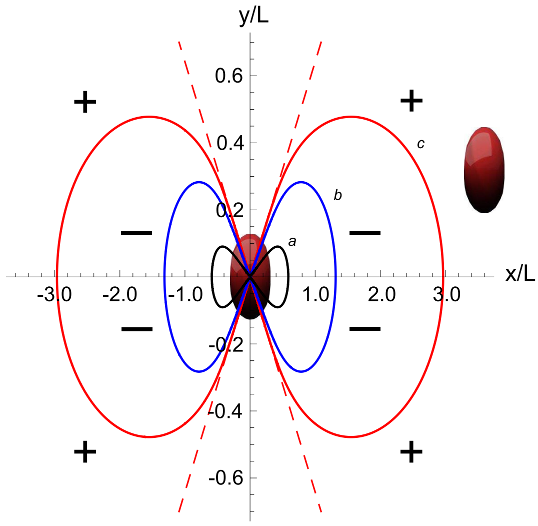


Рис. 2.5 Карта зон притягання і відштовхування між двома ідентичними бананоподібними частинками, $p_x = p'_x$ і $p_y = p'_y = \alpha p_x$, $\alpha > \sqrt{2}$, отримана з р-ня (2.42). Чорна лінія (a) відповідає $p_y = 1.5p_x$; синя лінія (b): $p_y = 2p_x$; червона лінія (c): $p_y = 3p_x$. Частинки знаходяться посередині гомеотропної комірки, $z = z' = \frac{L}{2}$. Їхня орієнтація показана на Рис. 2.4a. "–" відповідає притяганню (всередині 8-подібних областей), а "+" – відштовхуванню. Якщо $p_y < \frac{p_x}{\sqrt{2}}$, зони притягання локалізуються вздовж осі y.

Ще одним важливим питанням є залежність енергії взаємодії від відстані між частинками. Як випливає з (2.45), в необмеженому нематичному середовищі енергія взаємодії між дипольними частинками є пропорційною ρ^{-3} (див. штрихована лінія 4 на Рис. 2.6). В комірці ситуація дещо складніша. Потенціал взаємодії веде себе як ρ^{-3} лише при $\rho < L$. На більших відстанях, $\rho > L$, взаємодія екранується стінками комірки (див. суцільна лінія 2 на Рис. 2.6). Таке екранування, відоме як конфайнмент-ефект, вперше спостерігалось експериментально в [27], а згодом було пояснено теоретично в [58] для сферичних частинок. Цей ефект своєю появою повністю завдячує обмежувальним поверхням, а тому має місце незалежно від форми самих колоїдних частинок.

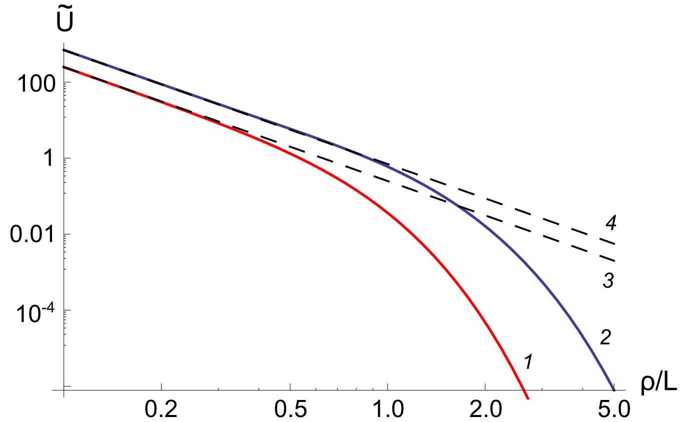


Рис. 2.6 Енергія диполь-дипольної взаємодії між двома бананоподібними частинками розташованими посередині гомеотропної комірки, $z = z' = \frac{L}{2}$. Суцільна синя крива 2 відповідає орієнтації частинок, зображеній на Рис. 2.4a, $p_x = p'_x$, $p_y = p'_y = 2p_x$, $2\phi = \pi$ і $\tilde{U} = U_{\text{dd}}L^3/8\pi K(p_xp'_x + p_yp'_y)$, де U_{dd} задається р-ням (2.42). Штрихова лінія 4 є асимптотикою $U_{\text{dd}}^{\text{bulk}}L^3/4\pi K(p_xp'_x + p_yp'_y) \propto \left(\frac{L}{\rho}\right)^3$. Суцільна червона крива 1 ілюструє випадок, зображений на Рис. 2.4b, $p_y^z = p \neq 0$ і $\tilde{U} = U_{\text{dd}}L^3/16\pi Kpp'$, де U_{dd} описується р-ням (2.47). Штрихова лінія 3: відповідна асимптотика $\frac{1}{4}\left(\frac{L}{\rho}\right)^3$.

Проте, розглянута вище орієнтація частинок не є єдиноможливою. Їхні площини симетрії можуть також бути паралельними до координатних площин yz та xy (див. Рис. 2.4b). При такому розташуванні, як слідує з Табл. 2.1, ненульовою є лише одна складова дипольного моменту $p_y^z = p \neq 0$. Таким чином,

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K p p' \partial_z \partial'_z G, \tag{2.46}$$

$$U_{\text{dd}} = -\frac{16\pi K p p'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \cos\frac{n\pi z}{L} \cos\frac{n\pi z'}{L} K_0(\lambda_n \rho). \tag{2.47}$$

Як і в попередньому випадку, взаємодія, задана рівнянням (2.47), екранується стінками комірки (суцільна лінія 1 на Рис. 2.6). Але її симетрія є циліндричною. Так, наприклад, паралельні диполі з $z = z'$ притягуються всюди в площині комірки.

2.4.2 Планарна комірка

Виберемо систему координат, як показано на Рис. 2.4c і Рис. 2.4d. Тоді функції Гріна

$$G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi - \varphi')} \sin\frac{n\pi x}{L} \sin\frac{n\pi x'}{L} I_m(\lambda_n \rho_<) K_m(\lambda_n \rho_>), \tag{2.48}$$

де L – товщина комірки, I_m, K_m – модифіковані функції Бесселя, $\tan\varphi = \frac{y}{z}$, $\tan\varphi' = \frac{y'}{z'}$, $\lambda_n = \frac{n\pi}{L}$, $\rho_<$ позначає менше з $\rho = \sqrt{z^2 + y^2}$ і $\rho' = \sqrt{z'^2 + y'^2}$. Така функція Гріна вже використовувалась авторами [58] для описання взаємодії між аксіально-симетричними частинками. Їхні результати згодом були підтверджені експериментальними даними [44] в широкому діапазоні товщин L.

Уявімо собі, що частинки орієнтовані так, як зображено на Рис. 2.4c. Кожна з них при цьому володіє двома елементами симетрії, які впливають на існування мультипольних коефіцієнтів. А саме, площинами σ_{xz} і σ_{xy}. Скориставшись Табл. 2.1, легко знайти, що дозволеним в такому випадку є лише $p_x^z = p \neq 0$. Тоді

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K p p' \partial_z \partial'_z G, \tag{2.49}$$

$$U_{\text{dd}} = \frac{8\pi K p p'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} \left[K_0(\lambda_n \rho) + K_2(\lambda_n \rho)\cos 2\theta\right], \quad (2.50)$$

де $\rho = \sqrt{(y-y')^2 + (z-z')^2}$ є горизонтальною проекцією відстані між частинками, θ – кут між $\boldsymbol{\rho}$ і віссю z. Як і в гометропній комірці, на малих відстанях частинки не відчувають впливу стінок $U_{\text{dd}} \to \frac{4\pi K p p'}{\rho^3}(1 - 3\cos^2\theta)$. Але якщо ρ зростає, енергія взаємодії зменшується експоненційно ($K_n(z \to \infty) \propto \frac{e^{-z}}{\sqrt{z}}$), а границі між зонами притягання і відштовхування перетворюються з прямих ліній на деякі параболоподібні криві (див. Рис. 2.7).

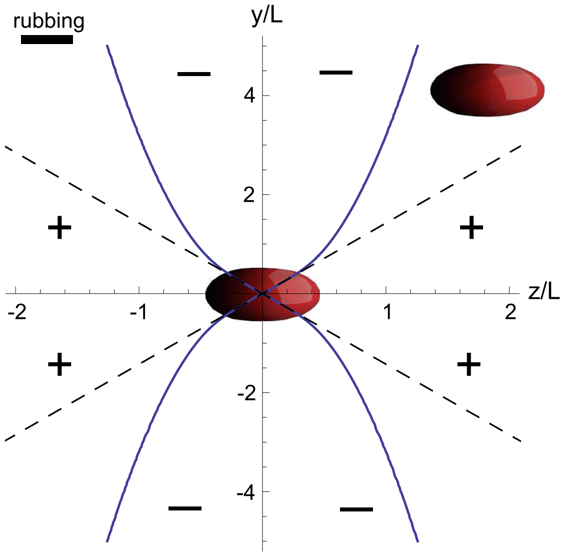


Рис. 2.7 Карта зон притягання і відштовхування між двома однаковими банaноподібними частинками, $p = p'$, з р-ня (2.50). Частинки знаходяться посередині планарної комірки, $x = x' = \frac{L}{2}$, і орієнтовані як показано на Рис. 2.4c. "–"- означає притягання, "+" – відштовхування.

Припустимо тепер, що площини симетрії частинок є паралельними до yOz і xOz (див. Рис. 2.4d). Тоді дозволеними дипольними коефіцієнтами є $p_x^x = p_x$ і $p_y^y = p_y$. Таким чином,

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K \left[p_x p'_x \partial_x \partial'_x G + p_y p'_y \partial_y \partial'_y G\right], \quad (2.51)$$

$$U_{\text{dd}} = \frac{8\pi K}{L} \left[-p_x p'_x B_1 + p_y p'_y B_2 - p_y p'_y B_3 \cos 2\theta\right], \quad (2.52)$$

де

$$B_1 = 2\sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \cos\frac{n\pi x}{L}\cos\frac{n\pi x'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \tag{2.53}$$

$$B_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin\frac{n\pi x}{L}\sin\frac{n\pi x'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \tag{2.54}$$

$$B_3 = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin\frac{n\pi x}{L}\sin\frac{n\pi x'}{L} K_2(\lambda_n \rho). \tag{2.55}$$

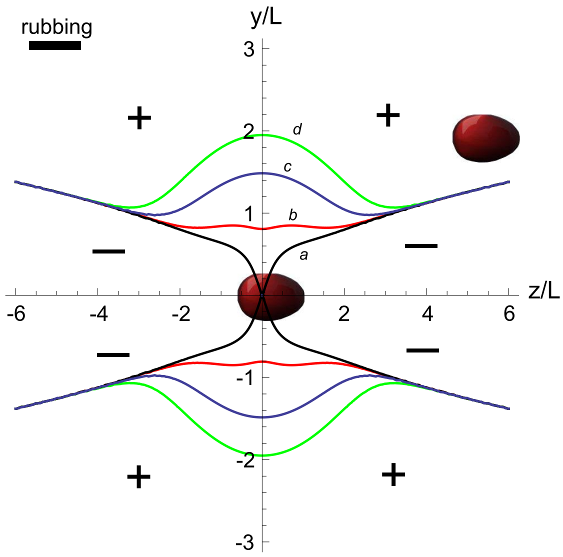


Рис. 2.8 Карта зон притягання і відштовхування між двома ідентичними бананоподібними частинками, $p_x = p'_x$ і $p_y = p'_y$, отримана з р-ня (2.52). Частинки знаходяться посередині планарної комірки, $x = x' = \frac{L}{2}$. Їхня орієнтація показана на Рис. 2.4d. Чорна лінія(a): $p_x = p_y$. Червона лінія (b): $p_x = 2p_y$. Синя лінія (c): $p_x = 5p_y$. Зелена лінія (d): $p_x = 10p_y$. “–” означає притягання, “+” – відштовхування.

На малих відстанях, $\rho \ll L$, $B_1 \to \frac{1}{2}\left(\frac{L}{\rho}\right)^3$, $B_2 \to \frac{1}{4}\left(\frac{L}{\rho}\right)^3$, а $B_3 \to \frac{3}{4}\left(\frac{L}{\rho}\right)^3$, і, як наслідок, $U_{\rm dd} \to U_{\rm dd}^{\rm bulk}$. Зверніть увагу, що тут $U_{\rm dd}^{\rm bulk}$ дається виразом (2.45) з $x = x'$ $(\phi = \pi/2)$, тобто, $U_{\rm dd}^{\rm bulk} = -\frac{4\pi K}{r^3}\left[p_x p'_x + p_y p'_y - 3p_y p'_y \sin^2\theta\right]$. Скажімо для визначеності, $p_x > p_y$. Тоді легко з’ясувати, що взаємодія між такими частинками в необмеженому нематику є або повністю відштовхувальною, або повністю притягальною. В комірці ж знову одночасно маємо і притягування, і відштовхування (див. Рис. 2.8). Оскільки підсумовування в (2.53) починається з $n = 2$, то B_1 зменшується з відстанню швидше ніж B_2 і B_3. Тому при $\rho \gg L$ взаємодія повністю визначається лише коефіцієнтами p_y та p'_y. Через це на великих відстанях такі частинки поводяться як аксіально-симетричні (чорні криві на Рис. 2.8). З тих же причин, при $p_y > p_x$ не спостерігається притягання вздовж осі y. Відповідна карта взаємодії сильно нагадує випадок аксіально-симетричних частинок.

2.5 Пружні монополі

Окремої уваги заслуговують пружні монопольні моменти q_x і q_y. Своїм особливим становищем вони завдячують безпосередньому зв'язку з моментом сил $\mathbf{\Gamma}$, що діють на рідкий кристал [78]:

$$\mathbf{\Gamma}_{\text{bulk}} = \left[\mathbf{n} \times \frac{\delta F_{\text{bulk}}}{\delta \mathbf{n}}\right] = 4\pi K \mathbf{q}^T, \tag{2.56}$$

де $\mathbf{q}^T = (q_y, q_x, 0)$ і $\Gamma_z^{\text{def}} = 0$, оскільки довільний поворот навколо $\mathbf{n}_0$ не змінює F_{bulk}. Якщо йдеться про чистий необмежений нематик, то з умови рівноваги $\frac{\delta F_{\text{bulk}}}{\delta \mathbf{n}} = 0$ випливає відсутність в ньому пружних монополів $\mathbf{q}^T = 0$. А отже, єдиним джерелом деформацій типу $1/r$ є момент зовнішніх (як правило, електричних або магнітних) сил $\mathbf{\Gamma}_{\text{ext}} = 4\pi K \mathbf{q}^T$ [78]. Вважається, що це твердження є справедливим і для колоїдних систем. Справді, припустімо, що в такій системі виник пружний заряд $\mathbf{q}^T \neq 0$. Нематики, як відомо, передають обертовий момент, а відтак, на колоїдну частинку з боку кристалу діятиме момент сил $\mathbf{\Gamma} = -4\pi K \mathbf{q}^T$. Якщо при цьому $\mathbf{\Gamma}_{\text{ext}} = 0$, то частинка, очевидно, буде змушена постійно обертатися. Зрозуміло, що така ситуація є нефізичною. Таким чином, приходимо до того ж висновку: $\mathbf{\Gamma}_{\text{ext}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{q}^T = 0$ [23]. Це твердження суперечить результатам, наведеним в Табл. 2.1, а тому потребує детальнішого аналізу.

Річ у тім, що енергія колоїдної системи не вичерпується лише об'ємним доданком F_{bulk}, а містить також поверхневий член F_{surf}. Тому в загальному випадку $\frac{\delta F_{\text{bulk}}}{\delta \mathbf{n}} = -\frac{\delta F_{\text{surf}}}{\delta \mathbf{n}} \neq 0$. В наближенні малих деформацій

$$\left[\mathbf{n} \times \frac{\delta F_{\text{surf}}}{\delta \mathbf{n}}\right] \approx 2 \oint d\mathbf{s}\, W\left(\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n}_0\right)\left[\mathbf{n}_0 \times \boldsymbol{\nu}\right] = \boldsymbol{\Gamma}_{\text{surf}}. \tag{2.57}$$

Простий симетрійний аналіз показує, що для частинок з порушеною “горизонтальною” (перпендикулярною до $\mathbf{n}_0$) площиною симетрії, які до того ж мають не більше однієї “вертикальної” площини симетрії, інтеграл (2.57) може бути ненульовим. Відтак, поверхня таких частинок сама-пособі створює момент сил в об’ємі нематика, що, в свою чергу, відповідає появі пружних монополів без допомоги будь-яких зовнішніх агентів. При цьому, звичайно ж, їхня поява можлива і під дією моментів зовнішніх сил

$$\mathbf{q}^T = -\frac{\boldsymbol{\Gamma}_{\text{ext}} + \boldsymbol{\Gamma}_{\text{surf}}}{4\pi K}. \tag{2.58}$$

Легко бачити, що обмеження на форму колоїдних частинок, отримані з (2.57), повністю співпадають з наведеними в Табл. 2.1.

Можна також розглянути зв’язок між пружними монополями та моментами сил з трохи іншої точки зору. Рівняння (2.56) є аналогом теореми Остроградського-Гауса в нематостатиці. Справді, об’ємний інтеграл $\frac{\delta F}{\delta \mathbf{n}}$ можна представити у вигляді деякого інтегралу по замкненій поверхні Σ. Мовою фізики це означає, що момент сил, які діють на об’єм нематика, має бути зрівноважений моментом сил, створених поверхнею [78]. Коли ми маємо справу з необмеженим рідким кристалом, Σ може бути вибрана на $r \to \infty$, звідки власне і випливає (2.56). В колоїдній же системі ситуація дещо інша. Окрім уявної поверхні Σ, існує також реальна поверхня частинки. Причому це поверхня з заданими крайовими умовами, які і породжують додатковий член $\boldsymbol{\Gamma}_{\text{surf}}$ в (2.58). Слід, однак, мати на увазі, що кількісно, як це випливає з підрозділу 2.3, вираз (2.58) є неправильним. Цей факт є простою ілюстрацією відмінності між класичною електро- та нематостатикою. Якщо електричний заряд є реальним точковим об’єктом, то пружний монополь –

об'єкт певною мірою штучний. Мультипольне розвинення в нематостатиці є лише деякою абстракцією, яка дозволяє точкове представлення реальних колоїдних частинок.

Цікаво, що пружні монополі, на відміну від моментів вищих порядків, "не відчувають" типу комірки, в якій вони знаходяться. Отож, нехай у нас є дві частинки, наприклад, еліпсоїдної форми (Рис. 2.9).

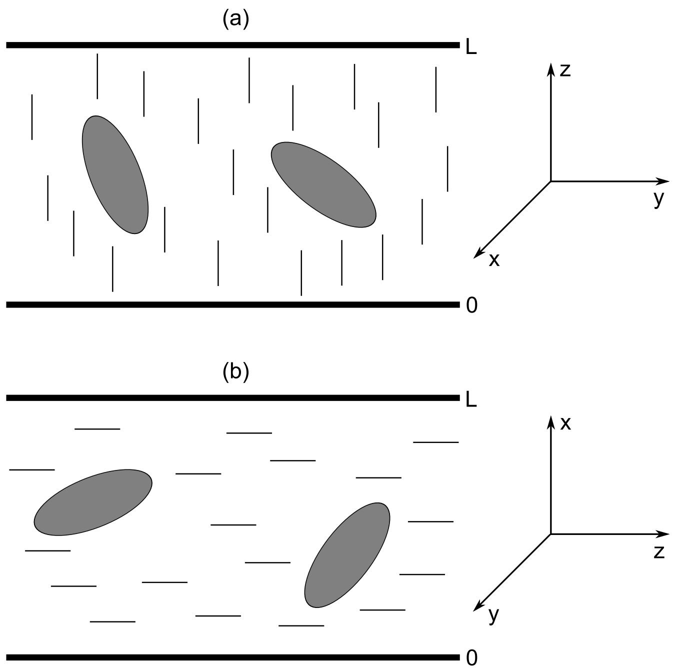


Рис. 2.9 Еліпсоїдні частинки в гомеотропній (a) і планарній (b) нематичних комірках.

Вважатимемо, що їхні довгі осі лежать в площині рисунка під кутами ω і ω' до основного стану $\mathbf{n}_0$, $0 < \omega, \omega' < \frac{\pi}{2}$. Оскільки, таке положення не є рівноважним, воно може бути отримане лише за допомогою деякого зовнішнього моменту $\mathbf{\Gamma}_{\rm ext}$, прикладеного до частинок. Завдяки існуванню у еліпсоїдів центру симетрії, єдиними деформаціями при такій орієнтації будуть пружні монополі: $q_y = q$, $q'_y = q'$ в гомеотропній і $q_x = q$, $q'_x = q'$ в планарній комірці (див. Табл. 2.1). Зрозуміло, що хоча в цьому випадку деформації і породжені поверхнею частинки, їхнім реальним джерелом є $\mathbf{\Gamma}_{\rm ext}$.

З рівнянь (2.40) і (2.14) легко знаходимо монополь-монопольну взаємодію в гометропній комірці

$$U_{\mathrm{qq}}^{\mathrm{hom}} = -\frac{16\pi K q q'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\frac{n\pi x}{L} \sin\frac{n\pi x'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \tag{2.59}$$

де $\rho = \sqrt{(y-y')^2 + (x-x')^2}$. Аналогічно з (2.48) і (2.14) бачимо, що в планарній комірці

$$U_{\mathrm{qq}}^{\mathrm{plan}} = -\frac{16\pi K q q'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \tag{2.60}$$

де $\rho = \sqrt{(y-y')^2 + (z-z')^2}$. Вирази (2.59) і (2.60) показують, що монополь-монопольна взаємодія в нематичних колоїдах не залежить від типу комірки. Зокрема, при малих відстанях між частинками, $\rho \ll L$, і (2.59), і (2.60) збігаються до кулонівського закону $U_{\mathrm{qq}} = -4\pi K q q'/r$ (див. Рис. 2.10).

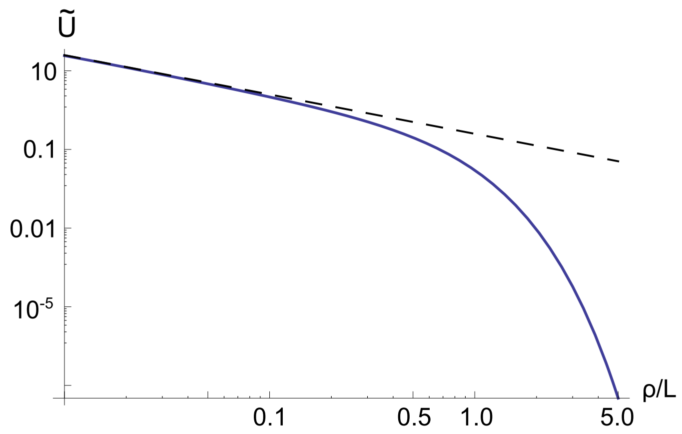


Рис. 2.10 Монополь-монопольна взаємодія в нематичній комірці. Пружні монополі “не відчувають” тип комірки. Синя лінія 1 відповідає $\tilde{U} = -U_{\mathrm{qq}}^{\mathrm{plan}} L/16\pi K q q'$. Тут $U_{\mathrm{qq}}^{\mathrm{plan}}$ задається р-ням (2.60). Штрихова лінія 2 є законом Кулона $\tilde{U} = \frac{L}{4\rho}$, який є асимптотикою (2.60) при $\rho \ll L$.

2.6 Висновки

Ми розвинули запропонований в [28] метод для описання ефективних пружних взаємодій між колоїдними частинками довільної форми, розміру, анкорінгу в обмежених нематичних рідких кристалах. Отримали загальні вирази для шести типів мультипольних взаємодій: монополь-монопольної (кулонівської), монополь-дипольної, монополь-квадрупольної, диполь- дипольної, диполь-квадрупольної та квадруполь-квадрупольної.

Встановили зв'язок між симетрією розподілу директора в околі частинки та її мультипольними моментами. У випадку слабкого зчеплення, $Wa < K$, запропонований метод дозволяє знайти їхні точні значення. Якщо ж анкорінг є сильним, $Wa > K$, цього зробити не можна. Але, виходячи лише з симетрії поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ поблизу поверхні частинки, можна встановити які з мультиполів є нульовими, а які – ні. Оскільки визначити таку симетрію досить легко експериментально чи навіть умоглядно, то запропонований нами підхід може бути застосований до частинок довільної форми, розміру та величини зчеплення W.

Аналогічні міркування проведені і для аксіально-симетричних частинок з азимутальним зчепленням на поверхнях. Зокрема, знайдено вирази для диполь-дипольної взаємодії між конусами і циліндрами з “різьбою” на поверхнях.

В якості ілюстрації розглянуто взаємодію бананоподібних частинок в гометропній та планарній нематичних комірках. Показано, що кутова залежність енергії взаємодії між ними є іншою, ніж у випадку аксіально-симетричних частинок, і визначається їхньою орієнтацією. Одна з площин симетрії “банана” є завжди перпендикулярною до стінок комірки. Інша ж може бути або перпендикулярною (позначимо таку конфігурацію літерою *A*), або паралельною (*B*). Так, наприклад, в гомеотропній комірці взаємодія між частинками *A* є анізотропною: вони притягуються всередині деякої 8-подібної зони та відштовхуються поза нею. Водночас аксіально-симетричні диполі в такому випадку або всюди відштовхуються (паралельні диполі), або всюди притягуються (антипаралельні диполі). В планарній комірці частинки *B*, як і аксіально-симетричні диполі, взаємодіють анізотропно. Однак якщо симетричні частинки відштовхуються в напрямку перпендикулярному до $\mathbf{n}_0$, то асиметричні на малих відстанях притягуються.

І нарешті, продемонстровано також можливість існування в колоїдних системах деформацій типу $1/r$ за відсутності моментів зовнішніх сил. Показано, що взаємодія між пружними монополями не залежить від крайових умов на поверхнях, які обмежують рідкий кристал.

РОЗДІЛ 3
НЕМАТИЧНА КОМІРКА В ЗОВНІШНЬОМУ ПОЛІ

В цьому розділі метод, запропонований нами вище, розширюється на випадок присутності зовнішнього електричного або магнітного поля. Зокрема, ми отримаємо загальні вирази для взаємодії аксіально-симетричних частинок за таких умов та, виходячи з них, зробимо ряд теоретичних передбачень. Найважливішими серед яких стануть деконфайнмент (ефект антиекранування) взаємодії поблизу переходу Фредерікса та кероване притягання дипольних частинок в гомеотропній нематичній комірці.

3.1 Загальний підхід

Експериментально вплив зовнішнього електричного поля на рідкокристалічні колоїди вивчався в [82–87]. Так, наприклад, автори [82] спостерігали двонаправлений рух колоїдних частинок в нематичній комірці, поміщеній в змінне поле. Можливе також і багатоосьове обертання частинок, спричинене зовнішнім полем [83]. Ефект нелінійного електрофорезу діелектричних або металевих кульок в нематичному рідкому кристалі нещодавно був відкритий авторами [84]. Швидкість частинок при цьому має складову, яка є квадратичною за полем, а її напрям в загальному випадку відрізняється від напряму лінійної швидкості. Перетворення двовимірних гексагональних граток на поверхні нематика в одновимірні ланцюжки спостерігалося в [85]. Індуковане полем розширення топологічного кільця Сатурна досліджувалось експериментально в [86], а обернений ефект – стягнення кільця в точку – в [87].

Одна з небагатьох спроб теоретичного описання впливу зовнішніх полів на взаємодію між частинками була зроблена в [88], де було якісно передбачено екранування квадруполь-квадрупольної взаємодії в магнітному полі.

В цьому розділі ми розширимо метод, розвинений нами вище, на випадок присутності зовнішнього електричного (магнітного) поля. Для спрощення зупинимося лише на аксіально-симетричних частинках в гомеотропній та планарній комірках при різних орієнтаціях поля та різних знаках анізотропії діелектричної проникності рідкого кристалу.

Отже, розглянемо колоїдну частинку з аксіально-симетричним розподілом директора (конфігурація з гіперболічним їжаком, кільцем Сатурна чи буджумами, наприклад). Нехай знову основним (недеформованим) станом директора є $\mathbf{n}_0||z, \mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. Тоді, як і раніше, за межами *шуби* вільна енергія нематика може бути записана як

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{x} (\nabla n_\mu)^2, \tag{3.1}$$

де $\mu = x, y$. Рівняння Ейлера-Лагранжа для такого функціоналу є рівняннями Лапласа:

$$\Delta n_\mu = 0. \tag{3.2}$$

Відповідно, в необмеженому рідкому кристалі за межами *шуби* $n_x(\mathbf{r}) = p\frac{x}{r^3} + 3c\frac{xz}{r^5}, n_y(\mathbf{r}) = p\frac{y}{r^3} + 3c\frac{yz}{r^5}$, де p і c відіграють роль пружних дипольного та квадрупольного моментів(для аксіально-симетричних частинок ми використовуємо інше позначення квадрупольного моменту $Q_x^{xz} = Q_y^{yz} = Q$: $c = \frac{2}{3}Q$). Взагалі, p і c є невідомими величинами. Вони можуть бути знайдені з асимптотик точних розв'язків або зі спеціальних варіаційних анзаців. Так автори [20] знайшли, що p та c пов'язані з радіусом сферичної частинки a наступним чином: $p = \alpha a^2$, $c = -\beta a^3$, де $\alpha = 2.04$, $\beta = 0.72$ для конфігурації з гіперболічним їжаком [20]. Експеримент [52] дає $\alpha = 2.05$, $\beta = 0.2 \pm 0.1$.

Припустімо, що нам відомі пружні моменти p і c. Тоді ми можемо сформулювати деяку ефективну феноменологічну теорію, яка описуватиме далекодіючі взаємодії між частинками. Побудуємо знову деякий ефективний функціонал вільної енергії F_{eff}, який даватиме нам правильний вигляд директора далеко від поверхні частинки. За відсутності зовнішніх полів F_{eff} легко отримати з загального виразу (2.9), обмеживши сь в ньому доданками дозволеними аксіальною симетрією:

$$F_{\text{eff}} = K \int d\mathbf{x} \left\{ \frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right\}. \tag{3.3}$$

Звідки

$$\Delta n_\mu = 4\pi \left[\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_z \partial_\mu C(\mathbf{x}) \right] \tag{3.4}$$

де $P(\mathbf{x})$ і $C(\mathbf{x})$ є густинами дипольного та квадрупольного моментів, $\mu = x, y$ і ведеться підсумовування за μ, $\partial_\mu n_\mu = \partial_x n_x + \partial_y n_y$. У необмеженому середовищі $n_\mu(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{x}' \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \left[-\partial'_\mu P(\mathbf{x}') + \partial'_\mu \partial'_z C(\mathbf{x}') \right]$. Тому, якщо покласти $P(\mathbf{x}) = p\delta(\mathbf{x})$ і $C(\mathbf{x}) = c\delta(\mathbf{x})$, справді отримаємо $n_x(\mathbf{r}) = p\frac{x}{r^3} + 3c\frac{xz}{r^5}, n_y(\mathbf{r}) = p\frac{y}{r^3} + 3c\frac{yz}{r^5}$. Отже, за відсутності зовнішнього поля ефективний функціонал (3.3) правильно описує взаємодію між частинкою та рідким кристалом в термінах $-4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu$.

Якщо колоїдна система перебуває під дією зовнішнього електричного або магнітного поля, функціонал (3.3) має бути доповнений доданком, що описуватиме взаємодію нематика з полем. Таким чином,

$$F_{\text{eff}}^{\text{field}} = K \int d\mathbf{x} \left\{ \frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - \frac{k^2}{2} (\mathbf{en})^2 - 4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right\}, \tag{3.5}$$

де $k^2 = (4\pi K)^{-1} \Delta\varepsilon E^2$, якщо маємо справу з електричним полем, або $k^2 = K^{-1} \Delta\chi H^2$, якщо з магнітним; $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{||} - \varepsilon_\perp$ і $\Delta\chi = \chi_{||} = \chi_\perp$ – діелектрична та магнітна анізотропії, відповідно; $\mathbf{e}||\mathbf{E}, \mathbf{H}$ – орт поля. Оскільки анізотропія проникності може бути як позитивна $\Delta\varepsilon > 0$. так і негативна $\Delta\varepsilon < 0$, k^2 теж може приймати як позитивні $k^2 > 0$, так і негативні значення $k^2 < 0$. Нижче ми детально розглянемо обидва випадки, тому важливо пам’ятати, що $k^2 \propto \Delta\varepsilon$.

Далі ми зосередимо увагу лише на електричному полі. При цьому, всі отримані результати можуть бути легко перенесені на випадок магнітного поля шляхом заміни $\frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}E^2 \to \Delta\chi H^2$. Крім того, з усіх можливих орієнтацій поля ми виберемо лише паралельні координатним осям x, y, z. Якщо поле паралельне осі z, рівняння для n_x і n_y співпадають:

$$\Delta n_\mu = k^2 n_\mu + 4\pi\left[\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_z\partial_\mu C(\mathbf{x})\right]. \tag{3.6}$$

Якщо ж поле орієнтоване вздовж осі $p = x$ або $p = y$, маємо два різних рівняння:

$$\Delta n_\mu = -k^2\delta_{p\mu}n_\mu + 4\pi\left[\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_z\partial_\mu C(\mathbf{x})\right]. \tag{3.7}$$

У випадку обмеженого рідкого кристалу з нульовими граничними умовами, $n_\mu(\mathbf{s}) = 0$ на обмежувальній поверхні Σ (умови Діріхле), розв'язки рівнянь Ейлера-Лагранжа можуть бути знайдені за допомогою функцій Гріна $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$:

$$n_\mu(\mathbf{x}) = \int\limits_V d^3\mathbf{x}' G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\left[-\partial'_\mu P(\mathbf{x}') + \partial'_\mu\partial'_z C(\mathbf{x}')\right] \tag{3.8}$$

При $\mathbf{e}||z$ функції Гріна $G_x = G_y = G$ задовольняють рівняння $(\Delta_\mathbf{x} - k^2)G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -4\pi\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ для всіх $\mathbf{x}, \mathbf{x}'$, що лежать в об'ємі $\mathbf{V}$, обмеженому поверхнею Σ, і $G(\mathbf{x}, \mathbf{s}) = 0$ для всіх $\mathbf{s} \in \Sigma$.

При "поперечній" орієнтації поля, $\mathbf{e}||p$, ($p = x$ або $p = y$)

$$(\Delta_\mathbf{x} + k^2\delta_{p\mu})G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -4\pi\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$$

для всіх $\mathbf{x}, \mathbf{x}' \in \mathbf{V}$ і $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{s}) = 0$ для всіх $\mathbf{s} \in \Sigma$.

Розглянемо тепер N колоїдних частинок в обмеженому нематичному рідкому кристалі, $P(\mathbf{x}) = \sum_i p_i\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ і $C(\mathbf{x}) = \sum_i c_i\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$. Тоді, підставляючи (3.8) в $F_{\text{eff}}^{\text{field}}$, знаходимо: $F_{\text{eff}}^{\text{field}} = U^{\text{self}} + U^{\text{interaction}}$, де $U^{\text{self}} = \sum_i U_i^{\text{self}}$, тут U_i^{self} – енергія взаємодії i-ї частинки з обмежуючими поверхнями за присутності поля $U_i^{\text{self}} = U_{\text{dd}}^{\text{self}} + U_{\text{dQ}}^{\text{self}} + U_{\text{QQ}}^{\text{self}}$. В загальному випадку взаємодія частинки з поверхнями (власна енергія частинки) описується наступними виразами:

$$U_{\text{dd}}^{\text{self}} = -2\pi K p^2 \partial_\mu \partial'_\mu H_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i)|_{\mathbf{x}_i = \mathbf{x}'_i} \tag{3.9}$$

$$U_{\text{dQ}}^{\text{self}} = -2\pi K pc(\partial_\mu \partial'_\mu \partial'_z H_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i) + \partial'_\mu \partial_\mu \partial_z H_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i))|_{\mathbf{x}_i = \mathbf{x}'_i}$$

$$U_{\text{QQ}}^{\text{self}} = -2\pi K c^2 \partial_z \partial'_z \partial_\mu \partial'_\mu H_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i)|_{\mathbf{x}_i = \mathbf{x}'_i}$$

де $H_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') - \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$, що дозволяє виключити розбіжну частину власної енергії.

$U^{\text{interaction}} = \sum_{i<j} U_{ij}^{\text{int}}$ є енергією парної взаємодії частинок. Так, i-а та j-а частинки взаємодіють між собою за законом: $U_{ij}^{\text{int}} = U_{\text{dd}} + U_{\text{dQ}} + U_{\text{QQ}}$:

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K p p' \partial_\mu \partial'_\mu G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \tag{3.10}$$

$$U_{\text{dQ}} = -4\pi K \left\{ pc' \partial_\mu \partial'_\mu \partial'_z G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + p'c \partial'_\mu \partial_\mu \partial_z G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \right\}$$

$$U_{\text{QQ}} = -4\pi K c c' \partial_z \partial'_z \partial_\mu \partial'_\mu G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j)$$

Тут і далі нештриховані величини характеризують i-у частинку, а штриховані – j-у. $U_{\text{dd}}, U_{\text{dQ}}, U_{\text{QQ}}$відповідають диполь-дипольній, диполь-квадрупольній та квадруполь-квадрупольній взаємодії, відповідно.

Рівняння (3.9) і (3.10) є загальними виразами для розрахунку власної енергії частинок та енергії взаємодії між ними в нематику, обмеженому довільною поверхнею з нульовими граничними умовами $n_\mu(\mathbf{s}) = 0$, в присутності зовнішнього електричного або магнітного поля паралельного одній з координатних осей x, y, z.

Насправді, пружні моменти p і c теж можуть змінюватись під дією зовнішнього поля $\mathbf{E}$. Проте, для кожного значення напруженості $p(\mathbf{E})$ та $c(\mathbf{E})$ є, хоча й невідомими, проте фіксованими. Їх можна знайти як плаваючі параметри з експериментальних даних або розв'язавши одночастинкову задачу чисельними методами.

Тут маємо зауважити, що внаслідок різниці між діелектричними проникностями рідкого кристалу і колоїдних частинок, між останніми може виникати також електростатична дипольна взаємодія [87, 89]. Грубо сила такої взаємодії може бути оцінена за аналогією зі взаємодією двох сфер, занурених в ізотропну рідину [89]:

$$F_{\text{electric}} = 12\pi\varepsilon_0\varepsilon_{LC}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_{LC}}{\varepsilon+2\varepsilon_{LC}}\right)^2\frac{R^6E^2}{r^4} \tag{3.11}$$

де R – радіус сфери, ε_0 – діелектрична стала, ε – діелектрична проникність частинки, ε_{LC} – усереднена діелектрична проникність рідкого кристалу, а r – відстань між центрами сфер. Нижче ми не братимемо до уваги такі ефекти, і зосередимось лише на тих взаємодіях між колоїдними частинками, які переносяться рідкокристалічним середовищем.

Розглянемо для початку необмежений нематик з позитивною діелектричною анізотропією $\Delta\varepsilon > 0$. Легко здогадатись, що електричне поле в такій системі може бути прикладене лише вздовж основного стану директора $\mathbf{n}_0$, тобто, вздовж осі z, Тоді:

$$\Delta n_\mu - k^2 n_\mu = 4\pi[\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_\mu\partial_z C(\mathbf{x})] \tag{3.12}$$

де $\mu = x, y$; $k = E\sqrt{\Delta\varepsilon/4\pi K} > 0$ і $n_\mu(\mathbf{x}\to\infty) = 0$. Функції Гріна для такої задачі добре відомі:

$$G_\mu(\mathbf{x},\mathbf{x}') = \frac{e^{-k|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \tag{3.13}$$

і в поєднанні з (3.10) дозволяють стверджувати, що всі взаємодії між частинками в такому випадку є екранованими:

$$\frac{U_{\text{dd}}}{4\pi K} = \frac{pp'}{r^3}\left\{(1-3\cos^2\theta)(1+kr) + k^2r^2\sin^2\theta\right\}e^{-kr} \tag{3.14}$$

$$\frac{U_{\text{dQ}}}{4\pi K} = (pc'-cp')\frac{\cos\theta}{r^4}\left\{(15\cos^2\theta - 9)(1+kr) + \right.$$

$$+k^2r^2(6\cos^2\theta - 4) - k^3r^3\sin^2\theta\Big\}\, e^{-kr} \quad (3.15)$$

$$\frac{U_{\rm QQ}}{4\pi K} = \frac{cc'}{r^5}\{(9-90\cos^2\theta+105\cos^4\theta)(1+kr)+k^2r^2(4-39\cos^2\theta+45\cos^4\theta)+$$
$$+\,k^3r^3(1-9\cos^2\theta+10\cos^4\theta) - k^4r^4\sin^2\theta\cos^2\theta\}e^{-kr} \quad (3.16)$$

тут $r = |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|$ – відстань між частинками, а θ – кут між $\mathbf{r}$ і z. Якісно таке екранування квадруполь-квадрупольної взаємодії було передбачене в [88]. Відповідні карти областей притягання і відштовхування наведені на Рис. 3.1.

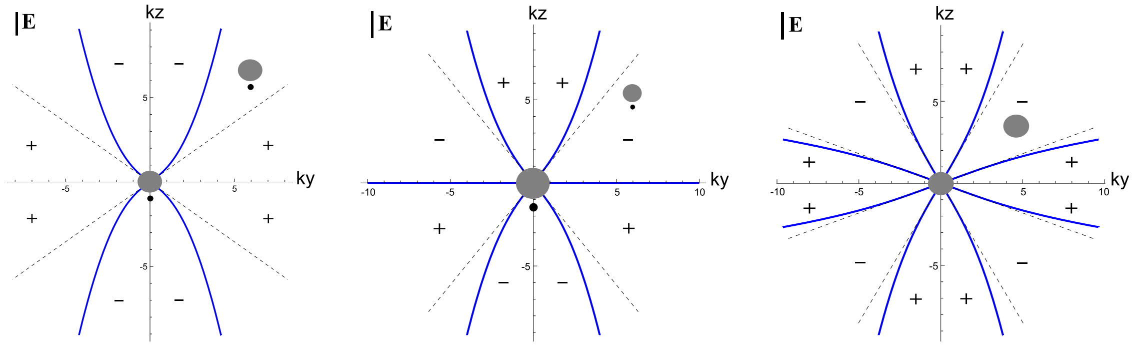


Рис. 3.1 Карти притягання-відштовхування для (зліва направо): диполь-дипольної , диполь-квадрупольної та квадруполь-квадрупольної взаємодії в необмеженому нематику за присутності поля $\mathbf{E}||z$, $\Delta\varepsilon > 0$. Штрихові лінії є границями зон в нульовому полі. “–” позначає притягання, “+” – відштовхування. Тут $pp' > 0$, $pc' > cp'$, $cc' > 0$.

Загалом, ці карти якісно дуже схожі на відповідні карти взаємодії частинок, поміщених всередину планарної комірки без поля [58] (див. також тонкі чорні лінії на Рис. 3.7, Рис. 3.8, Рис. 3.13, де вони відповідають випадку нульового поля). Така подібність між впливом поля та стінками комірки була раніше помічена в [90].

За відсутності поля $E = 0$, $k = 0$, і вирази (3.14)-(3.16) переходять в добре відомі результати [20]:

$$\frac{U_{\rm dd}}{4\pi K} = \frac{pp'}{r^3}(1-3\cos^2\theta) \quad (3.17)$$

$$\frac{U_{\mathrm{dQ}}}{4\pi K} = (pc' - cp')\frac{\cos\theta}{r^4}(15\cos^2\theta - 9) \tag{3.18}$$

$$\frac{U_{\mathrm{QQ}}}{4\pi K} = \frac{cc'}{r^5}(9 - 90\cos^2\theta + 105\cos^4\theta) \tag{3.19}$$

Фактично, ці результати дають асимптотичну поведінку (3.14)-(3.16) на малих відстанях $2a < r < \xi = 1/k$ при довільних значеннях E. Справді, бачимо, що на Рис. 3.1 суцільні ($E \neq 0$) і штриховані ($E = 0$) лінії співпадають при $kr < 1$. Це, зокрема, означає, що зовнішнє поле практично не впливає на директор і потенціал взаємодії на відстанях менших за довжину когерентності $\xi = 1/k$ поки $\xi \gg a$. Звідси випливає важливий наслідок: доки довжина когерентності перевищує розміри частинки зовнішнє поле не може відчутно впливати на величини пружних моментів p і c. Враховуючи подібність впливу зовнішнього поля і стінок комірки, це твердження може бути підкріплене експериментальним результатами [44]. Згадана робота була присвячена диполь-дипольній взаємодії в планарній комірці. Незважаючи на те, що товщина комірки змінювалась від $6\,\mu m$ до $38\,\mu m$, для теоретичного описання експериментальних кривих було достатньо одного значення дипольного моменту $p = 2.04a^2$.

Навіть якщо сталі p і c змінюються в достатньо сильних полях, залежність $p(E), c(E)$ зводиться, фактично, лише до перенормування величини взаємодії. Вона не може змінити залежність енергії взаємодії ні від відстані, ні від кутів між частинками. Хоча явний вигляд залежності мультипольних моментів p і c від напруженості поля для різних частинок та конфігурацій директора невідомий, для кожного конкретного значення E їх можна знайти, вимірюючи $U_{ij}(r)$, як це було зроблено в [28] для знаходження $\beta = 0.28$ для сферичних частинок з експерименту [27].

3.2 Взаємодії в гомеотропній комірці, поміщеній в поле

Як і раніше, введемо прямокутну систему координат з віссю z паралельною до незбуреного директора $\mathbf{n}_0$. Нехай $z = 0$ на нижній стінці комірки, а осі x та y лежать в її площині (див. Рис. 2.4а безвідносно до форми частинок).

Можливими при цьому є дві орієнтації поля: перпендикулярно до стінок комірки, $\mathbf{e} = (0, 0, 1)$, або паралельно до них, $\mathbf{e} = (1, 0, 0) = (0, 1, 0)$ в силу симетрії задачі.

3.2.1 Поле перпендикулярне до стінок комірки

В такому випадку $\mathbf{E}||z$, $(\mathbf{en})^2 = n_z^2 = 1 - \sum_\mu n_\mu^2$, і відхилення n_x і n_y задовольняють однакові рівняння:

$$\Delta n_\mu - k^2 n_\mu = 4\pi[\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_\mu \partial_z C(\mathbf{x})] \tag{3.20}$$

з крайовими умовами $n_\mu(z = 0) = n_\mu(z = L) = 0$, де $\mu = x, y$. Функції Гріна для такої задачі можна легко одержати шляхом узагальнення функції (2.40):

$$G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi - \varphi')} \sin \frac{n\pi z}{L} \times \\ \times \sin \frac{n\pi z'}{L} I_m(\lambda_n \rho_<) K_m(\lambda_n \rho_>), \tag{3.21}$$

тут $\lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} + k^2}$. Підставляючи (3.21) в (3.10), знаходимо диполь-дипольну

$$\frac{U_{\mathrm{dd}}}{16\pi K} = \frac{pp'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \tag{3.22}$$

диполь-квадрупольну

$$\frac{U_{\mathrm{dQ}}}{16\pi K} = \frac{1}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n\pi K_0(\lambda_n \rho) \times \\ \times \left[pc' \sin \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} + cp' \cos \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} \right] \tag{3.23}$$

і квадруполь-квадрупольну взаємодію

$$\frac{U_{\rm QQ}}{16\pi K} = \frac{cc'}{L^3}\sum_{n=1}^{\infty}\lambda_n^2 n^2\pi^2 \cos\frac{n\pi z}{L}\cos\frac{n\pi z'}{L}K_0(\lambda_n\rho) \tag{3.24}$$

як функції "висот" частинок z, z' та відстані між ними в площині xOy $\rho = \sqrt{(y-y')^2 + (x-x')^2}$.

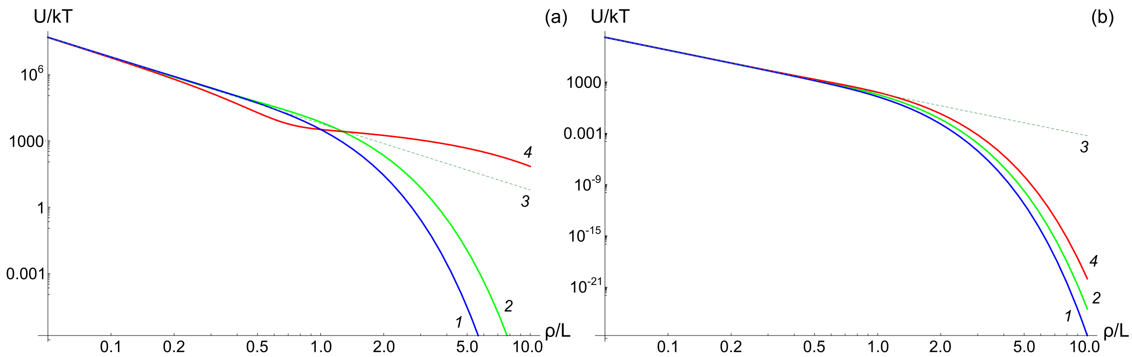


Рис. 3.2 Енергія відштовхування в гомеотропній комірці, поміщеній в поле перпендикулярне її стінкам $\mathbf{E}||z$, як функція відстані між частинками. Тут радіус частинок $a = 2.2\,\mu$m, товщина комірки $L = 7\,\mu$m, $K = 7\,$pN, $p = p' = 2.04a^2$, $c = c' = 0.2a^3$. Штрихова лінія 3 відповідає необмеженому нематику. Синя лінія 1: $\Delta\varepsilon > 0$ і $E = 0.99E_t$. Зелена лінія 2: $E = 0$. Червона лінія 4: $\Delta\varepsilon < 0$ і $E = 0.99E_t$. (a): Диполь-дипольна взаємодія; (b): Квадруполь-квадрупольна ваємодія.

Залежність $U_{\rm dd}$ від відстані ρ між частинками, розташованими посередині комірки $z = z' = \frac{L}{2}$, показана на Рис. 3.2a. Вже очікувано, при $\rho \ll L$ частинки не "відчувають" ні впливу стінок, ні впливу поля: $U_{\rm dd} \to \frac{4\pi Kpp'}{\rho^3}$. Зі зростанням відстані в нульовому полі спостерігається експоненційне екранування взаємодії при $\rho > 1.2L$ (див. лінія 2 на Рис. 3.2a) [28].

Давайте тепер розглянемо детальніше величину $\lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} + k^2}$. Для подальшого аналізу зручно переписати її

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{L}\sqrt{1 + \frac{\mathrm{sgn}(\Delta\varepsilon)}{n^2}\left(\frac{E}{E_t}\right)^2}, \tag{3.25}$$

позначивши через E_t порогове значення напруженості для переходу Фредерікса, $E_t = \frac{\pi}{L}\sqrt{\frac{4\pi K}{|\Delta\varepsilon|}}$. Порівнюючи вирази (3.22)-(3.24)з результатами [28], можна прийти до висновку, що зовнішнє поле породжує послідовність ефективних товщин комірки

$$L_n^{\text{eff}} = L\sqrt{\frac{n^2 E_t^2}{n^2 E_t^2 + \operatorname{sgn}(\Delta\varepsilon) E^2}} \tag{3.26}$$

і таким чином впливає на взаємодію. В нульовому полі, $E = 0$, $L_n^{\text{eff}} \equiv L$. Зрозуміло, що при $\Delta\varepsilon > 0$ ефективні товщини є меншими за реальну товщину L (зокрема, $L_n^{\text{eff}} \to 0$ при $E \to \infty$), а тому і ефекти екранування в такому рідкому кристалі посилюються полем (див. Рис. 3.2a, лінія 1). Протилежну картину спостерігаємо в нематиках з негативною анізотропією $\Delta\varepsilon < 0$. Напруженість поля в них не може перевищувати порогове значення E_t, при якому відбувається перехід Фредерікса, і руйнується початковий основний стан $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. Поле в таких рідких кристалах посилює збудження, пов'язані з головною синусоїдальною модою (див. Рис. 3.3a). Її симетрія відтворює дипольний розподіл директора (Рис. 3.3b)в той час, як квадрупольна симетрія відповідає косинусоїдальній моді, яка полем пригнічується (Рис. 3.3c). Тому можна очікувати, що дипольні частинки будуть більш чутливими до впливу зовнішнього поля. Справді, як випливає з (3.39), при $\Delta\varepsilon < 0$ ефективні товщини комірки перевищують реальну, а $L_1^{\text{eff}} \to \infty$ при $E \to E_t$. Це призводить до того, що в діапазоні $0.7L < \rho < 8L$ енергія диполь-дипольної взаємодії спадає навіть повільніше, ніж ρ^{-3}. Інакше кажучи, спостерігається *деконфайнмент* – поблизу переходу Фредерікса поле повністю нівелює вплив стінок комірки на дипольну взаємодію. Натомість у виразі (3.24) для квадрупольної взаємодії підсумовування ведеться по $n \geqslant 2$. Оскільки всі L_n^{eff} при цьому скінченні, ефект деконфайнменту у випадку пружних квадруполів відсутній (див. Рис. 3.2b, лінія 4).

В наступних підрозділах ми побачимо, що в планарній комірці при певних орієнтаціях поля деконфайнмент має місце як для дипольних, так і для квадрупольних частинок.

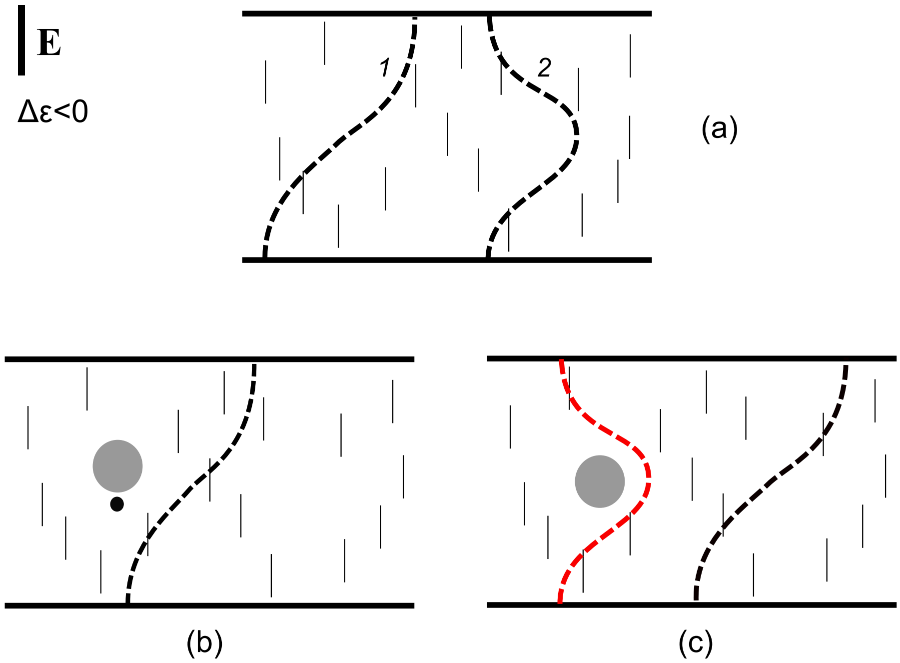


Рис. 3.3 Якісне пояснення ефекту деконфайнменту. a) можливі моди деформацій в комірці; b) симетрія дипольних деформацій співпадає з симетрією першої і головної sin-моди; c) симетрія квадрупольних деформацій співпадає з симетрією другої, cos-моди.

3.2.2 Поле паралельне стінкам комірки

Тепер розглянемо $\mathbf{E}||x$. Тоді $(\mathbf{en})^2 = n_x^2$, і відхилення n_x та n_y описуються різними рівняннями

$$\begin{gathered}\Delta n_x + k^2 n_x = 4\pi[\partial_x P(\mathbf{x}) - \partial_x \partial_z C(\mathbf{x})] \\ \Delta n_y = 4\pi[\partial_y P(\mathbf{x}) - \partial_y \partial_z C(\mathbf{x})]\end{gathered} \tag{3.27}$$

з однаковими крайовими умовами $n_\mu(z=0) = n_\mu(z=L) = 0$, $\mu = x, y$. Відповідні функції Гріна можна одержати з (3.21), якщо замінити k^2 на $-k^2$ в G_x і покласти $k^2 = 0$ в G_y. Підставивши знайдені функції в загальний

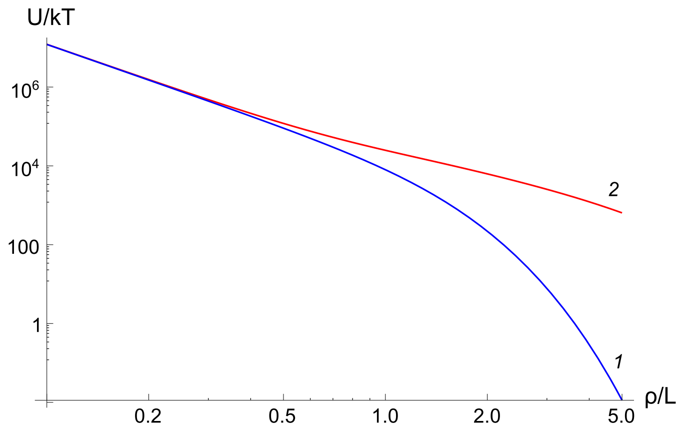


Рис. 3.4 Енергія дипольного відштовхування в гомеотропній комірці за присутності поля $\mathbf{E}||x$ (див. Рис. 2.4a) і $\Delta\varepsilon > 0$ (див. р-ня (3.28) з $\varphi = 0$). Тут радіус частинки $a = 2.2\,\mu$m, товщина комірки $L = 7\,\mu$m, $K = 7\,$pN, $p = p' = 2.04a^2$. Синя лінія 1: $E = 0$. Червона лінія 2: $E = 0.99E_t$ – *деконфайнмент*

.

вираз (3.10), знаходимо диполь-дипольну взаємодію у вигляді:

$$\frac{U_{\mathrm{dd}}}{8\pi K} = \frac{pp'}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\sin\frac{n\pi z}{L}\sin\frac{n\pi z'}{L}\left(A_n + B_n\cos 2\varphi\right) \tag{3.28}$$

де φ є азимутальним кутом між $\boldsymbol{\rho}$ та віссю x,

$$A_n = \lambda_n^2 K_0(\lambda_n\rho) + \mu_n^2 K_0(\mu_n\rho)$$
$$B_n = \lambda_n^2 K_2(\lambda_n\rho) - \mu_n^2 K_2(\mu_n\rho)$$

тут $\mu = \frac{n\pi}{L}$, а $\lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} - k^2}$. Аналогічно отримуємо

$$\begin{gathered}\frac{U_{\mathrm{dQ}}}{8\pi K} = \frac{1}{L^2}\sum_{n=1}^{\infty} n\pi\left(A_n + B_n\cos 2\varphi\right)\times\\ \times\left(pc'\sin\frac{n\pi z}{L}\cos\frac{n\pi z'}{L} + p'c\cos\frac{n\pi z}{L}\sin\frac{n\pi z'}{L}\right)\end{gathered} \tag{3.29}$$

і

$$\frac{U_{\mathrm{QQ}}}{8\pi K} = \frac{cc'}{L^3}\sum_{n=1}^{\infty} n^2\pi^2\cos\frac{n\pi z}{L}\cos\frac{n\pi z'}{L}\left(A_n + B_n\cos 2\varphi\right) \tag{3.30}$$

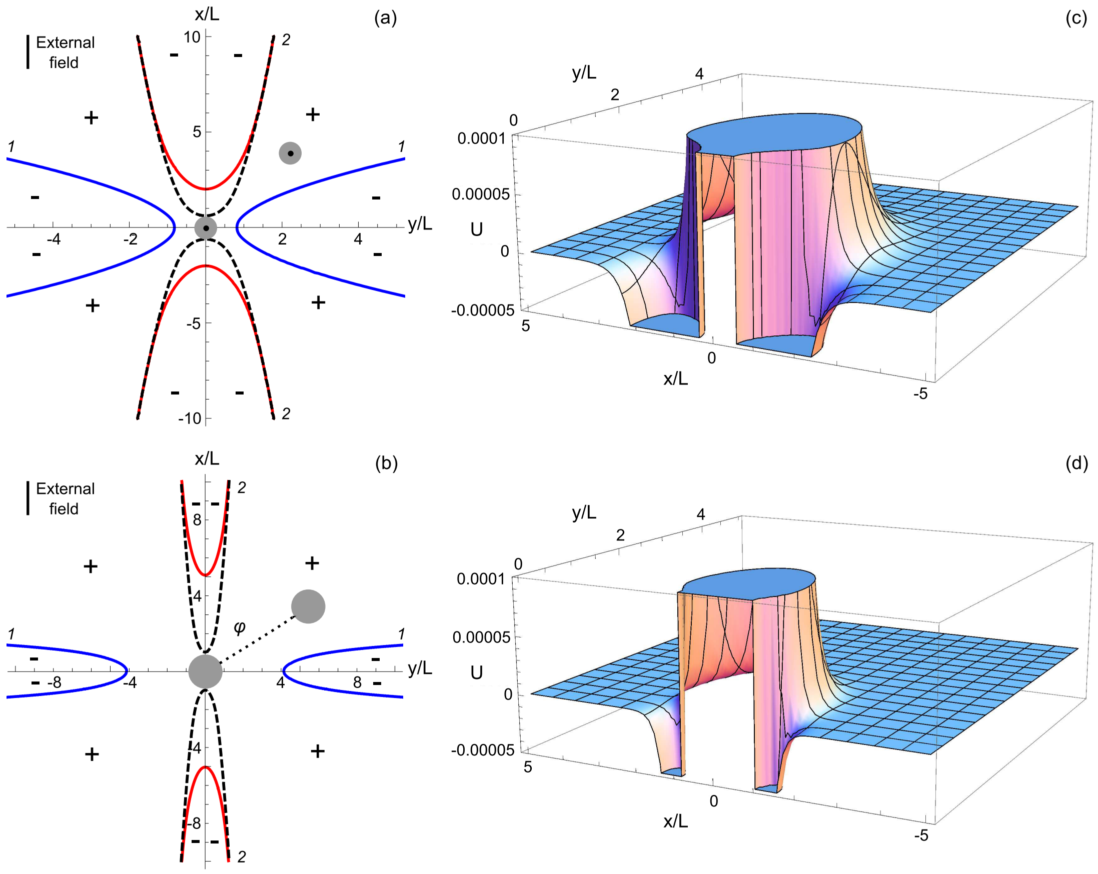


Рис. 3.5 Зони притягання та відштовхування між двома частинками, що знаходяться посередині гомеотропної комірки, поміщеної в зовнішнє поле паралельне її стінкам, $\mathbf{E}||x$ (див. Рис. 2.4a), $E = 0.99E_t$. Сині лінії 1 відповідають позитивній $\Delta\varepsilon$, а червоні лінії 2 –негативній. Штрихові лінії зображають границі зон при $E = 2E_t$ і $\Delta\varepsilon < 0$. "–" означає притягання, "+" – відштовхування. (a): диполь-дипольна взаємодія, $pp' > 0$. (b): квадруполь-квадрупольна взаємодія, $cc' > 0$. (c): обезрозмірена енергія дипольної взаємодії при $E = 2E_t$ і $\Delta\varepsilon < 0$. (d): те саме для квадрупольної взаємодії.

Нехай ми маємо справу з $\Delta\varepsilon > 0$, $k^2 > 0$. За таких умов паралельні диполі з $z = z'$ відштовхуються вздовж напрямку поля ($\varphi = 0$). Справді, $pp' > 0$, $A_n + B_n = \lambda_n^2(K_0(\lambda_n\rho) + K_2(\lambda_n\rho)) > 0$ і $U_{\text{dd}} > 0$. Крім того, $\lambda_1 \to 0$ при $E \to E_t$. Це означає, що при даній конфігурації поля деконфайнмент дипольної взаємодії спостерігається в нематиках з позитивною анізотропією діелектричної проникності $\Delta\varepsilon > 0$ (див. Рис. 3.4). Сума в р-ні (3.30) починається з $n = 2$, і, відповідно, для квадрупольних частинок деконфайнмент знову відсутній.

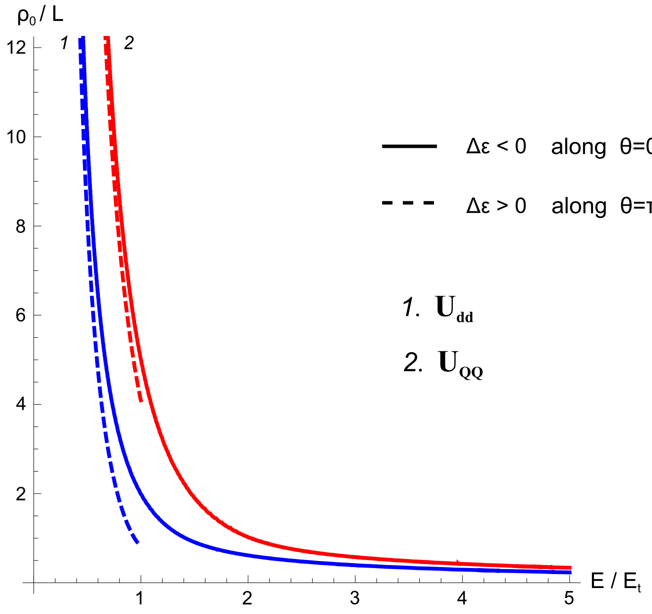


Рис. 3.6 Рівноважна відстань між диполями (сині лінії 1) і квадруполями (червоні лінії 2) як функція напруженості поля паралельного стінкам гомеотропної комірки, $\mathbf{E}||x$ (див. Рис. 2.4a).

В пункті 3.2.1 ми бачили що взаємодія між ідентичними частинками ($pp' > 0$, $cc' > 0$), розташованими посередині гомеотропної комірки $z = z' = \frac{L}{2}$, є ізотропною і відштовхувальною. Вирази (3.28) і (3.30) показують, що зовнішнє поле, прикладене паралельно до стінок, порушує симетрію взаємодії та індукує зони притягання. Ці зони можуть бути локалізовані або вздовж поля, якщо $\Delta\varepsilon < 0$, або перпендикулярно до нього, якщо $\Delta\varepsilon > 0$ (див. Рис. 3.5a і 3.5b). Енергія взаємодії має мінімуми в точках перетину координатних осей з межами зон (див. Рис. 3.5c і 3.5d). Таким чином, відстань ρ_0 від початку координат до точок перетину є рівноважною відстанню між частинками. Вона залежить від величини поля: чим вища напруженість поля, тим менша ρ_0. Така залежність дозволяє керувати рівноважними положеннями частинок за допомогою поля. Так, Рис. 3.6 демонструє, що в нематику з негативною анізотропією діелектричної проникності $\rho_0(E)$ може бути як завгодно малою (звичайно, слід мати на увазі природне обмеження $\rho_0(E) > 2a$, де a - радіус частинки, а також можливий вплив нелінійних ефектів на малих міжчастинкових відстанях). Якщо ж $\Delta\varepsilon > 0$, напруженість поля не може перевищувати порогового значення E_t. Інакше перехід Фредерікса зруйнує основний стан, і все сказане вище втратить сенс. Це накладає додаткові обмеження на рівноважну відстань між частинками: $\rho_0 \gtrsim 0.8\,L$ для диполів, і $\rho_0 \gtrsim 4.1\,L$ для пружних квадруполів.

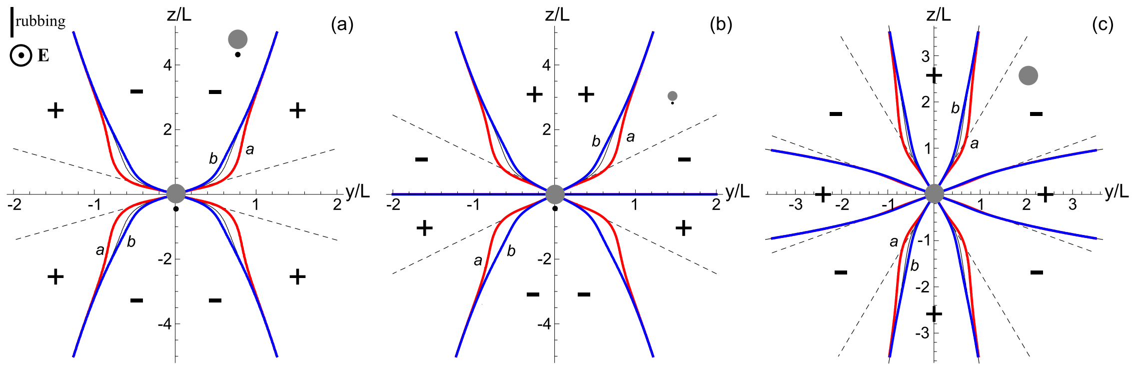


Рис. 3.7 Карти взаємодії між двома частинками, що знаходяться посередині планарної комірки, поміщеної в поле перпендикулярне її стінкам, $\mathbf{E}||x$ (див. Рис. 2.4b), $E = 0.99E_t$.Штрихові лінії відповідають випадку необмеженого нематика. Червоні лінії a: позитивна $\Delta\varepsilon$; сині лінії b: негативна $\Delta\varepsilon$. Тонкі чорні лінії: нульове поле. “–” позначає притягання, “+” – відштовхування. (a): диполь-дипольна, $pp' > 0$; (b): диполь-квадрупольна, де більша частинка в центрі, $pc' > cp'$; (c): квадруполь-квадрупольна, $cc' > 0$, взаємодія.

3.3 Взаємодії в планарній комірці, поміщеній в зовнішнє поле

Система координат для планарної комірки зображена на Рис. 2.4b. Тут маємо три можливі орієнтації поля: перпендикулярно до стінок комірки, $\mathbf{e} = (1, 0, 0)$; паралельно до стінок, але перпендикулярно до $\mathbf{n}_0$, $\mathbf{e} = (0, 1, 0)$; вздовж основного стану директора $\mathbf{n}_0$, $\mathbf{e} = (0, 0, 1)$.

3.3.1 Поле перпендикулярне до стінок комірки

Нехай $\mathbf{E}||x$, $(\mathbf{en})^2 = n_x^2$. Тоді відповідні рівняння Ейлера-Лагранжа співпадають з (3.27). Однак, тепер n_μ задовольняє інші крайові умови (z має бути замінене на x), а саме: $n_\mu(x = 0) = n_\mu(x = L) = 0$, $\mu = x, y$. Необхідні функції Гріна можна отримати з (3.21), замінивши (x, y, z)на (y, z, x), а також $k^2 \to -k^2$ в G_x і поклавши $k^2 = 0$ в G_y:

$$G_x(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')}\sin\frac{n\pi x}{L}\times \\ \times\sin\frac{n\pi x'}{L}I_m(\lambda_n\rho_<)K_m(\lambda_n\rho_>) \quad (3.31)$$

$$G_y(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')}\sin\frac{n\pi x}{L}\times \\ \times\sin\frac{n\pi x'}{L}I_m(\mu_n\rho_<)K_m(\mu_n\rho_>) \quad (3.32)$$

тут $\lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} - k^2}$, $\mu_n = \frac{n\pi}{L}$, $\rho_<$ позначає менше з $\rho = \sqrt{z^2 + y^2}$ і $\rho' = \sqrt{z'^2 + y'^2}$, $\tan\varphi = \frac{y}{z}$, $\tan\varphi' = \frac{y'}{z'}$. Тоді загальні вирази (3.10) дають нам явний вигляд шуканих взаємодій у планарній комірці. Зокрема, для диполь-дипольної взаємодії маємо

$$U_{\mathrm{dd}} = \frac{16\pi K p p'}{L^3}\left(F_1 - F_2\cos^2\theta\right), \quad (3.33)$$

де

$$F_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{L^2\mu_n^2}{2} \sin\frac{n\pi x}{L} \sin\frac{n\pi x'}{L} \left[K_0(\mu_n\rho) + K_2(\mu_n\rho)\right] - \\ - n^2\pi^2 \cos\frac{n\pi x}{L} \cos\frac{n\pi x'}{L} K_0(\lambda_n\rho) \quad (3.34)$$

і

$$F_2 = \sum_{n=1}^{\infty} L^2\mu_n^2 \sin\frac{n\pi x}{L} \sin\frac{n\pi x'}{L} K_2(\mu_n\rho). \quad (3.35)$$

Тут $\rho = \sqrt{(y-y')^2 + (z-z')^2}$, θ – кут між $\boldsymbol{\rho}$ і Oz. Для диполь-квадрупольної взаємодії знаходимо:

$$U_{\mathrm{dQ}} = \frac{16\pi K}{L^4} \left(pc' - cp'\right) \cos\theta \left(C_1 + C_2\cos^2\theta\right), \quad (3.36)$$

де

$$C_1 = L\left(F'_{1\rho} - \frac{2F_2}{\rho}\right),$$
$$C_2 = L\left(\frac{2F_2}{\rho} - F'_{2\rho}\right).$$

І для квадруполь-квадрупольної:

$$U_{\mathrm{QQ}} = \frac{16\pi Kcc'}{L^5} \left(D_1 + D_2\cos^2\theta + D_3\cos^4\theta\right), \quad (3.37)$$

де

$$D_1 = L^2\left(\frac{2F_2}{\rho^2} - \frac{F'_{1\rho}}{\rho}\right),$$
$$D_2 = L^2\left(-\frac{10F_2}{\rho^2} + \frac{5F'_{2\rho}}{\rho} + \frac{F'_{1\rho}}{\rho} - F''_{1\rho\rho}\right),$$
$$D_3 = L^2\left(\frac{8F_2}{\rho^2} - \frac{5F'_{2\rho}}{\rho} + F''_{2\rho\rho}\right).$$

У виразах вище через $F'_{1\rho}$, $F'_{2\rho}$, $F''_{1\rho\rho}$, $F''_{2\rho\rho}$ позначено відповідні похідні від F_1, F_2 по ρ.

Карти областей притягання і відштовхування між частинками, розташованими посередині комірки ($x = x' = \frac{L}{2}$), зображені на Рис. 3.7. Червоні лінії *a* відповідають позитивній анізотропії діелектричної проникності кристалу $\Delta\varepsilon > 0$, сині лінії *b* негативній $\Delta\varepsilon < 0$. Випадок відсутності поля $E = 0$ показано тонкими чорними лініями.

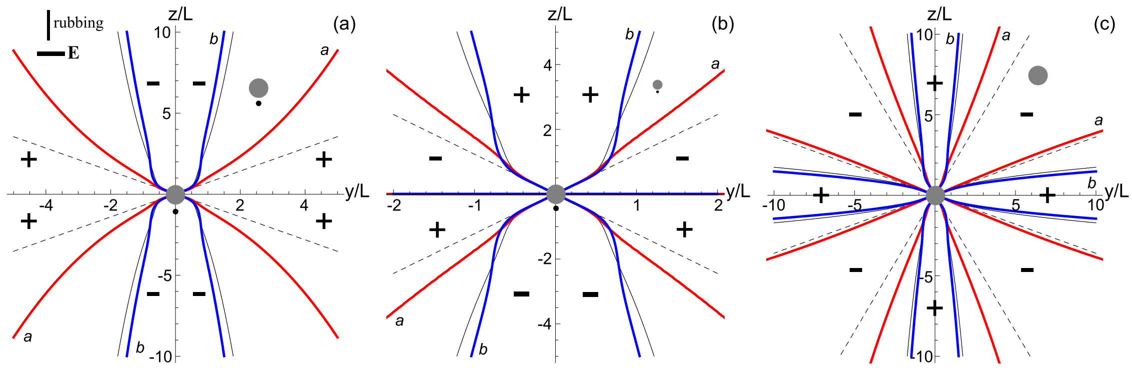


Рис. 3.8 Карти взаємодії між двома частинками, що знаходяться посередині планарної комірки, поміщеної в поле паралельне осі y, $\mathbf{E}||y$ (див. Рис. 2.4b), $E = 0.99E_t$. Штрихові лінії відповідають випадку необмеженого нематика. Червоні лінії a: позитивна $\Delta\varepsilon$; сині лінії b: негативна $\Delta\varepsilon$. Тонкі чорні лінії: нульове поле. "–" позначає притягання, "+" – відштовхування. (a): диполь-дипольна, $pp' > 0$; (b): диполь-квадрупольна, де більша частинка в центрі, $pc' > cp'$; (c): квадруполь-квадрупольна, $cc' > 0$, взаємодія.

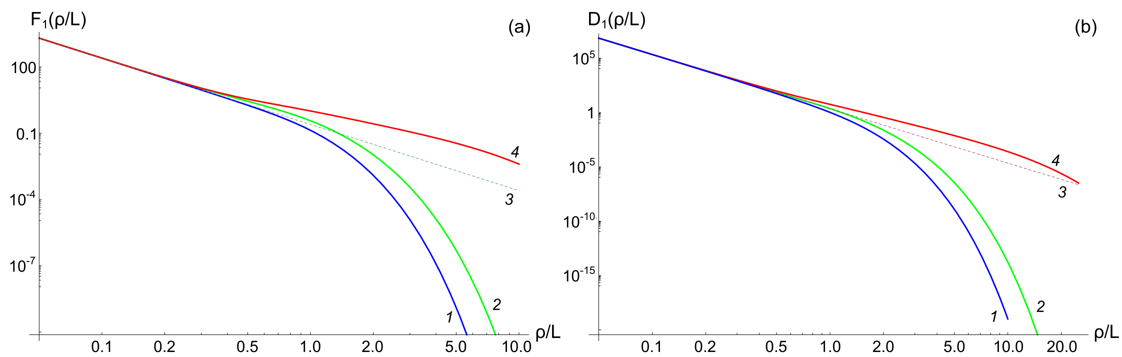


Рис. 3.9 Відштовхування частинок вздовж поля. Частинки знаходяться посередині планарної комірки. Поле направлене вздовж осі y (див. Рис. 3.8).(a): Диполь-дипольна взаємодія (функція F_1). Штрихова лінія 3: асимптотика $\frac{1}{4}(\frac{L}{\rho})^3$. (b): Квадруполь-квадрупольна взаємодія (функція D_1). Штрихова лінія 3: $\frac{9}{4}(\frac{L}{\rho})^5$. Сині лінії 1: $E = 0.99E_t$ і $\Delta\varepsilon < 0$. Зелені лінії 2: $E = 0$. Червоні лінії 4: $E = 0.99E_t$ і $\Delta\varepsilon > 0$ – *деконфайнмент дипольної та квадрупольної взаємодії*.

Як бачимо, при $\rho \ll L$ всі ці лінії асимптотично наближаються до границь зон в необмеженому нематику (штрихові лінії). Тобто, $U_{\text{dd}} \to \frac{4\pi K p p'}{\rho^3}(1-3\cos^2\theta)$, $U_{\text{dQ}} \to \frac{4\pi K}{\rho^4}(pc' - cp')(15\cos^2\theta - 9)$, $U_{\text{QQ}} \to \frac{4\pi K c c'}{\rho^5}(9 - 90\cos^2\theta + 105\cos^4\theta)$.

На проміжних відстанях $\rho \sim L$ спостерігається деяке зміщення границь зон. Проте, зі зростанням ρ відмінності зникають: лінії a і b асимптотично переходять у випадок нульового поля. Інакше кажучи, на великих ($\rho > L$)відстанях між частинками поле $\mathbf{E}||x$ практично не впливає на взаємодію між ними. Як наслідок, в такій конфігурації деконфайнмент відсутній як для дипольних, так і для квадрупольних частинок незалежно від знаку $\Delta\varepsilon$.

3.3.2 Поле паралельне стінкам і перпендикулярне основному стану директора

Розглянемо тепер $\mathbf{E}||y$. Легко бачити, що для описання такої конфігурації достатньо поміняти місцями нижні індекси $x \leftrightarrow y$ у функцій Гріна (3.32). Така перестановка, фактично, зводиться до заміни $\lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} - k^2}$ на $\mu_n = \frac{n\pi}{L}$ і навпаки у (3.35). Після таких маніпуляцій всі взаємодії знову описуються виразами (3.33), (3.36), (3.37). В якості ілюстрації розглянемо випадок $x = x' = \frac{L}{2}$ (Рис. 3.8). Бачимо вже знайому картину: на малих відстанях ($\rho \ll L$) поле практично не впливає на взаємодію між частинками. Однак зі зростанням ρ вплив поля посилюється. Так, наприклад, в нематиках з позитивною анізотропією діелектричної проникності $\Delta\varepsilon > 0$ зовнішнє поле відчутно зміщує границі між зонами притягання і відштовхування в бік їхніх аналогів в необмеженому рідкому кристалі (див. Рис. 3.8, лінії a). Крім того, в цьому випадку при $E \to E_t$ деконфайнмент спостерігається не лише для дипольної, а й для квадрупольної взаємодії (див. Рис. 3.9).

Дещо іншим є вплив поля $\mathbf{E}||y$ в нематиках з $\Delta\varepsilon < 0$. При даній конфігурації поля перехід Фредерікса в них неможливий, а, отже, і жодних

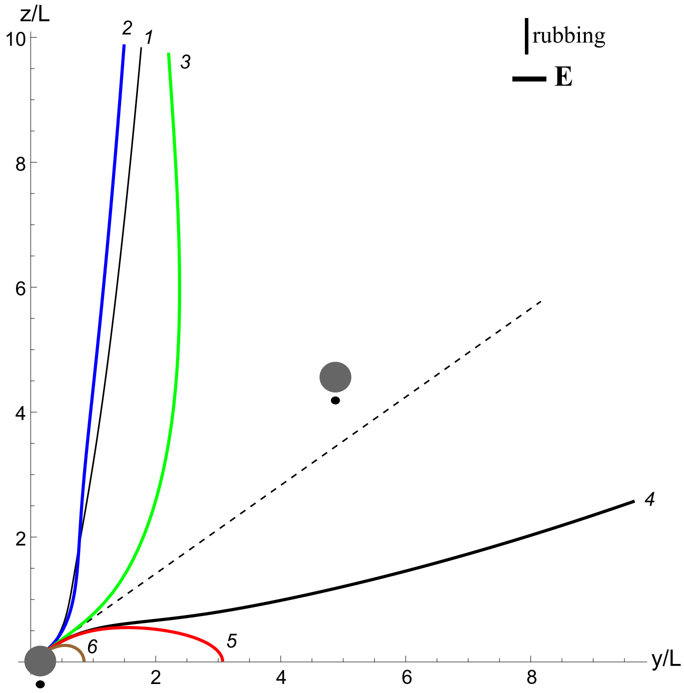


Рис. 3.10 Зміна зон дипольного притягання-відштовхування зі зростанням напруженості поля E. Частинки, $pp' > 0$, знаходяться посередині планарної комірки з $\Delta\varepsilon < 0$, а поле прикладене вздовж осі y (див. Рис. 2.4b). Показано перший квадрат карти. Штрихові лінії ілюструють випадок необмеженого кристалу. Тонка чорна лінія 1: $E = 0$. Товста синя лінія 2: $E = 0.99E_t$; товста зелена лінія 3: $E = 1.6E_t$; товста чорна лінія 4: $E = 1.73E_t$; товста червона лінія 5: $E = 1.74E_t$; товста коричнева лінія 6: $E = 2E_t$. Зона притягання знаходиться над, а відштовхування – під кожною лінією (див. також Рис. 3.11).

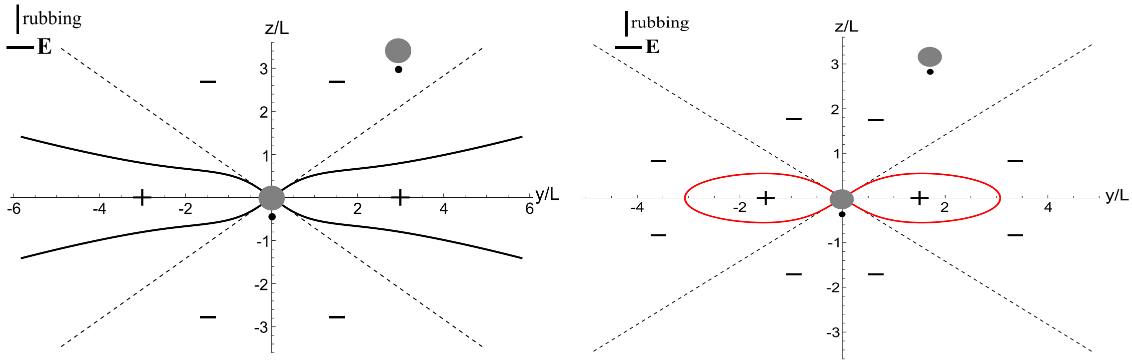


Рис. 3.11 Зони дипольного, $pp' > 0$, притягання-відштовхування посередині планарної комірки з $\Delta\varepsilon < 0$ в полі паралельному осі y (див. Рис. 2.4b). Штрихові лінії зображають границі зон в необмеженому нематику. "–" позначає притягання, "+" – відштовхування. Зліва: $E = 1.73E_t$; справа: $E = 1.74E_t$.

обмежень на величину E немає. А в достатньо сильних полях картина взаємодії суттєво змінюється (див. Рис. 3.10). Існує, наприклад, деяке критичне значення E_{col}, при якому зони відштовхування між паралельними диполями замикаються (порівняйте карти на Рис. 3.11). Справді, вздовж осі y $\theta = \pi/2$, і $U_{\rm dd} = \frac{16\pi K pp'}{L^3} F_1(\rho/L)$ [слід пам'ятати, що ми зробили перестановку $\lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} - k^2} \leftrightarrow \mu_n = \frac{n\pi}{L}$ в (3.35)]. Враховуючи, що $\Delta\varepsilon < 0$, можемо записати $k^2 = \frac{\Delta\varepsilon E^2}{4\pi K} = -\delta^2\pi^2/L^2$, де $\delta = \frac{E}{E_t}$. На великих відстанях($\rho \gg L$) основний вклад в F_1 дає перший доданок суми

$$F_1 \approx \frac{\pi^2(1+\delta^2)}{2}[K_0(\pi\sqrt{1+\delta^2}\rho/L) + K_2(\pi\sqrt{1+\delta^2}\rho/L)] - \\ - 4\pi^2 K_0(2\pi\rho/L) \quad (3.38)$$

Модифіковані функції Бесселя $K_0(x)$ і $K_2(x)$ мають однакову асимптотику при $x \gg 1$: $K_0(x) \approx K_2(x) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x}$. Таким чином, відштовхування між паралельними диполями ($F_1 \geqslant 0$) маємо за умови $\delta \leqslant \sqrt{3}$. Якщо ж $\delta > \sqrt{3}$, то F_1 на великих ($\rho/L \gg 1$) відстанях стає від'ємним, що відповідає появі притягання в цій області. Відтак, замикання зон відштовхування відбувається при $E_{col} = \sqrt{3}E_t$ (нагадаємо, що $E_t = \frac{\pi}{L}\sqrt{\frac{4\pi K}{|\Delta\varepsilon|}}$). Частинки відштовхуються всередині деякої 8-подібної зони, яка зі збільшенням E стискається, але не стягується в точку (див. Рис. 3.10 і Рис. 3.11). Подібний сценарій реалізується і для квадруполь-квадрупольної взаємодії: зі зростанням напруженості поля зони, бічні відносно нього, розширюються з подальшим замиканням внутрішніх границь (див Рис. 3.12).

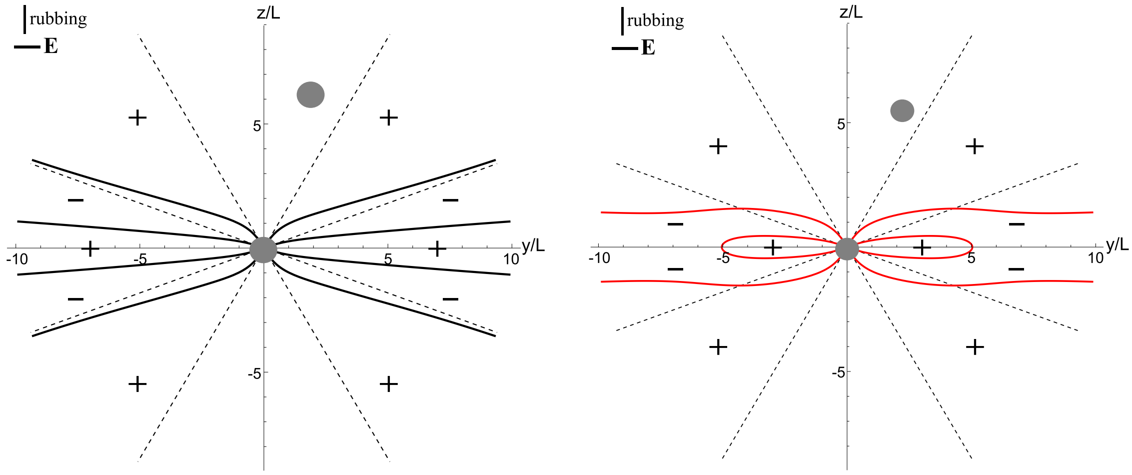


Рис. 3.12 Зони квадрупольного, $cc' > 0$, притягання-відштовхування посередині планарної комірки з $\Delta\varepsilon < 0$ в полі паралельному осі y (див. Рис. 2.4b). Штрихові лінії зображають границі зон в необмеженому нематику. "–" позначає притягання, "+" – відштовхування. Зліва: $E = 1.73E_t$; справа: $E = 1.74E_t$.

3.3.3 Поле паралельне до незбуреного директора $\mathbf{n}_0$

Нарешті розглянемо випадок $\mathbf{E}||\mathbf{n}_0$. Відхилення n_x і n_y тепер описуються однаковими рівняннями (рівняннями Гельмгольца). Функції Гріна $G_x = G_y$ можна знайти з (3.32), поклавши $\mu_n = \lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} + k^2}$. Тоді всі взаємодії описуються виразами (3.33), (3.36), (3.37). Карти взаємодії частинок з $x = x' = L/2$ показані на Рис. 3.13. У випадку рідкого кристалу з негативною анізотропією діелектричної проникності $\Delta\varepsilon < 0$ поле зміщує границі зон притягання/відштовхування в бік відповідних границь в необмеженому середовищі. І навпаки, якщо $\Delta\varepsilon > 0$. Як і в пункті 3.2.1, можемо вважати,

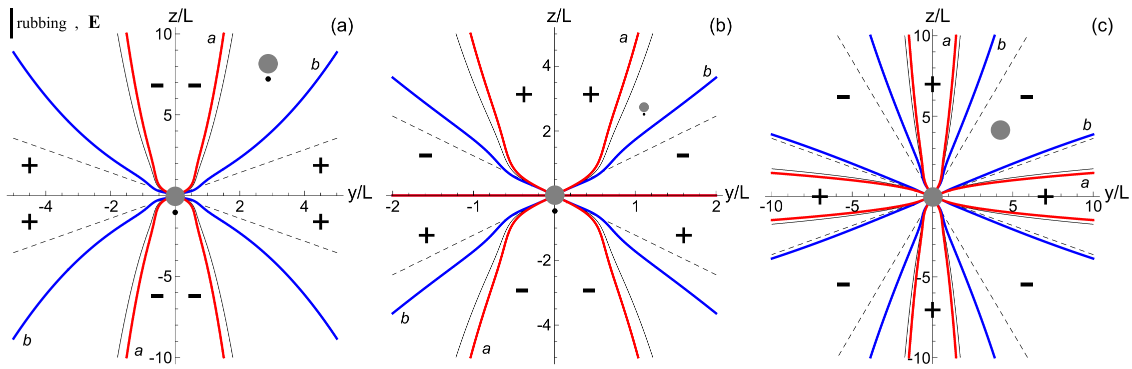


Рис. 3.13 Карти взаємодії між двома частинками, що знаходяться посередині планарної комірки, поміщеної в поле паралельне осі z, $\mathbf{E}||z$ (див. Рис. 2.4b), $E = 0.99E_t$. Штрихові лінії відповідають випадку необмеженого нематика. Червоні лінії a: позитивна $\Delta\varepsilon$; сині лінії b: негативна $\Delta\varepsilon$. Тонкі чорні лінії: нульове поле. “–” позначає притягання, “+” – відштовхування. (a): диполь-дипольна, $pp' > 0$; (b): диполь-квадрупольна, де більша частинка в центрі, $pc' > cp'$; (c): квадруполь-квадрупольна, $cc' > 0$, взаємодія.

що поле генерує послідовність ефективних товщин комірки:

$$L_n^{\text{eff}} = L\sqrt{\frac{n^2E_t^2}{n^2E_t^2 + \text{sgn}(\Delta\varepsilon)E^2}}. \tag{3.39}$$

Зрозуміло, що при $\Delta\varepsilon > 0$ ефективні товщини зменшуються зі зростанням поля. А це в свою чергу приводить до посилення ефектів екранування. І навпаки: в нематиках з $\Delta\varepsilon < 0$ ефективні товщини є більшими за реальну товщину комірки , а L_1^{eff} при $E \to E_t$ стає нескінченною. Оскільки в цьому випадку L_1^{eff} входить і в U_{dd}, і в U_{QQ}, то деконфайнмент має місце для частинок обох типів.

3.4 Висновки

Ми розвинули метод, запропонований в попередньому розділі, на випадок присутності зовнішнього електричного або магнітного поля. Це дозволило нам знайти вирази для диполь-дипольної, диполь-квадрупольної та квадруполь-квадрупольної взаємодії між аксіально-симетричними частинками в гомеотропній та планарній комірках, поміщених в паралельне або перпендикулярне їхнім стінкам поле. З цих виразів випливає ряд теоретичних передбачень:

— Деконфайнмент (антиекранування) взаємодії при наближенні електричного поля до порогового значення для переходу Фредерікса $E \to E_t$. За певних умов поле може нівелювати вплив стінок комірки, і приводити до зникнення конфайнменту (екранування) взаємодії, описаного в [27]. Ефект залежить від геометрії комірки, симетрії розподілу директора (дипольна чи квадрупольна), орієнтації поля та знаку анізотропії діелектричної проникності $\Delta\varepsilon$ рідкого кристалу.

  Зокрема, в гомеотропній комірці деконфайнмент спостерігається лише для дипольних частинок: а) в нематиках з негативною анізотропією діелектричної проникності $\Delta\varepsilon < 0$ і полем $\mathbf{E}$, перпендикулярним до стінок комірки; б) в рідких кристалах з $\Delta\varepsilon > 0$ і полем паралельним до стінок комірки.

  В комірці з планарними умовами: а) деконфайнмент повністю і завжди відсутній, якщо поле $\mathbf{E}$ є перпендикулярним до стінок комірки; б) деконфайнмент спостерігається для усіх взаємодій в кристалі з $\Delta\varepsilon > 0$, якщо поле $\mathbf{E}$ є паралельним до стінок комірки, і перпендикулярним до $\mathbf{n}_0$; в) такий же результат маємо при $\Delta\varepsilon < 0$, і електричному полі $\mathbf{E}||\mathbf{n}_0$.

— Ефект керованого притягання частинок в гомеотропній комірці, поміщеній в поле паралельне до її стінок. При цьому рівноважна відстань між частинками $\rho_0(E)$ залежить від напруженості поля E: чим більше E, тим менше ρ_0. У кристалах з позитивною анізотропією $\Delta\varepsilon > 0$ напруженість поля в такій конфігурації не може перевищувати напруженість Фредерікса $E < E_t$. Відтак, $\rho_0(E)$ є обмеженою знизу. Якщо ж маємо нематик з $\Delta\varepsilon < 0$, то обмеження на величину поля відсутні, і, як наслідок, $\rho_0(E)$ може бути як завгодно малою.

— Під дією зовнішнього поля також деформуються зони притягання і відштовхування між частинками в планарній комірці. Особливо чутливими до величини поля вони є в нематиках з $\Delta\varepsilon < 0$, якщо $\mathbf{E}$ при цьому паралельне до стінок, але перпендикулярне до $\mathbf{n}_0$. Існує, наприклад, деяке критичне значення $E_{col} = \sqrt{3}E_t$, при якому зони відштовхування між паралельними диполями замикаються. Частинки відштовхуються всередині деякої 8-подібної зони, яка з подальшим зростанням E стискається, але не стягується в точку. Подібний сценарій реалізується і для квадруполь-квадрупольної взаємодії: зі зростанням поля зони, бічні відносно нього, розширюються з подальшим замиканням внутрішніх границь.

РОЗДІЛ 4
ПРУЖНІ МУЛЬТИПОЛЬНІ МОМЕНТИ ВИЩИХ ПОРЯДКІВ

Вище, в дусі робіт [20–22, 26, 29, 30, 58, 91], ми обмежили наш розгляд пружними моментами до квадрупольного включно. Водночас, в різних областях фізики значна увага приділяється електростатичним мультипольним моментам вищих порядків. Так, наприклад, октупольний момент має важливе значення в ядерній фізиці та в фізиці міжмолекулярних взаємодій [92]. Власне кажучи, з міркувань симетрії будь-який грушоподібний об'єкт, як от колоїдна частинка з гіперболічним їжаком, може мати ненульовий октупольний момент. В цьому розділі ми покажемо, що це справді так: дипольні колоїдні частинки повинні характеризуватись ще й своїм пружним октупольним моментом. Це дозволить нам розрахувати параметри одно-, дво- та тривимірних колоїдних структур, сформованих такими частинками. А також пояснити ефект гігантської електрострикції, відкритий недавно авторами [13].

4.1 Енергія парної взаємодії

Розглянемо аксіально-симетричну колоїдну частинку в необмеженому нематичному рідкому кристалі. Взаємодія молекул останнього з поверхнею частинки породжує відхилення $n_\mu, \mu = x, y$, директора від його основного стану $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. Достатньо далеко від частинки $n_\mu \ll 1$, так що $\mathbf{n} \approx (n_x, n_y, 1)$. Енергія деформацій при цьому може бути представлена в гармонічній формі

$$F_{\text{har}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{x} (\nabla n_\mu)^2, \tag{4.1}$$

з якої випливає, що

$$\Delta n_\mu = 0. \tag{4.2}$$

Ангармонічна поправка до F_{har} визначається функціоналом

$$F_{\text{anhar}} = \frac{K}{2}\int d\mathbf{x}(\nabla n_z)^2 \approx \frac{K}{8}\int d\mathbf{x}(\nabla n_\perp^2)^2,$$

з якого випливає, що

$$\Delta n_\mu + \frac{1}{2}n_\mu \Delta n_\perp^2 = 0. \tag{4.3}$$

Інакше кажучи, якщо основний внесок в n_μ дає дипольний доданок, то ангармонічна поправка веде себе як r_μ/r^7. Тому всі пружні моменти до $1/r^5$ включно мають бути розглянуті в рамках гармонічного наближення.

В загаьному випадку для аксіально-симетричних частинок розв'язки рівнянь Лапласа (4.2) можуть бути знайдені у вигляді:

$$n_\mu = \sum_{l=1}^{N} a_l (-1)^l \partial_\mu \partial_z^{l-1}\frac{1}{r} \tag{4.4}$$

де a_l – мультипольний момент порядку l, а 2^l – його мультипольність; N - максимальний порядок в рамках гармонічного наближення. Зокрема, для дипольних частинок $N = 4$. Таким чином, $a_1 = p$ відповідає дипольному моменту, $a_2 = c$ – квадрупольному, a_3 – октупольному і a_4 – гексадекапольному (забігаючи вперед, скажемо, що $a_4 = 0$).

Узагальнення ефективного функціоналу (2.9) на випадок вищих моментів є достатньо простим і очевидним, тому деталі цього процесу тут опускаємо. Натомість перейдемо до потенціалу парної взаємодії U_{ij} між частинками i (нештриховані величини) та j (штриховані величини):

$$U_{ij} = 4\pi K \sum_{l,l'=1}^{N} a_l a'_{l'} (-1)^{l'} \frac{(l+l')!}{r^{l+l'+1}} P_{l+l'}(cos\theta) \tag{4.5}$$

Тут $r = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$, θ – кут між $\mathbf{r}$ і z, а через $P_l(cos\theta) = (-1)^l \frac{r^{l+1}}{l!}\partial_z^l \frac{1}{r}$ позначені поліноми Лежандра P_l. Якщо покласти тут $N = 2$, то U_{ij} буде сумою вже відомих нам диполь-дипольної, диполь-квадрупольної і квадруполь-квадрупольної взаємодій. Аналогічний вираз вперше був отриманий в [40] при дослідженні взаємодії сферичних частинок з планарними умовами на поверхнях. На “полюсах” таких частинок виникають точкові топологічні дефекти – буджуми. Розподіл директора має при цьому квадрупольну симетрію ($N = 6$). Виявилося, що врахування крім a_2 ще й моментів a_4 і a_6 дає рівноважний кут між двома квадрупольними частинками в ланцюжку $\theta_{min} = 34.5°$, що узгоджується з експериментальним значенням $\theta_{min} = 30°$ [6]. Звичайно, вираз (4.5) є незастосовним в області шуби, де поле директора деформоване сильно, і де важливими є ангармонічні поправки [40].

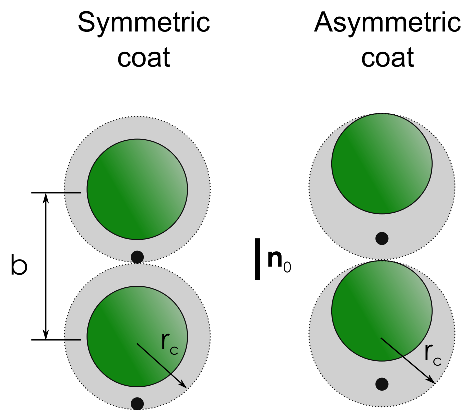


Рис. 4.1 Одновимірні колоїдні структури. Частинки з паралельними дипольними моментами утворюють лінійні ланцюги вздовж $\mathbf{n}_0$, $b \approx 2.4r_0$ [45, 52]. Кожна частинка оточена *шубою*, яка містить всередині деформації директора, що не можуть бути описані мультипольним розвиненням.

Середня рівноважна відстань b між центрами дипольних частинок в ланцюжку,отримана в різних експериментах і чисельних розрахунках [12, 13, 45, 52, 93, 94], складає $b = 2.44r_0$. Відтак, будемо вважати шубу жорсткою сферою радіусу $r_c = 1.22r_0$. Однак, згадані експерименти не дозволяють однозначно встановити положення центру шуби. Зрозуміло, що він повинен знаходитись десь між центром частинки і точкою, зміщеною в бік дефекту на $0.22r_0$. Нижче ми розглянемо обидва граничні випадки. Перший називатимемо симетричною шубою, другий – асиметричною (див. Рис. 4.1). Таким чином, повний потенціал міжчастинкової взаємодії має вигляд:

$$\frac{U}{4\pi K} = \begin{cases} \sum_{l,l'=1}^{3} a_l a'_{l'} (-1)^{l'} \dfrac{(l+l')!}{r^{l+l'+1}} P_{l+l'}(\cos\theta) \ , & r > 2r_c \\ \infty \ , & r \leqslant 2r_c \end{cases} \tag{4.6}$$

де $a_1 = \alpha r_0^2, a_2 = -\beta r_0^3, a_3 = \gamma r_0^4$ є пружним дипольним, квадрупольним і октупольним моментами, відповідно.

Припустимо спочатку, що октупольний момент нульовий $a_3 = 0$. Автори роботи [52] використали сферичні залізні частинки з дипольною конфігурацією директора, і змогли провести достатньо точні прямі вимірювання пружних сил, зрівноважуючи їх зовнішнім магнітним полем. Вони знайшли, що $\alpha_{exp} = 2.05$ і $\beta_{exp} = 0.2 \pm 0.1$.

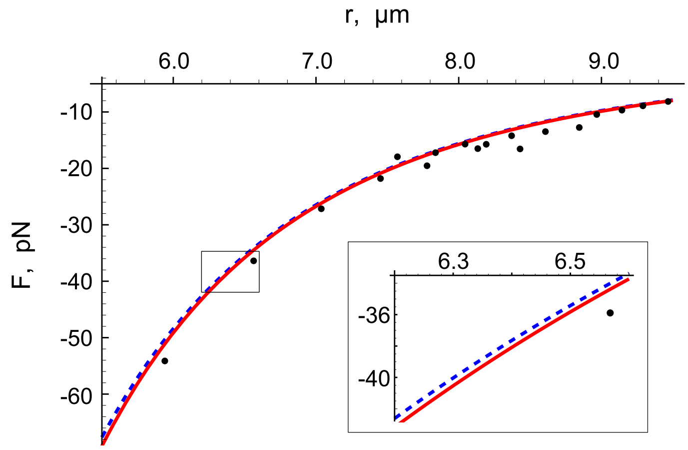


Рис. 4.2 Притягальна частина пружної сили між двома паралельними диполями. Точками зображено експериментальні результати [52]. Суцільна червона лінія відповідає випадку $\alpha_{exp} = 2.05$, $\beta_{exp} = 0.2$ і $\gamma = 0$. Штрихова синя лінія – $\alpha_{theor} = 2.04$, $\beta_{theor} = 0.72$ і $\gamma = 0.157$. На вставці виділена область показана у більшому масштабі.

Водночас, в [20] на основі спеціального дипольного анзацу показано, що $\alpha_{theor} = 2.04$ і $\beta_{theor} = 0.72$. Поряд з хорошим співпадінням дипольних моментів бачимо значну різницю між квадрупольними, хоча значення

$\beta_{theor} = 0.72$ було отримане з двох різних анзаців [20]. В чому ж причина?

А причина, як ми вважаємо, криється в октупольному моменті. Справді, функціонально диполь-октупольна взаємодія співпадає з квадруполь-квадрупольною $U_{QQ}+U_{dO} = (a_2 a_2' - a_1 a_3' - a_3 a_1')\frac{24P_4(\cos\theta)}{r^5}$ для аксіально симетричних частинок. Якщо знайдений в [20] квадрупольний момент $\beta = 0.72$ відповідає реальному, тоді октупольний момент може бути оцінений з такого співвідношення: $\beta_{exp}^2 \approx \beta_{theor}^2 - 2\alpha\gamma$, звідки $\gamma \approx 0.12$. Більш точне значення γ можна знайти шляхом апроксимації даних [52] виразом (4.6). Тоді $\gamma = 0.157$. При цьому різниця між двома кривими, $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.05, 0.2, 0)$ і $(2.04, 0.72, 0.157)$, не перевищує 0.3% для всіх експериментальних точок (див. Рис. 4.2).

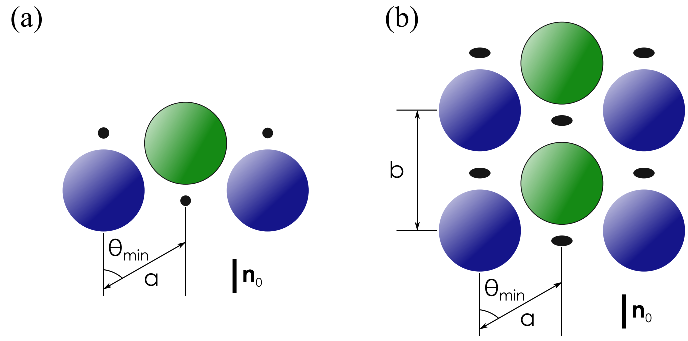


Рис. 4.3 **(a)** Зигзагоподібний вертикальний переріз квазідвовимірної “шахівниці”, сформованої окремими антипаралельними диполями в гомеотропній комірці, $a \approx 2.3r_0$ і $\theta_{\min} \approx 60°$ [13]. **(b)**Двовимірна структура, утворена антипаралельними ланцюжками диполів в планарній комірці. Постійні гратки: $a = 2.54r_0$, $b = 2.46r_0$ і $\theta_{\min} = 61°$ [12]. Зверніть увагу, що точкові дефекти в такій структурі трансформуються в маленькі кільця.

4.2 Колоїдні структури

Давайте тепер розглянемо антипаралельні диполі в гомеотропній комірці ($a_1 = -a_1'$ і $a_2 = a_2'$). Такі частинки утворюють квазідвовимірний колоїдний кристал [13]. Його вертикальний переріз має зигзагоподібну форму з рівноважною відстанню між частинками $a \approx 2.3r_0$ та кутом $\theta_{\min} \approx 60°$ (див. Рис. 4.3а). Щоб пояснити існування такої структури, маємо мінімізувати енергію (4.6) за двома змінними: r і θ. Після нескладних розрахунків з $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.05, 0.2, 0)$ отримуємо для симетричної шуби $\theta_{\min} = 83.3°$, а для асиметричної $\theta_{\min} = 85.8°$, що, очевидно, не відповідає реальності.

Якщо ж повторити таку процедуру для антипаралельних диполів з $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.04, 0.72, 0.157)$ (тут $a_1 = -a'_1$, $a_2 = a'_2$ і $a_3 = -a'_3$), легко знайти, що $\theta_{\min} = 66.2°$ для асиметричної, і $\theta_{\min} = 63°$ для симетричної шуби. Ці значення є значно ближчими до спостережуваних $60°$ [13] (див. Табл. 4.1). Варто зауважити, що врахування 16-польного пружного моменту посилює розбіжності між теоретичними і експериментальними величинами, а тому вважаємо, що $a_4 = 0$.

Таблиця 4.1

Порівняння експериментальних та теоретичних параметрів колоїдних структур

Структура	Симетрична шуба	Асиметрична шуба	Експеримент
2D (шах.)	$\theta_{\min} = 63°$ $a = 2.44r_0$	$\theta_{\min} = 66.2°$ $a = 2.52r_0$	$\theta_{\min} \approx 60°$ $a \approx 2.3r_0$
2D (гекс.)	$\theta_{\min} = 64.2°$ $a = 2.44r_0$ $b = 2.44r_0$	$\theta_{\min} = 67°$ $a = 2.52r_0$ $b = 2.44r_0$	$\theta_{\min} = 61°$ $a \approx 2.54r_0$ $b = 2.46r_0$
3D	$A = 3.07r_0$ $B = 2.44r_0$ $\Psi = 1.1r_0$	$A = 3.22r_0$ $B = 2.44r_0$ $\Psi = 1.09r_0$	$A = 3.2r_0$ $B = 2.3r_0$ $\Psi = 1.3r_0$

Подібну двовимірну структуру утворюють і ланцюжки антипаралельних диполів в планарній комірці [12]. Елементарна комірка такого гексагонального кристалу є паралелограмом зі сторонами $a = 2.54r_0$, $b = 2.46r_0$ і кутом $\theta_{\min} = 61°$ між ними (див. Рис. 4.3). Вважаючи енергію такої системи сумою енергій парних взаємодій (4.6) з $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.04, 0.72, 0.157)$, легко знаходимо, що $a = b = 2.44 r_0$ і $\theta_{\min} = 64.2^\circ$ для симетричної шуби. Якщо ж шуба асиметрична, то $a = 2.52 r_0$, $b = 2.44 r_0$ і $\theta_{\min} = 67^\circ$ (див. Табл. 4.1).

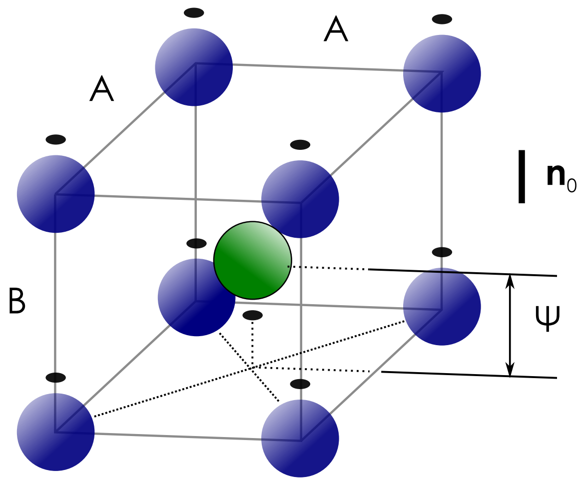


Рис. 4.4 Схематичне представлення квазіоб'ємно-центрованої решітки Браве тривимірного колоїдного кристалу. Постійні гратки: $A = (3.2 \pm 0.1) r_0$, $B = (2.3 \pm 0.2) r_0$ і $\Psi = (1.3 \pm 0.1) r_0$ [13]. Завдяки такій щільній упаковці, центральна частинка взаємодіє лише зі своїми найближчими сусідами, розташованими в вершинах.

Нещодавно в роботі [13] було вперше експериментально отримано тривимірний колоїдний кристал тетрагональної симетрії (див. Рис. 7.2). Сталі гратки були знайдені за допомогою флуоресцентної конфокальної поляризаційної мікроскопії, і складають $A_{exp} = (3.2 \pm 0.1) r_0$, $B_{exp} = (2.3 \pm 0.2) r_0$ і $\Psi_{exp} = (1.3 \pm 0.1) r_0$. Для спрощення розрахунків вважатимемо, що в такій щільно упакованій структурі кожна частинка взаємодіє лише з найближчими сусідами. Тоді, мінімізуючи енергію елементарної комірки кристалу, у випадку симетричної шуби і $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.04, 0.72, 0.157)$ отримаємо $A_{theor} = 3.07 r_0$, $B_{theor} = 2.44 r_0$ і $\Psi_{theor} = 1.1 r_0$. Для тих же (α, β, γ) і асиметричної шуби матимемо $A_{theor} = 3.22 r_0$, $B_{theor} = 2.44 r_0$ і $\Psi_{theor} = 1.09 r_0$ (див. Табл. 4.1). Зауважимо, що ми використовуємо значення мультипольних моментів для конфігурації з гіперболічним їжаком. Проте в дво- і тривимірних структурах точкові їжаки трансформуються в маленькі кільця. Ймовірно, це трохи змінює коефіцієнти (α, β, γ). Хоча детальне дослідження цього питання лежить за межами даної роботи, тут можемо стверджувати, що параметри структур слабо залежать від малих змін α, β і γ.

4.3 Гігантська електрострикція

В нематиках з позитивною анізотропією діелектричної проникності тривимірні колоїдні кристали проявляють так званий ефект гігантської електрострикції – під дією електричного поля паралельного до $\mathbf{n}_0$ їхні бічні розміри зменшуються [13]. При чому, скорочення може досягати 30% (тому, власне, така електрострикція і є гігантською). В присутності поля колоїдні частинки взаємодіють за законом:

$$\frac{U}{4\pi K} = \begin{cases} -\sum_{l,l'=1}^{3} a_l a'_{l'} \partial_\mu \partial'_\mu \partial_z^{l-1} \partial_z'^{l'-1} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \ , & r > 2r_c \\ \infty \ , & r \leqslant 2r_c \end{cases} \tag{4.7}$$

де $\partial_\mu \partial'_\mu = \partial_x \partial'_x + \partial_y \partial'_y$, $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \exp\left[-|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|/\xi\right]/|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ – функція Гріна для необмеженого нематика в зовнішньому полі, $\xi = \frac{1}{E}\sqrt{\frac{K}{4\pi\varepsilon_0\Delta\varepsilon}}$ – електрична довжина когерентності [30, 40]. Очевидно, певним чином поле має впливати і на шуби частинок, так що $r_c = r_c(E)$. Якщо $\Delta\varepsilon > 0$, то для молекул нематика енергетично вигідною є орієнтація за полем (нагадуємо, що $\mathbf{E}||\mathbf{n}_0$). Поверхня частинки цьому протидіє. Зрозуміло, що чим далі від поверхні ми знаходимось, і чим меншою є пружна константа K, тим легше молекули можуть бути переорієнтовані. Інакше кажучи,

$$-\frac{dx}{dE} \propto \frac{x}{K}, \tag{4.8}$$

де $x = r_c - r_0$. З міркувань розмірності випливає, що (4.8) можна переписати в такому вигляді

$$-\frac{dx}{x(E)} = \eta r_0 \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}{K}} dE \tag{4.9}$$

з деяким безрозмірним параметром η. Беручи до уваги, що $x(E = 0) = 0.22r_0$ маємо

$$r_c = r_0 \left(1 + 0.22e^{-\frac{\eta r_0}{\xi}}\right) \tag{4.10}$$

Добре відомо, що при $r_0/\xi = 3.3$ відбувається перехід від конфігурації гіперболічного їжака до кільця Сатурна [48]. В експериментах з електрострикцією $r_0/\xi < 3.3$, і симетрія директора залишається дипольною. Тому можемо вважати, що шуби частинок не скорочуються вздовж осі дефектів (вздовж $\mathbf{n}_0$). Тобто, в ненульовому полі шуби є, фактично, не сферами, а видовженими сфероїдами. В результаті чого, "висота" елементарної комірки B практично не залежить від E. Беручи це до уваги, та мінімізуючи енергію комірки по A і Ψ, можемо знайти її "ширину" A як функцію прикладеного поля. Результати таких розрахунків показані на Рис. 4.5. З нього, зокрема, випливає, що наближення асиметричної шуби з $\eta \approx 1.5$ є найбільш вдалим, оскільки воно одночасно добре описує як відносне, так і абсолютне стиснення. Варто також відзначити, що гігантська електрострикція не є наслідком лише стиснення шуби. Справді, якщо припустити протилежне, легко переконатись: $|A - A_0|/A_0$ не перевищує 21%. Таким чином, вклад в ефект гігантської електрострикції вносить і зміна потенціалу пружної взаємодії між частинками в зовнішньому полі.

4.4 Висновки

Ми показали, що колоїдні частинки з дипольним розподілом директора в рамках гармонічного наближення слід характеризувати також їхнім пружним октупольним моментом $a_3 = \gamma r_0^4$. Для конфігурації з гіперболі-

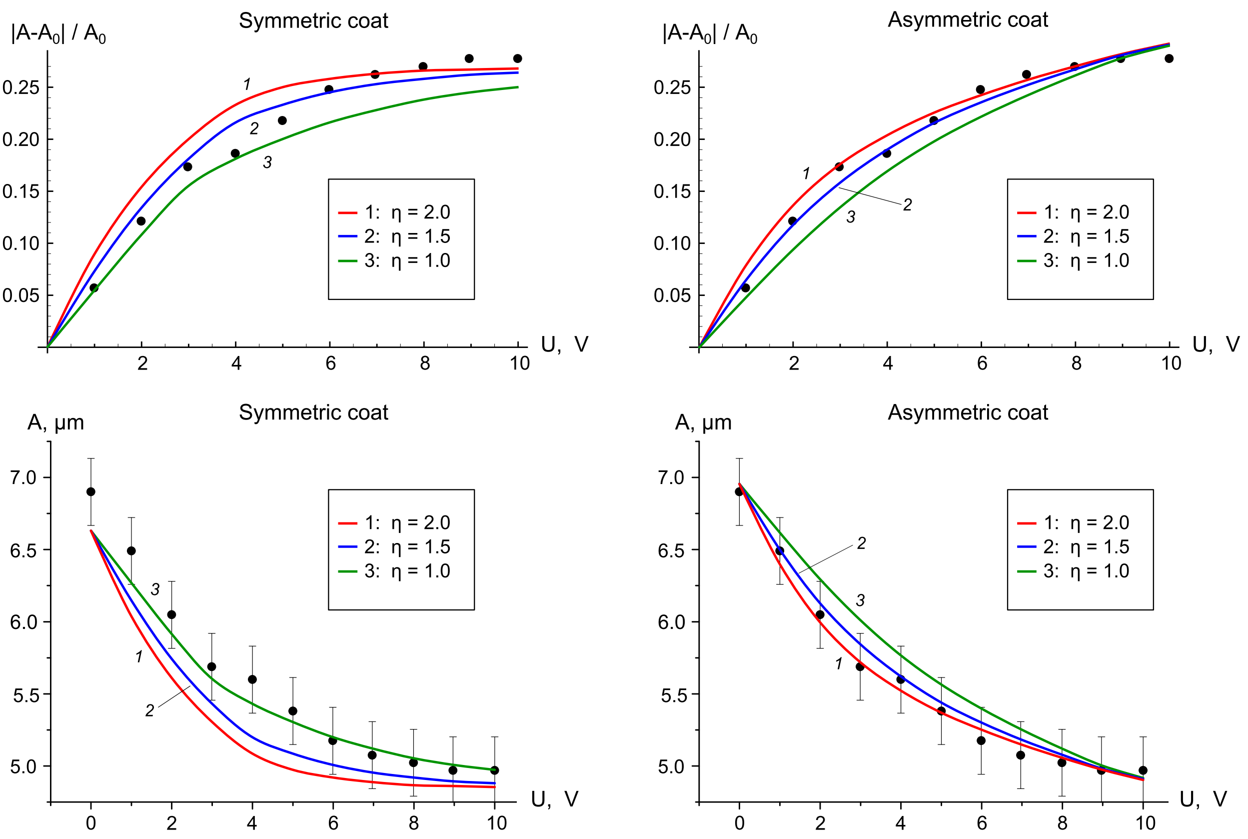


Рис. 4.5 Стиснення тривимірного колоїдного кристалу в електричному полі, прикладеному вздовж $\mathbf{n}_0$. Суцільні лінії відповідають теоретичним розрахункам з наступними параметрами рідкого кристалу E7: анізотропія діелектричної проникності $\Delta\epsilon = 13.8$, пружна константа $K = 13.7$pN, товщина комірки $L = 25\mu$m. Радіус частинок $r_0 = 2.16\mu$m. Точками зображені експериментальні результати [13].

чним їжаком $\gamma = 0.157$. Вважаючи колоїдні частинки ефективними твердими сфероїдами, що взаємодіють через свої пружні дипольні, квадрупольні та октупольні моменти, ми розрахували параметри одно-, дво- та тривимірних структур, утворених такими частинками. Знайдені параметри узгоджуються з реальними характеристиками. Узагальнюючи цю ідею на випадок присутності зовнішнього поля, можна пояснити відкритий недавно ефект гігантської електрострикції тривимірних колоїдних кристалів.

РОЗДІЛ 5
СТРУКТУРИ, ІНДУКОВАНІ ПОВЕРХНЕЮ

В попередньому розділі ми розглянули колоїдні структури, стабільність яких забезпечується пружною взаємодією між частинками. Відтак, і їхні гратки є відображеннями симетрії такої взаємодії. Більшість подібних структур (особливо дво- та тривимірні) на практиці формується за допомогою лазерних пінцетів. Через це отримати гратки значних розмірів (з великої кількості частинок) складно. Крім того, всі такі структури спостерігалися в комірках з фіксованим і однорідним розподілом директора на стінках, отриманим зазвичай механічними методами. Проте, ще в 1991 році Гіббонс з колегами показали, що на спеціально синтезованих полімерах орієнтація молекул рідкого кристалу може бути задана поляризованим світлом [95]. Пізніше цей метод активно розвивався в [96–98]. Поєднуючи його з використанням різних масок, можна порівняно легко отримувати поверхні з наперед заданим розподілом директора на них.

В даному розділі ми покажемо, що в комірках з неоднорідним розподілом директора на стінках, можливе утворення принципово інших колоїдних структур. Їхні характеристики визначатимуться не потенціалами двочастинкових взаємодій, а лише власними енергіями частинок (енергіями взаємодії частинок зі стінками комірки).

Отже, розгляньмо систему аксіально-симетричних колоїдних частинок, поміщених в нематичну комірку з неоднорідними крайовими умовами на обмежуючих площинах. Мається на увазі, що в деяких областях обмежуючої поверхні Σ відхилення директора n_μ, де $\mu = x, y$, від його основного стану $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$ є ненульовими. Якщо n_μ при цьому зберігають свою малість, то ефективний функціонал вільної енергії не змінюється і співпадає з [20] або (3.3)

$$F = K \sum_{\mu=x,y} \int d\mathbf{x} \left\{ \frac{(\nabla n_\mu \cdot \nabla n_\mu)}{2} - 4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right\}, \quad (5.1)$$

де K – пружна константа, $P(\mathbf{x})$ і $C(\mathbf{x})$ – густини пружного дипольного і квадрупольного моментів. Тоді n_μ знову задовольняють рівняння Пуассона:

$$\Delta n_\mu = 4\pi \left[\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_z \partial_\mu C(\mathbf{x}) \right]. \quad (5.2)$$

Раніше ми вважали, що $n_\mu(\mathbf{s}) = 0$ для всіх $\mathbf{s} \in \Sigma$. Тепер же для деяких $\mathbf{s} \in \Sigma$ $n_\mu(\mathbf{s}) \neq 0$.

Розв'язки рівнянь (5.2) при цьому знову можуть бути знайдені за допомогою функцій Гріна $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$:

$$n_\mu(\mathbf{x}) = \int_V d\mathbf{x}' G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \left[-\partial'_\mu P(\mathbf{x}') + \partial'_z \partial'_\mu C(\mathbf{x}') \right] - \frac{1}{4\pi} \oint_\Sigma d\mathbf{s}' n_\mu(\mathbf{s}') \frac{\partial G_\mu}{\partial \mathbf{n}'}(\mathbf{x}, \mathbf{s}'). \quad (5.3)$$

Тут $\Delta G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -4\pi\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ для всіх $\mathbf{x}, \mathbf{x}' \in V$, $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{s}) = 0$ для всіх $\mathbf{s} \in \Sigma$, а $\mathbf{n}'$ є зовнішньою нормаллю до Σ [81]. Підставивши (6.11) в (5.1), і скориставшись принципом суперпозиції густин моментів, $P(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N p_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ і $C(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N c_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$, отримаємо вже знайому нам рівність: енергія системи є сумою власних енергій частинок $U_i^{\text{self}} = U_i + U_i^{\text{pattern}}$ та енергій їх парних взаємодій U_{ij}

$$F = \sum_{i<j} U_{ij} + \sum_{i=1}^N \left[U_i + U_i^{\text{pattern}} \right]. \quad (5.4)$$

При цьому U_{ij} та U_i повністю ідентичні відповідним енергіям в комірці з однорідними нульовими крайовими умовами (див. випадок нульового поля в розд. 3). Останній доданок – U_i^{pattern} – виникає з областей на поверхні Σ, в яких $n_\mu \neq 0$

$$U_i^{\text{pattern}} = \frac{K}{2} p_i \sum_{\mu=x,y} \oint_\Sigma d\mathbf{s}' n_\mu(\mathbf{s}') \partial_\mu \partial'_{\mathbf{n}} G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{s}') +$$

$$+\frac{K}{2}c_i\sum_{\mu=x,y}\oint\limits_{\Sigma} d\mathbf{s}' n_\mu(\mathbf{s}')\partial_z\partial_\mu\partial'_{\mathbf{n}}G_\mu(\mathbf{x}_i,\mathbf{s}'). \quad (5.5)$$

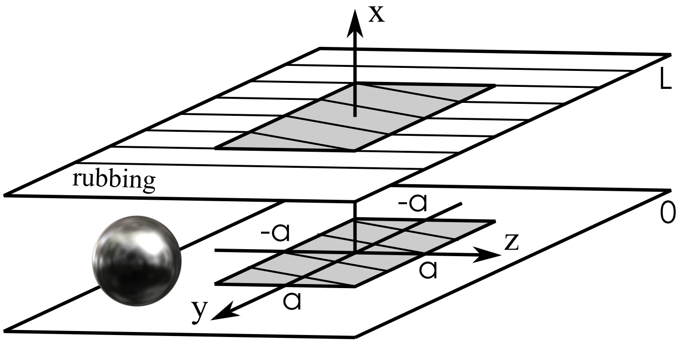


Рис. 5.1 Схематичне зображення планарної нематичної комірки з двома однаковими квадратами, в межах яких $n_y > 0$, на поверхнях $x = 0$ та $x = L$. Всюди за межами квадратів $\mathbf{n}||z$.

Окремий квадрат, на кожній з підкладок. Щоб трохи прояснити ці досить абстрактні міркування, розгляньмо сферичну частинку радіусу r_0, поміщену в планарну комірку (Рис. 5.1), на стінках якої є дві квадратні області з $n_y \neq 0$. Тобто, крайові умови мають наступний вигляд:

$$n_x = 0,$$
$$n_y = \begin{cases} u, & |z| \leqslant a \text{ і } |y| \leqslant a \\ 0, & |z| > a \text{ і } |y| > a \end{cases}, \quad (5.6)$$

де u – мала додатна константа. Пригадаємо одразу функцію Гріна для планарної комірки [28, 58]:

$$G_x = G_y = \frac{4}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')}\sin\frac{n\pi x}{L}\sin\frac{n\pi x'}{L}I_m(\lambda_n\rho_<)K_m(\lambda_n\rho_>), \quad (5.7)$$

тут I_m, K_m є модифікованими функціями Бесселя, $\tan\varphi = \frac{y}{z}$, $\tan\varphi' = \frac{y'}{z'}$, $\rho_{>/<}$ позначає більше/менше з $\rho = \sqrt{z^2+y^2}$ і $\rho' = \sqrt{z'^2+y'^2}$. Нехай, для спрощення, розподіл директора поблизу частинки має квадрупольну симетрію. Тоді $p = 0$ і $c \sim r_0^3$. По аналогії з електростатикою взаємодія частинки зі стінками комірки є еквівалентною її взаємодії з усіма власними дзеркальними відображеннями. Тоді, в силу симетрії задачі, $U_i = U_i(x)$ залежить лише від координати x, і є мінімальною всередині комірки ($x = L/2$). Аналогічно, інша частина власної енергії, $U_i^{\rm square}$, як функція x також є мінімальною при $x = L/2$. Але $U_i^{\rm square}$ залежить і від положення частинки в площині yz, як випливає з (5.5) і (5.7)

$$U_i^{\rm square}(\frac{L}{2}, y, z) = -\frac{4\pi K c u}{L^2}\sum_{n=1}^{\infty} n \sin\frac{n\pi}{2}\times$$
$$\times\left[K_0\left(\frac{n\pi}{L}\sqrt{(y-a)^2+(z-a)^2}\right) + K_0\left(\frac{n\pi}{L}\sqrt{(y+a)^2+(z+a)^2}\right)\right.$$
$$\left.-K_0\left(\frac{n\pi}{L}\sqrt{(y+a)^2+(z-a)^2}\right) - K_0\left(\frac{n\pi}{L}\sqrt{(y-a)^2+(z+a)^2}\right)\right]. \quad (5.8)$$

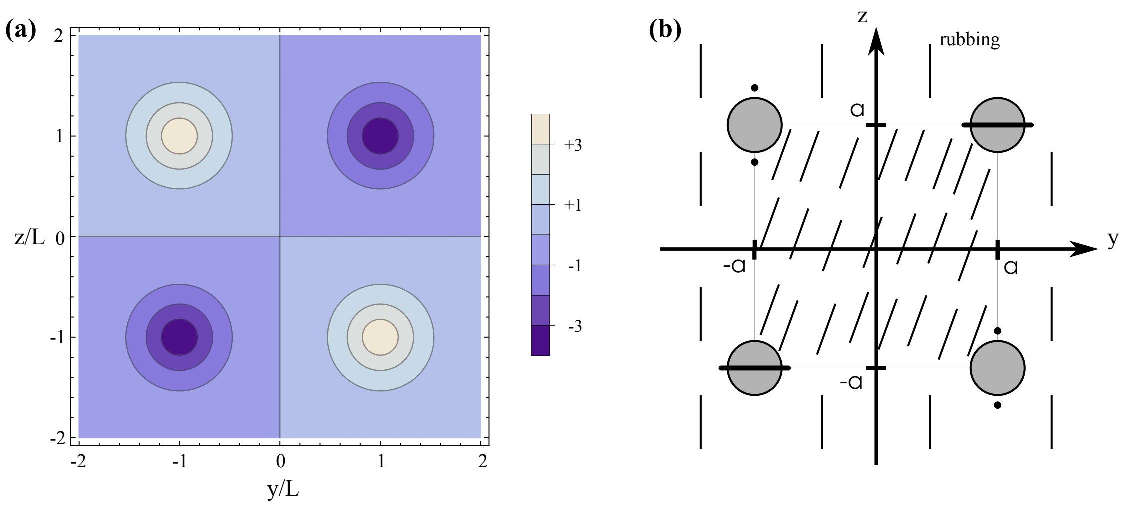


Рис. 5.2 **(a)** Обезрозмірена одночастинкова енергія $(2K|c|u)^{-1}L^2\times$ $\times U_i^{\rm square}(L/2, y, z)$ як функція положення частинки в площині yz. Тут $a = L$. **(b)** Схематичне зображення рівноважних положень частинок з кільцем Сатурна або з буджумами. Частинки знаходяться посередині комірки, зображеної на Рис. 5.1, $x = L/2$. Відрізки вказують напрям директора на стінках комірки.

Рисунок 5.2 чітко показує, що через таку залежність частинки з додатнім квадрупольним моментом $c > 0$ (наприклад, сфери з кільцем Сатурна) за-

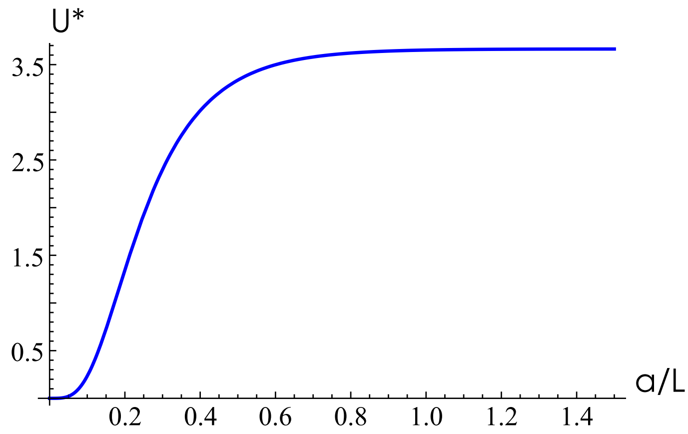


Рис. 5.3 Залежність глибини потенціальної ями в одночастинковій енергії від півдовжини a сторони квадрату зображеного на Рис. 5.1, $U^* = (2K|c|u)^{-1}L^2 U_i^{\text{square}}(L/2, a, a)$. Максимальне значення U^* дорівнює $4\beta(2) \approx 3.67$, де $\beta(r)$ – бета-функція Діріхле.

ймативуть точки $(L/2, \pm a, \pm a)$. Водночас від'ємні квадруполі $c < 0$ (сфери з буджумами, скажімо) будуть локалізовані в точках $(L/2, \pm a, \mp a)$. Оскільки функція $K_0(r)$ спадає експоненційно при $r \gg 1$, екстремальні значення одночастинкової енергії практично не залежать від розмірів квадрата, якщо останні достатньо великі (див. Рис. 5.3). Таким чином, при $a \gg L$, максимальна глибина потенціальної ями (висота бар'єру) може бути знайдена як $\left|U_{i,\min}^{\text{square}}\right| = U_{i,\max}^{\text{square}} = \frac{4K|c|u}{L^2} \lim_{r\to 0} \sum_{n=1}^{\infty} n\pi \sin\frac{n\pi}{2} K_0\left(\frac{n\pi r}{L}\right) = \frac{8K|c|u}{L^2}\beta(2)$, де $\beta(r)$ – бета-функція Діріхле.

Тепер саме час пригадати, що в утворенні звичайних колоїдних структур важливу роль відіграють пружні моменти вищих порядків. Для квадрупольних частинок всі непарні моменти$a_l = 0$, всі парні $a_l = b_l r_0^{l+1}$, зокрема, $c = a_2 = b_2 r_0^3$. Так, наприклад,$b_2 \approx -0.3$, $b_4 \approx -0.02$, $b_6 \approx -0.0002$ для частинок з буджумами [40]. При цьому $U_i^{\text{square}}(L/2, y, z)$ теж змінюється, а глибина її локальних мінімумів тепер

$$\left|U_{i,\min}^{\text{square}}\right| = \frac{2Kur_0^3}{L^2}\left\{4\left|b_2\right|\beta(2) - \frac{3\left|b_4\right| r_0^2}{16L^2}\left[\zeta\left(4, \frac{1}{4}\right) - \zeta\left(4, \frac{3}{4}\right)\right] + \right.$$

$$+\frac{45\,|b_6|\,r_0^4}{64L^4}\left[\zeta\left(6,\frac{1}{4}\right)-\zeta\left(6,\frac{3}{4}\right)\right]\Bigg\} \quad (5.9)$$

де $\zeta(r,s)$ є узагальненою дзета-функцією Рімана. Цей вираз дозволяє легко встановити, що вклад вищих моментів в одночастинкову енергію не перевищує 20%.

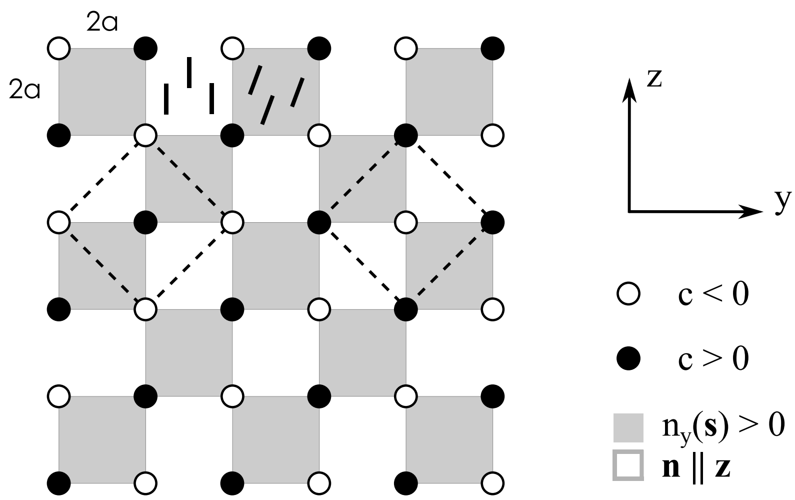


Рис. 5.4 Квадратна решітка, сформована квадрупольними частинками (білими або чорними), в планарній нематичній комірці з “шахівницями” на обох підкладках. Штриховими квадратами показані елементарні комірки таких структур. Центри всіх частинок частинок лежать в площині $x = L/2$ (знаходяться посередині комірки).

“Шахівниця” на обох підкладках. Нехай тепер маємо N однакових квадрупольних частинок, а граничні умови (5.6) повторені періодично вздовж осей y і z з періодом $4a$. Значення одночастинкової енергії у вузлах решітки при цьому, очевидно, подвоюються. Нехай тепер кожна потенціальна яма $U_i^{\text{ch.board}} = -2\left|U_i^{\text{square}}(L/2,a,a)\right|$ зайнята частинкою. Тоді елементарна комірка такої структури є квадратом зі стороною $a\sqrt{8}$ (див. Рис. 5.4). Її [комірки] енергія є сумою $U_i^{\text{ch.board}}$ і $2U_{\text{QQ}}$, де

$$U_{\text{QQ}} = -4\pi K c_i c_j \partial_{z_i}\partial_{z_j}\left[\partial_{x_i}\partial_{x_j}G_x(\mathbf{x}_i,\mathbf{x}_j) + \partial_{y_i}\partial_{y_j}G_y(\mathbf{x}_i,\mathbf{x}_j)\right] \quad (5.10)$$

описує квадруполь-квадрупольну взаємодію між частинками, розташованими в протилежних вершинах елементарної комірки. Взаємодією між протилежними частинками можна знехтувати через її малість (не забуваймо про конфайнмент-ефект). Це означає, що така індукована поверхнею структура буде стабільною, якщо $\left|U_i^{\text{ch.board}}\right|$ переважає як термальні флуктуації, так і $2\left|U_{\text{QQ}}\right|$. Порівнюючи величини одно- та подвоєної двочастинкової енергій для типових експериментальних параметрів $r_0 = 2\,\mu\text{m}$, $L = 6\,\mu\text{m}$, $K = 10$ pN, $u = 0.1$ і $c = 0.3r_0^3$, нескладно переконатись, що, наприклад, при $a \gtrsim 0.65L$ $\left|U_i^{\text{ch.board}}\right| \approx 2\left|U_{i,\min}^{\text{square}}\right| \approx 240kT$ принаймні в 10 разів більша ніж $2\left|U_{\text{QQ}}\right|$ (див. Рис. 5.5). Більш того, при концентрації частинок порядку $(8La^2)^{-1}$, тобто, одна частинка на елементарну комірку,можна очікувати їхньої самоорганізації в стабільну структуру, описану вище. Зверніть також увагу, що в звичайній планарній комірці пружні квадруполі формують щільно упаковану гратку, елементарна комірка якої є паралелограмом [12].

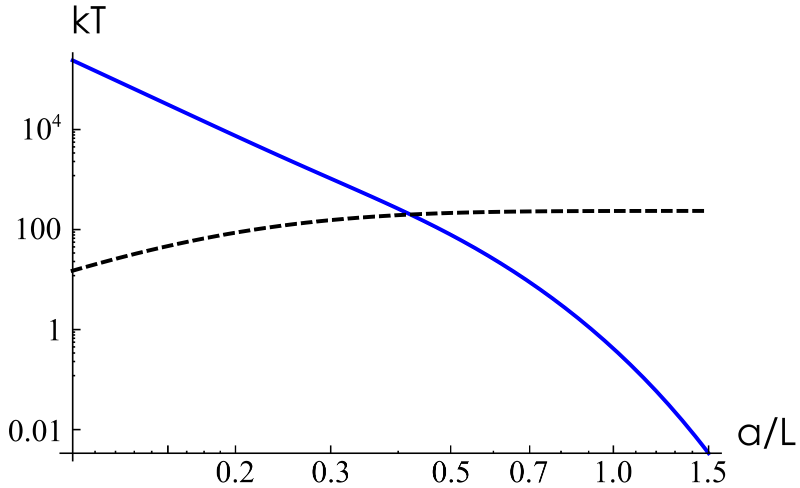


Рис. 5.5 Величини подвоєної енергії $2\left|U_{\text{QQ}}\right|$ взаємодії між двома пружними квадруполями, розташованими в сусідніх вершинах елементарної комірки, (суцільна лінія) та одночастинкової енергії $\left|U_i^{\text{ch.board}}\right|$ (штрихова лінія) як функції a/L. Тут $r_0 = 2\,\mu\text{m}$, $L = 6\,\mu\text{m}$, $K = 10$ pN, $u = 0.1$ і $c = 0.3r_0^3$. За таких умов $\left|U_i^{\text{ch.board}}\right| \gtrsim 20\left|U_{\text{QQ}}\right|$ при $a \gtrsim 0.65L$.

Таким чином, неоднорідний розподіл директора на стінках нематичної комірки може індукувати утворення структур в об’ємі рідкого кристалу. Їхні характеристики визначаються одночастинковими енергіями, і можуть суттєво відрізнятися від параметрів звичайних колоїдних структур, сформованих за рахунок міжчастинкових взаємодій. Зокрема, ми теоретично передбачаємо, що сферичні частинки з кільцями Сатурна або буджумами в планарній комірці з “шахівницею” крайових умов на обох підкладках формуватимуть двовимірну квадратну гратку з як завгодно великою сталою.

РОЗДІЛ 6
ВЗАЄМОДІЇ В ХОЛЕСТЕРИЧНІЙ КОМІРЦІ

В цьому розділі ми перейдемо до іншого типу рідких кристалів – до холестериків або хіральних нематиків. В рамках континуального наближення їх теж можна розглядати в термінах поля директора. Однак, в холестериках незбурений директор описує в просторі спіраль. Довжина кроку такої спіралі є додатковим фактором впливу на взаємодію між колоїдними частинками. Крім того, в холестеричних рідких кристалах електростатична аналогія перестає працювати. Тому теоретичне описання взаємодій в таких середовищах є дещо складнішим і значно громіздкішим, ніж те, з чим ми мали справу раніше. Тому далі обмежимося лише найпростішою задачею: розглянемо взаємодію сферичних частинок, розміри яких є меншими за крок спіралі, в холестеричній комірці.

6.1 Загальне наближення

6.1.1 Об’ємна вільна енергія

Енергія об’єму холестеричного рідкого кристалу в рамках одноконстантного наближення може бути записана як

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{r} \left[(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q)^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \right], \tag{6.1}$$

де K – пружна константа, а q – хвильове число холестеричної спіралі. Цей функціонал мінімізується наступним розподілом директора $\mathbf{n}_0(\mathbf{r}) = (\cos qz, \sin qz, 0)$. Вісь спіралі при цьому співпадає з віссю z, а q може бути як додатнім, так і від’ємним. Для визначеності далі вважатимемо, що $q > 0$. Щоб описати відхилення директора від його основного стану $\mathbf{n}_0(\mathbf{r})$, які з’являються в колоїдних системах, достатньо ввести такі скалярні змінні $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$, що в загальному випадку $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\cos(qz+u)\cos v,\ \sin(qz+u)\cos v,\ \sin v)$. Тоді F_{bulk} може бути переписана в термінах $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2}\int d\mathbf{r}\,\Big\{(\nabla v)^2 + \cos^2 v\left((\nabla u)^2 - q^2\right) + \\ + q\left[\frac{\partial v}{\partial y}\cos(qz+u) - \frac{\partial v}{\partial x}\sin(qz+u) + \\ + \cos v\sin v\left(\frac{\partial u}{\partial x}\cos(qz+u) + \frac{\partial u}{\partial y}\sin(qz+u)\right)\right]\Big\}, \quad (6.2)$$

Якщо вони, $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$, при цьому малі в об'ємі кристалу і зникають на обмежуючих поверхнях, то наближено

$$F_{\text{bulk}} \approx \frac{K}{2}\int d\mathbf{r}\,\Big[(\nabla v)^2 + (\nabla u)^2 + q^2v^2 + \\ + q\left(\frac{\partial u}{\partial x}v - \frac{\partial v}{\partial x}u\right)\cos qz + q\left(\frac{\partial u}{\partial y}v - \frac{\partial v}{\partial y}u\right)\sin qz\Big]. \quad (6.3)$$

Цей вираз співпадає з використаними в роботах [54, 56], однак тут він представлений в реальному просторі. На відміну від попередніх досліджень, ми не робитимемо перетворення Фур'є для розв'язання рівнянь Ейлера–Лагранжа і знаходження $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$. Якщо $q = 0$, то (6.3) повністю відтворює об'ємну енергію нематичного рідкого кристалу [28, 58].

6.1.2 Поверхнева енергія як джерело деформацій

Однак енергія колоїдної системи не вичерпується лише енергією об'єму. Має бути врахована також взаємодія між молекулами рідкого кристалу та поверхнями частинок. Як і в нематиках,

$$F_{\text{surf}} = \sum_p \oint d\mathbf{s} W(\mathbf{s})\left[\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})\cdot\mathbf{n}(\mathbf{s})\right]^2. \quad (6.4)$$

де $\boldsymbol{\nu}$ є зовнішньою нормаллю в точці s на поверхні p-ї частинки (в цьому і наступному розділах ми використовуємо p і p' для нумерації частинок, не слід плутати їх з дипольними моментами). У випадку гомеотропного (нормального) анкорінгу, константа зчеплення $W(\mathbf{s})$ є від'ємною. І навпаки у разі планарного (тангенціального) зчеплення. Завдяки таким поверхневим взаємодіям кожна частинка деформує рідкий кристал. Нижче ми обмежимось випадком малих деформацій, що є цілком виправданим за умови слабкого анкорінгу. В більшості холестериків $W \sim 10^{-5}\, J/m^2$, $K \sim 10^{-11}\, J/m$. Відтак, умова слабкості $\frac{WR}{K} \ll 1$, де R – характерний розмір частинки, виконується для $R \lesssim 1/q \approx 10^{-7}\, m$, що співпадає з типовим кроком холестеричної спіралі. Ми ж, для спрощення, будемо додатково вимагати, щоб $R \ll 1/q$. Поблизу великих частинок ($R > 1/q$) деформації поля директора не є малими, і описуються нелінійними рівняннями. В такому разі можна, по аналогії з нематиками, скористатись наближенням шуби – деякої замкненої області, що оточує частинку, і містить всередині всі нелінійні деформації [28, 55, 56, 58]. За межами шуби поле директора деформоване слабо. Тому далі вважатимемо, що $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$, $\delta\mathbf{n} = (-u\sin qz,\, u\cos qz,\, v)$ і $|\delta\mathbf{n}| \ll 1$. Тоді основний вклад в поверхневу енергію F_{surf} дають доданки лінійні по $\delta\mathbf{n}$. Не забуваючи водночас про малість частинок, можемо розкласти поле директора в ряд навколо центру мас $\mathbf{r}_p$ p-ї частинки, і отримати

$$
\begin{aligned}
F_{\text{surf}} &\simeq 2\sum_p \oint d\mathbf{s} W(\mathbf{s})\{\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})\cdot\mathbf{n}_0(\mathbf{s})\}\{\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})\cdot\delta\mathbf{n}(\mathbf{s})\} \\
&= 2\sum_p \oint d\mathbf{s} W(\mathbf{s})\{\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})\cdot[\mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p)+(\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)\mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p)+(1/2)(\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)(\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)\mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p)+\cdots]\} \\
&\times \{\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})\cdot[\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) + (\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) + (1/2)(\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)(\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) + \cdots]\} \quad (6.5)
\end{aligned}
$$

Саме вимога $\rho q \ll 1$ виправдовує $\mathbf{n}_0(\mathbf{s}) \approx \mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + (\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)\mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + (1/2)(\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)(\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)\mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + \cdots$. Нехтуючи далі доданками $\mathcal{O}\left(\nu^2\rho^3\right)$ (фізична природа такого припущення буде пояснена нижче), можемо представити F_{surf} в наступній компактній формі:

$$F_{\text{surf}} = \sum_p \widehat{A}_p^i \delta\mathbf{n}_i(\mathbf{r}_p) \quad (6.6)$$

де оператор $\widehat{A}_p^i$ визначається формою p-ї частинки [21,22,55,56,69] та основним станом директора

$$\widehat{A}_p^i = \alpha^{ik}\left(\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{n}_0\right) + \beta^{ikl}\mathbf{k}_k\left(\mathbf{k}_l \cdot \nabla\right)\mathbf{n}_0 + \gamma^{iklm}\mathbf{k}_k\left(\mathbf{k}_l \cdot \nabla\right)\left(\mathbf{k}_m \cdot \nabla\right)\mathbf{n}_0 + \\ + \beta^{ikl}\left(\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{n}_0\right)\left(\mathbf{k}_l \cdot \nabla\right) + 2\gamma^{iklm}\mathbf{k}_k\left(\mathbf{k}_l \cdot \nabla\right)\mathbf{n}_0\left(\mathbf{k}_m \cdot \nabla\right) + \\ + \gamma^{iklm}\left(\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{n}_0\right)\left(\mathbf{k}_l \cdot \nabla\right)\left(\mathbf{k}_m \cdot \nabla\right) \quad (6.7)$$

$\mathbf{k}_i$ – орти координатної системи, пов'язаної з центром кожної частинки. $\alpha_{il}, \beta_{ilm}, \gamma_{ilmn}$ є тензорними характеристиками поверхні частинки, які містять всю інформацію про симетрію розподілу директора навколо неї [21, 22], $\alpha_{kl} = 2\oint d\mathbf{s}W_c(\mathbf{s})\nu_k(\mathbf{s})\nu_l(\mathbf{s})$,$\beta_{klm} = 2\oint d\mathbf{s}W_c(\mathbf{s})\nu_k(\mathbf{s})\nu_l(\mathbf{s})\rho_m(\mathbf{s})$ і $\gamma_{klmn} = \oint d\mathbf{s}W_c(\mathbf{s})\nu_k(\mathbf{s})\nu_l(\mathbf{s})\rho_m(\mathbf{s})\rho_n(\mathbf{s})$, де вектор $\boldsymbol{\rho}$ проведений з центру мас частинки до точки $\mathbf{s}$ на поверхні.

В більш розгорнутому вигляді

$$F_{\text{surf}} = F_{\text{source}} = \sum_p \left\{\widehat{A}_p^1\delta\mathbf{n}_1 + \widehat{A}_p^2\delta\mathbf{n}_2 + \widehat{A}_p^3\delta\mathbf{n}_3\right\} = \\ = \sum_p \left\{-\widehat{A}_p^1 u\sin qz + \widehat{A}_p^2 u\cos qz + \widehat{A}_p^3 v\right\}. \quad (6.8)$$

Вводячи оператори $\widehat{B}_p u = -\widehat{A}_p^1 u\sin qz + \widehat{A}_p^2 u\cos qz$ і $\widehat{C}_p v = \widehat{A}_p^3 v$, можемо згрупувати змінні $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$

$$F_{\text{surf}} = F_{\text{source}} = \sum_p \left\{\widehat{B}_p u(\mathbf{r}_p) + \widehat{C}_p v(\mathbf{r}_p)\right\} \quad (6.9)$$

Тепер, скориставшись методом, описаним в [21,22,28,55,56,58], легко отримати енергію взаємодії колоїдних частинок в обмеженому холестеричному рідкому кристалі.

6.1.3 Енергія парних взаємодій

Поля $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$, що мінімізують вільну енергію системи, задовольняють рівняння Ейлера-Лагранжа

$$\frac{\delta\left(F_{\text{bulk}} + F_{\text{surf}}\right)}{\delta u\left(\mathbf{r}\right)} = \frac{\delta\left(F_{\text{bulk}} + F_{\text{surf}}\right)}{\delta v\left(\mathbf{r}\right)} = 0. \quad (6.10)$$

На відміну від нематиків, де змінні $n_x i$ n_y є незалежними, вільна енергія холестериків містить доданки типу $\frac{\partial u}{\partial x}v$, $\frac{\partial v}{\partial x}u$ тощо. В результаті, строгий розгляд F_{bulk} є досить складним. Тому ми підемо шляхом, запропонованим в [69]. Відкинемо недіагональні доданки, і знайдемо потенціал міжчастинкової взаємодії. А тоді покажемо за яких умов цей потенціал є коректним (див. підрозділ 6.3). Після такого "розділення" змінних в (6.10), матимемо два незалежних лінійних рівняння для знаходження $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$.

Їхні розв'язки можуть бути знайдені за допомогою відповідних функцій Гріна

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{4\pi K}\sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{B}_p \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'_p) G_u(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \\ v(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{4\pi K}\sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{C}_p \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'_p) G_v(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \end{aligned} \tag{6.11}$$

де $\Delta G_u(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, $\Delta G_v(\mathbf{r},\mathbf{r}') - q^2 G_v(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ і обидві функції G_u і G_v є нульовими на обмежуючих поверхнях. Вираз (6.11) відіграє, фактично, роль принципу суперпозиції: деформація, створена системою частинок, є сумою деформацій, створених кожною частинкою окремо. Підставляючи (6.11) у вільну енергію системи, отримаємо її у вигляді $F_{\text{bulk}} + F_{\text{surf}} = \sum_{p>p'} U_{p,p'} + \sum_p U_p$, де U_p є власною енергією p-ї частинки, а $U_{p,p'}$ є енергією взаємодії між частинками p та p' [28, 55, 56, 58]. Власні енергії, як і в нематику, зручно представити у вигляді

$$U_p = -\frac{1}{8\pi K}\left[\widehat{B}_p\widehat{B}_p H_u(\mathbf{r}_p,\mathbf{r}_p) + \widehat{C}_p\widehat{C}_p H_v(\mathbf{r}_p,\mathbf{r}_p)\right], \tag{6.12}$$

що дозволяє виключити з них розбіжні доданки. Тут $H_u(\mathbf{r},\mathbf{r}') = G_u(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ і $H_v(\mathbf{r},\mathbf{r}') = G_v(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$. Далі, однак, нас більше цікавитиме

$$U_{p,p'} = -\frac{1}{4\pi K}\left[\widehat{B}_p\widehat{B}_{p'} G_u(\mathbf{r}_p,\mathbf{r}_{p'}) + \widehat{C}_p\widehat{C}_{p'} G_v(\mathbf{r}_p,\mathbf{r}_{p'})\right] \tag{6.13}$$

В рамках зроблених припущень цей вираз описує взаємодію двох малих (менших за крок спіралі) колоїдних частинок довільної форми в довільним чином обмеженому холестерику.

6.2 Сферичні частинки в холестеричній комірці

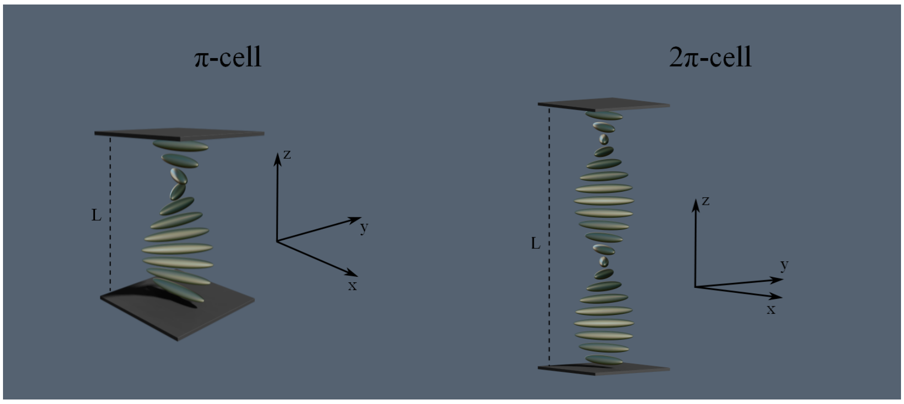


Рис. 6.1. Приклади холестеричних комірок.

На практиці, як правило, мають справу з рідкими кристалами, обмеженими двома паралельними площинами (див. Рис. 6.1). Введемо прямокутну систему координат так, щоб ці площини були ортогональними до осі z і розміщеними в $z = 0$ і $z = L$, де L будемо називати товщиною комірки. Функції Гріна для такої геометрії добре відомі [28, 29, 58]:

$$G_u = \frac{4}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')}\sin\frac{n\pi z}{L}\sin\frac{n\pi z'}{L} I_m(\frac{n\pi}{L}\rho_<)K_m(\frac{n\pi}{L}\rho_>) \qquad (6.14)$$

$$G_v = \frac{4}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')}\sin\frac{n\pi z}{L}\sin\frac{n\pi z'}{L}\times$$
$$\times I_m(\frac{\pi}{L}\sqrt{n^2+N^2}\rho_<)K_m(\frac{\pi}{L}\sqrt{n^2+N^2}\rho_>) \qquad (6.15)$$

тут $I_m(x)$ та $K_m(x)$ є модифікованими функціями Бесселя, $\rho_{>/<}$ позначає менше/більше з $\sqrt{x^2+y^2}$ і $\sqrt{x'^2+y'^2}$, $\tan\phi = y/x$, $\tan\phi' = y'/x'$ і, нарешті, $q = N\pi/L$, де N є натуральним числом. Тоді $N\pi$ задає кут повороту директора $\mathbf{n}$ при проходженні всієї товщини L. Далі ми називатимемо таку конфігурацію поверхонь $N\pi$-коміркою.

Нехай тепер в комірку поміщені сферичні частинки однакового радіусу і з однорідним анкорінгом на поверхні, $W(\mathbf{s}) = const$. Як було показано в [21, 22, 56], для таких частинок $\alpha_{kl} = \alpha\delta_{kl}$, $\beta_{klm} = 0$ і $\gamma_{klmn} =$

$\gamma(\delta_{kl}\delta_{mn} + \delta_{km}\delta_{ln} + \delta_{kn}\delta_{lm})$. В нематиках величина $\gamma = -4\pi KQ$ може вважатись відповідником пружного квадрупольного моменту Q [28, 58]. Тому відкидаючи в (6.5) доданки $\mathcal{O}\left(\nu^2\rho^3\right)$, ми тим самим виключаємо з розгляду, умовно кажучи, моменти вищих порядків (октупольний, 16-польний і т.д.). Таким чином,

$$\widehat{A}_p^1 = \alpha\cos qz - \gamma q^2\cos qz - 2\gamma q\sin qz\frac{\partial}{\partial z} + \\ + \gamma\cos qz\left(3\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \gamma\sin qz\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} \tag{6.16}$$

$$\widehat{A}_p^2 = \alpha\sin qz - \gamma q^2\sin qz + 2\gamma q\cos qz\frac{\partial}{\partial z} + \\ + \gamma\sin qz\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 3\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \gamma\cos qz\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} \tag{6.17}$$

$$\widehat{A}_p^3 = -2\gamma q\sin qz\frac{\partial}{\partial x} + 2\gamma q\cos qz\frac{\partial}{\partial y} + \gamma\cos qz\frac{\partial^2}{\partial x\partial z} + \gamma\sin qz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} \tag{6.18}$$

Тоді після нескладних, але громіздких розрахунків

$$\widehat{B}_p = \gamma\left(\sin 2qz(\frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}) + \cos 2qz\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}\right)$$

і

$$\widehat{C}_p = \gamma\left(-2q\sin qz\frac{\partial}{\partial x} + 2q\cos qz\frac{\partial}{\partial y} + \cos qz\frac{\partial^2}{\partial x\partial z} + \sin qz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}\right)$$

. Зверніть увагу: хоча коефіцієнт α не є нульовим для сфер, він не входить в оператори $\widehat{B}_p$ і $\widehat{C}_p$, а, відтак, не дає внеску у взаємодію. Отже, у випадку "квадрупольних" частинок джерело деформацій може бути представлене як

$$F^Q_{\text{source}} = \sum_p \gamma_p \int d\mathbf{r}\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)\times$$

$$\times\left\{-2q\sin qz\frac{\partial v}{\partial x}+2q\cos qz\frac{\partial v}{\partial y}+\cos qz\frac{\partial^2 v}{\partial x\partial z}+\sin qz\frac{\partial^2 v}{\partial y\partial z}+\right.$$
$$\left.+\cos 2qz\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y}+\sin 2qz\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}-\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)\right\}, \quad (6.19)$$

що дає наступний вираз для енергії взаємодії між частинками

$$-\frac{U_{\text{QQ}}}{4\pi KQQ'}=\cos 2qz\cos 2qz'\frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial x'\partial y\partial y'}+$$
$$+\cos 2qz\sin 2qz'\left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial y\partial y'\partial y'}-\frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial x'\partial x'\partial y}\right)+$$
$$+\sin 2qz\cos 2qz'\left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x'\partial y\partial y\partial y'}-\frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial x\partial x'\partial y'}\right)+$$
$$+\sin 2qz\sin 2qz'\left(\frac{\partial^2}{\partial y\partial y}\left(\frac{\partial^2 G_u}{\partial y'\partial y'}-\frac{\partial^2 G_u}{\partial x'\partial x'}\right)-\frac{\partial^2}{\partial x\partial x}\left(\frac{\partial^2 G_u}{\partial y'\partial y'}-\frac{\partial^2 G_u}{\partial x'\partial x'}\right)\right)+$$
$$+\cos qz\cos qz'\frac{\partial^4 G_v}{\partial x\partial x'\partial z\partial z'}+\sin qz\sin qz'\frac{\partial^4 G_v}{\partial y\partial y'\partial z\partial z'}+$$
$$+\cos qz\sin qz'\frac{\partial^4 G_v}{\partial x\partial y'\partial z\partial z'}+\sin qz\cos qz'\frac{\partial^4 G_v}{\partial x'\partial y\partial z\partial z'}+$$
$$+2q\cos qz\cos qz'\frac{\partial^3 G_v}{\partial x'\partial y\partial z'}+2q\cos qz\cos qz'\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial y'\partial z}+$$
$$+2q\cos qz\sin qz'\frac{\partial^3 G_v}{\partial y\partial y'\partial z'}+2q\sin qz\cos qz'\frac{\partial^3 G_v}{\partial y\partial y'\partial z}-$$
$$-2q\sin qz\cos qz'\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial x'\partial z'}-2q\cos qz\sin qz'\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial x'\partial z}-$$
$$-2q\sin qz\sin qz'\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial y'\partial z'}-2q\sin qz\sin qz'\frac{\partial^3 G_v}{\partial x'\partial y\partial z}+$$
$$+4q^2\cos qz\cos qz'\frac{\partial^2 G_v}{\partial y\partial y'}+4q^2\sin qz\sin qz'\frac{\partial^2 G_v}{\partial x\partial x'}-$$
$$-4q^2\cos qz\sin qz'\frac{\partial^2 G_v}{\partial x'\partial y}-4q^2\sin qz\cos qz'\frac{\partial^2 G_v}{\partial x\partial y'} \quad (6.20)$$

В додатку А показано, що похідні від функцій Гріна залежать не від абсолютних координат (x,y) і (x',y') частинок, а від відстані між ними в площині комірки $|\boldsymbol{\rho}|=|\boldsymbol{\rho}_{>}-\boldsymbol{\rho}_{<}|=\sqrt{(x'-x)^2+(y'-y)^2}$ і від кута θ між $\boldsymbol{\rho}$ і напрямом легкого орієнтування на стінках. Отож, для визначеності, будемо вважати, що p-а частинка розташована в точці (x,y,z), а p'-а – в $(0,0,z')$.

Однак, загальний вираз (6.20) аналізувати важко. Тому перейдемо до деяких спеціальних випадків. Але спершу зауважимо, що хоча функції (6.14) і (6.15) є добре визначені і для рівних $\rho_>$ і $\rho_<$, вони дають розбіжні значення енергії в такому випадку. Якщо $\boldsymbol{\rho}_> = \boldsymbol{\rho}_<$, то $\boldsymbol{\rho} = 0$ і, як наслідок, $U \to \infty$ (див. додаток А для явного вигляду похідних). Тому для дослідження взаємодії вздовж осі спіралі (вісь z) варто скористатись іншою формою функцій Гріна [81]. Тут ми цього робити не будемо.

6.2.1 Частинки знаходяться посередині комірки ($z = z' = \frac{L}{2}$)

Нехай обидві частинки знаходяться посередині комірки, тобто, $z = z' = \frac{L}{2}$. Тоді, як випливає з (6.20), "квадруполь-квадрупольна" взаємодія приймає форму

$$U_{\mathrm{QQ}}^{2k-1} = -4\pi KQQ' \left\{ \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial y \partial y'} + \frac{\partial^4 G_v}{\partial y \partial y' \partial z \partial z'} + 4q^2 \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial x'} \right\} \tag{6.21}$$

в $(2k-1)\pi$-комірці, де $k \in \mathbb{Z}_+$, або

$$U_{\mathrm{QQ}}^{2k} = -4\pi KQQ' \left\{ \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial y \partial y'} + \frac{\partial^4 G_v}{\partial x \partial x' \partial z \partial z'} + 4q^2 \frac{\partial^2 G_v}{\partial y \partial y'} \right\} \tag{6.22}$$

в $2k\pi$-комірці, де ми скористались тим, що $\cos \frac{n\pi}{2} \sin \frac{n\pi}{2} = 0$ для всіх $n \in \mathbb{Z}$.

З Рис. 6.2 бачимо, що в сенсі симетрії така взаємодія досить схожа на взаємодію в планарній нематичній комірці. Там теж сферичні частинки відштовхуються всюди вздовж і впоперек напряму легкого орієнтування. В холестериках, однак, границі зон, особливо на малих відстанях, є іншими. Варто додати, що карти, зображені на Рис. 6.2, суттєво відрізняються також від отриманих чисельно в [71]. Там, щоправда, досліджувались великі частинки, оточені до того ж специфічними топологічними дефектами [19, 70]. Аналітичне описання взаємодії між ними вимагає подальших зусиль, направлених на пошуки правильного представлення джерела деформацій для такого випадку.

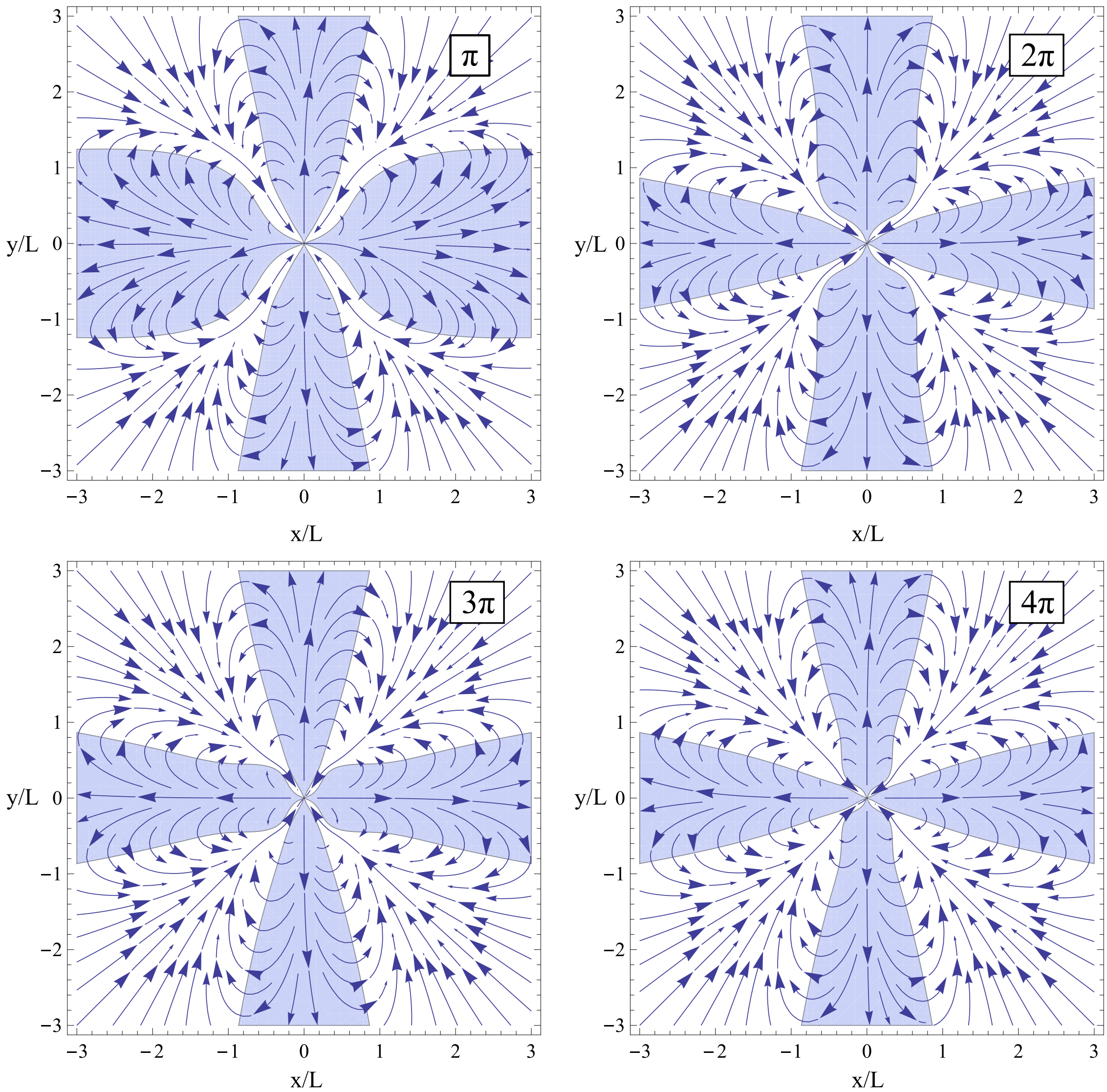


Рис. 6.2 Карти “квадруполь-квадрупольної” взаємодії між частинками розташованими в точках $(x, y, L/2)$ і $(0, 0, L/2)$. Стрілки вказують напрям сили $\mathbf{F} = -\nabla U_{\text{QQ}}$. Зафарбовано області відштовхування, $\frac{U_{\text{QQ}}}{\partial \rho} < 0$.

U_{QQ} як функція відстані між частинками в площині xy представлена на Рис. 6.3. З нього чітко бачимо, що конфайнмент спостерігається і в холестериках. Екранування взаємодії при $\rho \gtrsim L$ пов'язане з асимптотичною поведінкою модифікованих функцій Бесселя: при великих значеннях аргументу $K_m(x) \propto \exp\left[-x\right]/\sqrt{x}$. Оскільки явний вигляд функцій Гріна визначається лише геометрією обмежуючих стінок, то ефект екранування не залежить не лише від форми частинок, а й від типу рідкого кристалу. Він є невід'ємним наслідком обмеженості системи. Варто водночас відзначити, що в холестериках екранування проявляється на дещо більших відстанях. Рисунок 6.3 демонструє ще одну цікаву особливість U_{QQ}. На малих відстанях взаємодія між частинками квадрупольної симетрії, строго кажучи, не є пропорційною $1/\rho^5$. Інша, порівняно з нематиками, симетрія основного стану приводить до появи додаткових "повільніших" членів у взаємодії.

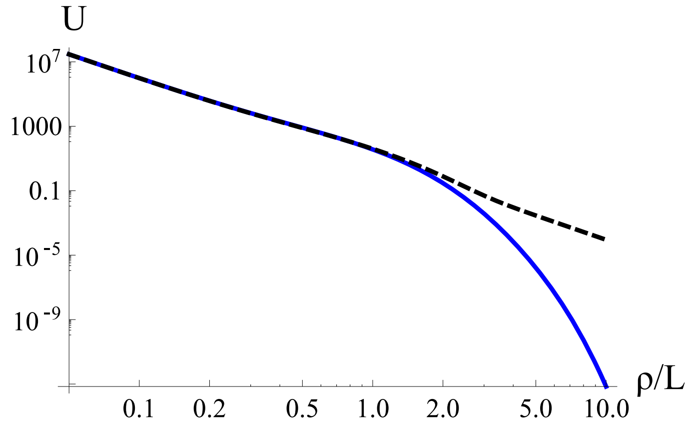


Рис. 6.3 Ефект екранування (конфайнмент) взаємодії вздовж напряму натирання стінок π-комірки. $U = -U_{\text{QQ}}/(4\pi K Q Q')$, $z = z' = \frac{L}{2}$. Штрихова лінія: відповідна асимптотика у необмеженому холестерику $U \simeq 9(L/\rho)^5 + 4\pi^2 L^3\left(2q\pi/\rho^2 + 2/\rho^3 + q^2\pi^2/\rho\right)\exp\left[-\pi\rho/L\right]$, яка виникає з відомих функцій Гріна $G_u = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ і $G_v = \frac{\exp[-q(\mathbf{r}-\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$.

6.2.2 Взаємодія між частинками з $z = \frac{L}{2}$ і $z' = \frac{L}{4}$

Доцільно також розглянути взаємодію між частинками, які знаходяться на різних відстанях від стінок. Щоб трохи спростити цю задачу, покладемо $z = \frac{L}{2}$ і $z' = \frac{L}{4}$. Тоді у випадку $(2k-1)\pi$-комірки матимемо

$$
\begin{gathered}
-\frac{U_{\mathrm{QQ}}}{4\pi KQQ'} = \cos(2k-1)\pi \sin\frac{(2k-1)\pi}{2}\left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial y\partial y'\partial y'} - \frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial x'\partial x'\partial y}\right) + \\
+\sin\frac{(2k-1)\pi}{2}\sin\frac{(2k-1)\pi}{4}\frac{\partial^4 G_v}{\partial y\partial y'\partial z\partial z'} + \sin\frac{(2k-1)\pi}{2}\cos\frac{(2k-1)\pi}{4}\frac{\partial^4 G_v}{\partial x'\partial y\partial z\partial z'} + \\
+2q\sin\frac{(2k-1)\pi}{2}\cos\frac{(2k-1)\pi}{4}\frac{\partial^3 G_v}{\partial y\partial y'\partial z} - 2q\sin\frac{(2k-1)\pi}{2}\cos\frac{(2k-1)\pi}{4}\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial x'\partial z'} - \\
-2q\sin\frac{(2k-1)\pi}{2}\sin\frac{(2k-1)\pi}{4}\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial y'\partial z'} - 2q\sin\frac{(2k-1)\pi}{2}\sin\frac{(2k-1)\pi}{4}\frac{\partial^3 G_v}{\partial x'\partial y\partial z} + \\
+4q^2\sin\frac{(2k-1)\pi}{2}\sin\frac{(2k-1)\pi}{4}\frac{\partial^2 G_v}{\partial x\partial x'} - 4q^2\sin\frac{(2k-1)\pi}{2}\cos\frac{(2k-1)\pi}{4}\frac{\partial^2 G_v}{\partial x\partial y'}
\end{gathered}
\tag{6.23}
$$

Якщо ж частинки знаходяться в $2k\pi$-комірці,

$$
\begin{aligned}
-\frac{U_{\mathrm{QQ}}}{4\pi KQQ'} = \cos 2k\pi\cos k\pi\frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial x'\partial y\partial y'} + \\
+ \cos k\pi\cos\frac{k\pi}{2}\frac{\partial^4 G_v}{\partial x\partial x'\partial z\partial z'} + \cos k\pi\sin\frac{k\pi}{2}\frac{\partial^4 G_v}{\partial x\partial y'\partial z\partial z'} + \\
+ 2q\cos k\pi\cos\frac{k\pi}{2}\frac{\partial^3 G_v}{\partial x'\partial y\partial z'} + 2q\cos k\pi\cos\frac{k\pi}{2}\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial y'\partial z} + \\
+ 2q\cos k\pi\sin\frac{k\pi}{2}\frac{\partial^3 G_v}{\partial y\partial y'\partial z'} - 2q\cos k\pi\sin\frac{k\pi}{2}\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial x'\partial z} + \\
+ 4q^2\cos k\pi\cos\frac{k\pi}{2}\frac{\partial^2 G_v}{\partial y\partial y'} - 4q^2\cos k\pi\sin\frac{k\pi}{2}\frac{\partial^2 G_v}{\partial x'\partial y}
\end{aligned}
\tag{6.24}
$$

Карти взаємодії (див. Рис. 6.4) для такої конфігурації є значно багатшими, ніж для попередньої. Хоча їхній явний вигляд залежить від величини q, спільною рисою є присутність кількох відокремлених областей відштовхування. Це означає, що вздовж деяких напрямків потенціал взаємодії є немонотонним. Проте, U_{QQ} як функція двох змінних(x, y) не має локальних мінімумів. Відповідно, метастабільних конфігурацій частинок теж немає.

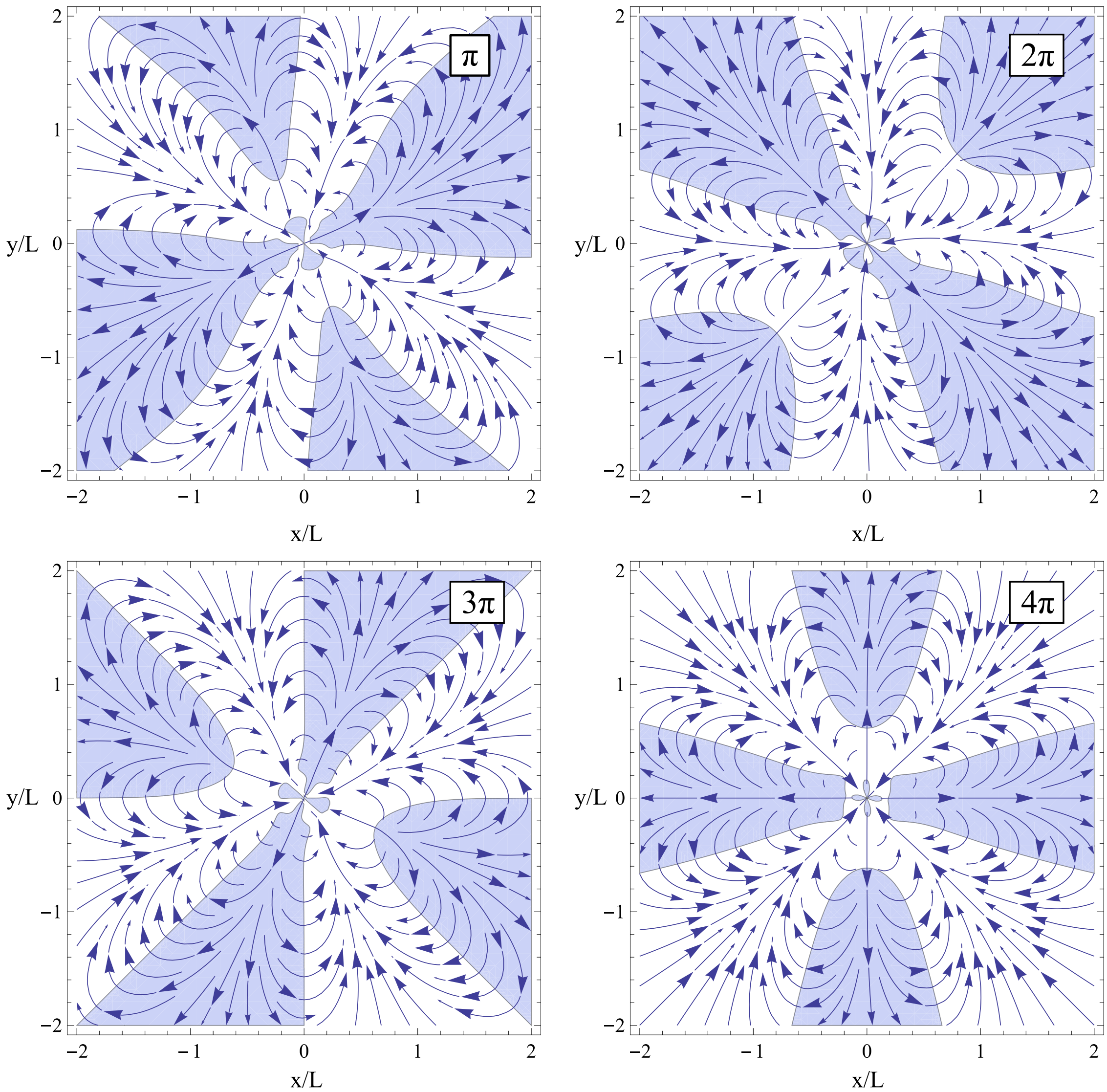


Рис. 6.4 Карти “квадруполь-квадрупольної” взаємодії між частинками з координатами $(x, y, L/2)$ і $(0, 0, L/4)$. Стрілки вказують напрям сили $\mathbf{F} = -\nabla U_{\text{QQ}}$. Зафарбовано області відштовхування, $\frac{U_{\text{QQ}}}{\partial\rho} < 0$.

6.2.3 Взаємодії у вертикальних площинах

Нехай тепер одна частинка знаходиться в центрі комірки, $z' = \frac{L}{2}$, а інша, на відміну від попередніх випадків, може рухатись вільно. Якщо все це відбувається у π-комірці, то енергія взаємодії як функція координат другої частинки (x, y, z) описується виразом

$$-\frac{U_{\mathrm{QQ}}}{4\pi KQQ'} = -\cos 2qz\frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial x'\partial y\partial y'} - \sin 2qz\left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x'\partial y\partial y\partial y'} - \frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial x\partial x'\partial y'}\right) +$$
$$+\sin qz\frac{\partial^4 G_v}{\partial y\partial y'\partial z\partial z'} + \cos qz\frac{\partial^4 G_v}{\partial x\partial y'\partial z\partial z'} +$$
$$+2q\cos qz\frac{\partial^3 G_v}{\partial y\partial y'\partial z'} - 2q\cos qz\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial x'\partial z} - 2q\sin qz\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial y'\partial z'} - 2q\sin qz\frac{\partial^3 G_v}{\partial x'\partial y\partial z} +$$
$$+4q^2\sin qz\frac{\partial^2 G_v}{\partial x\partial x'} - 4q^2\cos qz\frac{\partial^2 G_v}{\partial x'\partial y}. \quad (6.25)$$

Подібно, в 2π-комірці

$$-\frac{U_{\mathrm{QQ}}}{4\pi KQQ'} = \cos 2qz\frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial x'\partial y\partial y'} + \sin 2qz\left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x'\partial y\partial y\partial y'} - \frac{\partial^4 G_u}{\partial x\partial x\partial x'\partial y'}\right) -$$
$$-\cos qz\frac{\partial^4 G_v}{\partial x\partial x'\partial z\partial z'} - \sin qz\frac{\partial^4 G_v}{\partial x'\partial y\partial z\partial z'} -$$
$$-2q\cos qz\frac{\partial^3 G_v}{\partial x'\partial y\partial z'} - 2q\cos qz\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial y'\partial z} - 2q\sin qz\frac{\partial^3 G_v}{\partial y\partial y'\partial z} + 2q\sin qz\frac{\partial^3 G_v}{\partial x\partial x'\partial z'} -$$
$$-4q^2\cos qz\frac{\partial^2 G_v}{\partial y\partial y'} + 4q^2\sin qz\frac{\partial^2 G_v}{\partial x\partial y'}. \quad (6.26)$$

На жаль, проілюструвати тут поведінку функції трьох змінних неможливо. Тому зупинимося лише на взаємодіях в площинах xz та yz. Як і в попередньому пункті, карти взаємодії суттєво залежать від типу комірки, і складаються з кількох відокремлених зон притягання-відштовхування (див. Рис. 6.5). Це, в свою чергу, вказує на існування стаціонарних точок на енергетичній поверхні. Важлива відмінність цього випадку полягає в тому, що деякі з цих точок (позначені зірочками на Рис. 6.5) відповідають мінімумам енергії як функції змінних (x, z) і (y, z), відповідно. Такий профіль енергії може бути причиною складної динаміки колоїдних частинок в хо-

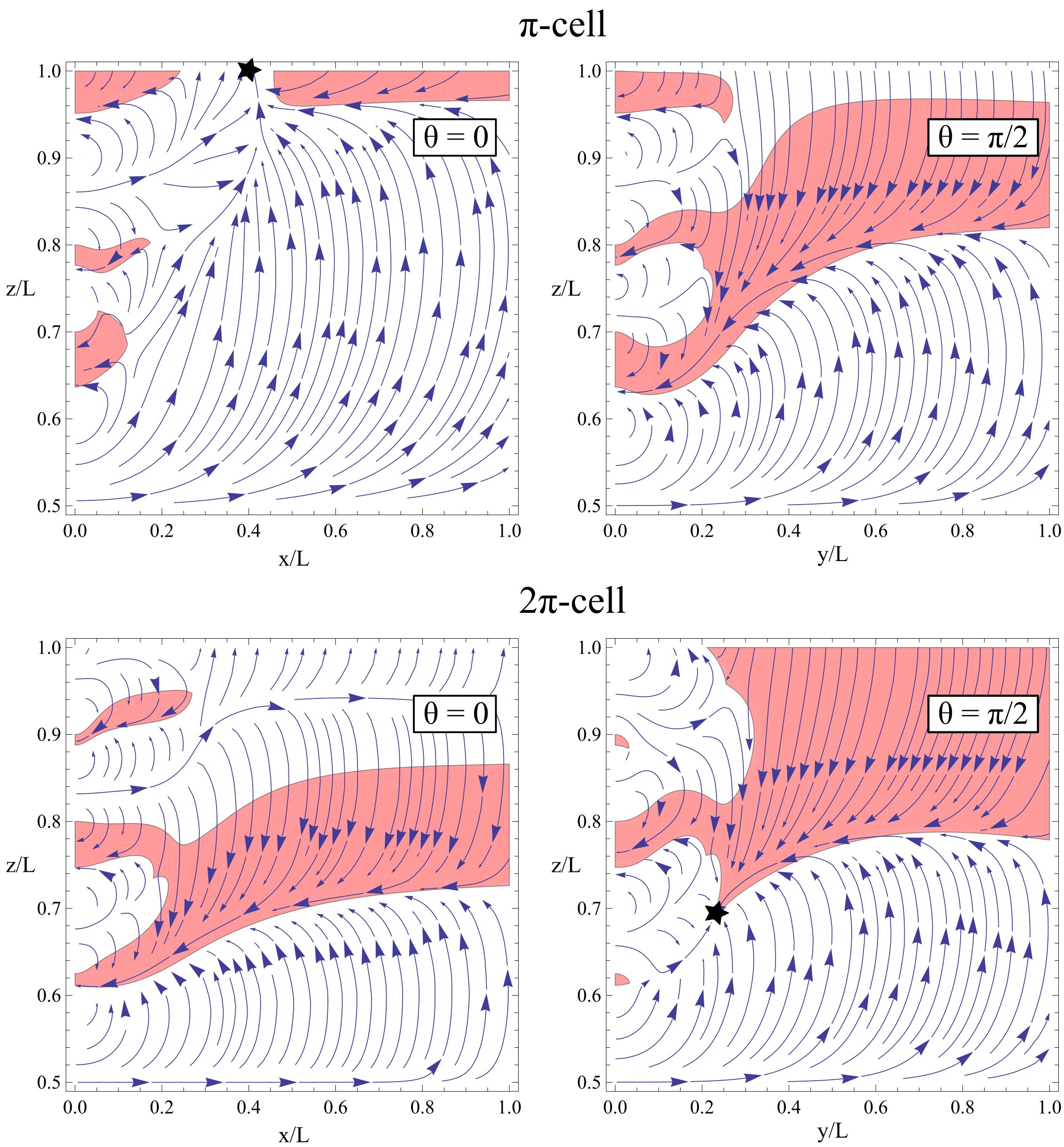


Рис. 6.5 Карти “квадруполь-квадрупольної” взаємодії в площинах xz ($\theta = 0$, вздовж напряму натирання) та yz ($\theta = \pi/2$, перпендикулярно до натирання). Одна частинка знаходиться в точці $(0, 0, L/2)$, а інша – в точці (x, y, z) [рухається вільно]. Стрілками показано напрям сили $\mathbf{F} = -\nabla U_{\mathrm{QQ}}$. В зафарбованих областях $\frac{\partial U_{\mathrm{QQ}}}{\partial \rho}$ і $\frac{\partial U_{\mathrm{QQ}}}{\partial z}$ є додатними. Зірочки позначають точки мінімуму енергії взаємодії як функції (x, z) та (y, z). Всі карти симетричні відносно площини $z = L/2$. Ліві, крім того, симетричні відносно площини yz, а праві – відносно площини xz.

лестеричній комірці. Так, наприклад, нещодавно в [71] експериментально спостерігався осцилюючий рух великих частинок в комірках з $N \geqslant 2$.

6.3 Роль перехресних доданків

Повернемось тепер до ролі перехресних доданків ($\frac{\partial u}{\partial x}v$, $\frac{\partial v}{\partial x}u$ і т.д.) в об'ємній енергії (6.3). В загальному випадку строге послідовне врахування таких членів є складним. Проте, їхній вплив на взаємодію частинок легко оцінити. Справді, можемо вважати відкинуту раніше частину вільної енергії деяким додатковим джерелом деформацій

$$F^{(2)}_{\text{source}} = Kq \sum_p \int d\mathbf{r}\, \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_p) \left[(\tfrac{\partial u}{\partial x}v - \tfrac{\partial v}{\partial x}u) \cos qz + (\tfrac{\partial u}{\partial y}v - \tfrac{\partial v}{\partial y}u) \sin qz \right], \tag{6.27}$$

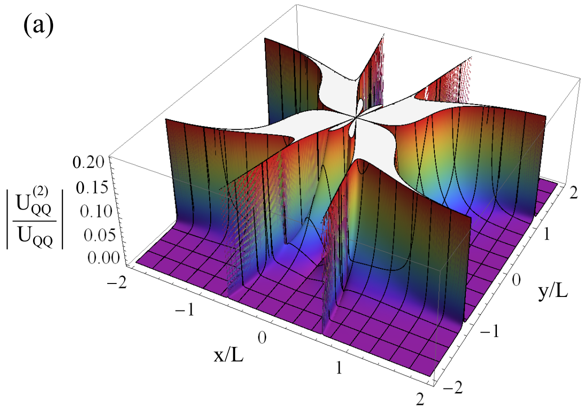
Тоді підставляючи "незбурені" розв'язки $u(\mathbf{r}) = -(4\pi K)^{-1} \sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{B}_p \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_p) G_u(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ і $v(\mathbf{r}) = -(4\pi K)^{-1} \sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{C}_p \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'_p) G_v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, де $G_u(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ і $G_v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ функції Гріна (6.14) і (6.15), відповідно, у вираз (6.27), бачимо, що недіагональна частина вільної енергії дає наступну поправку до U_{QQ}

$$U^{(2)}_{\text{QQ}} = \frac{q}{8\pi^2 K} \left\{ \cos qz_p \left[\widehat{B}_{p'} \frac{\partial G_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'})}{\partial x_p} \right] \left[\widehat{C}_{p'} G_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) \right] + \right. \\ \left. + \sin qz_p \left[\widehat{B}_{p'} \frac{\partial G_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'})}{\partial y_p} \right] \left[\widehat{C}_{p'} G_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) \right] \right\} \tag{6.28}$$

Враховуючи асимптотику $K_m(x) \propto \exp\left[-x\right]/\sqrt{x}$ при $x \to \infty$, отримаємо

$$\left| \frac{U^{(2)}_{\text{QQ}}}{U_{\text{QQ}}} \right| \propto \frac{\sum_{n,m} \exp\left[-(n+m)\pi\rho/L\right]/(\sqrt{nm}\pi\rho/L)}{\sum_n \exp\left[-n\pi\rho/L\right]/\sqrt{n\pi\rho/L}} \to 0, \quad \frac{\rho}{L} \to \infty \tag{6.29}$$

Таким чином, перехресні доданки практично не впливають на взаємодію, якщо відстань між частинками перевищує товщину комірки. Щоб пролити трохи світла на випадок малих відстаней, помістимо частинки всередину π-комірки, $z = z' = L/2$. Аналізуючи Рис. 6.6, приходимо до висновку, що в такому випадку недіагональні доданки можуть бути важливими. Їхній вклад, щоправда, залежить від взаємного розташування частинок, і за певних умов може бути строго нульовим. Зокрема, для такої конфігурації $U^{(2)}_{\mathrm{QQ}} = 0$ вздовж осей x та y.



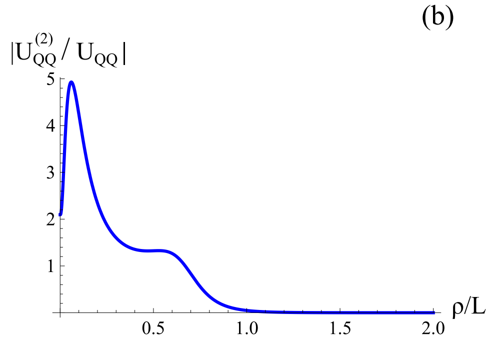


Рис. 6.6 Вклад перехресних доданків у взаємодію в π-комірці. Частинки розташовані в точках $(x, y, L/2)$ та $(0, 0, L/2)$. **(a)**: $\left|U^{(2)}_{\mathrm{QQ}}/U_{\mathrm{QQ}}\right|$ як функція положення частинки в площині xy. **(b)**: перетин поверхні $\left|U^{(2)}_{\mathrm{QQ}}/U_{\mathrm{QQ}}\right|$ площиною $x = y$ ($\theta = \pi/4$).

6.4 Висновки

Ми використали метод, запропонований в [28,55,56,58], для теоретичного описання ефективних пружних взаємодій між колоїдними частинками в холестеричних рідких кристалах. Було отримано загальні вирази для енергії парної взаємодії між малими сферичними частинками (значно меншими за крок спіралі) в холестеричній комірці. Енергія взаємодії в цьому випадку має складніший вигляд, ніж в нематичному середовищі. Відсутність трансляційної симетрії, пов'язана зі спіральною періодичністю, та локальне нематичне впорядкування холестериків проявляє себе в складному характері карт притягання і відштовхування. Такі карти значною мірою залежать від числа кроків спіралі, що вкладаються в комірку. Особливо, якщо частинки знаходяться на різних відстанях від стінок. Карти взаємодії у вертикальних площинах (паралельних до напряму спіралі) чітко вказують на нетривіальну динаміку руху колоїдних частинок в холестеричному середовищі.

Спільною особливістю колоїдних взаємодій в обмежених холестериках та нематиках є конфайнмент-ефект. В обох випадках екранування взаємодії на відстанях більших за товщину комірки L не залежить від форми частинок. Природа цього ефекту цілком визначається геометрією обмежуючих поверхонь. В холестериках, однак, він починає проявлятися на більших відстанях.

Ще однією цікавою особливістю взаємодії між сферичними частинками в холестериках є присутність доданків неквадрупольного типу (доданків, які не поводяться як $1/\rho^5$ при $\rho \to 0$) в потенціалі взаємодії частинок квадрупольної симетрії. Цей ефект є відображенням порушення симетрії розподілу директора навколо частинки у випадку спірального основного стану. Ми сподіваємося, що це передбачення буде підтверджене експериментально.

Вклад перехресних доданків, присутніх у вільній енергії холестеричного рідкого кристалу, в потенціал взаємодії є незначним, якщо відстань між частинками перевищує товщину комірки. Хоча на менших відстанях їхнім вкладом в загальному випадку нехтувати не можна, він може бути нульовим вздовж певних напрямків.

Одним з можливих продовжень даного наближення є перехід до частинок більших розмірів. В такому випадку градієнтне розвинення $\mathbf{n}_0(\mathbf{s})$ у функціоналі (6.5) є недопустимим. Ми очікуємо, що збереження точного виразу для $\mathbf{n}_0(\mathbf{s})$ приведе до суттєво інших кінцевих результатів.

РОЗДІЛ 7
СМЕКТИЧНІ КОЛОЇДИ

Цей розділ присвячений особливостям колоїдних взаємодій в смектичних рідких кристалах. З-поміж інших їх вирізняє шарувата структура (див. Рис. 7.1). При цьому, в межах одного шару молекули розташовані хаотично. Однак, їхня орієнтація в середньому зберігається і є перпендикулярною до площини шару (для спрощення ми розглядаємо лише смектики-А). Певний позиційний порядок, присутній в таких середовищах, накладає обмеження на деформації, що можуть в них існувати. Ми покажемо, що послідовне врахування таких обмежень в рамках континуального наближення приводить до суттєво інших потенціалів взаємодії між малими (співвимірними з товщиною смектичного шару) частинками, ніж ті, що були знайдені раніше в [72, 74, 75, 99].

7.1 Загальне наближення

Якщо деформації, створені частинками, малі, смектичний рідкий кристал може бути повністю описаний в термінах скалярного поля $u(\mathbf{r})$, яке в кожній точці задає відхилення шару вздовж нормалі до нього (див. Рис. 7.1). Феноменологічно в рамках такого континуального наближення об'ємна вільна енергія кристалу може бути представлена в наступному гармонічному вигляді [100]:

$$F_b = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\left[B(\nabla_z u)^2 + K(\nabla_\perp^2 u)^2\right], \tag{7.1}$$

де B – модуль стиснення, K – пружна константа, $\nabla_\perp$ є оператором градієнта в площині xy (вісь zвважаємо нормальною до площини шарів). Оскільки F_b має бути інваріантом відносно довільних поворотів системи, $\nabla_z u$ в (7.1)

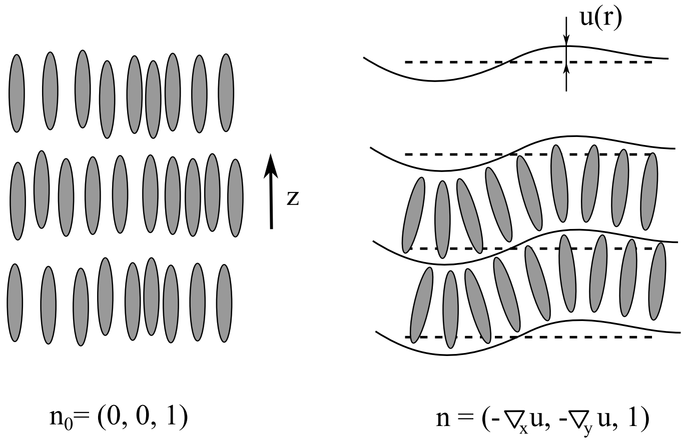


Рис. 7.1. Основний та деформований стани смектиків-А.

може бути замінений на $\nabla_z u - (\nabla u)^2/2$ [100]. При цьому неквадратичні (їх в такому випадку часто називають нелінійними) доданки, що з'являються після такої заміни, можуть суттєво впливати на поведінку системи. Якщо, наприклад, в упорядкуванні шарів виникають дислокації, то лінійна і нелінійна теорії дають істотно різні профілі зміщень [101, 102]. При цьому експериментально підтверджуються лише результати нелінійної теорії [103]. Незважаючи на це, величина взаємодії між двома дислокаціями є однаковою в обох підходах [102]. Ми, на щастя, позбавлені таких труднощів, оскільки у випадку слабкого зчеплення $u(\mathbf{r})$ є всюди малими і гладкими, $\nabla u \ll 1$. Тому нелінійною частиною вільної енергії можемо знехтувати.

Ввівши деяку характеристичну довжину $\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$ порядку товщини шару, можемо трохи спростити вираз (7.1):

$$F_b = \frac{B}{2} \int d\mathbf{r} \left[(\nabla_z u)^2 + \lambda^2 (\nabla_\perp^2 u)^2 \right]. \tag{7.2}$$

Для подальшого аналізу зручно представити $u(\mathbf{r})$ через інтеграл Фур'є, $u(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) u(\mathbf{q})$. Тоді

$$F_b = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{B}{2} \left[q_z^2 |u(\mathbf{q})|^2 + \lambda^2 q_\perp^4 |u(\mathbf{q})|^2 \right]. \tag{7.3}$$

де $\mathbf{q} = (q_\perp, q_z)$ є хвильовим вектором зміщень.

Як і в нематиках та холестериках, молекули смектика взаємодіють з поверхнею колоїдної частинки. Власне, така взаємодія і є джерелом деформацій рідкого кристалу. Її енергія є універсальною в усіх рідкокристалічних фазах, і може бути представлена у вигляді суми інтегралів по поверхнях колоїдних частинок:

$$F_s = \sum_p \oint d\mathbf{s}\, W(\mathbf{s})\left[\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})\cdot\mathbf{n}(\mathbf{s})\right]^2. \tag{7.4}$$

Тут, як і раніше, $\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})$ – вектор-нормаль, $W(\mathbf{s})$ – константа зчеплення, а $\mathbf{n}(\mathbf{s})$ – директор в точці $\mathbf{s}$ на поверхні p-ї частинки. $W(\mathbf{s}) > 0$ відповідає випадку планарного (тангенціального) зчеплення, а $W(\mathbf{s}) < 0$ – гомеотропного (нормального).

Обмежимося розглядом частинок зі слабким анкорінгом, $WR/K \ll 1$, де R – характерний розмір частинки. Зазвичай, $W \sim 10^{-5}\, J/m^2$ і $K \sim 10^{-11}\, J/m$. Очевидно, для частинок співмірних з товщиною шару $(\sim 10^{-9}\, m)$ умова малості зчеплення виконується добре. В такому разі запропонований нижче підхід дозволяє визначити, принаймні якісно, всі можливі деформації, створені частинкою довільної форми. У випадку сильного зчеплення така задача є нелінійною. В нематиках на допомогу приходить наближення шуби [22,28,29,55,56,58]. Нагадаємо вкотре, що шуба є замкненою областю, що оточує частинку і містить всередині всі нелінійні деформації. А її симетрія співпадає з реальною симетрією розподілу директора. Таким чином, всюди за межами шуби деформації можуть вважатися малими. Ми сподіваємось, що таке наближення може бути корисним і в смектичних рідких кристалах. Отож, вважатимемо, що відхилення директора від його стану $\mathbf{n}_0$ є всюди малими: $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}), |\delta\mathbf{n}| \ll 1$. Далі з усіх смектичних фаз виділимо смектики-A, оскільки в них зв'язок між $\mathbf{n}$ та u є найпростішим: $\delta\mathbf{n} = -\nabla_\perp u$, [100]. Тобто, $\delta n_x = -\frac{\partial u}{\partial x}$, $\delta n_y = -\frac{\partial u}{\partial y}$.

Тепер перепишемо поверхневу енергію (7.4) в термінах $u(\mathbf{r})$. В загальному випадку це можна зробити так

$$F_s = \sum_p \widehat{A}_p(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}_p) \tag{7.5}$$

де оператор $\widehat{A}_p(\mathbf{r})$ визначається формою p-ї частинки. В явному вигляді $F_s = -\sum_p \sum_{l=x,y} \left\{ \alpha_{zl} + \sum_m \beta_{zlm}(\mathbf{k}_m \cdot \nabla) + \sum_{m,n} \gamma_{zlmn}(\mathbf{k}_m \cdot \nabla)(\mathbf{k}_n \cdot \nabla) \right\} \nabla_l u$ [28, 55, 56, 58]. Тут $\alpha_{kl}, \beta_{klm}, \gamma_{klmn}$ є тензорними характеристиками, поверхні частинки (шуби), які містять всю інформацію про симетрію розподілу директора [21,22], $\alpha_{kl} = 2 \oint d\mathbf{s} W_c(\mathbf{s}) \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s})$, $\beta_{klm} = 2 \oint d\mathbf{s} W_c(\mathbf{s}) \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \rho_m(\mathbf{s})$ і $\gamma_{klmn} = \oint d\mathbf{s} W_c(\mathbf{s}) \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \rho_m(\mathbf{s}) \rho_n(\mathbf{s})$ де $\boldsymbol{\rho}$ є вектором, проведеним з центру мас частинки в точку s на поверхні. Нижче матимемо на увазі, що

$$\widehat{A}_p(\mathbf{r}) = -\widehat{a}_p \nabla_\perp, \tag{7.6}$$

де $\widehat{a}_p$ побудовані з певних, залежних від симетрії частинки (шуби), комбінацій тензорних коефіцієнтів α, β, γ і операторів градієнту. В роботах [74, 75] вважалося, що $\widehat{A}_p(\mathbf{r}) = \psi \partial_z$, де ψ було сконструйоване з різних пружних моментів(дипольного, квадрупольного і т.д.). Нам же видається, що оператор (7.6) є більш доречним, оскільки він природно виникає в результаті представлення поверхневої енергії у вигляді точкового джерела деформацій.

Повна енергія системи є сумою об'ємної та поверхневої енергій $F = F_b + F_s$. Поле зміщень $u(\mathbf{r})$ тоді задовольняє рівняння Ейлера-Лагранжа:

$$\frac{\delta F}{\delta u\left(\mathbf{r}\right)} = \frac{\delta\left(F_b + F_s\right)}{\delta u\left(\mathbf{r}\right)} = 0. \tag{7.7}$$

Для Фур'є-образу $u(\mathbf{q})$ (7.7) є лінійним алгебраїчним рівнянням

$$\frac{B}{2}\left[q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4\right] u^*(\mathbf{q}) = -\sum_p \widehat{A}_p(\mathbf{q}), \tag{7.8}$$

де $\widehat{A}_p(\mathbf{q})$ є Фур'є-представленням оператора $\widehat{A}_p(\mathbf{r})$. Підставляємо розв'язок цього рівняння

$$u(\mathbf{q}) = -\frac{2}{B} \sum_p \frac{A_p^*(\mathbf{q})}{\left[q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4\right]} \tag{7.9}$$

у вільну енергію системи, і знаходимо, що $F = \sum_{p>p'} U_{pp'} + \sum_p U_p$, де U_p є власною енергією p-ї частинки, а $U_{pp'}$ описує взаємодію між частинками p і p',

$$U^0_{pp'} = \frac{1}{\pi^3 B}\widehat{a}_p\widehat{a}_{p'}\partial_\perp\partial'_\perp \int d\mathbf{q}\frac{e^{-i\mathbf{qr}}}{q_z^2+\lambda^2 q_\perp^4} = \tag{7.10}$$

$$= \frac{2}{\pi^2 B}\widehat{a}_p\widehat{a}_{p'} \int\limits_0^\infty q_\perp^3 dq_\perp \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dq_z \frac{\exp(-iq_z z)J_0(q_\perp r_\perp)}{q_z^2+\lambda^2 q_\perp^4} \tag{7.11}$$

тут $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}$. Ми використовуємо верхній індекс “0” для позначення вже відомих результатів. Після інтегрування за всіма хвильовими векторами отримуємо вираз, знайдений раніше в [74, 75]:

$$U^0_{pp'} = \frac{\widehat{a}_p\widehat{a}_{p'}}{\pi\lambda^2 B z}\exp\left(-\frac{r_\perp^2}{4\lambda z}\right) \tag{7.12}$$

Бачимо, що при $z \to 0$ $U^0_{pp'} \to 0$. Тобто, частинки, розташовані в одному шарі, не взаємодіють між собою. Така ситуація видається вкрай дивною.

7.2 Обрізання хвильових векторів деформацій

Справді, в приведених вище розрахунках ми ніде не взяли до уваги шарувату структуру смектичного кристалу. А така структура насправді накладає обмеження на хвильові вектори деформацій поля директора. Справа в тому, що деформації з $|\mathbf{q}| \geqslant q_0$, де q_0 порядку $1/\lambda$, не можуть давати вклад у взаємодію, оскільки їхнє існування лежить за межами континуального опису рідких кристалів. Більше того, за наявності таких короткохвильових збурень сама можливість шаруватого впорядкування молекул викликає сумніви. Подібне обрізання хвильових векторів широко застосовується в дослідженнях ефекту Казимира в смектичних шарах для усунення нескінченних значень енергії [76, 77]. Параметр обрізання відповідає найбільш коротко-хвильовим флуктуаціям, і є порядку оберненої молекулярної довжини. Це природне обмеження для смектиків. Тому ми не можемо інтегрувати по всіх хвильових векторах у виразі (7.10).

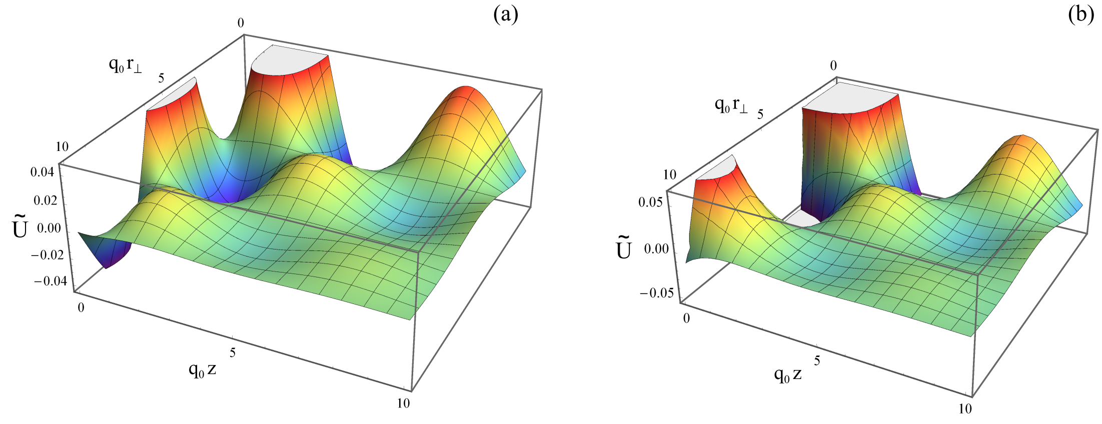


Рис. 7.2 Результати чисельного знаходження енергії взаємодії між асиметричними (a) та аксіально-симетричними (b) частинками як функції двох змінних. $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\alpha^2 q_0^3)$ на (a), і $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\beta^2 q_0^5)$ на (b). Аналітичні результати практично ідентичні чисельним, а тому тут не показані.

Строга умова $|\mathbf{q}| \geqslant q_0$, щоправда, сильно ускладнює подальший розгляд. Щоб цього уникнути, трохи її послабимо, і будемо вимагати, щоб $|q_z| \leqslant q_0$ і $q_\perp \leqslant q_0$. Тоді енергія парної взаємодії між частинками визначається наступним інтегралом

$$U_{pp'} = \frac{2}{\pi^2 B} \widehat{a}_\perp^p \widehat{a}_\perp^{p'} \int\limits_0^{q_0} q_\perp^3 dq_\perp \int\limits_{-q_0}^{+q_0} dq_z \frac{\exp(-iq_z z) J_0(q_\perp r_\perp)}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4} \tag{7.13}$$

Обчисливши його по q_z, отримаємо, що

$$U_{pp'} = \frac{2}{\pi^2 B} \widehat{a}_\perp^p \widehat{a}_\perp^{p'} \int\limits_0^{q_0} W(q_\perp, z) J_0(q_\perp r_\perp) q_\perp^3 dq_\perp \tag{7.14}$$

де

$$W(q_\perp, z) = \int\limits_{-q_0}^{+q_0} dq_z \frac{\exp(-iq_z z)}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4} = -\frac{iz}{2a} \left\{ \exp(-a) E_1(-a + ib) - \right.$$

$$-\exp(a)E_1(a+ib)-\exp(-a)E_1(-a-ib)+\exp(a)E_1(a-ib)\}\,. \quad (7.15)$$

Тут $\mathrm{E}_1(x)$ – інтегральна показникова функція $\mathrm{E}_1(x)=\int_x^\infty dt\, e^{-t}/t,\ a=\lambda q_\perp^2 z$ і $b=q_0 z$. Строгий аналітичний розрахунок інтегралу (7.14) є досить складним, але інтегрування легко виконується чисельно. Результати розрахунків для деяких спеціальних випадків (див. нижче) приведені на Рис. 7.2.

Щоб просунутись шляхом аналітичного описання досліджуваної системи, скористаємось тим, що $W(q_\perp,z)$ як функція $q_\perp$ змінюється значно повільніше ніж $q_\perp^3 J_0(q_\perp r_\perp)$ (див. Рис. 7.3). Тому в (7.14) функцію $W(q_\perp,z)$ можна замінити її асимптотикою для малих $q_\perp$ ($a\ll 1$)

$$W(q_\perp,z)=-iz\left(-\frac{ie^{-ib}}{b}-\frac{ie^{ib}}{b}+E_1(-ib)-E_1(ib)\right)+\mathcal{O}\left(a^2\right) \quad (7.16)$$

Тоді після нескладних розрахунків отримаємо наступне:

$$U_{pp'}=\frac{2}{\pi^2 B}\widehat{a}_\perp^p\widehat{a}_\perp^{p'}\left[-\frac{2}{q_0}\cos q_0 z+iz\mathrm{E}_1(iq_0 z)-iz\mathrm{E}_1(-iq_0 z)\right]\times$$
$$\times\left[2\frac{q_0^2}{r_\perp^2}J_2(q_0 r_\perp)-\frac{q_0^3}{r_\perp}J_3(q_0 r_\perp)\right] \quad (7.17)$$

Важливо, що $W(q_\perp,z)$ є “повільною” на всьому проміжку $q_\perp\in[0,\infty]$. Відтак, вираз (7.17) є справедливим для довільних відстаней між частинками. Щоб проілюструвати особливості взаємодії, що випливають з цього загального представлення, розглянемо нижче два спеціальні випадки.

7.2.1 Асиметричні частинки

І розпочнемо ми з асиметричних частинок. Для них першим ненульовим коефіцієнтом в розкладі оператора $\widehat{A}_p$ є $\alpha_{z\perp}=\alpha$. Таким чином, головний вклад у взаємодію дає

$$U_{pp'}=\frac{2\alpha^2}{\pi^2 B}\left[-\frac{2}{q_0}\cos q_0 z+iz\mathrm{E}_1(iq_0 z)-iz\mathrm{E}_1(-iq_0 z)\right]\times$$
$$\times\left[2\frac{q_0^2}{r_\perp^2}J_2(q_0 r_\perp)-\frac{q_0^3}{r_\perp}J_3(q_0 r_\perp)\right] \quad (7.18)$$

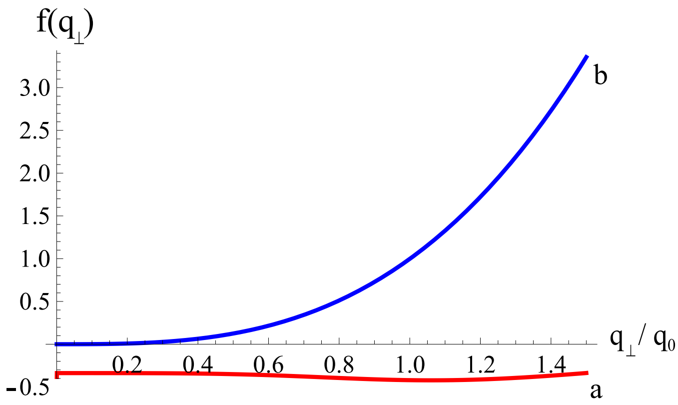


Рис. 7.3 $W(q_\perp, z)$ [лінія a] і $q_\perp^3 J_0(q_\perp r_\perp)$ [лінія b] як функції $q_\perp/q_0$. Тут $r_\perp = z = \lambda = 1/q_0$, $f(q_\perp) = W(q_\perp, z)/q_0^3$ і $f(q_\perp) = q_\perp^3 J_0(q_\perp r_\perp)/q_0^3$, відповідно. Оскільки $W(q_\perp, z)$ є “повільною” для всіх $q_\perp/q_0$, то вирази (7.16) і (7.17) є застосовними при довільних $r_\perp$ і z.

Легко бачити, що цей потенціал, на відміну від $U^0_{pp'}$, не є нульовим при $z = 0$, і не має сингулярності в початку координат. Якщо $z \to 0$, то $U_{pp'} \to -\frac{4\alpha^2}{\pi^2 B}\left[2q_0 J_2(q_0 r_\perp)/r_\perp^2 - q_0^2 J_3(q_0 r_\perp)/r_\perp\right]$. Зі зростанням відстані енергія зменшується, повільно осцилюючи (див. Рис. 7.4a). Крім того, (7.18) дає принципово іншу залежність $U_{pp'}(r_\perp)$, ніж знайдена в [74,75]. Там, наприклад, було показано, що при $r_\perp = 0$ (частинки знаходяться одна над одною) взаємодія є повністю відштовхувальною і монотонно спадає з відстанню, $U^0_{pp'} = \frac{\alpha^2}{\pi\lambda^2 Bz}$. Водночас, вираз (7.18) вказує на те, що енергія має немонотонну природу, $U_{pp'} = \frac{\alpha^2 q_0^3}{2\pi^2 B}\left[-2\cos q_0 z + iq_0 z \mathrm{E}_1(iq_0 z) - iq_0 z \mathrm{E}_1(-iq_0 z)\right]$. А, отже, вздовж осі z зони притягання і відштовхування змінюють одна одну (див. Рис. 7.5a). $U_{pp'}$ як функція двох змінних зображена на Рис. 7.2a. Зображений там графік, отриманий шляхом чисельного обчислення інтегралу (7.14), дозволяє очікувати на формування різноманітних структур в системах таких частинок.

7.2.2 Аксіально-симетричні частинки

У випадку малих аксіально-симетричних частинок з дипольною симетрією (конуси, скажімо) першим ненульовим коефіцієнтом в поверхневій

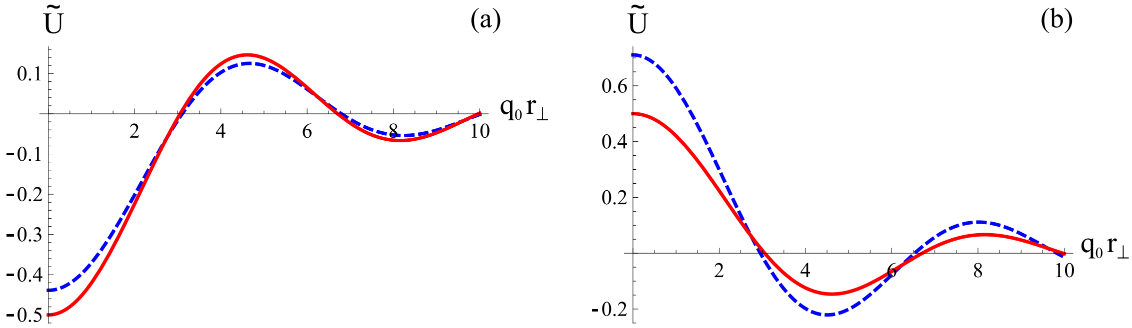


Рис. 7.4 Обезрозмірена енергія взаємодії між двома частинками, розташованими в одному смектичному шарі, $z = 0$. Суцільні лінії відповідають аналітичним результатам для "α-" і "β-частинок", $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\alpha^2 q_0^3)$ і $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\beta^2 q_0^5)$ на (a) та (b), відповідно. Штриховими лініями зображено результати чисельних розрахунків.

енергії є $\beta_{zz\perp} = \beta$. Тоді

$$U_{pp'} = -\frac{2\beta^2}{\pi^2 B}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left[-\frac{2}{q_0}\cos q_0 z + iz\mathrm{E}_1(iq_0 z) - iz\mathrm{E}_1(-iq_0 z)\right]\times$$
$$\times\left[2\frac{q_0^2}{r_\perp^2}J_2(q_0 r_\perp) - \frac{q_0^3}{r_\perp}J_3(q_0 r_\perp)\right] \quad (7.19)$$

Попри різну симетрію, взаємодія таких частинок в дечому нагадує взаємодію "α-часток". Зокрема, обидва потенціали осцилюють з майже однаковими періодами. Цікаво, що подібні осциляції інтенсивності світла, які виникають в результаті інтегрування за хвильовими векторами в скінченних межах, спостерігаються також при дифракції Фраунгофера на щілині скінченої ширини [104] .

В межах одного смектичного шару, коли $z = 0$,

$$U_{pp'} = \frac{4\beta^2}{\pi^2 B}\left[2q_0^3 J_2(q_0 r_\perp)/r_\perp^2 - q_0^4 J_3(q_0 r_\perp)/r_\perp\right]$$

(див. Рис. 7.4b). Як і в попередньому випадку, енергія взаємодії між частинками, розташованими на осі z ($r_\perp = 0$), осцилює з відстанню, $U_{pp'} = -\frac{\beta^2 q_0^3}{2\pi^2 B}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left[-2\cos q_0 z + iq_0 z\mathrm{E}_1(iq_0 z) - iq_0 z\mathrm{E}_1(-iq_0 z)\right]$ (див. Рис. 7.5b). Зверніть увагу, що $U^0_{pp'} = -\frac{2\beta^2}{\pi\lambda^2 B}\frac{1}{z^3}$ передбачає лише притягання між такими

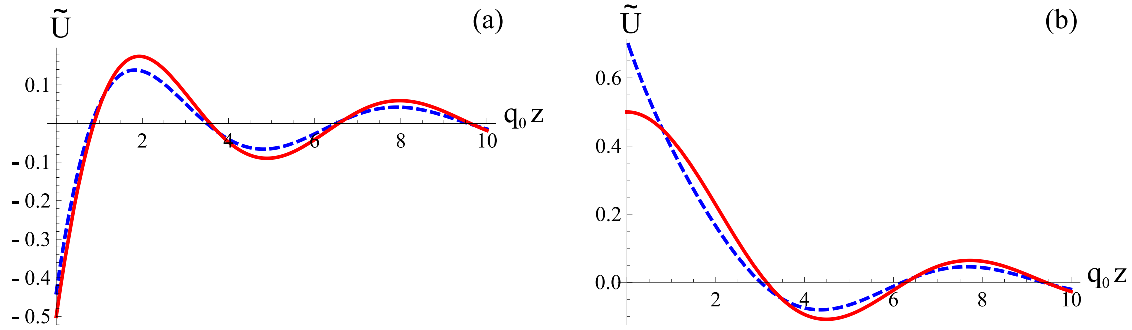


Рис. 7.5 Обезрозмірена енергія взаємодії між двома частинками, розташованими на осі z, $r_\perp = 0$. Суцільні лінії відповідають аналітичним результатам для "α-" і "β-частинок", $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\alpha^2 q_0^3)$ на (a), і $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\beta^2 q_0^5)$ на (b). Штриховими лініями зображено результати чисельних розрахунків.

частинками [74, 75]. $U_{pp'}$ як функція двох змінних показана на Рис. 7.2b.

Слід відзначити, що схожа немонотонна, але не осцилююча, залежність енергії від відстані була отримана в [99]. А саме: за межами параболи $r_\perp^2 = 4\lambda z$ частинки притягуються, всередині – відштовхуються. Подібний характер притаманний водночас взаємодії між двома дислокаціями в смектичному рідкому кристалі [100].

Очевидно, якщо покласти в (7.18) і (7.19) $z = r_\perp = 0$, отримаємо подвоєні значення власних енергій частинок. Як і енергії парних взаємодій, одночастинкові теж є скінченними. Зокрема, $U_p = -\frac{\alpha^2 q_0^3}{2\pi^2 B}$ і $U_p = \frac{\beta^2 q_0^5}{2\pi^2 B}$ для асиметричних і аксіально симетричних частинок, відповідно. Поки їхні абсолютні значення зростають зі збільшенням q_0, $U_{pp'}$ як функція q_0 не є монотонною. Її поведінка показана на Рис. 7.6.

Як випливає з (7.18) і (7.19), величину взаємодії між частинками співмірними з товщиною шару λ можна оцінити як $U_{pp'} \sim 8a^2(\frac{R}{\lambda})^4 \cdot K^2/\lambda B$, де ми використали таке означення: $\beta = -4\pi K d$ [21, 22], а дипольний момент (тут він позначений через d) $d = aR^2$ [20]. В більшості випадків $B \sim 10^7\ J/m^3$, $K \sim 10^{-11}\ J/m$. Тоді для $a \sim 2$ [20] і $R \sim 2\lambda$ енергія колоїдних взаємодій в смектичному рідкому кристалі складає порядку $10^2 kT$. Якщо частинки є

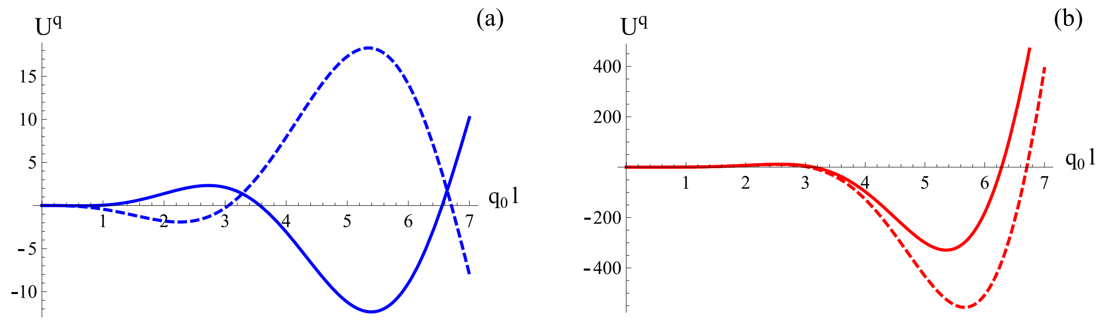


Рис. 7.6 Залежність енергії взаємодії між частинками від параметру обрізання q_0 при $r_\perp = 0$, $z = l$ (суцільні лінії) і при $r_\perp = l$, $z = 0$ (штрихові лінії). $U^q = U_{pp'}\pi^2 Bl^3/(2\alpha^2)$ на (a), і $U^q = U_{pp'}\pi^2 Bl^5/(2\beta^2)$ на (b).

більшими за λ, і не руйнують при цьому шарувату структуру, то в нагоді може стати наближення шуби, описане вище. При цьому можемо отримати значення енергії, які узгоджуються з експериментальними даними [60]. За порядком величини $(\sim 10^3 kT)$ вони співпадають з типовими енергіями в нематичних рідкокристалічних колоїдах.

7.3 Висновки

Колоїдні частинки в рідкому кристалі притягуються або відштовхуються, оскільки створені ними деформації пружного поля директора перекриваються. В рамках континуального описання смектичного порядку можуть існувати лише деформації (зміщення смектичних шарів) з характеристичними довжинами хвиль більшими за товщину шару. Таке обмеження є аналогічним, наприклад, поняттю частоти Дебая в твердих тілах. Подібні обмеження на хвильові вектори флуктуацій широко використовуються в розрахунках сили Казимира в шаруватих середовищах. Використовуючи цю ідею, ми отримали потенціал взаємодії колоїдних частинок довільної форми, який залишається правильним у всьому діапазоні відстаней між ними. Його характерними особливостями є немонотонна осциляційна поведінка та скінченні значення як у горизонтальному, так і у вертикальному напрямах. Жодна з цих властивостей не була представлена у попередніх дослідженнях, які враховували деформації з як завгодно малими довжинами хвиль. Такий потенціал повинен приводити до осциляційного характеру руху малих частинок в смектичному середовищі. Справді, якщо частинка досягає мінімуму енергії, показаного на Рис .7.2, її рух припиняється поки вона не подолає потенціальний бар’єр.

Крім того, немонотонна природа потенціалу взаємодії забезпечує широкі можливості для утворення різноманітних колоїдних структур в смектичних рідкокристалічних колоїдах.

ВИСНОВКИ

На завершення пригадаємо основні результати дисертаційного дослідження:

1. Запропоновано загальний метод теоретичного описання ефективної пружної взаємодії між колоїдними частинками довільних форми, розміру та типу зчеплення в обмежених нематичних рідких кристалах. Характер та величина взаємодії визначається деякими ефективними характеристиками частинок – пружними мультипольними моментами. Встановлено зв'язок останніх із симетрією поля директора поблизу поверхні колоїдної частинки [29].
2. Досліджено вплив зовнішнього електричного (магнітного) поля на взаємодію аксіально-симетричних частинок в нематичній комірці. Передбачено появу керованого анізотропного притягання між пружними диполями в гометропній комірці, поміщеній в поле паралельне її стінкам [30]. Цей ефект дозволяє керувати колоїдними частинками, а відтак може мати практичне застосування.
3. Показано важливу роль пружних моментів вищих порядків (зокрема, октупольного) у формуванні колоїдних структур з дипольних частинок. Розраховано параметри таких структур та пояснено відкритий недавно ефект гігантської електрострикції тривимірних колоїдних кристалів в електричному полі [31].
4. Передбачено існування колоїдних структур, індукованих неоднорідним розподілом директора на поверхнях, що обмежують нематичний рідкий кристал [32]. Їхні характеристики не залежать від особливостей потенціалу міжчастинкової взаємодії, а визначаються лише одночастинковою енергією (енергією взаємодії частинки з обме-

жуючими поверхнями). Це передбачення теж відкриває можливості керування колоїдними частинками.

5. Встановлено характер взаємодії сферичних частинок, радіуси яких є меншими за крок спіралі, в холестеричній комірці [33]. У потенціалі взаємодії присутні доданки неквадрупольної природи (нагадаємо, що самі частинки мають квадрупольну симетрію, і в нематиках взаємодіють як квадруполі). Цей ефект є яскравою ілюстрацією того, як зміна типу орієнтаційного порядку в рідкому кристалі може впливати на характер взаємодії колоїдних частинок.
6. Отримано загальний вираз для енергії взаємодії малих (співвимірних з товщиною шару) частинок довільної форми в смектичному рідкому кристалі. Показано, що послідовне врахування шаруватої структури такого середовища в рамках континуального наближення приводить до принципово іншого потенціалу міжчастинкової взаємодії. Його характерною особливістю є немонотонна залежність від відстані, що відкриває широкі можливості для утворення колоїдних структур з малих частинок [34].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Stark, Holger*. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals / Holger Stark // *Physics Reports*. — 2001. — Vol. 351, no. 6. — Pp. 387 – 474.
2. *Russel, W. B.* Colloidal Dispersions / W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowaiter. — Cambridge University Press, Cambridge, UK. — 1989.
3. *Fukuda, Jun-ichi*. Liquid Crystal Colloids: A Novel Composite Material Based on Liquid Crystals / Jun-ichi Fukuda // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2009. — Vol. 78, no. 4. — P. 041003.
4. Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids / Philippe Poulin, Holger Stark, T. C. Lubensky, D. A. Weitz // *Science*. — 1997. — Vol. 275, no. 5307. — Pp. 1770–1773.
5. *Poulin, P.* Direct Measurement of Colloidal Forces in an Anisotropic Solvent / P. Poulin, V. Cabuil, D. A. Weitz // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Dec. — Vol. 79. — Pp. 4862–4865.
6. *Poulin, P.* Inverted and multiple nematic emulsions / P. Poulin, D. A. Weitz // *Phys. Rev. E*. — 1998. — Jan. — Vol. 57. — Pp. 626–637.
7. Electric field interactions and aggregation dynamics of ferroelectric nanoparticles in isotropic fluid suspensions / D. R. Evans, S. A. Basun, G. Cook et al. // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Nov. — Vol. 84. — P. 174111.
8. *Pinkevych, I. P.* Influence of small spherical particles on the spatial director distribution and light scattering in a nematic cell / I. P. Pinkevych, V. Yu. Reshetnyak // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 1998. — Vol. 321. — P. 145.
9. Elasticity-Mediated Self-Organization and Colloidal Interactions of Solid Spheres with Tangential Anchoring in a Nematic Liquid Crystal / I. I. Sma-

lyukh, O. D. Lavrentovich, A. N. Kuzmin et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Oct. — Vol. 95. — P. 157801.

10. Optical trapping of colloidal particles and measurement of the defect line tension and colloidal forces in a thermotropic nematic liquid crystal / I. I. Smalyukh, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski et al. // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 86, no. 2. — P. 021913.
11. Interparticle Potential and Drag Coefficient in Nematic Colloids / Jurij Kotar, Mojca Vilfan, Natan Osterman et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — May. — Vol. 96. — P. 207801.
12. Two-Dimensional Nematic Colloidal Crystals Self-Assembled by Topological Defects / Igor Muševič, Miha Škarabot, Uroš Tkalec et al. // *Science*. — 2006. — Vol. 313, no. 5789. — Pp. 954–958.
13. Assembly and control of 3D nematic dipolar colloidal crystals / A. Nych, U. Ognysta, M. Škarabot at al. // *Nature Communications*. — 2013. — Vol. 4. — P. 1489.
14. *Nazarenko, V. G.* Crystal Structure in Nematic Emulsion / V. G. Nazarenko, A. B. Nych, B. I. Lev // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Jul. — Vol. 87. — P. 075504.
15. Ordered Droplet Structures at the Liquid Crystal Surface and Elastic-Capillary Colloidal Interactions / I. I. Smalyukh, S. Chernyshuk, B. I. Lev et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Sep. — Vol. 93. — P. 117801.
16. Light-induced assembly of tailored droplet arrays in nematic emulsions / Takahiro Yamamoto, Jun Yamamoto, Bohdan I. Lev, Hiroshi Yokoyama // *Applied Physics Letters*. — 2002. — Vol. 81, no. 12. — Pp. 2187–2189.
17. Photochemical switching between colloidal photonic crystals at the nematic-air interface / B. Lev, S. B. Chernyshuk, T. Yamamoto et al. // *Phys. Rev. E*. — 2008. — Aug. — Vol. 78. — P. 020701.
18. Interactions of quadrupolar nematic colloids / M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer et al. // *Phys. Rev. E*. — 2008. — Mar. — Vol. 77. — P. 031705.

19. Entangled Nematic Colloidal Dimers and Wires / M. Ravnik, M. Škarabot, S. Žumer et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Dec. — Vol. 99. — P. 247801.
20. Topological defects and interactions in nematic emulsions / T. C. Lubensky, David Pettey, Nathan Currier, Holger Stark // *Phys. Rev. E.* — 1998. — Jan. — Vol. 57. — Pp. 610–625.
21. *Lev, B. I.* Interaction of foreign macrodroplets in a nematic liquid crystal and induced supermolecular structures / B. I. Lev, P. M. Tomchuk // *Phys. Rev. E.* — 1999. — Jan. — Vol. 59. — Pp. 591–602.
22. Symmetry breaking and interaction of colloidal particles in nematic liquid crystals / B. I. Lev, S. B. Chernyshuk, P. M. Tomchuk, H. Yokoyama // *Phys. Rev. E.* — 2002. — Jan. — Vol. 65. — P. 021709.
23. *Pergamenshchik, V. M.* Coulomb-like interaction in nematic emulsions induced by external torques exerted on the colloids / V. M. Pergamenshchik, V. O. Uzunova // *Phys. Rev. E.* — 2007. — Jul. — Vol. 76. — P. 011707.
24. *Pergamenshchik, V. M.* Colloid-wall interaction in a nematic liquid crystal: The mirror-image method of colloidal nematostatics / V. M. Pergamenshchik, V. A. Uzunova // *Phys. Rev. E.* — 2009. — Feb. — Vol. 79. — P. 021704.
25. *Pergamenshchik, V. M.* Colloidal nematostatics / V. M. Pergamenshchik, V. A. Uzunova // *Condensed Matter Physics*. — 2010. — Vol. 13. — P. 33602.
26. *Pergamenshchik, V. M.* Dipolar colloids in nematostatics: Tensorial structure, symmetry, different types, and their interaction / V. M. Pergamenshchik, V. A. Uzunova // *Phys. Rev. E.* — 2011. — Feb. — Vol. 83. — P. 021701.
27. Confinement Effect on Interparticle Potential in Nematic Colloids / Mojca Vilfan, Natan Osterman, Martin Čopič et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Dec. — Vol. 101. — P. 237801.

28. *Chernyshuk, S. B.* Elastic interaction between colloidal particles in confined nematic liquid crystals / S. B. Chernyshuk, B. I. Lev // *Phys. Rev. E.* — 2010. — Apr. — Vol. 81. — P. 041701.
29. *Tovkach, O. M.* Theory of elastic interaction between arbitrary colloidal particles in confined nematic liquid crystals / O. M. Tovkach, S. B. Chernyshuk, B. I. Lev // *Phys. Rev. E.* — 2012. — Dec. — Vol. 86. — P. 061703.
30. *Chernyshuk, S. B.* Theory of elastic interaction between colloidal particles in a nematic cell in the presence of an external electric or magnetic field / S. B. Chernyshuk, O. M. Tovkach, B. I. Lev // *Phys. Rev. E.* — 2012. — Jan. — Vol. 85. — P. 011706.
31. *Chernyshuk, S. B.* Elastic octopoles and colloidal structures in nematic liquid crystals / S. B. Chernyshuk, O. M. Tovkach, B. I. Lev // *Phys. Rev. E.* — 2014. — Mar. — Vol. 89. — P. 032505.
32. *Chernyshuk, S. B.* Surface-induced structures in nematic liquid crystal colloids / S. B. Chernyshuk, O. M. Tovkach, B. I. Lev // *Phys. Rev. E.* — 2014. — Aug. — Vol. 90. — P. 020502.
33. Interaction of small spherical particles in confined cholesteric liquid crystals / B. I. Lev, Jun-ichi Fukuda, O. M. Tovkach, S. B. Chernyshuk // *Phys. Rev. E.* — 2014. — Jan. — Vol. 89. — P. 012509.
34. *Tovkach, O. M.* Peculiarity of the interaction of small particles in smectic liquid crystals / O. M. Tovkach, Jun-ichi Fukuda, B. I. Lev // *Phys. Rev. E.* — 2013. — Nov. — Vol. 88. — P. 052502.
35. *Chernyshuk, S. B.* Theory of elastic interaction between colloidal particles in the nematic cell in the presence of an electric or magnetic field / S. B. Chernyshuk, O. Tovkach, B. I. Lev // Emergent Phenomena and Functional Materials: Planer-Smoluchowski Soft Matter Workshop on Liquid Crystal Colloids, October 5–7: Programme & Abstracts. — Ukraine, Lviv, 2011. — P. 63.

36. *Tovkach, O. M.* Theory of elastic interaction between colloidal particles in a nematic cell placed in an external field / O. M. Tovkach, S. B. Chernyshuk, B. I. Lev // Modern Problems of Theoretical Physics: III Young Scientists Conference, December 21–23: Program & Abstracts. — Ukraine, Kyiv, 2011. — P. 61.
37. *Tovkach, O. M.* Elastic monopoles and external torques in nematic liquid crystal colloids / O. M. Tovkach, S. B. Chernyshuk, B. I. Lev // Modern Problems of Theoretical Physics: IV Young Scientists Conference , October 23–26: Program & Abstracts. — Ukraine, Kyiv, 2012. — P. 63.
38. *Товкач, О.* Пружний октупольний момент і формування колоїдних структур в нематичних рідких кристалах / О. Товкач, С. Чернишук, Б. І. Лев // 13-та Всеукраїнська школа-семінар та конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 5–7 червня: збірка тез. — Україна, Львів, 2013. — С. 44.
39. *Tovkach, O. M.* Peculiarity of the interaction of small particles in smectic liquid crystals / O. M. Tovkach, Jun ichi Fukuda, B. I. Lev // Problems of Theoretical Physics: V Young Scientists Conference , December 24–27: Program & Proceedings. — Kyiv, Ukraine: 2013. — P. 44.
40. *Chernyshuk, S.B.* High-order elastic terms, boojums and general paradigm of the elastic interaction between colloidal particles in the nematic liquid crystals / S.B. Chernyshuk // *The European Physical Journal E*. — 2014. — Vol. 37, no. 1. — P. 6.
41. Two-dimensional dipolar nematic colloidal crystals / M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer et al. // *Phys. Rev. E*. — 2007. — Nov. — Vol. 76. — P. 051406.
42. 2D Interactions and Binary Crystals of Dipolar and Quadrupolar Nematic Colloids / U. Ognysta, A. Nych, V. Nazarenko et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — May. — Vol. 100. — P. 217803.
43. Vortexlike Topological Defects in Nematic Colloids: Chiral Colloidal

Dimers and 2D Crystals / U. Tkalec, M. Ravnik, S. Žumer, I. Muševič // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Sep. — Vol. 103. — P. 127801.

44. *Kondo, Noboru*. Dependence of interparticle force on temperature and cell thickness in nematic colloids / Noboru Kondo, Yasutaka Iwashita, Yasuyuki Kimura // *Phys. Rev. E*. — 2010. — Aug. — Vol. 82. — P. 020701.
45. Interaction between two spherical particles in a nematic liquid crystal / Jun-ichi Fukuda, Holger Stark, Makoto Yoneya, Hiroshi Yokoyama // *Phys. Rev. E*. — 2004. — Apr. — Vol. 69. — P. 041706.
46. *Aoki, K. M.* Cluster Formation of Colloids in Nematics / K. M. Aoki, B. I. Lev, H. Yokoyama // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2001. — Vol. 367, no. 1. — Pp. 537–544.
47. Arrangement dependence of interparticle force in nematic colloids / Takahiro Kishita, Kenji Takahashi, Masatoshi Ichikawa et al. // *Phys. Rev. E*. — 2010. — Jan. — Vol. 81. — P. 010701.
48. *Stark, H.* Director field configurations around a spherical particle in a nematic liquid crystal / H. Stark // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*. — 1999. — Vol. 10, no. 2. — Pp. 311–321.
49. Forces between elongated particles in a nematic colloid / D. Andrienko, M. Tasinkevych, P. Patricio et al. // *Phys. Rev. E*. — 2003. — Nov. — Vol. 68. — P. 051702.
50. *Andrienko, D.* Effective pair interactions between colloidal particles at a nematic-isotropic interface / D. Andrienko, M. Tasinkevych, S. Dietrich // *EPL (Europhysics Letters)*. — 2005. — Vol. 70, no. 1. — P. 95.
51. *Tasinkevych, M.* Colloidal particles in liquid crystal films and at interfaces / M. Tasinkevych, D. Andrienko // *Condensed Matter Physics*. — 2010. — Vol. 13. — P. 33603.

52. Measurement of Elastic Forces between Iron Colloidal Particles in a Nematic Liquid Crystal / C. M. Noël, G. Bossis, A.-M. Chaze et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Jun. — Vol. 96. — P. 217801.
53. Interparticle force in nematic colloids: Comparison between experiment and theory / Takahiro Kishita, Noboru Kondo, Kenji Takahashi et al. // *Phys. Rev. E.* — 2011. — Aug. — Vol. 84. — P. 021704.
54. *Fukuda, Jun-ichi*. Effect of confining walls on the interaction between particles in a nematic liquid crystal / Jun-ichi Fukuda, Bohdan I. Lev, Hiroshi Yokoyama // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2003. — Vol. 15, no. 23. — P. 3841.
55. *Fukuda, Jun-ichi*. Confinement effect on the interaction between colloidal particles in a nematic liquid crystal: An analytical study / Jun-ichi Fukuda, Slobodan Žumer // *Phys. Rev. E.* — 2009. — Apr. — Vol. 79. — P. 041703.
56. Interaction of particles in a deformed nematic liquid crystal / Jun-ichi Fukuda, Bohdan I. Lev, Keiko M. Aoki, Hiroshi Yokoyama // *Phys. Rev. E.* — 2002. — Nov. — Vol. 66. — P. 051711.
57. Effective interactions of colloids on nematic films / M. Oettel, A. Dominguez, M. Tasinkevych, S. Dietrich // *The European Physical Journal E*. — 2009. — Vol. 28, no. 2. — Pp. 99–111.
58. *Chernyshuk, S. B.* Theory of elastic interaction of colloidal particles in nematic liquid crystals near one wall and in the nematic cell / S. B. Chernyshuk, B. I. Lev // *Phys. Rev. E.* — 2011. — Jul. — Vol. 84. — P. 011707.
59. Particle-Stabilized Defect Gel in Cholesteric Liquid Crystals / Martin Zapotocky, Laurence Ramos, Philippe Poulin et al. // *Science*. — 1999. — Vol. 283, no. 5399. — Pp. 209–212.
60. Reconfigurable interactions and three-dimensional patterning of colloidal particles and defects in lamellar soft media / Rahul P. Trivedi,

Ivan I. Klevets, Bohdan Senyuk et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2012. — Vol. 109, no. 13. — Pp. 4744–4749.

61. Tunable optical metamaterial based on liquid crystal-gold nanosphere composite / R. Pratibha, K. Park, I. I. Smalyukh, W. Park // *Opt. Express*. — 2009. — Oct. — Vol. 17, no. 22. — Pp. 19459–19469.
62. *Pereira, Maria S. S.* Elastic mediated force between nanoparticles adsorbed on smectic films under an external field / Maria S. S. Pereira, Marcelo L. Lyra, Italo N. de Oliveira // *Phys. Rev. E*. — 2013. — Feb. — Vol. 87. — P. 022502.
63. Long-range elastic-mediated interaction between nanoparticles adsorbed on free-standing smectic films / I. N. de Oliveira, M. S. S. Pereira, M. L. Lyra et al. // *Phys. Rev. E*. — 2009. — Oct. — Vol. 80. — P. 042702.
64. CdSe nanoparticles dispersed in ferroelectric smectic liquid crystals: Effects upon the smectic order and the smectic-A to chiral smectic-C phase transition / Angelos Thanassoulas, Eva Karatairi, George Cordoyiannis et al. // *Phys. Rev. E*. — 2013. — Sep. — Vol. 88. — P. 032504.
65. *Völtz, C.* Self-organization of isotropic droplets in smectic-C free-standing films / C. Völtz, R. Stannarius // *Phys. Rev. E*. — 2004. — Dec. — Vol. 70. — P. 061702.
66. *Tu, Hao*. Theory of self-assembled smectic-A crenellated disks: Membranes with cusped edges / Hao Tu, Robert A. Pelcovits // *Phys. Rev. E*. — 2013. — Mar. — Vol. 87. — P. 032504.
67. Colloidal micromotor in smectic A liquid crystal driven by DC electric field / Antal Jakli, Bohdan Senyuk, Guangxun Liao, Oleg D. Lavrentovich // *Soft Matter*. — 2008. — Vol. 4. — Pp. 2471–2474.
68. *Lavrentovich, Oleg D.* Transport of particles in liquid crystals / Oleg D. Lavrentovich // *Soft Matter*. — 2014. — Vol. 10. — Pp. 1264–1283.

69. *Fukuda, Jun-ichi*. Interaction of foreign macroparticles in a cholesteric liquid crystal / Jun-ichi Fukuda, Bohdan I. Lev, Hiroshi Yokoyama // *Phys. Rev. E*. — 2002. — Feb. — Vol. 65. — P. 031710.
70. Colloids in Cholesterics: Size-Dependent Defects and Non-Stokesian Microrheology / J. S. Lintuvuori, K. Stratford, M. E. Cates, D. Marenduzzo // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Oct. — Vol. 105. — P. 178302.
71. Chirality Screening and Metastable States in Chiral Nematic Colloids / V. S. R. Jampani, M. Škarabot, S. Čopar et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Apr. — Vol. 110. — P. 177801.
72. *Schiller, Peter*. Indirect interaction of colloidal particles adsorbed on smectic films / Peter Schiller // *Phys. Rev. E*. — 2000. — Jul. — Vol. 62. — Pp. 918–926.
73. *Groenewold, J.* Elastic interactions and stability of clay-filled lamellar phases / J. Groenewold, G.H. Fredrickson // *The European Physical Journal E*. — 2001. — Vol. 5, no. 2. — Pp. 171–182.
74. *Turner, M. S.* Interactions between particulate inclusions in a smectic-A liquid crystal / M. S. Turner, P. Sens // *Phys. Rev. E*. — 1997. — Feb. — Vol. 55. — Pp. R1275–R1278.
75. *Turner, M. S.* Multipole expansion for inclusions in a lamellar phase / M. S. Turner, P. Sens // *Phys. Rev. E*. — 1998. — Jan. — Vol. 57. — Pp. 823–828.
76. *Ajdari, A.* Fluctuation-induced long-range forces in liquid crystals / A. Ajdari, L. Peliti, J. Prost // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Mar. — Vol. 66. — Pp. 1481–1484.
77. *Li, Hao*. Fluctuation-induced forces between manifolds immersed in correlated fluids / Hao Li, Mehran Kardar // *Phys. Rev. A*. — 1992. — Nov. — Vol. 46. — Pp. 6490–6500.
78. *de Gennes, P. G.* The Physic of Liquid Crystals / P. G. de Gennes, J. Prost. — Clarendon Press, Oxford, UK. — 1993.

79. *Landau, L. D.* The Classical Theory of Fields / L. D. Landau, E. M. Lifshitz. — Butterworth-Heinemann, Oxford, UK. — 1994.
80. Tensor and complex anchoring in liquid crystals / S. V. Shiyanovskii, A. Glushchenko, Yu. Reznikov et al. // *Phys. Rev. E.* — 2000. — Aug. — Vol. 62. — Pp. R1477–R1480.
81. *Jackson, L. D.* Classical Electrodynamics / L. D. Jackson. — Wiley, New York, US. — 1999.
82. Levitation, Lift, and Bidirectional Motion of Colloidal Particles in an Electrically Driven Nematic Liquid Crystal / O. P. Pishnyak, S. Tang, J. R. Kelly et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Sep. — Vol. 99. — P. 127802.
83. Electrically Driven Multiaxis Rotational Dynamics of Colloidal Platelets in Nematic Liquid Crystals / Clayton P. Lapointe, Sharla Hopkins, Thomas G. Mason, Ivan I. Smalyukh // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Oct. — Vol. 105. — P. 178301.
84. *Lavrentovich, Oleg D.* Nonlinear electrophoresis of dielectric and metal spheres in a nematic liquid crystal / Oleg D. Lavrentovich, Israel Lazo, Oleg P. Pishnyak // *Nature*. — 2010. — Vol. 467. — P. 947.
85. Nematic emulsion in a magnetic field / B. Lev, A. Nych, U. Ognysta at al. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 75, no. 7. — Pp. 322–325.
86. *Gu, Yuedong*. Observation of Saturn-Ring Defects around Solid Microspheres in Nematic Liquid Crystals / Yuedong Gu, Nicholas L. Abbott // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Nov. — Vol. 85. — Pp. 4719–4722.
87. *Loudet, J. C.* Application of an Electric Field to Colloidal Particles Suspended in a Liquid-Crystal Solvent / J. C. Loudet, P. Poulin // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Sep. — Vol. 87. — P. 165503.
88. *Ruhwandl, R. W.* Long-range forces and aggregation of colloid particles in a nematic liquid crystal / R. W. Ruhwandl, E. M. Terentjev // *Phys. Rev. E.* — 1997. — Mar. — Vol. 55. — Pp. 2958–2961.

89. *Klingenberg, D. J.* Kinetics of structure formation in electrorheological suspensions / D. J. Klingenberg, C. F. Zukoski, J. C. Hill // *Journal of Applied Physics*. — 1993. — Vol. 73, no. 9. — Pp. 4644–4648.
90. *Stark, Holger*. Saturn-ring defects around microspheres suspended in nematic liquid crystals: An analogy between confined geometries and magnetic fields / Holger Stark // *Phys. Rev. E*. — 2002. — Sep. — Vol. 66. — P. 032701.
91. Power-Law Forces Between Particles in a Nematic / Sriram Ramaswamy, Rajaram Nityananda, V. A. Raghunathan, Jacques Prost // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1996. — Vol. 288, no. 1. — Pp. 175–180.
92. *Kaplan, I. G.* Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods, and Model Potentials / I. G. Kaplan. — Wiley, New York, US. — 2006.
93. *Yada, Makoto*. Direct Observation of Anisotropic Interparticle Forces in Nematic Colloids with Optical Tweezers / Makoto Yada, Jun Yamamoto, Hiroshi Yokoyama // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — May. — Vol. 92. — P. 185501.
94. *Takahashi, Kenji*. Force between colloidal particles in a nematic liquid crystal studied by optical tweezers / Kenji Takahashi, Masatoshi Ichikawa, Yasuyuki Kimura // *Phys. Rev. E*. — 2008. — Feb. — Vol. 77. — P. 020703.
95. Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light / Wayne M. Gibbons, Paul J. Shannon, Shao-Tang Sun, Brian J. Swetlin // *Nature*. — 1991. — Vol. 351. — P. 49.
96. Light-induced planar alignment of nematic liquid-crystal by the anisotropic surface without mechanical texture / A. G. Dyadyusha, V. M. Kozenkov, T. Y. Marusiy et al. // *Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal*. — 1991. — Vol. 36, no. 7. — Pp. 1059–1062.
97. *Marusii, T. Ya*. Photosensitive orientants for liquid crystal alignment /

T. Ya. Marusii, Yu. A. Reznikov // *Mol. Mat*. — 1993. — Vol. 3. — Pp. 161–168.

98. Surface-Induced Parallel Alignment of Liquid Crystals by Linearly Polymerized Photopolymers / Martin Schadt, Klaus Schmitt, Vladimir Kozinkov, Vladimir Chigrinov // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1992. — Vol. 31, no. 7R. — P. 2155.
99. *Sens, P.* Particulate inclusions in a lamellar phase / P. Sens, M. S. Turner, P. Pincus // *Phys. Rev. E*. — 1997. — Apr. — Vol. 55. — Pp. 4394–4405.
100. *Chaikin, P.* Principles of Condensed Matter Physics / P. Chaikin, T. Lubensky. — Cambridge University Press, Cambridge, UK. — 1995.
101. *Brener, E. A.* Nonlinear theory of dislocations in smectic crystals: An exact solution / E. A. Brener, V. I. Marchenko // *Phys. Rev. E*. — 1999. — May. — Vol. 59. — Pp. R4752–R4753.
102. *Santangelo, C. D.* Bogomol'nyi, Prasad, and Sommerfield Configurations in Smectics / C. D. Santangelo, Randall D. Kamien // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Jul. — Vol. 91. — P. 045506.
103. *Ishikawa, T.* Dislocation profile in cholesteric finger texture / T. Ishikawa, O. D. Lavrentovich // *Phys. Rev. E*. — 1999. — Nov. — Vol. 60. — Pp. R5037–R5039.
104. *Born, M.* Principles of Optics / M. Born, E. Wolf. — Pergamon Press, Oxford, UK. — 1968.

Додаток А

Основні похідні від функцій Гріна (6.14) **і** (6.15)

Тут $\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}_> - \boldsymbol{\rho}_<$ позначає відстань між частинками в площині xy, θ – кут між $\boldsymbol{\rho}$ і віссю x, $q = \dfrac{N\pi}{L}$, $\mu_n = \dfrac{n\pi}{L}$, $\lambda_n = \dfrac{\pi}{L}\sqrt{n^2 + N^2}$ і $K_m^{(p)}(x) = \dfrac{d^p}{dx^p}K_m(x)$

$$\frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial y \partial y'} = -\frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^2 \sin\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} \left[A_0 + A_2\right], \tag{A.1}$$

де

$$A_0 = -\frac{\mu_n}{\rho} K_0'(\mu_n \rho) \cos^2\theta - \mu_n^2 K_0''(\mu_n \rho) \sin^2\theta \tag{A.2}$$

і

$$A_2 = \frac{2}{\rho^2} K_2(\mu_n\rho)\left[\cos 2\theta + \cos 4\theta\right] + \frac{\mu_n}{\rho} K_2'(\mu_n\rho)\left[\frac{5}{2}\sin^2 2\theta - \cos^2\theta\right] - \\ - \mu_n^2 K_2''(\mu_n\rho)\cos 2\theta \sin^2\theta \tag{A.3}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\left(\frac{\partial^2 G_u}{\partial y' \partial y'} - \frac{\partial^2 G_u}{\partial x' \partial x'}\right) = \frac{\partial^2}{\partial x' \partial y'}\left(\frac{\partial^2 G_u}{\partial y \partial y} - \frac{\partial^2 G_u}{\partial x \partial x}\right) = \\ \frac{1}{L}\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^2 \sin\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} \times \\ \times \left[\frac{8}{\rho^2} K_2(\mu_n\rho) - \frac{5\mu_n}{\rho} K_2'(\mu_n\rho) + \mu_n^2 K_2''(\mu_n\rho)\right] \sin 4\theta \tag{A.4}$$

$$\frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial x'} = -\frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} \left[K_0(\lambda_n\rho) + K_2(\lambda_n\rho)\cos 2\theta\right] \tag{A.5}$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z} = -\frac{2\pi}{L^2}\sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \cos\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} \left[K_0(\lambda_n\rho) + K_2(\lambda_n\rho)\cos 2\theta\right] \tag{A.6}$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z'} = -\frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \sin\frac{n\pi z}{L} \cos\frac{n\pi z'}{L} \left[K_0(\lambda_n \rho) + K_2(\lambda_n \rho)\cos 2\theta\right] \quad \text{(A.7)}$$

$$\frac{\partial^4 G_v}{\partial x \partial x' \partial z \partial z'} = -\frac{2\pi^2}{L^3} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n^2 \cos\frac{n\pi z}{L} \cos\frac{n\pi z'}{L} \left[K_0(\lambda_n \rho) + K_2(\lambda_n \rho)\cos 2\theta\right] \quad \text{(A.8)}$$

$$\frac{\partial^2 G_v}{\partial y \partial y'} = -\frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} \left[K_0(\lambda_n \rho) - K_2(\lambda_n \rho)\cos 2\theta\right] \quad \text{(A.9)}$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z} = -\frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \cos\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} \left[K_0(\lambda_n \rho) - K_2(\lambda_n \rho)\cos 2\theta\right] \quad \text{(A.10)}$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z'} = -\frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \sin\frac{n\pi z}{L} \cos\frac{n\pi z'}{L} \left[K_0(\lambda_n \rho) - K_2(\lambda_n \rho)\cos 2\theta\right] \quad \text{(A.11)}$$

$$\frac{\partial^4 G_v}{\partial y \partial y' \partial z \partial z'} = -\frac{2\pi^2}{L^3} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n^2 \cos\frac{n\pi z}{L} \cos\frac{n\pi z'}{L} \left[K_0(\lambda_n \rho) - K_2(\lambda_n \rho)\cos 2\theta\right] \quad \text{(A.12)}$$

$$\frac{\partial^2 G_v}{\partial x' \partial y} = \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial y'} = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} K_2(\lambda_n \rho) \sin 2\theta \quad \text{(A.13)}$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial x' \partial y \partial z} = \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial y' \partial z} = \frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \cos\frac{n\pi z}{L} \sin\frac{n\pi z'}{L} K_2(\lambda_n \rho) \sin 2\theta \quad \text{(A.14)}$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial x' \partial y \partial z'} = \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial y' \partial z'} = \frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \sin\frac{n\pi z}{L} \cos\frac{n\pi z'}{L} K_2(\lambda_n \rho) \sin 2\theta \quad \text{(A.15)}$$