

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова



Б.І. ЛЕВ, О.М. ТОВКАЧ,
С.Б. ЧЕРНИШУК

**РІДКОКРИСТАЛІЧНІ
КОЛОЇДИ:
деякі аспекти теорії**

*ПРОЕКТ
«НАУКОВА КНИГА»*

КИЇВ НАУКОВА ДУМКА 2018

УДК 532.783; 548-14

Актуальним напрямом досліджень фізики м'якої матерії є вивчення рідких кристалів з колоїдними частинками різної форми та різного розміру — від десятків нанометрів до мікронного. Пружна взаємодія між такими частинками сильно відрізняється від взаємодії в звичайних ізотропних колоїдних розчинах; вона принципово анізотропна і може в сотні разів перевищувати теплову енергію. Це призводить до утворення м'яких кристалів з колоїдних частинок. У монографії зроблена спроба побудувати теорію такої пружної взаємодії колоїдних частинок у необмежених і обмежених нематичних рідких кристалах, а також у смектиках і холестериках. Встановлено, що кожна колоїдна частинка з топологічними дефектами навколо може бути ефективно представлена у вигляді твердої шуби з трійкою (тріадою) чисел — пружних мультипольних моментів. Такий підхід дає змогу адекватно описати різні двовимірні та тривимірні м'які кристали з колоїдних частинок. Викладено послідовний підхід до опису таких систем та передбачено низку результатів, які можуть мати експериментальне підтвердження.

Для фахівців у галузі досліджень фізики м'якої матерії, рідких кристалів, фізики колоїдних систем, статистичної фізики, а також аспірантів і студентів фізичних спеціальностей старших курсів вишів.

Рецензенти:

академік НАН України Л.А. БУЛАВІН,
доктор фізико-математичних наук, професор Ю.Б. ГАЙДІДЕЙ

*Рекомендовано до друку
вченою радою Інституту теоретичної фізики
ім. М.М. Боголюбова НАН України
(протокол № 11 від 29.12.2015 р.)*

***Видання здійснено за кошти Цільової комплексної програми
«Створення та розвиток науково-видавничого комплексу
НАН України»***

Науково-видавничий відділ фізико-математичної та технічної літератури

Редактор *В.В. Вероцька*

© Б.І. Лев, О.М. Товкач, С.Б. Чернишук, 2018

© НВП «Видавництво “Наукова думка”

ISBN 978-966-00-1622-4

НАН України», дизайн, 2018

Зміст

Передмова	7
Вступ	9
1 Основи статистичної механіки конденсованих середовищ	15
1.1 Формування конденсованих середовищ	15
1.2 Взаємодія мікроскопічних частинок	16
1.3 Статистичний опис систем	19
1.4 Опис конденсованих середовищ методом кінетичних рівнянь	28
1.5 Газ. Кінетичне рівняння Больцмана	31
1.6 Рідини. Рівняння стану	33
1.7 Рідкі кристали. Рівняння гідродинаміки	36
1.8 Броунівський рух. Рівняння Ланжевена і Фоккера—Планка	46
2 Феноменологічна теорія рідких кристалів	52
2.1 Нематики	52
2.2 Холестерики	61
2.3 Сметтики	64
2.4 Перехід смектика А в нематик	68
2.5 Переходи як наслідок дії зовнішніх сил	70
2.6 Флуктуації орієнтації в рідких кристалах	73

3	Дефекти в рідких кристалах	80
3.1	Топологічні особливості розподілу директора	80
3.2	Дефекти в нематичному рідкому кристалі	82
3.3	Дефекти в холестериках і смектиках	86
3.4	Окреме включення в рідкому кристалі	91
3.5	Броунівський рух у нематиках	98
4	Типи взаємодії колоїдних частинок у конденсованих се- редовищах	103
4.1	Вандерваальсівська взаємодія макроскопічних частинок	103
4.2	Взаємодія за рахунок просторового розподілу заряду	105
4.3	Взаємодія за рахунок флуктуацій	109
4.4	Капілярні взаємодії	111
4.5	Взаємодія за рахунок скалярного параметра порядку	115
4.6	Взаємодія між колоїдними частинками за рахунок деформацій пружного поля директора	120
5	Пружні мультиполі та симетрія. Взаємодія колоїдних частинок у нематиках	128
5.1	Ефективний функціонал вільної енергії	128
5.2	Мультипольні коефіцієнти і симетрія частинок	134
5.3	Пружні монополі	142
5.4	Приклади пружних монополів	144
5.5	Пружні мультиполі вищих порядків	155
5.6	Вплив октупольного моменту в дипольних колоїдах	158
5.7	Сферичні частинки з буджунами	160
5.8	Гексадекапольні колоїди	165
5.9	Оцінка розміру шуби та межі застосовності мультипольного розвинення	171

5.10	Загальна парадигма — колоїдні частинки як пружні тріади в нематику	173
5.11	Поведінка частинок у викривленому полі директора	175
6	Пружні взаємодії в обмежених нематиках	187
6.1	Метод функцій Гріна для аксіально-симетричних частинок	187
6.2	Взаємодія однієї частинки зі стінкою	190
6.3	Взаємодія двох частинок поблизу стінки	192
6.4	Одна частинка в нематичній комірці	201
6.5	Взаємодії між двома частинками в гомеотропній комірці	206
6.6	Колоїдні взаємодії в гомеотропній нематичній комірці з різними пружними сталими	209
6.7	Взаємодія двох частинок у планарній комірці	225
6.8	Бананоподібні частинки в нематичній комірці	229
6.9	Монополь-монопольна взаємодія в нематичній комірці	236
6.10	Аксіально-симетричні частинки в нематичній комірці в зовнішньому полі	237
7	Пружні взаємодії в холестеричних та смектичних рідких кристалах	259
7.1	Взаємодія в холестеричному рідкому кристалі	259
7.2	Пружна взаємодія в смектиках	276
8	Структури в системі колоїдних частинок	286
8.1	Колоїдні кристали в нематиках	288

8.2	Структури на поверхні рідкого кристала	300
8.2.1	Одна гексагональна структура	300
8.2.2	Співіснування двох структур	307
8.3	Структури в нематику з неоднорідними граничними умовами	311
8.4	Розподіл наноколоїдів у деформованих нематиках	317
8.5	Комірчаста текстура феронематиків	319
8.6	Формування структур у рідкокристалічних наноколоїдах	324
9	Додатки	328
9.1	Енергія взаємодії за слабкого зчеплення	328
9.2	Екранування пружної взаємодії в системі багатьох частинок	335
9.3	Основні похідні від функцій Гріна для холестеричної комірки	344
	Список літератури	347

Передмова

Монографія написана за результатами теоретичних досліджень рідких кристалів з домішками різних форми та розміру (від 0.01 до 10 мкм). Такі речовини називаються рідкокристалічними колоїдами і сильно відрізняються від звичайних колоїдних систем в ізотропних рідинах. Колоїдні розчини знайшли широке застосування в медицині і харчовій промисловості у вигляді ліків, харчових добавок та ін. З урахуванням того, що деякі елементи крові та мембрани клітин з різноманітними включеннями являють собою яскраві приклади таких середовищ, наукові дослідження у цьому напрямку є небезпідставними і актуальними.

За півтора десятка років проведено багато досліджень і, мабуть, немає жодного фізичного журналу, де б не друкувалися результати досліджень (фундаментальних і прикладних) з фізики м'якої матерії. Більшість з них мають пріоритетний характер і друкуються в найпрестижніших міжнародних виданнях, таких як Nature та Science. Існує декілька причин такого наукового інтересу. Перша полягає в тому, що на підставі результатів фізичних досліджень можна зробити висновки про причини та умови формування різноманітних рівновимірних структур, а також відповісти на низку питань з приводу функціонування деяких біологічних об'єктів. А друга і, напевне, не менш важлива зумовлена тим, що за допомогою простих методів і недорогих приладів можна спостерігати багато цікавих явищ, наблизитися до розгадок багатьох питань з фізики м'якої матерії.

У монографії викладено матеріали і підходи, до яких автори мали безпосереднє відношення. Поки що остаточно не сформульовано правильне розуміння всіх можливих явищ і процесів, які відбуваються в рідкокристалічних колоїдах. Тому автори виклали результати теоретичних розробок, які можуть стати у нагоді при подальших дослідженнях з фізики м'якої матерії, багато з яких запропоновано вперше. Завдя-

ки підходам, висвітленим у монографії, були запропоновані і пояснені структури, які останнім часом спостерігають у рідкокристалічних колоїдах.

Автори щиро вдячні члену-кореспонденту НАН України П.М. Томчуку за мотивацію досліджень і корисні критичні зауваження до деяких розділів книги, директору Інституту теоретичної фізики академіку НАН України А.Г. Загородньому за постійну підтримку і критичні зауваження щодо тексту книги, а також рецензентам академіку НАН України Л.А. Булавину та доктору фізико-математичних наук, професору Ю.Б. Гайдідею за важливі рекомендації та поради. Автори висловлюють подяку В.Г. Назаренку, Т.Б. Туріву, О.Д. Лаврентовичу, Jun-ichi Fukuda, Jun Yamamoto, H. Yokoуama за плідну співпрацю.

Автори сподіваються, що читачі знайдуть у цій книзі цікаві матеріали та підходи, які можуть бути використані при подальших дослідженнях, а також, що монографія знайде визнання у колі фахівців з фізики м'якої матерії.

Вступ

Основним завданням фізики м'якої матерії є вивчення фізичних властивостей комплексних рідин, що складаються з молекул або молекулярних агрегатів, які можуть бути впорядковані на великих масштабах у різноманітні структури. Особливе місце серед таких середовищ посідають рідкі кристали, які знайшли широке практичне використання як засоби відображення інформації.

На даний час немає чіткого визначення *м'якої матерії* (*soft matter*) чи строгої класифікації матеріалів, які слід відносити до такого стану речовини. Однак сам термін часто використовується в науковій літературі стосовно широкого класу речовин з деякими спільними характерними ознаками. Першою ознакою м'якої матерії є те, що її фізичні властивості сильно змінюються під впливом слабкої зовнішньої дії. М'яка матерія під дією зовнішньої сили легко руйнується. Ще більш визначальним є те, що навіть в слабких зовнішніх полях можуть змінюватися майже всі фізичні властивості м'якого середовища, включно з виникненням нових типів упорядкування та утворенням структур у системі внесених у такий матеріал мікроскопічних та макроскопічних домішок.

Матеріали, які позначаються терміном *м'яка матерія*, побудовані зі складних молекул анізотропної форми, що зв'язані між собою порівняно слабкими взаємодіями. Через це термічні флуктуації відіграють значну роль у визначенні властивостей м'якої матерії. В таких матеріалах може відбуватися орієнтаційне впорядкування анізотропних молекул, які є їхніми основними структурними одиницями. У багатьох випадках це матеріали, які не мають чіткого просторового кристалічного впорядкування молекул, але водночас вони не повністю розупорядковані, як це характерно для класичних рідин або газів. Звичайні колоїди, рідкі кристали, рідкокристалічні колоїди тощо — все це приклади частково

впорядкованих систем м'якої матерії, які зустрічаються на побутовому рівні.

Класичний газоподібний стан матерії характеризується майже відсутністю взаємодії між атомами чи молекулами і, таким чином, демонструє повне статистичне безладдя. На відміну від газів стани м'яких середовищ визначаються здебільшого на підставі характеру та величини міжмолекулярної взаємодії. Рівноважний стан таких систем — це результат усіх складових взаємодії. Загальна рівновага визначає локальний порядок, що існує в системі. Крім того, важливою характерною ознакою таких середовищ є те, що в них легко можуть утворюватися дефекти. Для створення окремого дефекту в таких системах потрібно значно менше енергії, ніж, наприклад, у твердому тілі. Навіть основний стан м'якої матерії майже не буває вільним від дефектів. Тому такі матеріали є ідеальним середовищем для перевірки фундаментальних фізичних концепцій, включаючи зв'язок між станами з різною симетрією. Одними з найбільш вивчених представників м'якої матерії є *рідкі кристали*.

Дослідження рідких кристалів почалося наприкінці ХІХ століття і нині успішно триває. Зростання уваги до цього стану речовини розпочалося з другої половини минулого століття і в першу чергу було зумовлено інтенсивним використанням рідких кристалів у засобах відображення інформації, які ввійшли в повсякденне життя у вигляді дисплеїв, екранів і табло.

Рідкі кристали є проміжною або мезофазою між рідиною і твердим тілом [1]; це анізотропна рідина, складовими елементами якої є видовжені молекули з розмірами порядку 3–5 Å завтовшки та 10–20 Å завдовжки (рис.1). Молекули мають тверду серцевину і прикріплені до неї різні гнучкі розгалуження або жорстке ядро з відповідним хвостом. Часто такі молекули є хіральними — їхні дзеркальні відображення не є тотожними. Залежно від будови молекул рідкі кристали діляться на дві групи: *ліотропні* та *термотропні*. В перших орієнтаційне впорядкування молекул виникає зі збільшенням концентрації, а в других — зі зменшенням температури. За деяких критичних, навіть кімнатних, температур спостерігається орієнтаційне впорядкування видовжених молекул. Середній рівноважний напрямок орієнтації молекул називається *директором*. Цей напрямок визначає вісь оптичної анізотропії середовища. Крім того, можна ввести скалярний параметр порядку, який визначає ступінь впорядкування системи, а фактично частку впорядкованих молекул у загальній їхній кількості.

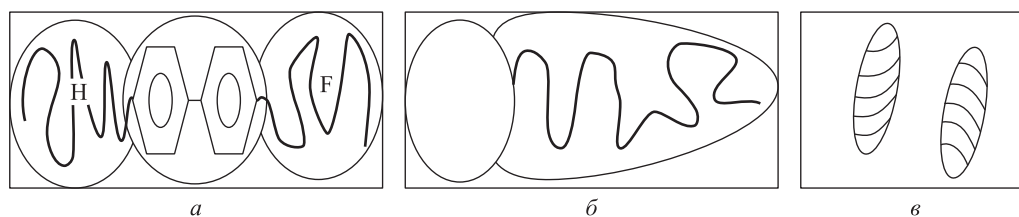


Рис. 1. Схематична форма молекул, що утворюють рідкі кристали: *a* — термотропні, *б* — ліотропні, *в* — холестеричні

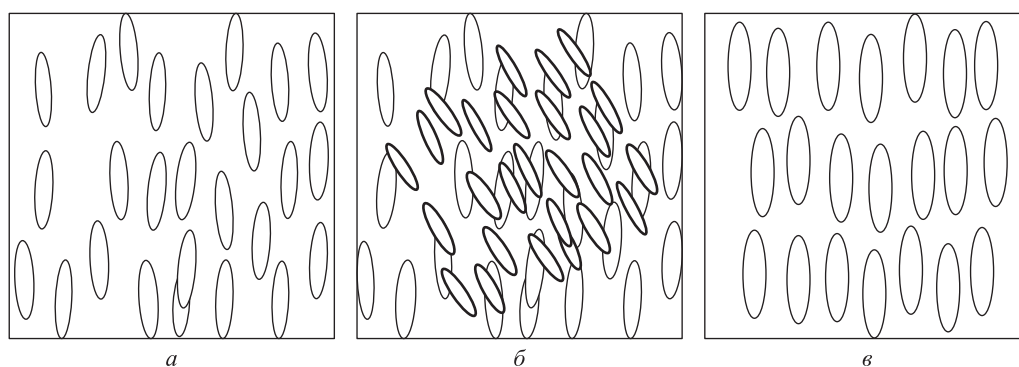


Рис. 2. Схематичне зображення молекулярної будови рідкого кристала: *a* — нематичного, *б* — холестеричного, *в* — смектичного

Термотропні рідкі кристали за своїми властивостям поділяються на три групи: *нематики*, в яких існує лише орієнтаційне впорядкування довгих осей молекул мезофази і немає просторового впорядкування; *холестерики*, в яких директор описує в просторі спіраль, і *смектики*, в яких молекули, зберігаючи орієнтаційний порядок, утворюють паралельні шари (рис. 2). Властивості рідких кристалів дуже чутливі до різних зовнішніх подразників (температура, електричне чи магнітне поле, механічна дія тощо) [1–3]. Саме можливість сильно змінювати характеристики матеріалу за допомогою слабких зовнішніх впливів і обумовлює значний практичний інтерес до рідких кристалів. Фізичні властивості мезофази можуть суттєво змінюватися за наявності як мікроскопічних (порядку розмірів молекул), так і макроскопічних (розміри яких на порядки більші за розміри молекул) домішок. Мікроскопічні включення змінюють пружні, в'язкі та діелектричні властивості мезофази. Вони

навіть можуть змінювати початковий тип впорядкування рідкого кристала. Так, внесення хіральных домішок у нематичний рідкий кристал приводить до того, що в ньому виникає спіральна структура, яка характерна для холестериків. Звичайно, властивості мезофази зміняться і при внесенні в неї макроскопічних включень іншої речовини. Розрізняють два види таких систем. Перший, коли в рідкий кристал вносять тверді частинки, які нерозчинні в ньому, називають *суспензією*. Якщо в рідкому кристалі розчиняють краплі іншої рідини з відмінними від мезофази густиною та діелектричними властивостями, то утворюється нове середовище, — *ріджокристалічна емульсія*. З точки зору теоретичного описання обидва середовища еквівалентні, тому надалі обидві системи називатимемо однаково — *ріджокристалічний колоїд*.

Очевидно, що при внесенні в пружне середовище макроскопічних включень іншої речовини обов'язково виникне деформація пружного поля директора. У загальному випадку між поверхнею внесеного включення і молекулами рідкого кристала існує *анізотропна взаємодія* (або *зчеплення*), яка залежить як від фізичних властивостей внесеної частинки, так і від властивостей самого середовища. Сила зчеплення визначається величиною адгезії молекул рідкого кристала з поверхнею включення. Є два випадки зчеплення: *сильне* та *слабке*. При слабкому зчепленні деформація директора навколо включення мала, і розподіл директора задається в основному зовнішніми умовами. У разі сильного зчеплення сама поверхня включення задає розподіл директора навколо нього. Часто при цьому не можна задовольнити граничні умови неперервним розподілом директора, що призводить до виникнення топологічних особливостей поля директора. Такі особливості — це точки або лінії (дисклінації), де розподіл директора невизначений [2].

У всіх випадках навколо внесеного включення виникає зона деформації пружного поля директора. Коли зона деформації одного включення відчуває деформації іншого, між включеннями виникає ефективна взаємодія. Таким чином, внесені макроскопічні включення своєю поверхнею деформують розподіл пружного поля директора, а ці деформації обумовлюють ефективну взаємодію між колоїдними частинками. Така взаємодія досить сильна і на порядки перевищує теплову енергію.

Наявність ефективної взаємодії може призводити до нетривіальної поведінки системи включень. Результати теоретичних розрахунків та експериментальних спостережень однозначно вказують на те, що в ріджокристалічних колоїдах є всі необхідні умови для виникнення різнома-

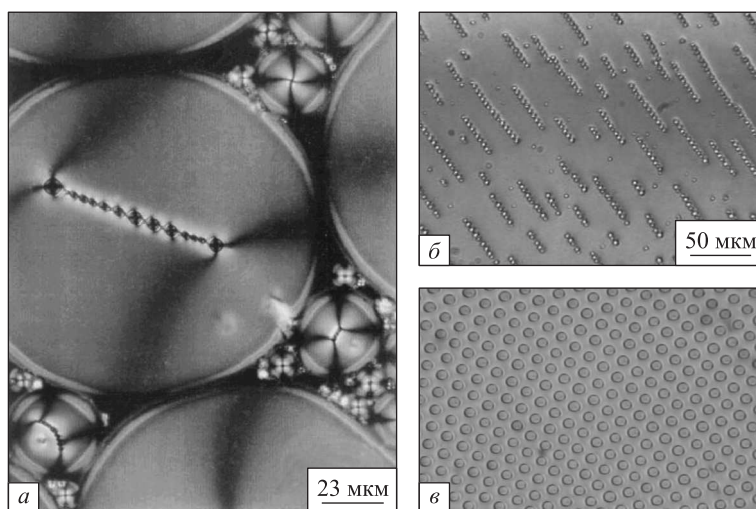


Рис. 3. Ланцюжкова структура в системі краплин води, які знаходяться у великій краплі нематичного рідкого кристала (*a*), а також ланцюжкова (*б*) та гексагональна (*в*) структури в системі гліцеринових краплин на межі розподілу рідкий кристал—повітря

нітних структур (детальніше див. [268]). У нематичному рідкому кристалі спостерігали ланцюжкові структури в системі краплин води чи гліцерину [4–55]. На межі поділу рідкого кристала та повітря формуються гексагональні структури (рис. 3) [58, 59]. Авторами [68, 69] передбачено кристалічні структури в системі твердих частинок у нематіку. Стабільні двовимірні колоїдні кристали та тривимірні колоїдні кристали спостерігали експериментально [58, 212]. У нематіку з магнітними колоїдними частинками формуються комірчасті структури [70, 71]. В таких системах комірчасті структури настільки міцні, що йшлося навіть про створення рідкокристалічного м'якого тіла (щось схоже на желе) [72, 73] (рис. 4).

У багатьох працях наведено результати фізичних досліджень простих та рідкокристалічних колоїдів і емульсій [74–76]. Така увага зумовлена тим, що ці середовища знайшли застосування в фізиці, хімії, медицині і навіть в харчовій промисловості. Пошук нових матеріалів для засобів відображення інформації та стійких природних фільтрів для видимого світла — фотонних кристалів, а також продуктів харчу-

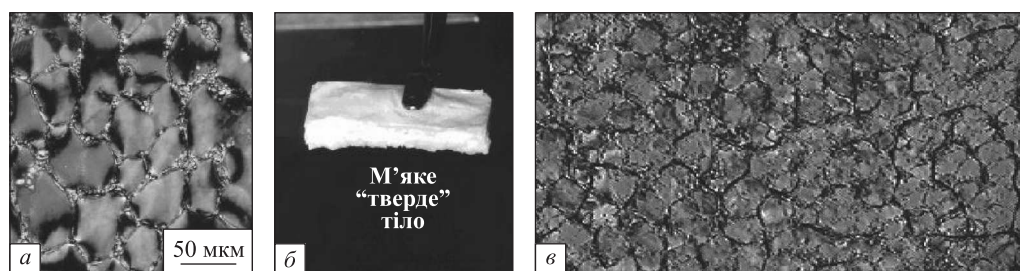


Рис. 4. Комірчаста структура в системі твердих частинок в рідкому кристалі: *a* — конфокальне зображення в нематіку 5СВ з колоїдними частинками РММА; *б* — фото шматочка “м’якого” твердого тіла — 10% розчин колоїдних частинок в нематіку 5СВ; *в* — з частинками ZrO_2 в нематіку МВВА

вання і ліків, сприяє всебічному їх вивченню та визначає актуальність цього напрямку досліджень на довгі роки.

У монографії викладено результати лише теоретичних досліджень фізичних властивостей рідких кристалів з включеннями інших фаз. Наведено основні теоретичні уявлення та підходи до опису рідких кристалів, а також змінні, в термінах яких можна характеризувати такі середовища. Розглянуто можливі деформації рідкого кристала, зумовлені присутністю колоїдних частинок, та описано поведінку окремої частинки в рідкому кристалі. Значну увагу приділено особливостям ефектної взаємодії між колоїдними включеннями через деформації директора, а також механізм виникнення надструктур у таких системах. Вважаємо, що у цьому аспекті у монографії викладено практичні теоретичні підходи до опису фізичної поведінки рідкокристалічних колоїдів.

Розділ 1

Основи статистичної механіки конденсованих середовищ

1.1 Формування конденсованих середовищ

Розглянемо характер та можливу взаємодію між мікроскопічними частинками, що утворюють конденсовані середовища м'якої матерії. Молекулам як структурним одиницям конденсованого середовища завжди можна приписати кінетичну енергію, яка фактично визначає температуру системи. Кожну молекулу можна наділити особливими фізичними властивостями, що характеризуються наявністю заряду, дипольного моменту, спіну тощо. Молекули можуть мати довільну геометричну форму. Наявність додаткових ступенів вільності зумовлює більш різноманітні характер та величину можливої взаємодії.

Фактор наявності взаємодії між молекулами стає вирішальним при формуванні нових станів у системі таких частинок. Якщо для газу стан визначається максимумом ентропії, то за наявності взаємодії конкуренція між взаємодією і ентропією може приводити до певного впорядкування, яке визначає мінімум вільної енергії. Впорядкування може бути різного типу, починаючи від рідин і завершуючи кристалами. В рідині, наприклад, енергія взаємодії порядку ентропійного внеску, і ми маємо більш конденсований стан, ніж газовий. Якщо в газі немає жодного

впорядкування, то в рідині, хоча б локально, завжди присутній деякий порядок. Найбільш впорядкованим є тверде тіло, де молекули (чи атоми або іони) розміщуються в вузлах певної ґратки, причому стала ґратки прямо залежить від величини та характеру взаємодії.

У системі видовжених молекул можливе орієнтаційне впорядкування їхніх довгих осей без повного просторового впорядкування центрів мас. За своїми механічними властивостями такий стан є проміжним між рідиною та кристалом і тому називається *рідким кристалом* або *мезофазою*. Між звичайною рідиною та звичайним твердим тілом є велика кількість проміжних станів, в яких поряд з різноманітним орієнтаційним існує і деяке просторове впорядкування. Конкретний тип впорядкування в системі в першу чергу залежить від характеру та величини відповідної взаємодії між молекулами. Взаємодія між молекулами в системі може мати як характер притягання, так і відштовхування, що залежить від фізичних та геометричних характеристик самих молекул.

1.2 Взаємодія мікроскопічних частинок

Якщо абстрагуватися від можливої внутрішньої структури молекул, то взаємодія між ними буде обумовлена перш за все силами електромагнітного походження. Кожна молекула може бути заряджена або мати дипольний чи інший мультипольний момент. Кожен з цих моментів розподілу заряду буде діяти на іншу молекулу, яка теж має відповідний момент або набуває його внаслідок дії інших молекул. У випадку заряджених молекул завжди присутня взаємодія кулонівського типу:

$$U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{e_i e_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.1)$$

де $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — відстань між центрами частинок, e_i, e_j — їхні заряди. Така взаємодія формує іонні кристали, а її енергія на відстані декількох ангстремів (типова стала ґратки) $U \sim 1 - 10$ еВ. Якщо заряди знаходяться в діелектричному середовищі, то вираз (1.1) слід розділити на $4\pi\epsilon_0\epsilon$, де ϵ_0 — діелектрична стала вакууму, а ϵ — діелектрична стала середовища.

У результаті перерозподілу заряду часто на молекулі може виникати дипольний момент. Тоді взаємодія має інший характер і залежить від

орієнтації дипольних моментів:

$$U(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{d}_i \mathbf{n})(\mathbf{d}_j \mathbf{n}) - \mathbf{d}_i \mathbf{d}_j}{r^3}. \quad (1.2)$$

Тут \mathbf{n} — одиничний вектор у напрямку радіуса-вектора \mathbf{r} відстані між частинками з дипольними моментами \mathbf{d}_i та \mathbf{d}_j .

Наступною за ступенем спадання з відстанню є енергія взаємодії між нейтральною частинкою та іоном. Як відомо з квантової механіки [77], така взаємодія має характер притягання:

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha e^2}{r^4}, \quad (1.3)$$

де α — поляризованість.

Якщо обидві частинки мають квадрупольний момент, то енергія взаємодії обернено пропорційна п'ятому ступеню відстані між частинками:

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{C}{r^5}, \quad (1.4)$$

де C — стала.

Для нейтральних частинок за рахунок флуктуацій розподілу заряду завжди виникає *взаємодія Лондона*:

$$U(\mathbf{r}) \approx -\frac{3}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} = -\frac{C}{r^6}, \quad (1.5)$$

де α_i — електронна поляризованість i -ї частинки, I_i — перший потенціал іонізації. Для відстані між молекулами $r = 3 \text{ \AA}$ енергія взаємодії $U \approx 7 \times 10^{-21}$ Дж, що перевищує теплову енергію kT за кімнатної температури.

Для нейтральних частинок важливим є також відштовхування. В класичному випадку відштовхування має існувати хоча б тому, що дві частинки не можуть займати одну точку простору. А в квантовій механіці дві мікроскопічні частинки (молекули) взагалі не можуть знаходитися в одному стані, оскільки не можуть мати одночасно повністю визначених координат та імпульсів. У найпростішій моделі частинки взаємодіють як тверді сфери, які не можуть проникати одна в одну, тому на відстані двох радіусів частинок між ними виникає нескінченно сильне відштовхування.

У більшості реальних випадків потенціал відштовхування можна апроксимувати:

$$U(\mathbf{r}) \approx \frac{b}{r^{12}}. \quad (1.6)$$

Для сферичних частинок з м'яким ядром відштовхування взаємодію можна задати у вигляді $U(\mathbf{r}) \approx U_o(\frac{R}{r})^m$, якщо $R < r < \infty$, та $U(\mathbf{r}) = \infty$, якщо $0 < r < R$.

Моделльний потенціал, що описує взаємодію сферичних частинок з урахуванням і притягування, і відштовхування, можна записати у вигляді

$$U(r) = 4\pi U_0 \left\{ \left(\frac{R}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R}{r} \right)^6 \right\}, \quad (1.7)$$

де R — розмір частинки. Це так званий *потенціал Ленард–Джонса*, який досить добре описує рідкий стан. Енергія взаємодії має мінімум на відстані $r = \sqrt[6]{2}R$, що дає змогу утворюватися конденсованим середовищам у системі таких частинок.

До поширених модельних потенціалів, що мають місце в системі взаємодіючих частинок, слід віднести також екрановану взаємодію:

$$U(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} \exp(-\chi r), \quad (1.8)$$

де Z визначає кількість заряду окремої частинки в одиницях заряду електрона. Така взаємодія притаманна для зарядів у плазмі, що представляє собою суміш електронів та іонів, причому повний заряд середовища при цьому дорівнює нулю — плазма заряджена нейтрально. Потенціал (1.8) був введений Юкавою для пояснення взаємодії між нуклонами в атомних ядрах.

З квантової механіки відома обмінна взаємодія між електронами або мікроскопічними частинками, які мають спіни. Величина взаємодії визначається перекриттям хвильових функції окремих частинок і може бути записана у вигляді

$$U_{\text{exch}} = \frac{J}{2}(1 + 4s_i s_j), \quad (1.9)$$

де s_i — спіни окремих частинок (атомів, електронів), а J — стала, яка відповідає за перекриття хвильових функцій окремих молекул.

Наведений список найбільш поширених модельних потенціалів звичайно не вичерпує всі мікроскопічні взаємодії між частинками, що можуть утворювати конденсовані середовища.

1.3 Статистичний опис систем

Для визначення макроскопічних характеристик системи, що складається з великої кількості мікроскопічних складових, доцільно застосувати добре розроблені методи рівноважної статистичної фізики. Статистичний опис систем частинок із взаємодією на даний час є найважливішою проблемою фізики конденсованих середовищ. У цьому напрямі останнім часом здобуто багато вагомих результатів [11–27]. Головною метою розробки статистичних методів опису системи частинок із взаємодією залишається опис формування конденсованих середовищ та визначення умов переходу системи з одного фізичного стану в інший, наприклад, з газової фази в рідину, з рідини в тверде тіло і т. п. На даний час існує багато моделей формування конденсованих середовищ у системі взаємодійних частинок.

Головна проблема на цьому шляху криється у правильному виборі термодинамічних функцій, а саме — у правильному виборі мікроскопічних характеристик системи, зокрема, тих фізичних властивостей частинок, від яких залежать величина і характер взаємодії між ними. Очевидно, що характер взаємодії та її величина є визначальними факторами для формування того чи іншого конденсованого середовища. Завдання статистичної фізики полягає в тому, щоб знайти спосіб урахування довільної фізичної взаємодії між частинками за поведінкою термодинамічних величин, визначити можливі стани системи й умови, за яких реалізується той чи інший стан. У загальному випадку таке завдання є непосильним навіть для всього відомого апарату статистичної фізики. Причини цього стануть зрозумілими згодом.

Почнемо з опису класичної системи частинок із взаємодією. Спочатку зупинимося на прямому визначенні статистичної суми нашої системи. Гамільтоніан системи N взаємодіючих частинок має вигляд

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V_{i,j}, \quad (1.10)$$

де p_i — імпульс i -ї частинки, а $V_{i,j}$ — потенціал взаємодії між i -ю та j -ю частинками. У загальному випадку статистичну суму для такої системи можна записати так:

$$Z_N(V, P) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}r \exp \left[-\beta \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} - \beta \sum_{i<j} V_{i,j} \right], \quad (1.11)$$

де $\beta = \frac{1}{kT}$ — обернена температура. Кінетична енергія є адитивною величиною і залежить від характеристик окремої частинки. Тому інтегрування за імпульсами виконується просто, і статистичну суму можна записати у вигляді

$$Z_N(V, P) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q_N, \quad (1.12)$$

де

$$Q_N(V, P) = \int d^{3N}r \exp \left[-\beta \sum_{i<j} V_{i,j} \right] \quad (1.13)$$

є конфігураційним інтегралом, який визначається лише через потенціальну енергію взаємодії. Тепер проблема зводиться до розробки методів обчислення цього інтеграла. В загальному випадку це неможливо в силу оберненої залежності енергії взаємодії від відстані між частинками в довільній ступені, але існує певна сукупність наближень, за допомогою яких можна отримати або сам інтеграл, або макроскопічні термодинамічні функції для таких систем.

Покажемо, що врахування типу статистики (тобто квантової природи частинок) приводить до деякого ефективного статистичного потенціалу взаємодії. Нехай природна взаємодія в системі частинок відсутня. Покажемо, що така система частинок все одно не є ідеальним газом, оскільки врахування типу статистики дає деякий потенціал взаємодії. Статистична сума нашої квантової системи може бути записана як

$$Z_N(V, P) = \text{Sp} e^{-\beta H} = \sum_n (\Phi_n e^{-\beta H} \Phi_n), \quad (1.14)$$

де Φ_n належить повній ортонормованій системі власних хвильових функцій гамільтоніана $H = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2$, який є сумою лише кінетичних енергій частинок. Тепер потрібно симетризувати або антисиметризувати хвильову функцію залежно від того, до якої статистики належать частинки: Бозе чи Фермі. Тоді для хвильової функції ідеального квантового газу можна записати $\Phi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i \delta_k \prod_k u_{k,p_i}$, де $\delta_i = \pm 1$ залежно від парної чи непарної кількості перестановок, які позначаються індексом i , для фермі- та для бозе-частинок відповідно, а одночастинкова функція $u_{k,p_i} = \exp [i\mathbf{p}\mathbf{r}/h] / \sqrt{V}$. Після нескладних, але трохи громіздких

розрахунків, наведених у [6], за достатньо високих температур отримуємо класичну статистичну суму:

$$Z_N(V, P) \simeq \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}q e^{-\beta H(p,q)}, \quad (1.15)$$

де класичний гамільтоніан системи можна записати у вигляді

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{ij} V_{ij}, \quad (1.16)$$

з якого легко виділити потенціал взаємодії:

$$V_{ij} \equiv -kT \ln \left[1 \mp \exp \left(-\frac{2\pi |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2}{\lambda^2} \right) \right]. \quad (1.17)$$

Тут $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$ — теплова довжина хвилі де Бройля (чисельник належить до статистики Фермі, знаменник — до статистики Бозе). При розрахунках першої квантової поправки слід враховувати наступне визначення статистичної суми вільних квантових частинок:

$$Sp e^{-\beta H} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}q \exp \left\{ -\beta \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{ij} V_{ij} \right) \right\}. \quad (1.18)$$

Таким чином, бачимо, що врахування першої квантової поправки до статистичної суми ідеального квантового газу за своїм результатом відповідає введенню деякого ефективного потенціалу взаємодії між частинками. Цей потенціал описує відштовхування між фермі-частинками і притягання між частинками зі статистикою Бозе, а його поява зумовлена виключно властивостями симетрії хвильових функцій. У загальному випадку виділити такого роду потенціал неможливо, але в природі існує багато реальних потенціалів, які безпосередньо впливають на термодинамічну поведінку системи взаємодійних частинок.

Перше, що нас цікавить, це рівняння стану для такої системи взаємодійних частинок. Якщо припустити, що в загальному випадку потенціальна енергія системи залежить лише від парної енергії взаємодії (що зовсім не очевидно, оскільки при цьому втрачається інформація про можливий колективний характер взаємодії в системі), то можна ввести додаткову функцію f_{ij} (функція Маєра):

$$\exp[-\beta V_{ij}] = 1 + f_{ij}, \quad (1.19)$$

яку можна записати у вигляді

$$\exp \left[-\beta \sum_{i<j} V_{i,j} \right] = \prod_{i<j} (1 + f_{ij}). \quad (1.20)$$

Такий запис враховує той факт, що зі збільшенням відстані між частинками або зі збільшенням температури функція f дуже швидко прямує до нуля. Коли для системи можна припустити, що величина потенціальної енергії менша або порядку температури, то саме їх відношення може бути тим малим параметром, за яким можна виконувати наближені розрахунки. У супротивному випадку отримати кінцеві результати практично неможливо. Але якщо існує такий малий параметр у системі, то ми можемо розвинути функцію f в ряд

$$\exp \left[-\beta \sum_{i<j} V_{i,j} \right] = 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} f_{ij} f_{kl}. \quad (1.21)$$

Якщо функція f залежить лише від величини радіуса-вектора між частинками, що розміщені в точках \mathbf{r}_i та \mathbf{r}_j , то можна записати

$$\int f_{ij} d^N r = V^{N-2} \int f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = V^{N-2} \int f(r) 4\pi r^2 dr, \quad (1.22)$$

де $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — відстань між двома частинками. Якщо обмежитися лише першим членом в загальному випадку, то конфігураційний інтеграл матиме вигляд

$$Q_N = V^N \left(1 - \frac{N}{V} b_2 \right)^N, \quad (1.23)$$

де $b_2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty (1 - \exp^{-\beta V_{ij}}) — другий віріальний коефіцієнт.$

Для побудови віріального розкладу необхідно, щоб потенціал взаємодії був спадною функцією. Але не просто спадною. Якщо в загальному випадку взяти потенціал взаємодії у вигляді $V \sim r^{-n}$, то віріальний коефіцієнт буде мати скінченне значення (не буде розбігатися при збільшенні розмірів системи) лише для $n \geq 3$. Якщо ця умова не виконується, то віріальний коефіцієнт, а разом з ним і представлення статистичної суми

$$Q = V^N \left(1 - \frac{N}{V} b_2 \right)^N \quad (1.24)$$

будуть розбіжними. Потенціали взаємодії, для яких статистична сума розбігається, називають *катастрофічними*, а це, в свою чергу, вимагає розробки інших методів, за допомогою яких можна отримувати термодинамічні характеристики системи з такого роду взаємодіями.

Рівняння стану, яке можна отримати з наведеною статистичною сумою, записують у вигляді

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{b_2}{v} \right], \quad v = \frac{V}{N}. \quad (1.25)$$

Це рівняння з точністю до члена $\frac{1}{v^2}$ нагадує рівняння стану Ван-дер-Ваальса, яке було записане емпірично для пояснення переходу рідина—пара. Очевидно, що таке рівняння стану має особливість при $b_2 = -v$, і цим визначається критична поведінка системи. З цієї рівності можна визначити параметри, при яких у системі виникає нестійкість.

Рівняння Ван-дер-Ваальса має вигляд

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = kT. \quad (1.26)$$

Рівняння стану вирішує проблему опису термодинаміки системи частинок з таким характером взаємодії. Покажемо, що для систем частинок з такою взаємодією рівняння стану має особливості. Якщо побудувати криву рівняння стану в координатах (P, T) , то можна побачити, що ця крива має максимум і мінімум. З рівняння стану, записаного в іншій формі,

$$P = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1.27)$$

можна знайти, що для екстремальних значень параметрів мають виконуватися співвідношення

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -\frac{kT}{(v - b)^2} - \frac{2a}{v^3} = 0. \quad (1.28)$$

У максимумі друга похідна дорівнюватиме нулю:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right) = \frac{6}{v^4} - \frac{24ab}{v^5} = 0. \quad (1.29)$$

Якщо сумісно розв'язати отримані рівняння, то можна знайти критичні параметри, за яких рівняння стану має особливості:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27kb}, \quad v_c = 3b. \quad (1.30)$$

Якщо ввести безрозмірні параметри $\tau = \frac{T}{T_c}$, $p = \frac{P}{P_c}$ та $\nu = \frac{V}{V_c}$, то рівняння стану можна записати в безрозмірних величинах:

$$\left(p + \frac{3}{\nu}\right)(3\nu - 1) = 8\tau. \quad (1.31)$$

У цьому рівнянні немає жодної величини, що містить інформацію про специфічні властивості середовища. У ньому враховано лише те, що в системі частинок присутня взаємодія, причому величина взаємодії менша за теплову енергію. Тому таке рівняння стану, як довго вважалося, повинно бути застосовним для всіх систем, для яких виконуються зазначені вище умови.

Тепер розглянемо модельні системи з взаємодією між частинками, для яких придатний віріальний розклад для визначення статистичної суми [7].

Сферичні частинки зі слабким притяганням. Для сферичних частинок зі слабким притяганням можна отримати статистичну суму в замкненому вигляді. У цьому випадку енергію взаємодії можна записати як $V(r) = -V_0 \left(\frac{R}{r}\right)^m$, якщо $R \leq r < \infty$, і $V(r) = 0$, якщо $0 \leq r < R$ (тут R — розмір частинки). Можна визначити другий віріальний коефіцієнт як $b_2 = b - \frac{a}{kT}$, де $b = \frac{2\pi}{3}R^3 = 4v_0$, $a = \frac{12}{m-3}V_0v_0$, v_0 — об'єм сферичної частинки.

Потенціал Ленард—Джонса. Розглянемо наступний приклад — систему частинок, що взаємодіють за допомогою потенціалу Ленард—Джонса. Цей модельний потенціал можна записати в стандартному вигляді:

$$V(r) = V_0 \left\{ \left(\frac{R}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{R}{r}\right)^6 \right\}, \quad (1.32)$$

де V_0 — мінімальна енергія взаємодії, а R — розмір сферичної частинки. Для такого потенціалу другий віріальний коефіцієнт набуває вигляду

$$b_2 = -\frac{2\pi}{3} \int_0^\infty \frac{1}{kT} \frac{dV}{dr} \exp\left[-\frac{V}{kT}\right] r^3 dr. \quad (1.33)$$

Цей інтеграл можна обчислити, розклавши вираз за малим параметром, яким у даному випадку є частка енергії, що описує притягання. У результаті отримаємо

$$b_2 = -\frac{2\pi}{3} r_0^3 I \left(\frac{V_0}{kT} \right), \quad (1.34)$$

де

$$I(x) = \frac{1}{4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n}{n!} \Gamma \left(\frac{2n-1}{4} \right) x^{\frac{2n+1}{4}}. \quad (1.35)$$

Коефіцієнт b_2 за високих температур додатний, а за низьких температур стає від'ємним. Температура, за якої коефіцієнт b_2 дорівнює нулю, має назву *температури Бойля* T_B , яка в даній моделі приймає значення $T_B = 3,44 \frac{V_0}{k}$. За менших температур значення коефіцієнта b_2 стає від'ємним. Для моделі Ленард–Джонса відношення $\frac{b_2}{r_0^3}$ стає універсальною функцією від відношення $\left(\frac{V_0}{kT} \right)$, що проявляється експериментально в *законі відповідних станів*, який стверджує, що для будь-яких речовин наближено виконується універсальне співвідношення:

$$\frac{PV}{NkT} = F_1(p/p_c, T/T_c) = F_2(V/V_c, T/T_c). \quad (1.36)$$

Тверді опуклі молекули. Для опуклих молекул другий віріальний коефіцієнт точно розрахований у загальному випадку [7] і може бути записаний у вигляді

$$b_2 = v_0 \left(1 + \frac{Rs}{v_0} \right), \quad (1.37)$$

де v_0 та s — об'єм та площа поверхні молекули відповідно, R — середній радіус:

$$R = \frac{1}{4\pi} \int \frac{R_1 + R_2}{2} ds. \quad (1.38)$$

Тут R_1 та R_2 — головні радіуси кривизни молекули, ds — елемент поверхні окремої молекули. Наведена формула справджується навіть у випадку, коли молекула довільним чином орієнтована в просторі. Для порівняння зі сферичними молекулами отримані вирази зручно записати в іншій формі, а саме:

$$b_2 = 4v_0 f, f = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{Rs}{v_0} \right). \quad (1.39)$$

Для сфер $f = 1$, і тоді другий віріальний коефіцієнт набуває вигляду

$$b_2 = 4v_0. \quad (1.40)$$

Для несферичних молекул f є більшим за одиницю. Так, для циліндричних або еліпсоїдальних молекул коефіцієнт f зростає, якщо збільшиться довжина циліндра або головна вісь еліпсоїда. Точний аналітичний вираз f для молекул у вигляді еліпсоїдів обертання записують так:

$$f = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \frac{3}{4} \left[1 + \frac{\arcsin \varepsilon}{\varepsilon(1-\varepsilon)^{\frac{1}{2}}} \left(1 + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \right] \right\}, \quad (1.41)$$

де ε — ексцентриситет еліпсоїда. Якщо відомо віріальний коефіцієнт, то можна записати рівняння стану для такої системи і дослідити умови існування в ній різних термодинамічних фаз.

Одновимірна система атомів. До моделей, що вважаються точно розв'язуваними, належить модель одновимірної системи атомів. Простий класичний приклад — лінійний ланцюжок атомів з парною взаємодією. Нехай класичні конфігурації замкнутого ланцюжка з N атомів задаються довжинами $\{l_i\}$ послідовних проміжків, що розділяють два атоми, причому останній з першим замикають петлю. Тобто фактично розглядаємо періодичні граничні умови. Енергію взаємодії через проміжок l_i позначимо як $V(l_i)$.

У загальному випадку статистична сума розпадається на статистичну суму ідеального газу, що визначається лише через кінетичні енергії окремих атомів, і конфігураційну суму, яку в даному випадку можна записати так:

$$Q = \int \exp \left[-\beta \sum_i V(l_i) \right] \prod_i dl_i. \quad (1.42)$$

Якби змінні l_i були незалежними, то вираз (1.42) був би N -м степенем однократного інтеграла. Однак у нас є ще умова фіксованого об'єму: сума всіх l_i дорівнює довжині ланцюжка, $\sum_i l_i = L$. Для розрахунку статистичної суми додаткову умову можна врахувати, внівши її під інтеграл:

$$\delta \left(\sum_i l_i = L \right) \equiv \frac{1}{2\pi i} \oint \exp \left[s \left(L - \sum_i l_i \right) \right] ds. \quad (1.43)$$

Якщо припустити, що потенціальна енергія взаємодії описує короткосяжні сили, то можна вважати, що l_i змінюються від нуля до нескінченності, і тоді конфігураційну статистичну суму при фіксованій довжині ланцюжка можна записати у вигляді

$$Q(L, \beta) = \frac{1}{2\pi i} \oint \exp[sL] \left\{ \int \exp[\beta V(l) - sl] dl \right\}^N. \quad (1.44)$$

Для простих випадків цей інтеграл обчислюється аналітично. Наприклад, для твердих сфер $V(l) = \infty$ при $l < d$ та $V(l) = 0$ при $l \geq d$, де d — діаметр сфери, і $\int \exp[-\beta V(l) - sl] dl = \frac{1}{s} \exp[-sd]$. Тоді конфігураційна частина статистичної суми набуває вигляду

$$Q(L, \beta) = \frac{1}{2\pi i} \oint \exp[s(L - Nd)] s^{-N} ds = \frac{(L - Nd)^{N-1}}{N-1}. \quad (1.45)$$

Звичайно, що $L \gg d$. Домноживши отриманий вираз на статистичну суму ідеального газу і знехтувавши різницею між $N-1$ та N , можна отримати вільну енергію системи:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \left\{ \left(\frac{mkT}{2\pi h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{(L - Nd)^N}{N!} \right\}. \quad (1.46)$$

Диференціал від вільної енергії по L дає рівняння стану:

$$P \left(\frac{L}{N} - d \right) = kT. \quad (1.47)$$

Таким чином, молекули або атоми у системі розміщені випадково з середньою відстанню $\langle l \rangle = \frac{L}{N}$. Фазового переходу в конденсований стан у системі твердих сфер немає. Щоб зробити перехід можливим, можна ввести короткосяжний потенціал притягання. Для розрахунків приймемо, що $V(l) = -\varepsilon$ при $d \leq l \leq d + R$. Обчислення статистичної суми є складнішими, але результат можна отримати аналітично [28]. Рівняння стану матиме вигляд

$$P \left(\frac{L}{N} - d \right) = kT - PR \left\{ \exp \left[\frac{PR}{kT} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right]^{-1} - 1 \right\}^{-1}. \quad (1.48)$$

З виразу (1.48) випливає, що за високих температур ми маємо газ і рівняння стану переходить у (1.47). За великої густини маємо щось подібне

до конденсованої фази, і при тисках, менших за деяке критичне значення, відбувається випаровування. Однак перехід від одного режиму до іншого, що описується отриманим виразом, не містить особливих точок.

Як показано Ван Ховом, довільна одновимірна модель газу зі скінченним радіусом взаємодії поводить себе так, що при довільній відмінній від нуля температурі немає різкого переходу в стан з далеким порядком. Елементарний розгляд одновимірного ланцюжка показує, що флуктуації його абсолютної довжини відносно середнього значення будуть зростати пропорційно кількості атомів у цьому ланцюжку. І саме це наводить на думку, що одновимірний ланцюжок атомів не може мати стану термодинамічної рівноваги. З іншого боку, обмеження можливого розподілу атомів одним виміром можна розглядати як відмову від істинного топологічного безладдя [28]. У такому розумінні система являє собою кристал, який не може випаровуватися, хоч як би його не нагрівали і не зменшували тиск. Фактично спостерігаються три топологічні фази речовини, але звичну картину переходу з однієї фази в іншу з єдиної термодинамічної теорії отримати неможливо.

1.4 Опис конденсованих середовищ методом кінетичних рівнянь

Найбільш поширеним методом опису систем із взаємодією є метод кінетичних рівнянь [5]. Основне завдання фізичної кінетики — знаходження рівнянь, що визначають зміну функції розподілу частинок у просторі і часі, а також встановлення зв'язку між функцією розподілу і можливими потоками в системі. При цьому необхідно звернути увагу на те, що функція розподілу за нескінченний час повинна переходити у рівноважну, якщо відсутній зовнішній вплив на систему.

У загальному випадку потрібно мати підхід, що дає змогу описувати динаміку системи методами статистичної фізики. Ми не можемо слідкувати за рухом окремих атомів або молекул системи, але хочемо знати часову поведінку середніх величин, що характеризують систему в цілому. Для цього існують добре розроблені методи кінетичних рівнянь, і як їхній наслідок — методи рівнянь гідродинаміки у термінах середніх значень концентрації, потоків маси й енергії та ін. Суттєве досягнення статистичної фізики полягає в тому, що, не знаючи, як рухаються окремі частинки системи, можна описати еволюцію в часі довільної макро-

скопічної величини, оскільки та за визначенням є середнім за великою кількістю частинок. Істотним також є те, що знати початкові координати та імпульси всіх окремих частинок неможливо, зате можна визначити початкові умови для багатьох макроскопічних величин. Формалізм кінетичних рівнянь дає змогу обійти всі труднощі з інформацією про мікростан системи і визначити безпосередньо макроскопічні величини.

Цей підхід ґрунтується на ідеї ансамблю, який враховує велику кількість мікроскопічних початкових умов, що приводять до однакових макроскопічних величин [5]. Наприклад, якщо кожній частинці приписати номер, то результат не повинен залежати від довільної перестановки конфігурацій цих частинок. Оскільки ми ігноруємо конкретну конфігурацію системи в довільний момент часу, то кожен член ансамблю дає апіорі однаково добре уявлення про систему. В цьому контексті основний постулат статистичної механіки можна сформулювати так: для реальної системи існує ймовірність $\rho_N(q, p)$ того, що кожна з N частинок системи має координати (q) та імпульси (p) . Очевидно, що густина ймовірності має бути нормована на одиницю: $\int \rho_N(q, p) dq dp = 1$. Це так звана N -частинкова функція розподілу. Для такої функції еволюція в часі описується рівнянням Ліувілля:

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \{H, \rho_N\} = 0, \quad (1.49)$$

де в правій частині рівняння записана дужка Пуассона для класичних систем або комутатор операторів у квантовому випадку.

Для класичних систем дужка Пуассона має вигляд

$$\{H, \rho_N\} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho_N}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho_N}{\partial p_i} \right\}. \quad (1.50)$$

Пояснимо, чим зумовлений такий вигляд. Для замкнутої системи завжди можна записати рівняння

$$\frac{d\rho_N}{dt} = \frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho_N \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho_N \dot{p}_i) \right\} = 0. \quad (1.51)$$

Візьмемо похідні від добутку і використаємо рівняння руху:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (1.52)$$

після чого отримаємо рівняння (1.49).

Гамільтоніан системи частинок за припущення парного характеру взаємодії можна записати так:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j=1}^N U(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \sum_{i=1}^N \Phi(\mathbf{q}_i), \quad (1.53)$$

де $U(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ — енергія парної взаємодії між частинками, а $\Phi(\mathbf{q}_i)$ — потенціал зовнішнього поля. Тепер введемо s -частинкову функцію розподілу, яка визначається після інтегрування $\rho_N(q, p)$ за координатами та імпульсами решти $N-s$ частинок, а саме: $\rho_s = \int \rho_N d\mathbf{q}_{s+1} d\mathbf{p}_{s+1} \dots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_N$. Рівняння для довільної s -частинкової функції розподілу можна отримати із загального рівняння Ліувілля (1.49), узявши від нього інтеграл за координатами та імпульсами решти $N-s$ частинок:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \dot{\mathbf{q}}_i \frac{\partial \rho_s}{\partial \mathbf{q}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \frac{\partial \rho_s}{\partial \mathbf{p}_i} = (N-s) \sum_{i=1}^s \int \frac{\partial U(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_{s+1})}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{q}_{s+1} d\mathbf{p}_{s+1}. \quad (1.54)$$

Похідна від імпульсу $\dot{\mathbf{p}}_i$ в другому доданку є силою, що діє на частинку i з боку зовнішнього поля та інших $s-1$ частинок: $\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i = -\frac{\partial \Phi^{ext}(\mathbf{q}_i)}{\partial \mathbf{q}_i} - \sum_{j=1, j \neq i}^s \frac{\partial U(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)}{\partial \mathbf{q}_i}$.

Отже, маємо ланцюжок рівнянь, де функція розподілу меншої кількості частинок залежить від функції розподілу більшої кількості. Цей ланцюжок необмежений, і розв'язати ці рівняння можна лише у разі додаткового припущення про кореляції між s - та $s+1$ -частинковими функціями розподілу.

Ланцюжок рівнянь (1.54) називається *ланцюжком ББГКІ* (Боголюбов, Борн, Грін, Кірквуд, Івон, які розвинули цей метод опису систем із взаємодією) [5]. Запишемо перші два рівняння, які найбільше використовуються для опису конденсованих середовищ. При цьому використаємо звичайне позначення $q_i \equiv r_i$. Рівняння для одночастинкової функції розподілу має вигляд

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{p}_1} = (N-1) \int \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial \rho_2}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2. \quad (1.55)$$

Одночастинкова функція розподілу залежить від двохчастинкової функції розподілу, для якої рівняння має вигляд

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial \rho_2}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{v}_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial \mathbf{r}_2} + \mathbf{F}_1 \frac{\partial \rho_2}{\partial \mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial \mathbf{p}_2} = \\ & = (N - 2) \int \left\{ \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial \rho_3}{\partial \mathbf{p}_1} + \frac{\partial U(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial \rho_3}{\partial \mathbf{p}_2} \right\} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{p}_3. \end{aligned} \quad (1.56)$$

У рівнянні (1.56) двохчастинкова функція розподілу ρ_2 вже залежить від трьохчастинкової функції розподілу ρ_3 ; $\mathbf{F}_1 = -\frac{\partial \Phi^{ext}(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1}$ — сила, що діє на першу частинку, а $\mathbf{F}_2 = -\frac{\partial \Phi^{ext}(\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_2} - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_2}$ — сила, що діє на другу частинку.

Для усіх наведених рівнянь не було зроблено жодних припущень для їх отримання. Звичайно, в загальному випадку таку систему рівнянь розв'язати неможливо, тому потрібно знайти спосіб або малий параметр у системі, щоб розщепити рівняння і на якомусь з етапів отримати замкнені рівняння для одно- або, у крайньому випадку, для двохчастинкової функції розподілу.

1.5 Газ. Кінетичне рівняння Больцмана

Рівняння для одночастинкової функції розподілу (1.55) можна записати в іншому вигляді:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{p}_1} = -(N - 1) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \int \mathbf{F}_{12} \rho_2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2, \quad (1.57)$$

де введено позначення зовнішньої сили \mathbf{F}_1 та ефективної сили $\mathbf{F}_{12} = -\frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1}$, що виникає за рахунок взаємодії між частинками. Це рівняння можна символічно записати ще й як

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial t} \right)_d = \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial t} \right)_c. \quad (1.58)$$

Тут другий член описує дрейф частинки в зовнішньому полі, а член у правій частині рівняння відповідає за взаємодію між частинками. Якщо така взаємодія зводиться лише до зіткнень (що добре виконується для розрідженого газу), останній член рівняння зазвичай позначають J і

називають *інтегралом зіткнень*. Він описує зміну кількості частинок у фазовому просторі за рахунок зіткнень. Явний вигляд інтеграла зіткнень можна отримати багатьма методами, в тому числі як в оригінальній праці самого Больцмана [8]. Ми лише підкреслимо, що принциповою гіпотезою є гіпотеза про локальний безлад або локальний *хаос* у системі, що дає змогу двохчастинкову функцію розподілу представити у вигляді добутку одночастинкових функцій: $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)\rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t)$. Тоді зміна одночастинкової функції розподілу в часі набуває вигляду [8]

$$\left(\frac{\partial \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)}{\partial t}\right)_c = N \int \frac{|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|}{m} \times \\ \times [\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t)\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t) - \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t)] d\mathbf{p}_2 d\sigma, \quad (1.59)$$

де $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ — імпульси двох частинок до розсіювання, а $(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2)$ — імпульси цих самих двох частинок після розсіювання, $d\sigma$ — диференціальний переріз розсіювання. Звичайно, тут виконується закон збереження імпульсу $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2$.

Тоді рівняння для одночастинкової функції розподілу набуває вигляду

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{p}_1} = \\ = N \int \frac{|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|}{m} [\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t)\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t) - \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t)] d\mathbf{p}_2 d\sigma. \quad (1.60)$$

Вираз (1.60) називається *рівнянням Больцмана*. Такий запис свідчить про статистичну незалежність окремих частинок у процесі їхньої еволюції. Це фактично суперечить початковому твердженню про кореляції частинок, що зумовлені парними зіткненнями. Однак час зіткнення набагато менший за час релаксації, і тому припущення про хаос у системі є досить обґрунтованим [5]. У такій формі воно не містить ніякої інформації про заселеність станів у фазовому просторі, а вказує лише на те, що в результаті розсіювання фазовий об'єм не змінюється, або, іншими словами, не стискається. Очевидно, що всі деталі процесу містяться в інтегралі зіткнень, і, розв'язавши рівняння, ми можемо визначити фазову еволюцію. Найпростіша еволюція описується рівнянням Больцмана без зіткнень:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial t}\right)_d = 0. \quad (1.61)$$

Однак для опису реальніших систем, у тому числі розріджених газів, необхідно визначити явний вигляд інтеграла зіткнень. Одним з найпоширеніших наближень є запис інтеграла зіткнень у вигляді

$$\left(\frac{\partial \rho_1}{\partial t}\right)_c = -\frac{\rho_1 - \rho_1^0}{\tau}, \quad (1.62)$$

де τ — деякий характерний час релаксації системи з рівноважною функцією розподілу ρ_1^0 . Цю функцію можна визначити як незалежний від часу розв'язок рівняння Больцмана, тобто такий розв'язок, який перетворює в нуль інтеграл зіткнень. Це — *наближення часу релаксації*. При цьому рівняння Больцмана набуває стандартного вигляду:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{p}_1} = -\frac{\rho_1 - \rho_1^0}{\tau}. \quad (1.63)$$

За допомогою лінійного диференціального рівняння (1.63) у частинних похідних можна знайти функцію розподілу при заданому часі релаксації. Методи розв'язання рівняння (1.63) з довільними початковими умовами добре розвинені. Дослідження рівняння Больцмана давно стало окремим напрямом фізики конденсованих середовищ, де отримано багато вагомих результатів. Ознайомитися з ними можна у працях зі статистичної механіки, і зупинятися на цьому ми не будемо. Використовуючи рівняння (1.63), отримують правильні результати для розріджених газів. Нас більше цікавлять конденсовані системи високої густини з плавним потенціалом взаємодії.

1.6 Рідини. Рівняння стану

Спробуємо описати системи, в яких гіпотеза молекулярного безладу не застосовна. До таких систем належать рідини, що є одним з найширших класів конденсованих середовищ. Для таких систем не можна обмежитися одночастинковою функцією розподілу, оскільки в них особливу роль відіграють кореляції положень частинок у системі. Для більшості систем статистичну суму, як ми вже знаємо, можна розбити на імпульсну та конфігураційну частини:

$$Z = Z_p Z_Q, \quad (1.64)$$

де перший множник — статистична сума ідеального газу, а другий (конфігураційна статистична сума) можна записати у вигляді

$$Z_Q = \int \exp[-\beta \sum_{ij} U(\mathbf{r}_{ij})] dV_1 dV_2 \dots dV_N. \quad (1.65)$$

Тут $\beta = \frac{1}{kT}$, \mathbf{r}_{ij} — вектор відстані між довільною парою частинок за припущення, що загальна взаємодія може бути розбита на суму парних взаємодій. За означенням k -частинкова функція розподілу $n_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k)$ дорівнює

$$n_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) = \frac{N!}{(N-k)! Z_Q} \int \exp[-\beta \sum_{ij} U(\mathbf{r}_{ij})] dV_{k+1} dV_{k+2} \dots dV_N \quad (1.66)$$

і $\int n_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) dV_1 dV_2 \dots dV_k = N(N-1) \dots (N-k+1)$.

Одночастинкова функція розподілу $n_1(\mathbf{r})$ фактично задає кількість частинок $n_1(\mathbf{r})dV$ в об'ємі dV , двохчастинкова функція розподілу $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — кількість пар частинок в об'ємі $dV_1 dV_2$ без урахування тотожності частинок (пари (1,2) і (2,1) вважаються різними), а трьохчастинкова функція розподілу $n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ — кількість трійок частинок в об'ємі $dV_1 dV_2 dV_3$ без урахування тотожності частинок. Зрозуміло, що на великих відстанях має виконуватися таке правило:

$$\begin{aligned} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &\Rightarrow n_1(\mathbf{r}_1)n_1(\mathbf{r}_2), |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \Rightarrow \infty, \\ n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &\Rightarrow n_1(\mathbf{r}_1)n_1(\mathbf{r}_2)n_1(\mathbf{r}_3), |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \Rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Крім k -частинкової функції розподілу $n_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k)$ вводять ще k -частинкову кореляційну функцію розподілу $g_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k)$ за означенням

$$\begin{aligned} n_1^k g_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) &= \rho^k g_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) = n_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k), \\ g_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) &\Rightarrow 1, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \Rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (1.68)$$

де $n_1 = \rho$ — однорідна густина частинок. k -Частинкова кореляційна функція розподілу $g_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k)$ — безрозмірне число, яке має значення *відносної ймовірності знаходження* k -частинок у положеннях $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k)$ відносно однорідного некорельованого розподілу і тому може бути більше одиниці [8].

У статистичній механіці ми маємо потенціали, що в більшості випадків є двохчастинковими, тобто потенційна енергія системи є сумою парних потенціалів взаємодії частинок. Тому виключну роль має саме двохчастинкова функція розподілу $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, оскільки, знаючи двохчастинкову функцію розподілу, можна знайти всі термодинамічні функції системи. Наприклад, з самого означення $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ можна записати внутрішню енергію системи:

$$U = \frac{3}{2}NkT + \frac{1}{2} \int dV_1 dV_2 n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) U(\mathbf{r}_{12}). \quad (1.69)$$

У рідинах має місце трансляційна інваріантність, тому $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ і внутрішня енергія набуває вигляду

$$U = \frac{3}{2}NkT + \frac{V}{2} \int dV n_2(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}). \quad (1.70)$$

Рівняння стану $P = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_Q$ записуємо так [9]:

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{6} \int \mathbf{R} \cdot \nabla U(\mathbf{R}) n_2(\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (1.71)$$

Зазначимо, що вираз для тиску містить як лінійну, так і квадратичну залежність від густини, тому в такій системі за заданої температури можуть існувати два реальних значення густини, що відповідають газовій та рідкій фазам. Однак двохчастинкова функція розподілу різна для різних фаз. При газовій густині останній член зникає. Таким чином, бачимо, що в усі вирази для термодинамічних функцій системи входить двохчастинкова функція розподілу.

Визначимо двохчастинкову функцію розподілу. Для цього скористаємося ланцюжком (1.54) для функцій розподілу довільної кількості частинок (обмежимося стаціонарним випадком), або просто подіємо градієнтом ∇_1 за координатою першої частинки на вираз (1.66) для $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Тоді рівняння для функції $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ можна записати у вигляді

$$kT \nabla_1 n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -n_2 \nabla_1 U(\mathbf{r}_{12}) - \int \nabla_1 U(\mathbf{r}_{13}) n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) dV_3. \quad (1.72)$$

Вираз (1.72) називається *рівнянням Борна—Гріна*. Слід зазначити, що це рівняння точне, поки не зроблено наближення для того, щоб його розщепити і отримати замкнуте рівняння для двохчастинкової функції.

У загальному випадку розв'язати повний ланцюжок рівнянь неможливо. Тому необхідно зробити деякі наближення.

Коли точка \mathbf{r}_3 знаходиться далеко від точок \mathbf{r}_1 і \mathbf{r}_2 , то логічно, що $n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \rightarrow n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)n_1(\mathbf{r}_3)$. Ґрунтуючись на цьому, Кірквуд запропонував ввести наближення

$$n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)n_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{n_1^3},$$

$$g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)g_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3),$$

яке називається *суперпозиційним наближенням Кірквуда* [5]. Тоді рівняння (1.72) набуває замкненого вигляду:

$$-kT\nabla_1 n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_2 \nabla_1 U(\mathbf{r}_{12}) + \frac{n_2}{n_1^3} \int \nabla_1 U(\mathbf{r}_{13}) n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) n_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) dV_3,$$

$$-kT\nabla_1 \ln g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \nabla_1 U(\mathbf{r}_{12}) + \rho \int \nabla_1 U(\mathbf{r}_{13}) g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) g_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) dV_3.$$

Щоб розв'язати це рівняння точно, потрібно зробити ще декілька припущень, проте не завжди можна знайти аналітичні розв'язки. Наприклад, для моделі твердих сфер у наближенні Перкуса—Йєвіка можна отримати рівняння стану [8]

$$\left(\frac{PV}{NkT} \right) = \frac{1 + 2\nu + 3\nu^2}{(1 - \nu)^2} \quad (1.73)$$

через параметр, що визначає упаковку в системі: $\nu = \frac{1}{6}\pi d^3 n_1$, де d — діаметр сферичної частинки. Рівняння стану стає сингулярним лише коли $\nu = 1$, чого не можна досягти за реальних фізичних умов. Нині розроблено чисельні методи для розв'язання таких інтегро-диференціальних рівнянь для кореляційної функції, і залишається говорити лише про точність отримання відповідних розв'язків для тих чи інших реальних систем.

1.7 Рідкі кристали. Рівняння гідродинаміки

Структурним елементом рідких кристалів є видовжені молекули. Для видовжених молекул з'являються додаткові ступені вільності, пов'язані

з орієнтацією їхніх довгих осей. Тому поряд з положенням центра мас та імпульсом необхідно ввести додаткові змінні, які характеризують орієнтацію, і моменти інерції окремих молекул. Орієнтацію молекул у загальному випадку слід описувати кутами Ейлера, але, оскільки молекули рідкого кристала зазвичай сильно видовжені, то напрямком їхніх довгих осей можна задавати вектором одиничної довжини. Одиничний вектор \mathbf{n} , що характеризує середню орієнтацію молекул у фізично нескінченно малому об'ємі, називають *директором*. Поряд з рівняннями Гамільтона для координат та імпульсів центрів мас також необхідно враховувати зміну орієнтації та моменту імпульсу окремої молекули. Зміна орієнтації директора при повороті на малий кут $d\varphi$ (вектор φ напрямлений по осі обертання і за абсолютним значенням дорівнює величині кута повороту) становить $d\mathbf{n} = [d\varphi \times \mathbf{n}]$. Звідси випливає, що $\frac{d\mathbf{n}}{dt} = [\Omega \times \mathbf{n}]$, де $\Omega = \frac{d\varphi}{dt}$ — кутова швидкість. Момент імпульсу для довгих молекул можна записати як $\mathbf{M} = J\Omega$, де J — момент інерції молекул рідкого кристала. Таким чином, маємо динамічну систему в фазовому просторі $(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \varphi, \mathbf{M})$ (змінні (φ, \mathbf{M}) канонічно спряжені). Оскільки $d\varphi = \mathbf{n} \times d\mathbf{n}$, то інтегрування будемо проводити по простору $(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{n}, \mathbf{M})$.

Отже, фазовий простір для функції розподілу розширюється до врахування орієнтації та моментів обертання молекул системи. У найзагальнішому випадку гамільтоніан системи можна записати у вигляді

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i \frac{J\Omega_i^2}{2} + \sum_{i,j} \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j), \quad (1.74)$$

де Φ — енергія взаємодії, яка залежить не лише від положення молекул, а й від орієнтації їхніх довгих осей. Враховуючи, що

$$\delta\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{n}} \delta\mathbf{n} = \delta\varphi \left[\mathbf{n} \times \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{n}} \right], \quad (1.75)$$

отримаємо рівняння Гамільтона для моменту імпульсу:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = - \left[\mathbf{n} \times \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{n}} \right]. \quad (1.76)$$

Оскільки тепер маємо рівняння руху, то для всіх ступенів вільності можемо записати рівняння Ліувілля в розширеному фазовому просторі

для функції розподілу $\rho_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{n}_1, \mathbf{M}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, \mathbf{n}_N, \mathbf{M}_N)$ (вона віднормована на одиницю $\int \rho_N d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N d\mathbf{n}_N d\mathbf{M}_N = 1$):

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + L_N \rho_N = 0, \quad (1.77)$$

де N — частинковий оператор Ліувілля, що має вигляд

$$L_N = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \left[\frac{\partial H}{\partial \mathbf{M}_i \times \mathbf{n}_i} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}_i} - \left[\mathbf{n}_i \times \frac{\partial H}{\partial \mathbf{n}_i} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{M}_i} \right\}. \quad (1.78)$$

Тепер ланцюжок рівнянь ББГКІ для довільної s -частинкової функції розподілу $\rho_s = \int \rho_N d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{M}_N$ можна записати у вигляді

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + L_s \rho_s = \int \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{s+1} \dots + \int \sum_i \left[\mathbf{n}_i \times \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_i} \right] \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial \mathbf{M}_i} \dots d\mathbf{M}_{s+1}. \quad (1.79)$$

Враховуючи рівняння руху, оператор L_s представимо як

$$L_s = \sum_{i=1}^s \left\{ \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \left[\frac{M_i}{J} \times \mathbf{n}_i \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}_i} \right\} - \sum_{1 \leq i < j \leq s} \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \left[\mathbf{n}_i \times \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_i} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{M}_i} \right\}. \quad (1.80)$$

Тоді одночастинкова функція розподілу визначається рівнянням

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{p}_1} + \left[\frac{M_1}{J} \times \mathbf{n}_1 \right] \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{n}_1} - \left[\mathbf{n}_1 \times \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_1} \right] \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{M}_1} = \\ & = (N-1) \int \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial \rho_2}{\partial \mathbf{p}_1} + \left[\mathbf{n}_1 \times \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_1} \right] \frac{\partial \rho_2}{\partial \mathbf{M}_1} \right\} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{n}_2 d\mathbf{M}_2. \end{aligned} \quad (1.81)$$

Тут $\Phi = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$.

Зауважимо, що s -частинкові функції розподілу ρ_s являють собою густини ймовірностей і віднормовані на одиницю:

$$\int \rho_s d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 \dots d\mathbf{r}_s d\mathbf{p}_s d\mathbf{n}_s d\mathbf{M}_s = 1, \quad (1.82)$$

а s -частинкові функції розподілу $n_s(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_s)$, які залежать лише від координат частинок, визначаються так:

$$n_s(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_s) = N(N-1) \dots (N-s+1) \int \rho_s d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 \dots d\mathbf{p}_s d\mathbf{n}_s d\mathbf{M}_s. \quad (1.83)$$

При цьому концентрація $\rho(\mathbf{r}) = n_1(\mathbf{r})$. У загальному випадку систему рівнянь для функцій розподілу розв'язати неможливо, але з ланцюжка кінетичних рівнянь можна отримати рівняння для середніх значень моментів від функції розподілу і описувати систему на основі рівнянь для цих моментів. Рівняння для середніх значень моментів від функції розподілу будуть описувати зміну густини, середньої швидкості, середнього моменту імпульсу, середньої енергії і т. п.

Рівень знань щодо подробиць поведінки системи в результаті усереднення знижується. Описуючи системи усередненими моментами функції розподілу, можна говорити лише про зміни в системі, що відбуваються на великих проміжках часу, значно більших за час релаксації, і на масштабах просторових змін, значно більших, ніж такі параметри, як середня довжина вільного пробігу окремих частинок і радіуси всіх можливих взаємодій у системі. Виведемо рівняння гідродинаміки для рідкого кристала (очевидно, що за відсутності орієнтаційних ступенів вільності вони повинні переходити в рівняння для ізотропної рідини) [41].

Не обмежуючи загальності, отримаємо рівняння гідродинаміки для середньої швидкості поступального $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ та обертального $\omega(\mathbf{r}, t)$ руху, концентрації і директора як середньої орієнтації довгих осей молекул. Розпочнемо з означень. Очевидно, що концентрація буде задаватися як $\rho(\mathbf{r}, t) \equiv N \int \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{n}, \mathbf{M}) d\mathbf{p} d\mathbf{n} d\mathbf{M}$, тоді середню швидкість поступального руху анізотропної рідини можна визначити як

$$\rho(\mathbf{r}, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \equiv N \int \frac{\mathbf{p}}{m} \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{n}, \mathbf{M}) d\mathbf{p} d\mathbf{n} d\mathbf{M}, \quad (1.84)$$

середню кутову швидкість — як

$$\rho(\mathbf{r}, t)\omega(\mathbf{r}, t) \equiv N \int \frac{\mathbf{M}}{J} \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{n}, \mathbf{m}) d\mathbf{p} d\mathbf{n} d\mathbf{M}, \quad (1.85)$$

а середнє значення напрямку орієнтації, який називається директором, $\langle \mathbf{n} \rangle$ — як

$$\rho(\mathbf{r}, t)\langle \mathbf{n}(\mathbf{r}, t) \rangle \equiv N \int \mathbf{n} \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{n}, \mathbf{m}) d\mathbf{p} d\mathbf{n} d\mathbf{M}. \quad (1.86)$$

Рівняння для концентрації можна отримати з рівняння (1.81) для одночастинкової функції розподілу, обчисливши інтеграл за всіма змінними, крім координати. Маємо рівняння неперервності:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho \mathbf{u} = 0. \quad (1.87)$$

Тепер рівняння для одночастинкової функції розподілу (1.81) можна помножити на $N\mathbf{p}_1$ і взяти інтеграл, як і раніше, за всіма змінними, крім координати. Отримуємо

$$\rho_m \frac{d\mathbf{u}}{dt} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} m \int (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_1 - \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) N \rho_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 = - \int \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_1} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \quad (1.88)$$

де густина середовища $\rho_m = m\rho$, $\mathbf{p}_1 = m\mathbf{v}_1$, $\langle \mathbf{p}_1 \rangle = m\mathbf{u}$ і $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1})$. Двохчастинкова функція розподілу n_2 має вигляд

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \rho_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{n}_2 d\mathbf{M}_2. \quad (1.89)$$

У разі ізотропної рідини немає інтегралів по \mathbf{n} , \mathbf{M} , тому повне рівняння набуває вигляду [7]

$$\rho_m \frac{d\mathbf{u}}{dt} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} m \int (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_1 - \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) N \rho_1 d\mathbf{p}_1 = - \int \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_1} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \quad (1.90)$$

де $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1})$. Якщо ввести координати центра мас двох частинок $\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$ і відносної відстані $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, то можна розкласти функцію $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1 + \mathbf{R} - \mathbf{r}_1)$ у ряд за другою змінною:

$$n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1 + \mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \approx n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + (\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} n_2. \quad (1.91)$$

Перший доданок не дає внесок в інтеграл у правій частині (1.90). Тоді рівняння (1.90) набуває вигляду

$$\rho_m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \hat{\sigma}, \quad (1.92)$$

де тензор напружень $\hat{\sigma}$ знаходять за формулою

$$\hat{\sigma} = -m \int (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_1 - \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) N \rho_1 d\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}}{r} \Phi' n_2 d\mathbf{r}. \quad (1.93)$$

Покажемо, що цей тензор у першому наближенні за градієнтом швидкості зводиться до ньютонівського вигляду (ми опустили індекс 1) [7]:

$$\hat{\sigma} = - \left\{ p + \left[\frac{2}{3} \eta - \kappa \right] \nabla \mathbf{u} \right\} \hat{\mathbf{1}} + 2\eta \hat{\varepsilon}, \quad (1.94)$$

де $\hat{\mathbf{1}}$ — одиничний тензор, тензор зміни швидкостей $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_j})$, p — тиск, η — зсувна (динамічна) в'язкість і κ — об'ємна в'язкість. Тоді рівняння (1.92) перетворюється в відоме рівняння гідродинаміки Нав'є—Стокса:

$$\rho_m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{u} + (\kappa + \frac{\eta}{3}) \nabla \text{div} \mathbf{u}. \quad (1.95)$$

Його треба розв'язувати разом з рівнянням неперервності (1.87), яке у випадку нестисливої рідини зводиться до умови $\text{div} \mathbf{u} = 0$.

Введемо тепер поняття одночастинкової $f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{n}_1)$ та двохчастинкової $f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$ функцій розподілу, які залежать від координат та орієнтації довгих осей молекул:

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{n}_1) = N \int \rho_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{M}_1, \quad (1.96)$$

$$f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = N(N-1) \int \rho_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{M}_1 d\mathbf{M}_2. \quad (1.97)$$

Очевидно, що у випадку ізотропної рідини f_1 збігається з концентрацією $f_1 \equiv \rho$, а f_2 — з двохчастинковою функцією $n_2 : f_2 \equiv n_2$. Тоді за означенням $f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{n}_1) f_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{n}_2) g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$, де g_2 — кореляційна функція.

Аналогічно, рівняння для одночастинкової функції розподілу (1.81) можна помножити на $\frac{N\mathbf{M}_1}{J}$, взяти інтеграл за всіма змінними, крім координати, і отримати рівняння для $\langle \mathbf{M}_1 \rangle = J \langle \boldsymbol{\Omega} \rangle = J \langle \boldsymbol{\omega} \rangle$. У явному вигляді

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \int (\frac{\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{M}_1}{J} - \mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\omega}) N \rho_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 = \\ = -\frac{1}{J} \int \left[\mathbf{n}_1 \times \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_1} \right] f_2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2. \end{aligned} \quad (1.98)$$

Таким же чином рівняння для одночастинкової функції розподілу (1.81) можна помножити на $N\mathbf{n}_1$ і взяти інтеграл за всіма змінними, крім координати. Отримуємо рівняння руху для директора:

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\langle \mathbf{n} \rangle}{dt} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \int (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}_1 - \mathbf{u} \cdot \langle \mathbf{n} \rangle) N \rho_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 + \\ + \int \left[\mathbf{n}_1 \times \frac{\mathbf{M}_1}{J} \right] N \rho_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 = 0. \end{aligned} \quad (1.99)$$

За означенням останній доданок є середнє від векторного добутку, помножене на густину:

$$\rho(\mathbf{r}, t) \langle [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\omega}] \rangle (\mathbf{r}, t) \equiv N \int \left[\mathbf{n}_1 \times \frac{\mathbf{M}_1}{J} \right] \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{n}, \mathbf{m}) d\mathbf{p} d\mathbf{n} d\mathbf{M}. \quad (1.100)$$

Отже, рівняння для директора має вигляд

$$\rho \frac{d\langle \mathbf{n} \rangle}{dt} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \int (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}_1 - \mathbf{u} \cdot \langle \mathbf{n} \rangle) N \rho_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 + \rho(\mathbf{r}, t) \langle [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\omega}] \rangle (\mathbf{r}, t) = 0. \quad (1.101)$$

Рівняння гідродинаміки (1.87)–(1.101) правильні при довільних функціях розподілу ρ_1 та ρ_2 . Однак, якщо припустити, що імпульси частинок не залежать від орієнтації та моменту імпульсу¹, то з достатнім ступенем точності рівняння для директора набуде простого вигляду:

$$\rho \left\{ \frac{d\langle \mathbf{n} \rangle}{dt} + \langle [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\omega}] \rangle \right\} = 0. \quad (1.102)$$

Отримане таким чином рівняння для директора повністю збігається з рівнянням феноменологічної теорії, в якій воно слугує для визначення обертальної швидкості через відповідну зміну директора. У такому самому наближенні розщеплення імпульсу та моменту імпульсу рівняння (1.98) набуває вигляду

$$\rho \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} = -\frac{1}{J} \int \left[\mathbf{n}_1 \times \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_1} \right] f_2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2. \quad (1.103)$$

Надалі нам потрібно мати запис енергії взаємодії. Для спрощення припустимо, що її можна представити так [?]:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)B(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2). \quad (1.104)$$

Перша частина такого представлення відповідає за властивості чистої рідини і за кореляції в положенні центрів мас окремих молекул, а друга — за анізотропні властивості і за встановлення далекого орієнтаційного впорядкування в рідкому кристалі.

¹Більш загально, між різними ступенями вільності немає зчеплення. Така ситуація має місце, коли часи релаксації за відповідними змінними сильно різняться.

Крім того, замість двох змінних \mathbf{r}_1 та \mathbf{r}_2 введемо координату центра мас частинок $\mathbf{R} \equiv \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ і відносну координату $\vec{\rho} \equiv (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$. Функція $f_2(\vec{\rho}, \mathbf{R}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$ повільно змінюється з \mathbf{R} і тому її можна розкласти в ряд:

$$f_2(\vec{\rho}, \mathbf{R}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = f_2(\vec{\rho}, \mathbf{r}_1 + (\mathbf{R} - \mathbf{r}_1), \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = f_2 + \frac{1}{2}(\vec{\rho}\nabla)f_2 + \frac{1}{4}(\vec{\rho}\nabla)^2 f_2 + \dots \quad (1.105)$$

Тепер на основі (1.105) і (1.104) можемо записати рівняння для швидкості:

$$\rho_m \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \right) \mathbf{u} - \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial \mathbf{r}_1} = 0 \quad (1.106)$$

та рівняння для директора:

$$J\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \right) \omega - \vec{\Xi} = 0, \quad (1.107)$$

де тензор напружень має вигляд [41]

$$\hat{\sigma} = -m \int (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_1 - \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) f_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{n}_1 d\mathbf{M}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\vec{\rho} \cdot \vec{\rho}}{\rho} \left(\frac{dV}{d\rho} + \frac{dW}{d\rho} B(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) \right) f_2 d\vec{\rho} d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2, \quad (1.108)$$

а вектор — вигляд

$$-\vec{\Xi} = \int \left[\mathbf{n}_1 \times \frac{\partial B}{\partial \mathbf{n}_1} \right] W(\rho) f_2 d\vec{\rho} d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2 + \frac{1}{4} \int \left[\mathbf{n}_1 \times \frac{\partial B}{\partial \mathbf{n}_1} \right] W(\rho) \left(\vec{\rho} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \right)^2 f_2 d\vec{\rho} d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2. \quad (1.109)$$

Однак, щоб отримати замкнуті рівняння гідродинаміки, необхідно ці величини виразити також через гідродинамічні змінні. Для цього маємо зробити деякі додаткові припущення. Перш за все, візьмемо

$$B(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = P_2(\cos\vartheta), \quad (1.110)$$

де $P_2(\cos\vartheta)$ — поліном Лежандра другого порядку, а ϑ — кут між напрямками орієнтації довгої осі першої \mathbf{n}_1 та другої \mathbf{n}_2 молекули. Щоб

знайти вираз для вектора \mathbf{P} , необхідно вміти обчислювати інтеграли вигляду

$$\int Y_l^m(\mathbf{n}) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{n}) d\mathbf{n}, \quad (1.111)$$

оскільки поліном Лежандра від відносного кута можна розвинути за сферичними функціями $Y_l^m(\mathbf{n})$ кожної орієнтації. Перейдемо в систему координат, пов'язану з директором. Перехід від довільної системи відліку до системи відліку, пов'язаної з директором, задається матрицею переходу $D_{n,m}^l$, яка буде залежати від кутів директора. Тоді

$$\int Y_l^m(\mathbf{n}) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{n}) d\mathbf{n} = \rho \sum_n D_{n,m}^l \langle Y_l^m \rangle. \quad (1.112)$$

Останнє усереднення відбувається відносно системи координат, пов'язаної з директором. У системі координат директора одночастинкова функція розподілу просторово однорідна [41]. Такого наближення локальної просторової однорідності достатньо, щоб розглянути більшість процесів у рідких кристалах. Тоді можна записати, що

$$\langle Y_l^n \rangle = \delta_{n,0} \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right) \bar{P}_l, \quad (1.113)$$

де $\bar{P}_l \equiv S$ — середнє від полінома Лежандра l -го порядку. Якщо врахувати, що потрібний елемент матриці перетворень системи координат $D_{m,0}^l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) Y_l^m(\langle \mathbf{n} \rangle)$, то інтеграл, який нас цікавить, $\int Y_l^m(\mathbf{n}) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{n}) d\mathbf{n} = \rho Y_l^m(\langle \mathbf{n} \rangle)$, і аналогічно в будь-якій іншій точці простору. Задля зручності запишемо двохчастинкову функцію розподілу у вигляді $f_2 = f_1 f_1 g_2$, де g_2 — кореляційна функція. Таке представлення формально можна зробити завжди, проблема полягає лише в можливості визначення цієї кореляційної функції. Не будемо зупинятися на цій проблемі, а вважатимемо, що вона якимось чином визначена, і запишемо вирази для тензора напружень та вектора обертань через кореляційну функцію. Тоді усереднений вектор обертань набуває вигляду

$$\Xi = S^2 \int \left\langle \left[\mathbf{n} \frac{\partial P_2 \cos \vartheta}{\partial \mathbf{n}} \right] \right\rangle W(\rho) g_2(\rho) d\vec{\rho} + \dots, \quad (1.114)$$

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} = & -\frac{N}{V} \left\{ \frac{\langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \rangle}{m} - m \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right\} + \frac{1}{2} \int \frac{\vec{\rho} \cdot \vec{\rho}}{\rho} \left\{ \frac{dV}{d\rho} + \frac{dW}{d\rho} B(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) \right\} \times \\ & \times f_1 f_1 g_2 d\vec{\rho} d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2. \end{aligned} \quad (1.115)$$

Якщо ввести тензорний параметр порядку $Q_{\mu,\nu} = S \{ \langle \mathbf{n}_\mu \rangle \langle \mathbf{n}_\nu \rangle - \frac{1}{3} \delta_{\mu,\nu} \}$, то

$$B(\langle \mathbf{n}_\mu \rangle \langle \mathbf{n}_\nu \rangle) = \frac{3}{2} Sp(Q_{\mu,\nu}(\mathbf{r}) Q_{\mu,\nu}(\hat{\mathbf{r}})). \quad (1.116)$$

Тоді тензор напружень набуває досить простого вигляду:

$$\hat{\sigma} = -\frac{N}{V} \left\{ \frac{\langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \rangle}{m} - m \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right\} + \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int \frac{\vec{\rho} \cdot \vec{\rho}}{\rho} \left\{ \frac{dV}{d\rho} + \frac{dW}{d\rho} \frac{3}{2} Sp(Q_{\mu,\nu})^2 \right\} g_2 d\vec{\rho}. \quad (1.117)$$

Цей тензор напружень можна звести до ньютонівського вигляду [7] так само, як це робиться для рідин:

$$\hat{\sigma} = - \left\{ P + \left[\frac{2}{3} \eta - \chi \right] \nabla \mathbf{u} l + 2\eta \varepsilon \right\}, \quad (1.118)$$

де l — одиничний тензор, а тензор зміни швидкостей $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)$. Тиск P , в'язкість зсуву η та об'ємну в'язкість χ можна отримати у вигляді

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi}{3} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int \Theta g_2(\rho) \rho^3 d\rho, \quad (1.119)$$

$$\eta = \frac{NkT}{2\zeta V} - \frac{\pi\zeta}{15kT} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int \Psi_2 \Theta g_2(\rho) \rho^3 d\rho, \quad (1.120)$$

$$\chi = \frac{NkT}{3\zeta V} - \frac{\pi\zeta}{9kT} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int \Psi_0 \Theta g_2(\rho) \rho^3 d\rho, \quad (1.121)$$

де введено позначення

$$\Theta \equiv \frac{dV}{d\rho} + \frac{dW}{d\rho} \frac{3}{2} Sp(Q_{\mu,\nu})^2, \quad (1.122)$$

а коефіцієнт $\zeta = \frac{kT}{D}$ обернено пропорційний коефіцієнту дифузії. Функції Ψ_2 та Ψ_0 задовольняють рівняння, отримані Кірквудом [7]. Через громіздкість ми їх не наводимо. Анізотропною частиною енергії взаємодії $\frac{dW}{d\rho} \frac{3}{2} Sp(Q_{\mu,\nu})^2$ визначається тензор напружень, пов'язаний з деформаціями директора:

$$\hat{\sigma}_d = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int \frac{\vec{\rho} \cdot \vec{\rho}}{\rho} \frac{dW}{d\rho} \frac{3}{2} Sp(Q_{\mu,\nu})^2 g_2 d\vec{\rho}. \quad (1.123)$$

Але термодинамічне означення тензора напружень деформацій рідкого кристала можна записати так [?]:

$$\hat{\sigma}_d = -\frac{\delta F_d}{\delta(\partial_\gamma \langle \mathbf{n}_\alpha \rangle)} \partial_\alpha \langle \mathbf{n}_\gamma \rangle, \quad (1.124)$$

де F_d — вільна енергія рідкого кристала, записана в термінах директора $\langle \mathbf{n} \rangle$ ². Два останні співвідношення дають змогу зв'язати потенціал взаємодії між частинками з пружними характеристиками середовища. Найголовніше, що впливає з усіх наведених формул, — те, що всі макроскопічні характеристики системи у випадку рідкого кристала в гідродинамічному наближенні визначаються через мікроскопічні параметри — характер та величину взаємодії окремих частинок системи.

1.8 Броунівський рух. Рівняння Ланжевена і Фоккера—Планка

Для опису кінетичних явищ у середовищі великої густини, яке складається з молекул, що взаємодіють за допомогою повільно змінного потенціалу, в більшості випадків використовують теорію броунівського руху.

Розглянемо частинку маси M у рідині. Для неї рівняння руху можна записати у вигляді

$$\dot{v} = -\zeta v + A(t), \quad (1.125)$$

де ζ — коефіцієнт тертя для одиничної маси, а $A(t)$ — випадкова сила, що діє на одиничну масу. Величина $A(t)$ стохастична з такими характеристиками [10]:

$$\langle A(t) \rangle = 0, t > 0, \quad (1.126)$$

$$\langle A(t_1)A(t_2) \rangle = \varphi(t_1 - t_2). \quad (1.127)$$

Тут функція $\varphi(t)$ парна, дуже швидко спадає до нуля і дорівнює нулеві для $|t| > \tau_c$, де τ_c — середній час зіткнення частинки з молекулою. Вираз (1.125) називається *рівнянням Ланжевена*, і його формальний розв'язок можна записати у вигляді

$$v = v_0 e^{-\zeta t} + e^{-\zeta t} \int_0^t d\tau e^{\zeta \tau} A(\tau). \quad (1.128)$$

²Зв'язок між полем директора та вільною енергією рідкого кристала розглянуто в розділі 2.

Тоді $\langle v \rangle_{v_0} = v_0 e^{-\zeta t}$ і

$$\langle v^2 \rangle_{v_0} = v_0^2 e^{-2\zeta t} + e^{-2\zeta t} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 e^{\zeta(\tau_1 + \tau_2)} \langle A(\tau_1) A(\tau_2) \rangle_{v_0}. \quad (1.129)$$

Якщо ввести нові змінні $\xi = \tau_1 + \tau_2$, $\theta = \tau_2 - \tau_1$ і функцію $\alpha(T) = \int_{-T}^T \varphi(\theta) d\theta$ ($\alpha(T) \Rightarrow \alpha$ при $t > \tau_c$), то двократний інтеграл набуде вигляду $J(t) = \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 e^{\zeta(\tau_1 + \tau_2)} \langle A(\tau_1) A(\tau_2) \rangle_{v_0} = \frac{1}{2} \int_0^t d^{\zeta\xi} \alpha(\xi) + \frac{1}{2} \int_t^{2t} d^{\zeta\xi} \alpha(2t - \xi)$. Для часів, більших за час зіткнення $t > \tau_c$, вирази $\alpha(\xi)$ і $\alpha(2t - \xi)$ можна наближено замінити на α , тому $J(t) \approx \frac{\alpha}{2\zeta} (e^{2\zeta t} - 1)$. Відповідно $\langle v^2 \rangle_{v_0} = v_0^2 e^{-2\zeta t} + \frac{\alpha}{2\zeta} (1 - e^{-2\zeta t})$.

Однак за великих проміжків часу повинна виконуватися теорема про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності, тому $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2 \rangle_{v_0} = -\frac{\alpha}{2\zeta} = \frac{kT}{M}$. Отже, остаточно можемо записати, що

$$\langle v^2 \rangle_{v_0} = \frac{kT}{M} + (v_0^2 - \frac{kT}{M}) e^{-2\zeta t}. \quad (1.130)$$

Такий опис броунівського руху рівнянням Ланжевена має чисто феноменологічний характер. Стала ζ задає обернений час релаксації частинки і характеризує складні динамічні процеси зіткнень з молекулами, які проходять за коротші часи τ_c . Таким чином, навіть у простому феноменологічному підході ми бачимо дві часові шкали: шкалу часу зіткнень τ_c і шкалу часу релаксації до рівноважного стану $1/\zeta \gg \tau_c$.

У загальному випадку побудова мікроскопічної теорії, яка б враховувала особливості взаємодії макроскопічної частинки з середовищем, — досить складна задача. Але можна створити дещо спрощене мікроскопічне зображення броунівського руху [7]. Для цього розглянемо систему, яка складається з N частинок середовища і однієї броунівської частинки. Введемо повну функцію розподілу $\rho_{N+1}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$, що містить у собі інформацію про координати та імпульси всіх частинок середовища і координату \mathbf{R} та імпульс \mathbf{P} макроскопічної частинки. За означенням функція розподілу для виділеної макроскопічної частинки має вигляд $\rho_B(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \int \rho_{N+1}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, r_i, p_i) dr_i dp_i$, де інтеграл береться за координатами та імпульсами всіх частинок середовища. Повна функція розподілу повинна задовольняти рівняння Ліувілля:

$$\frac{\partial \rho_{N+1}}{\partial t} - i(\hat{L} + \hat{L}_B) \rho_{N+1} = 0, \quad (1.131)$$

в якому оператор Ліувілля складається з двох частин:

$$-i\hat{L} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + m\mathbf{X}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right\} \quad (1.132)$$

та

$$-i\hat{L}_B = \frac{\mathbf{P}}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + M\mathbf{X} \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}}, \quad (1.133)$$

де m — маса молекули середовища, M — маса броунівської частинки, $m\mathbf{X}_i$ — сила, що діє на i -у молекулу, а $M\mathbf{X}$ — сила, що діє на броунівську частинку. Сили, які діють у такій системі, записуємо так:

$$m\mathbf{X}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial U(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial U(\mathbf{r}_i - \mathbf{R})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (1.134)$$

і

$$M\mathbf{X} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}). \quad (1.135)$$

Тоді розв'язок рівняння Ліувілля формально можна записати таким чином:

$$\rho_{N+1}(t) = \int_0^t e^{i(t-s)\hat{L}} (i\hat{L}_B) \rho_{N+1}(s) ds. \quad (1.136)$$

Для перевірки слід узяти похідну за часом від цього виразу. Тепер проінтегруємо рівняння Ліувілля за координатами та імпульсами всіх частинок середовища. У результаті отримуємо рівняння для функції розподілу броунівської частинки:

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}}{M} \frac{\partial \rho_B}{\partial \mathbf{R}} + M\mathbf{X} \frac{\partial \rho_B}{\partial \mathbf{P}} = N \int \frac{\partial U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial \rho_{1+1}}{\partial \mathbf{P}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1, \quad (1.137)$$

де ρ_{1+1} — двохчастинкова функція розподілу частинка+молекула:

$$\rho_{1+1}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \int \rho_{N+1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N. \quad (1.138)$$

Рівняння (1.137) — все ще динамічне рівняння, воно оборотне в часі. Щоб ввести необоротність, потрібно зробити деякі додаткові припущення. А саме, частинки, з яких складається середовище, являють собою термостат, котрий фактично і задає термодинамічні умови. Це означає, що всі частинки середовища, незалежно від присутності броунівської

частинки, перебувають в однакових термодинамічних умовах, оскільки їхній відгук на виділену частинку є дуже швидким порівняно з рухом броунівської частинки. Частинки середовища набагато швидше в часі змінюють свої стани, ніж виділена масивна частинка. Зміна станів дуже великої кількості частинок середовища змінює стан (положення та імпульс) броунівської частинки. Можна уявити собі повільний рух броунівської частинки, яка відчуває опір суцільного середовища. Отже, мета полягає у визначенні опору рухові броунівської частинки через мікроскопічні характеристики середовища. З того факту, що броунівська частинка рухається повільно, для оцінок можна взяти тепловий рух частинок, за якого імпульс $P^2 \sim MkT$. Це означає, що для макроскопічної частинки $\hat{L}_B \sim M^{-\frac{1}{2}}$, а $\hat{L} \sim m^{-\frac{1}{2}}$. Оскільки маса частинок середовища значно менша за масу броунівської частинки, то завдяки цьому інтегральне рівняння (1.136) можна розв'язувати методом послідовних наближень. Першим наближенням є $\rho_{N+1} = \rho_N^0 \rho_B$, де умовна ймовірність для N частинок замінюється рівноважним розподілом:

$$\rho_N^0 = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\frac{p^2}{2m} + \sum_{i,j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i U(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) \right] \right\}. \quad (1.139)$$

Тут статистична сума

$$Z_N = \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\frac{p^2}{2m} + \sum_{i,j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i U(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) \right] \right\} \prod_i dr_i dp_i. \quad (1.140)$$

Тоді дія оператора $i\hat{L}_B$ зводиться до наступного:

$$i\hat{L}_B \rho_{N+1} = - \left\{ \frac{\mathbf{P}\mathbf{X}}{kT} + \frac{\mathbf{P}}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + M\mathbf{X} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right\} \rho_B \rho_N^0. \quad (1.141)$$

При дії оператора $e^{i(t-s)\hat{L}}$ на вираз (1.41) другий член у правій частині цього рівняння зникає, оскільки $L\rho_N^0 = 0$, але можуть бути відмінними від нуля перший і останній члени цього виразу. Вводимо позначення $e^{i(t-s)\hat{L}}\mathbf{X} = \mathbf{X}(t-s)$. Тоді двохчастинкова функція розподілу частинка+молекула (1.142) набуває вигляду

$$\rho_{1+1}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = - \int_0^t \mathbf{X}(t-s) \left(\frac{\mathbf{P}}{kT} + M \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \rho_B(s) ds \cdot \int \rho_N^0 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N. \quad (1.142)$$

Оскільки $-N \int \frac{\partial U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \rho_N^0 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N = M\mathbf{X}(0)$, то рівняння (1.137) матиме вигляд

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}}{M} \frac{\partial \rho_B}{\partial \mathbf{R}} + M\mathbf{X} \frac{\partial \rho_B}{\partial \mathbf{P}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \int_0^t M\mathbf{X}(0)\mathbf{X}(t-s) \left(\frac{\mathbf{P}}{kT} + M \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \rho_B(s) ds. \quad (1.143)$$

Якщо усереднити це рівняння за час порядку часу зіткнення і ввести середні значення $\bar{\rho}_B = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \rho_B(t+u) du$ ($\frac{1}{\tau} \int_0^\tau M\mathbf{X}(t+u) \rho_B(t+u) du = M\bar{\mathbf{X}}\bar{\rho}_B$), то рівняння для такої згладженої функції розподілу можна записати у вигляді

$$\frac{\partial \bar{\rho}_B}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}}{M} \frac{\partial \bar{\rho}_B}{\partial \mathbf{R}} + M\bar{\mathbf{X}} \frac{\partial \bar{\rho}_B}{\partial \mathbf{P}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \hat{\gamma} \otimes (\mathbf{P} + MkT \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}}) \bar{\rho}_B. \quad (1.144)$$

Вираз (1.144) називається *рівнянням Фоккера–Планка*. Тут $M\bar{\mathbf{X}}$ — середня сила, що діє на частинку, відмінна від нуля лише за наявності зовнішнього потенціалу. У звичайному випадку за відсутності зовнішніх сил це стохастична величина, яка дорівнює нулю для часів, більших за час зіткнення τ_c . Коефіцієнт тертя визначають так:

$$\hat{\gamma} = \frac{1}{MkT} \int_0^t \langle \mathbf{F}(0)\mathbf{F}(t) \rangle dt \quad (1.145)$$

і $\mathbf{F} = M\mathbf{X}$. В ізотропному випадку і за відсутності зовнішніх сил це рівняння матиме вигляд

$$\frac{\partial \bar{\rho}_B}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}}{M} \frac{\partial \bar{\rho}_B}{\partial \mathbf{R}} = \gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} (\mathbf{P} + MkT \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}}) \bar{\rho}_B, \quad (1.146)$$

а коефіцієнт тертя — вигляд

$$\gamma = \frac{1}{3MkT} \int_0^t \langle \mathbf{F}(0)\mathbf{F}(t) \rangle dt. \quad (1.147)$$

Якщо рівняння (1.146) домножити на P і проінтегрувати за P , то з урахуванням $\mathbf{p} = \int \mathbf{P} \bar{\rho}_B d\mathbf{P}$ отримаємо рівняння Ланжевена на середнє значення імпульсу броунівської частинки:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\gamma\mathbf{p} + \mathbf{F}_{ext} + \delta\mathbf{F}. \quad (1.148)$$

Можна показати [7], що середньоквадратичне зміщення броунівської частинки лінійно залежить від часу:

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6Dt, D = \frac{kT}{\gamma}, \quad (1.149)$$

де D — це коефіцієнт дифузії.

Таким чином, приходимо до зображення явищ переносу, в якому коефіцієнт тертя визначається потенціалом взаємодії в системі частинок. Якщо броунівська частинка має макроскопічні розміри, то гідродинамічний вплив рідини з в'язкістю η на сферичну частинку радіусом R визначається коефіцієнтом тертя Стокса $6\pi\eta R$, де коефіцієнт тертя η пов'язаний з коефіцієнтом дифузії броунівської частинки співвідношенням

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}. \quad (1.150)$$

Зрозуміло, що тепер все залежатиме від коефіцієнта тертя. Ознайомитися з методами його розрахунку та оцінок можна у праці [8].

Запишемо один з розв'язків рівняння Фоккера—Планка за відсутності зовнішньої сили і нульової середньої швидкості системи. У цьому випадку рівняння набуває вигляду

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \beta \frac{\partial}{\partial p_1} \left(\frac{p_1}{m} \rho_1 \right) + kT\beta \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial p_1^2}. \quad (1.151)$$

Знайдемо його розв'язок при початковій умові $\rho_1(p, t) = \delta(p_1 - p_1^0)$. За припущення, що β — скаляр, шукаємо розв'язок у вигляді $\rho_1(p, t) = Q(\tilde{p}_1, t) \exp(\frac{\beta t}{m})$, де $\tilde{p}_1 = p_1 \exp(\frac{\beta t}{m})$. Тоді рівняння Фоккера—Планка можна записати так:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = kT\beta \exp(\frac{2\beta t}{m}) \frac{\partial^2 Q}{\partial \tilde{p}_1^2}. \quad (1.152)$$

Якщо ввести нову змінну $\xi = \frac{m}{2\beta} (\exp(\frac{2\beta t}{m}) - 1)$, то рівняння Фоккера—Планка зводиться до рівняння дифузії:

$$\frac{\partial Q}{\partial \xi} = kT\beta \frac{\partial^2 Q}{\partial \tilde{p}_1^2}. \quad (1.153)$$

Розв'язок цього рівняння має вигляд

$$Q = (4\pi kT\beta \xi)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(p_1 - p_1^0)^2}{4kT\beta} \xi\right). \quad (1.154)$$

Тепер, якщо перейти до початкових змінних, то побачимо, що для часу, який прямує до нескінченності, розподіл стає максвелівським, а для проміжного часу такий розподіл є розподілом Гаусса з середнім значенням $p_1(t) = p_1^0 \exp(-\frac{\beta t}{m})$, де $\frac{m}{\beta}$ — стала часу.

Розділ 2

Феноменологічна теорія рідких кристалів

У розділі викладено матеріал з широко відомої книги [1] з фізики рідких кристалів для того, щоб монографія виглядала цілісною і не було потреби щоразу звертатися до першоджерела. Почнемо з визначення рідких кристалів та структурних елементів, що їх формують. На рис. 2 (див. передмову) зображено три головні групи термотропних рідких кристалів: нематіки, в яких існує тільки орієнтаційне впорядкування довгих осей молекул мезофази і немає просторового впорядкування; холестеріки, в яких орієнтаційне впорядкування неоднорідне і переважна орієнтація молекул описує в просторі спіраль; і смектики, в яких існує просторове впорядкування з утворенням молекулярних шарів. Розглянемо властивості кожної з фаз детальніше в рамках феноменологічної теорії.

2.1 Нематіки

Назва *нематик* походить від грецького слова *νημα* — нитка, і пояснюється характерними ниткоподібними дефектами, які спостерігають у таких матеріалах. Молекули нематиків зазвичай видовжені. В ізотропній фазі, яка являє собою густу рідину, їхні довгі осі орієнтовані хаотично. Зате зі зниженням температури виникає орієнтаційне впорядкування довгих осей молекул, що обумовлює появу мезофази — нематичного рідкого кристала. Для характеристики такого впорядкування можна

ввести тензорний параметр порядку:

$$Q_{ij} = S(\mathbf{r}) \left\{ \mathbf{n}_i \mathbf{n}_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right\}, \quad (2.1)$$

вигляд якого зумовлений анізотропними магнітними та електричними властивостями нематичного середовища. Тут $S(\mathbf{r})$ — скалярний параметр порядку, який визначає ступінь впорядкування системи, тобто відносну кількість молекул, орієнтованих у певному напрямку, n_i — компоненти директора — одиничного вектора, який вказує напрямок усередненої орієнтації молекул рідкого кристала $\langle \mathbf{n} \rangle$. Локальне впорядкування існує навіть в ізотропній фазі на відстанях порядку кореляційної довжини. *Кореляційна довжина* — відстань, на якій відчувається зміна параметра порядку. Вона залежить від температури. Процеси, пов'язані зі зміною скалярного параметра порядку, розглянуто в [128].

Для опису мезофази з огляду на неперервність середовища вільну енергію визначають через інваріанти Q_{ij} та його просторові похідні. Для малої зміни параметра порядку використовують представлення густини вільної енергії у формі Ландау—де Жена:

$$g_b = g_0 + \frac{1}{2} A Q_{ij}(\mathbf{r}) Q_{ij}(\mathbf{r}) + B Q_{ij}(\mathbf{r}) Q_{jl}(\mathbf{r}) Q_{li}(\mathbf{r}) + \\ + C (Q_{ij}(\mathbf{r}) Q_{ji}(\mathbf{r}))^2 + \frac{1}{2} L Q_{ij,k}(\mathbf{r}) Q_{ij,k}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

де кома означає похідну, а підсумовування виконують за індексами, що повторюються; $L > 0$ характеризує ціну деформації ізотропної фази і $A = A_0(T - T^*) > 0$. Яку інформацію можна отримати з виразу (2.2)? Перш за все можна встановити, що перехід з ізотропної фази в рідкокристалічну має бути переходом першого роду. Стан, в якому вільна енергія мінімальна, відповідає умові $Q_{ij} = 0$. Важливою є відсутність зв'язку між станами Q_{ij} і $-Q_{ij}$, обумовлена асиметрією між ними. Справді, якщо один з цих станів відповідає впорядкуванню молекул уздовж осі z , то інший описує впорядкування в площині xy . Немає причин вважати, що ці два стани повинні мати однакову вільну енергію. Тому, оскільки у вільній енергії (2.2) присутній член, пропорційний Q^3 , фазовий перехід має бути переходом першого роду. Де Жен вперше використав підхід Ландау для пояснення переходу нематик—ізотропна рідина, представивши вільну енергію в околі переходу без градієнтних

членів:

$$g = g_0 + (1/2)A(T)Q_{ij}Q_{ji} + (1/2)B(T)Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \\ + (1/2)C(T)Q_{ij}Q_{jk}Q_{km}Q_{mi} \dots \quad (2.3)$$

Тензор Q_{ij} має всі симетрії параметра порядку, необхідні для визначення переходу нематик—ізотропна рідина ($N \rightarrow I$). Кожен член у розкладі вільної енергії є інваріантним не лише відносно операцій симетрії в нематичній фазі, а й будь-яких операцій, що змінюють фазу параметра порядку, як, наприклад, глобальний поворот у просторі. Суттєвою особливістю цього розкладу є присутність кубічного члена, який не є інваріантним щодо перетворення $Q_{ij} \rightarrow Q_{ji}$, тобто $S \rightarrow -S$. Нематичні стани, що описуються S та $-S$, не виродженні і, відповідно, перетворення S в $-S$ для нематичної фази заборонене. Таким чином, перехід $N \rightarrow I$ є фазовим переходом першого роду.

Коефіцієнти A , B та C в розкладі Ландау—де Жена залежать від температури. Коефіцієнт A повинен бути додатним для високих температур (в ізотропній фазі) та від'ємним для низьких температур (в нематичній фазі): $A > 0$ дає змогу отримати мінімум вільної енергії при $S = 0$, а $A < 0$ — мінімум при $S \neq 0$. Найпростіша температурна залежність $A(T)$ може бути представлена лінійною функцією $A(T) = (T - T^{NI})$. Якщо перехід був би другого роду, то T^{NI} мала б чітко визначати його температуру. У нашому випадку, тобто у випадку фазового переходу першого роду, фізичний зміст T^{NI} інший: T^{NI} визначає температурну межу метастабільності ізотропної фази. Далі, для спрощення, вважатимемо A , B та C додатними незалежними від температури сталими. Тоді вільну енергію можна записати в стандартному вигляді:

$$g = g_0 + (1/3)a(T - T^{NI})S^2 + (1/27)B(T)S^3 + (1/9)C(T)S^4, \quad (2.4)$$

який треба мінімізувати за скалярним параметром порядку S . Запишемо рівняння $\partial g / \partial S = 0$ в явному вигляді:

$$a(T - T^{NI})S - (1/3)BS^2 + (2/3)CS^3 = 0. \quad (2.5)$$

Його розв'язками є $S_{iso} = 0$ для ізотропної фази та $S_{nem} > 0$ для нематичної фази. Третій корінь відповідає або максимуму вільної енергії, або відносному мінімуму, тому його можна відкинути.

Крім розглянутого вище є ще два підходи, які описують виникнення орієнтаційного і частково позиційного порядку в м'якій матерії впродовж фазового переходу. Феноменологічні теорії базуються на ідеї Ландау про те, що вільну енергію в околі переходу можна розкласти в ряд за малою величиною параметра порядку. У такому підході завжди складно знайти чи надати певного фізичного змісту коефіцієнтам розкладу, тобто зв'язати їх з параметрами молекулярної взаємодії.

Теорії іншої категорії — це за своєю природою мікроскопічні теорії, які починаються з вибору відповідної моделі молекулярної взаємодії. Наприклад, модель твердих видовжених частинок Онзагера, яка спирається на ефект залежності виключеного об'єму від орієнтації частинок. Відомо, що виключений об'єм системи твердих сферичних частинок є ентропійно не вигідним. Однак, якщо частинки видовжені, то виключений об'єм стає орієнтаційно залежною величиною. Очевидно, що виключений об'єм паралельних циліндрів набагато менший, ніж об'єм, недоступний для перпендикулярних циліндрів. У результаті ентропійний ефект виключеного об'єму веде до створення в системі орієнтаційного впорядкування. Це базова фізична ідея, яка лягла в основу теорії нематичного стану Онзагера. Останній розглядав циліндричні тверді частинки з довжиною L та діаметром $D \ll L$. В їхньому розчині, якщо взаємодія в системі лише відштовхувальна, відбувається $N \rightarrow I$ перехід, коли $\varphi L/D > 4$, де $\varphi = c\pi LD^2/4$ — об'ємна фракція частинок, $c = n/V$ — їхня концентрація. Зупинимося на деяких наслідках знаходження мінімуму вільної енергії такої системи. Теорія Онзагера передбачає, що в точці співіснування нематична та ізотропна фази мають, відповідно, $\varphi_{nem} = 4.5D/L$, $\varphi_{iso} = 3.3D/L$. Експеримент, проведений на молекулах полі-бензил-глутамату, підтвердив, що фазовий перехід $N \rightarrow I$ відбувається за певного критичного значення об'ємної фракції молекул φ , яка залежить лише від відношення D/L , тобто $\varphi L/D = const$. Однак числові коефіцієнти, отримані експериментально, не дуже добре збігаються з теоретичними. Розбіжність в основному пов'язана з вандерваальсівським притяганням, яке теорія Онзагера не враховує. У літературі наведено багато модифікацій цієї моделі, які враховують взаємодію між циліндрами, полідисперсність системи, різну форму циліндрів тощо [1]. Однак вони дають лише незначні поправки до теорії Онзагера.

Інший підхід було запропоновано Майером та Заупе. Теорія Майера—Заупе для нематиків — це аналог теорії молекулярного поля Вейса для ферромагнетиків. Вона враховує вандерваальсівське притягання та від-

пшовхування між молекулами, але не бере до уваги ефект виключеного об'єму. Результати розрахунків показали, що в околі точки фазового переходу $S = 0.44$. Це значення скалярного параметра порядку узгоджується з експериментальними даними для термотропних нематиків [1].

У всіх відомих випадках перехід між нематичною та ізотропною фазою був переходом першого роду. Зрозуміло, що при цьому змінюється симетрія, тому перехід $N \rightarrow I$ є слабким переходом першого роду. За температур, вище температури переходу, дуже важливу роль будуть відігравати ефекти ближнього порядку. Довжина когерентності ξ має бути достатньо великою, набагато більшою за розмір молекул. Її залежність від температури $\xi = \xi_0 / \sqrt{(T - T^{NI})/T^{NI}}$ можна встановити експериментально з розсіяння світла в нематиках. У цілому, всі результати експериментів досить добре узгоджуються з теорією середнього поля Ландау.

В ідеальному монокристалі нематика молекули в середньому орієнтовані вздовж $\pm \mathbf{n}$, система має одну вісь, і тензорний параметр порядку Q_{ij} задається виразом, наведеним раніше. Однак у більшості випадків ідеальна конфігурація незмінного напрямку директора або скалярного параметра порядку несумісна з умовами, які накладають зовнішні границі (поверхні) або поля (магнітне чи електричне). Виникають різного роду деформації неперервного поля директора і скалярного параметра порядку, що призводить до просторової неоднорідності тензорного параметра порядку. Проте, якщо характерні зміни Q_{ij} відбуваються на відстанях l , значно більших за молекулярні розміри a , $\frac{a}{l} \ll 1$, то можна перейти до описання рідкого кристала за допомогою одиничного векторного поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, яке називають директором. У кожній точці директор вказує середню орієнтацію молекул у фізично нескінченно малому об'ємі. Він змінюється плавно в просторі за винятком деяких сингулярних ліній або точок, де він просто не визначений. Такий опис уперше був запропонований Озеном і Цохером та розвинений Франком [1,2]. Вільна енергія деформацій рідкого кристала визначається похідними від його директора. Але не всі комбінації довільних похідних можуть входити у вираз для вільної енергії. Перш за все вільна енергія має бути парною функцією $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, оскільки стани з \mathbf{n} і $-\mathbf{n}$ — фізично еквівалентні. По-друге, лінійні по $\nabla \mathbf{n}$ члени мають бути відсутні, бо вони заборонені симетрією нематика. Отже, з точністю до $(\nabla \mathbf{n})^2$ вільну енергію деформацій директора в об'ємі нематичного рідкого кристала можна

представити у вигляді [1, 2]

$$F_b = \frac{1}{2} \int d^3r \{ K_{11}(\text{div}\mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \text{rot}\mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n})^2 \}, \quad (2.6)$$

де K_{ii} — пружні сталі. Вираз (2.6) називають *вільною енергією Франка*. Вона записана через усі можливі інваріанти, які відповідають симетрії розподілу директора. Довільні деформації рідкого кристала можна звести до трьох [1]:

- поперечний згин (splay) з $\text{div}\mathbf{n} \neq 0$;
- кручення (twist) з $\mathbf{n} \cdot \text{rot}\mathbf{n} \neq 0$;
- поздовжній згин (bend) з $\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n} \neq 0$.

Кожній з цих деформацій відповідає певна пружна стала. Всі сталі K_{ii} мають бути додатними, оскільки в протилежному випадку мінімум вільної енергії не буде відповідати недеформованому рідкому кристалу. З міркувань розмірності можна очікувати, що K_{ii} матимуть порядок $\frac{U}{a}$, де U — типова енергія взаємодії між молекулами рідкого кристала, a — молекулярний розмір. Оскільки $U \sim 0.1$ еВ, $a \sim 15$ Å, отримуємо $K_{ii} \sim 10^{-11}$ Н, що добре узгоджується з експериментальними даними. Кількість незалежних пружних сталих раніше дуже широко обговорювалася. Звичайно, є різниця в витратах енергії за різних деформацій. Наприклад, стала поперечного згину завжди більша за інші, а пружна стала, що відповідає за кручення, завжди найменша з трьох. Але у більшості випадків зручно користуватися виразом вільної енергії в одноконстантному наближенні: $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. Тоді

$$F_b = \frac{1}{2} \int d^3r K \{ (\text{div}\mathbf{n})^2 + (\text{rot}\mathbf{n})^2 \} = \frac{1}{2} \int d^3r K \partial_{\alpha} n_{\beta} \partial_{\alpha} n_{\beta} \quad (2.7)$$

і цей запис відрізняється від (2.6) лише поверхневими членами.

Поверхневі явища в рідкому кристалі. Крім об'ємної енергії деформацій рідкого кристала у ньому завжди присутня енергія, яка пов'язана з поверхнею обмеженого зразка. Допустимі деформації директора в об'ємі рідкого кристала залежать від граничних умов. Поверхневий натяг рідкого кристала складається з двох частин: ізотропної, як у звичайній рідині, та анізотропної, яка залежить від орієнтації молекул відносно поверхні, що межує з рідким кристалом. Анізотропна взаємодія

молекул рідкого кристала з зовнішніми поверхнями називається *зчепленням*. Орієнтацію молекул у загальному випадку задають як полярним кутом θ , так і азимутальним кутом φ . Таким чином, поверхневий натяг рідкого кристала можна записати у вигляді

$$\sigma(\theta, \varphi) = \sigma_0 + W(\theta - \theta_0, \varphi - \varphi_0), \quad (2.8)$$

де W — анізотропна частина поверхневого натягу (зчеплення), яка залежить від різниці рівноважної та дійсної орієнтацій молекул біля поверхні. Якщо, наприклад, рідкий кристал контактує з ізотропною рідиною, то енергія зчеплення залежить лише від полярного кута.

Введемо дві енергії зчеплення W_φ і W_θ , які визначають затрати енергії при зміні азимутального та полярного кутів відповідно. У наближенні малих відхилень енергію зчеплення можна записати у вигляді розкладів $W = W_\theta(\theta - \theta_0)^2$ та $W = W_\varphi(\varphi - \varphi_0)^2$. Існує представлення Рапіні—Популара, яке дозволяє зобразити W_θ і W_φ через сферичні функції і звести їх до вигляду

$$W = \frac{1}{2}W_\theta \sin^2(\theta - \theta_0). \quad (2.9)$$

Зчеплення є значно слабшим, ніж ізотропний поверхневий натяг. Типові значення: $\sigma_0 \sim 10^{-3} \div 10^{-2}$ Дж/м², $W \sim 10^{-6} \div 10^{-5}$ Дж/м², що на три порядки менше. Це, однак, не заважає зчепленню бути одним з головних факторів, що впливають на поведінку колоїдних частинок у рідких кристалах.

У найбільш загальному випадку поверхнева енергія рідкого кристала має вигляд [1, 2]

$$F_s = \oint ds W(\nu(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}))^2 + K_{13} \oint ds (\nu \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n} - K_{24} \oint ds [(\nu \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n} - (\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n}] \nu, \quad (2.10)$$

де K_{13} та K_{24} — поверхневі пружні сталі. Останній член традиційно відносять до поверхневих параметрів, хоча насправді він описує деформації всередині рідкого кристала. Мікроскопічний розгляд [43] показує, що коефіцієнт W і стала K_{13} мають однакову мікроскопічну природу, і навіть у деякому сенсі K_{13} породжує W . Але оскільки внесок від K_{13} доданку пропорційний похідній від директора, а поверхневий доданок з

W пропорційний самому директору, то у більшості випадків врахування внеску від K_{13} доданку лише трохи перенормує результат. Тому надалі ми не будемо враховувати цей доданок і вважатимемо, що $K_{13} = 0$. $W > 0$ відповідає тангенційним (планарним) граничним умовам, коли директор паралельний поверхні, а $W < 0$ — нормальним умовам, коли директор орієнтується перпендикулярно поверхні.

Поверхнева та об'ємна енергії зрівнюються на відстані $\xi \approx \frac{K}{W}$, яку називають *кореляційною довжиною*. Вона визначає відстань розповсюдження впливу поверхні на розподіл директора всередині рідкого кристала. Тобто $W \sim \frac{U_{WN}}{a^2}$, де U_{WN} — анізотропна частина енергії взаємодії між стінкою і молекулами нематика, a — розмір молекул. Оскільки $K \sim \frac{U}{a}$, то $\xi \sim a \frac{U}{U_{WN}}$. Випадок $\frac{U}{U_{WN}} \sim 1$ називають *сильним зчепленням*. При цьому кореляційна довжина порівняна з розміром молекул, $\frac{F_s}{F_b} \sim \frac{a}{l}$ і в континуальній границі $\frac{a}{l} \ll 1$ поверхневою енергією можна знехтувати. При цьому для знаходження розподілу директора достатньо мінімізувати об'ємну вільну енергію за фіксованих крайових умов. Якщо зчеплення слабе ($\frac{U}{U_{WN}} \gg 1$), деформації в об'ємі рідкого кристала можуть порушувати впорядкування на поверхні.

Зовнішні поля. Рідкі кристали є чутливими до впливу зовнішніх полів. Електричне та магнітне поля вносять додатковий внесок у вільну енергію нематика:

$$F_{EH} = -\frac{1}{2}\Delta\chi(\mathbf{nH})^2 - \frac{1}{2}\Delta\varepsilon(\mathbf{nE})^2, \quad (2.11)$$

де $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ — анізотропія магнітної сприйнятливості, а $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ — анізотропія діелектричної проникності. Якщо анізотропія додатна, то директор орієнтується вздовж поля, якщо від'ємна — перпендикулярно до поля. Можна ввести додаткову кореляційну довжину, яка характеризує вплив магнітного або електричного поля на розподіл директора: $\xi_H = \sqrt{\frac{K}{\Delta\chi H^2}}$, $\xi_E = \sqrt{\frac{K}{\Delta\varepsilon E^2}}$. Ці величини визначають просторові масштаби впливу зовнішнього поля на розподіл директора.

Вплив скінченного зчеплення. Розглянемо, як скінченне зчеплення з поверхнею впливає на переорієнтацію молекул усередині нематичного рідкого кристала. Досліджуємо зразок рідкого кристала з початковою конфігурацією розподілу директора $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$, обмежений

площинами $z = 0$ і $z = h$ з сильним зчепленням. Нехай $\Delta\chi > 0$. Прикладемо магнітне поле $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$. Будемо шукати поле директора у вигляді $\mathbf{n} = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$ при $\theta \ll 1$. Тоді вільну енергію записуємо в простому вигляді:

$$F = \frac{1}{2} \int_0^h \left\{ K_{33} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \Delta\chi H^2 \theta^2 \right\} dz + \frac{1}{2} W_\theta \theta^2|_{z=0} + \frac{1}{2} W_\theta \theta^2|_{z=h}. \quad (2.12)$$

З мінімуму вільної енергії отримуємо рівняння

$$\xi_H^2 \frac{d^2\theta}{dz^2} + \theta = 0 \quad (2.13)$$

із загальним розв'язком:

$$\theta(z) = C_1 \cos \frac{z}{\xi_H} + C_2 \sin \frac{z}{\xi_H}, \quad (2.14)$$

де коефіцієнти C_1, C_2 потрібно знайти з граничних умов:

$$K_{33} \frac{d\theta}{dz} \Big|_{z=0,h} + W_\theta \theta|_{z=0,h} = 0. \quad (2.15)$$

Розв'язок існує, коли $\coth \frac{h}{2\xi_H} = \frac{K_{33}}{W\xi_H}$. Оскільки при $W \rightarrow \infty$

$$H_\infty = \frac{\pi}{h} \sqrt{\frac{K_{33}}{\Delta\chi}}, \quad (2.16)$$

то

$$\coth \frac{\pi H}{2H_\infty} = \frac{\pi K_{33} H}{h W H_\infty}. \quad (2.17)$$

З цієї рівності у першому наближенні отримуємо

$$\frac{H}{H_\infty} = 1 - \frac{2K_{33}}{hW} = 1 - \frac{2L_W}{h}, \quad (2.18)$$

де $L_W = \frac{K_{33}}{W}$ — характерна довжина зчеплення, яка визначає відстань впливу граничних умов у разі кінцевого зчеплення на розподіл директора. Отримане співвідношення визначає зміну критичного поля, за якого відбувається зміна орієнтації директора всередині рідкого кристала при скінченному зчепленні із зовнішніми поверхнями. Природно, у разі зменшення зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею критичне поле зменшується.

2.2 Холестерики

Для іншого класу рідких кристалів спостерігається спіральне впорядкування орієнтації довгих осей молекул. Якщо в нематичній фазі розчинити хіральні молекули¹, то в системі виникне спіралеподібне впорядкування довгих осей. Такі рідкі кристали називають *хіральними нематиками* або *холестериками*. Саме вони є основним матеріалом для створення широко відомих дисплеїв. У ідеальному випадку директор \mathbf{n} змінюється в просторі за законом $n_x = \cos \theta$, $n_y = \sin \theta$, $n_z = 0$ і $\theta = qz + \text{const}$. При цьому вісь спіралі направлена вздовж осі z . Вільна енергія холестерика відрізняється від вільної енергії нематика лише одним доданком:

$$F_b = \frac{1}{2} \int d^3r \{ K_{11}(\text{div} \mathbf{n})^2 + K_{22}(q + \mathbf{n} \text{rot} \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n})^2 \}. \quad (2.19)$$

Мінімум цього функціонала досягається, коли $\mathbf{n} \text{rot} \mathbf{n} = -q$, що й зумовлює спіральну структуру основного стану. Оскільки закручення може відбуватися в обох напрямках (як проти, так і за годинниковою стрілкою), то q може бути або додатним, або від'ємним. Номінальний крок спіральної структури $P = \frac{2\pi}{q}$, а інтервал періодичності $L = \frac{P}{2} = \frac{\pi}{q}$ (нагадаємо, що стани з \mathbf{n} і $-\mathbf{n}$ — фізично еквівалентні). Оптичні властивості такого середовища модульовані з цим просторовим періодом. Це може привести до бреггівського відбиття, якщо $2L = m\lambda$, де λ — довжина падаючої хвилі електромагнітного випромінювання.

Крок холестеричної спіралі залежить від зовнішніх чинників: гідростатичного тиску, електричного та магнітного полів. Особливо добре вивчено вплив останніх. При додатній анізотропії магнітної сприйнятливості або діелектричної проникності зовнішнє поле, яке перпендикулярне осі спіралі, може її «розкрутити», оскільки директор вимушений орієнтуватися вздовж поля. Таким чином, існує критичне зовнішнє електричне або магнітне поле, при якому зовнішня дія на орієнтацію директора буде сильніша за дію середнього поля, створеного молекулами рідкого кристала. У слабких полях спіральна структура практично не деформується. Оскільки $\Delta\chi > 0$, то при збільшенні поля молекулам стає енергетично вигідно орієнтуватися за полем. У результаті виникають зони саме з такою орієнтацією, перемежовані із зонами, в

¹Молекули, які не тотожні своєму дзеркальному відображенню.

яких молекули невігідно орієнтовані в полі. У разі подальшого зростання поля вигідні зони збільшуються, а невігідні зменшуються. У сильних полях виникають 180° -ні стінки, які розділяють зони з вигідною орієнтацією. Кожна стінка має скінченну довжину $2\xi_H$. Відстань між стінками $L = \frac{1}{2}P(H)$ більша за ξ_H . І нарешті, за деякого критичного поля H_c стінки стають безмежно віддаленими, і ми отримуємо чисту нематичну структуру. Величину критичного поля можна визначити наступним чином. При $H \rightarrow H_c$ стінки далекі одна від одної, тому їхня взаємодія несуттєва, і достатньо обчислити енергію однієї стінки в безмежному нематику. У разі чистого одномірного кручення можемо задати $n_x = \cos \theta(z)$, $n_y = \sin \theta(z)$. З мінімуму вільної енергії при даному розподілі директора знаходимо рівняння рівноваги

$$\xi_H^2 \frac{d^2\theta}{dz^2} = \sin \theta \cos \theta \quad (2.20)$$

з першим інтегралом:

$$\xi_H^2 \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = \sin^2 \theta, \quad (2.21)$$

який враховує, що $\frac{d\theta}{dz} \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow 0$ або $\theta \rightarrow \pi$. Вільна енергія (на одиницю площі) стінки у порівнянні з енергією немастика дорівнює

$$\frac{F_W}{\Delta\xi H^2} = \int \left\{ \frac{1}{2}\xi_H^2 \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - q\xi_H \frac{d\theta}{dz} + \frac{1}{2}\sin^2 \theta \right\}. \quad (2.22)$$

Перший та третій доданки дають однакові внески у вільну енергію, тому

$$\frac{F_W}{\Delta\xi H^2} = \int_0^\pi \left(\xi_P^2 \left| \frac{d\theta}{dz} \right| d\theta - q\xi_H d\theta \right) = 2 - \pi q\xi_H. \quad (2.23)$$

Таким чином, поява стінки енергетично невігідна за умови $\xi_H \leq \frac{2}{\pi q}$. Звідси бачимо, що критичне поле становить $H_c = \pi^2 \left(\frac{K_{22}}{\Delta\chi} \right) \frac{1}{P}$, де P — крок спіралі. При полях, слабших за критичне, енергія окремої стінки стає від'ємною, при цьому стінки накопичуються в зразку, поки відштовхування між сусідніми стінками не приводить до рівноваги. Ця взаємодія швидко спадає зі збільшенням відстані між стінками, фактично як $\exp(-\frac{L}{\xi_H})$. З цієї причини при $H < H_c$ може з'явитися велика кількість стінок на одиницю довжини зразка, і крок спіралі $P(H)$

слабо (логарифмічно) розходиться при $H = H_c$. Така поведінка кроку холестеричної спіралі підтверджена результатами багатьох експериментів [1].

В основному (недеформованому) стані площини з однаковою орієнтацією директора паралельні і знаходяться на однаковій відстані, що дорівнює кроку спіралі P_0 , одна від одної. Вважаємо, що вісь спіралі спрямована вздовж z . У слабо деформованому холестеричу кожна площина зміщена на величину $u(\mathbf{r})$ уздовж z , причому u — повільно змінна функція \mathbf{r} . За таких умов густина вільної енергії має бути функцією градієнтів u . Наведемо найбільш загальний вигляд густини вільної енергії холестерика за малих значень градієнта:

$$f_{bm} = \frac{1}{2}B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}\tilde{K} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K'' \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right). \quad (2.24)$$

Тут немає членів $\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2$, які дають ненульові значення вільної енергії для однорідного обертання вздовж осі x , а також членів, несумісних з існуванням осі симетрії другого порядку. Ця вісь паралельна локальному напрямку \mathbf{n} у недеформованій структурі. Для фур'є-компонент з хвильовим вектором $k < q$ член, що пропорційний $K'k_z^4 u^2$, малий порівняно з $Bk_z^2 u^2$. Те саме стосується і членів, пропорційних K'' . Таким чином, основний внесок у вільну енергію дають члени з B та \tilde{K} . Тепер вираз для вільної енергії можна записати в дещо загальнішому вигляді, ввівши одиничний вектор \mathbf{d} , який перпендикулярний площинам холестерика:

$$f_{bm} = \frac{1}{2}B \left(\frac{P}{P_0 - 1} \right) + \frac{1}{2}\tilde{K}(\text{div}\mathbf{d})^2, \quad (2.25)$$

де P — локальне значення кроку спіралі в деформованій структурі. Сталу B можна знайти з (2.19), поклавши $\frac{du}{dz} = \text{const}$. Тоді $B = K_{22}q^2$. Щоб знайти \tilde{K} , розглянемо систему холестеричних площин у вигляді концентричних циліндрів. У циліндричних координатах це відповідає розподілу директора $n_r = 0, n_\phi = \cos\theta(r), n_z = \sin\theta(r)$ при $\theta(r + P) = \theta(r)$. Вектор \mathbf{d} паралельний осі r , тому $\text{div}\mathbf{d} = \frac{r}{|r|}$, звідки $f_{bm} = \frac{1}{2r^2}\tilde{K}$. Тоді вільна енергія холестерика набуває вигляду

$$f = \frac{1}{2}K_{22} \left(\frac{d\theta}{dr} - q - \frac{1}{r} \sin\theta \cos\theta \right) + \frac{1}{2}K_{33} \frac{1}{r^2} \cos^4\theta. \quad (2.26)$$

Якщо розглянути дану вільну енергію в границі $qr \gg 1$ і врахувати, що оптимальний розподіл директора задається рівнянням $\frac{d\theta}{dr} = q + \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta$, то внесок від кручення випадає і $\tilde{K} = \frac{3}{8} K_{33}$, оскільки середнє по кутах від $\cos^4 \theta$ дорівнює $\frac{3}{8}$.

Таким чином, густина вільної енергії деформованого холестерика з характерною довжиною деформації, значно більшою за крок спіралі, має простий вигляд:

$$f_{bm} = \frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \tilde{K} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2. \quad (2.27)$$

У наступному параграфі доведено, що цей вираз повністю аналогічний вільній енергії смектика, тобто на великих відстанях структура холестерика така сама, як і смектика.

2.3 Смектики

Назва *смектики* походить від грецького $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ — мило, що підкреслює подібність механічних властивостей цієї мезофази з властивостями мил. Усі смектики мають шарувату структуру. Оскільки смектики є більш впорядкованими, ніж нематика, тому смектична фаза виникає за нижчих температур. Залежно від орієнтації молекул в окремому шарі смектики поділяють на підкласи. Перший підклас — *смектики А*, розмір шару у яких близький до розміру довгої осі окремої молекули. В середині шару розміщення центрів мас молекул не має дальнього порядку. Оптична вісь системи перпендикулярна шарам, напрямки z та $-z$ є еквівалентними. У *смектиках С* кожен шар, як і раніше, є двовимірною рідиною, але самі вони мають дві оптичні осі. Найбільш природно, але не цілком однозначно, таку особливість можна пояснити нахилом довгих осей молекул до нормалі шару. На відміну від смектиків А та С, в яких кожен шар є двовимірною рідиною, в *смектиках В* молекулярні шари мають деякі властивості твердих тіл. Так, у них спостерігається відбивання рентгенівських променів, що відповідає просторовому впорядкуванню всередині кожного шару. Крім цих трьох відносно простих підкласів існують і складніші типи смектиків. Причина шаруватого впорядкування до кінця не зрозуміла. Можливо, вона пов'язана з ефектами сегрегації: ароматичні частини різних молекул намагаються зблизитися, те саме відбувається і з аліфатичними ланцюгами на кінцях молекул [1].

Смектики А. Розглянемо ідеальний монодоменний зразок смектика А з паралельними еквідистантними шарами, що лежать у площині xy . Позначимо a відстань між шарами. Нехай тепер початковий недеформований стан починає деформуватися. Які змінні необхідні для того, щоб повністю описати цей деформований стан? Перш за все зазначимо, що довільний n -й шар зміщується на величину $u_n(x, y)$ і ця величина є головною змінною задачі. Для випадку неперервної зміни деформацій можна ввести неперервну змінну $z = na$ і розглядати неперервну величину $u(x, y, z)$. У недеформованому стані молекули розміщені перпендикулярно до шарів. Як вони будуть розміщені в деформованому стані? З формального погляду в деформованому стані молекули не є строго перпендикулярними шарам. Можна вирішити, що потрібно ввести додаткову змінну, яка характеризує кут нахилу. Однак, якщо відстань, на якій змінюється орієнтація, набагато більша за деяку макроскопічну величину $\lambda(T)$ (детальніше див. [1]), то ефекти нахилу малі. Тепер, якщо з оптичною віссю зв'язати одиничний вектор \mathbf{n} , то він буде мати компоненти $n_x = -\frac{\partial u}{\partial x} \ll 1$ та $n_y = -\frac{\partial u}{\partial y} \ll 1$. Ці співвідношення означають, що в кожній точці \mathbf{n} є перпендикулярним до шарів. З цього випливає цікавий наслідок: $\mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n} = \mathbf{0}$. Отже, деформації кручення, що були дозволені в нематрику, заборонені в смектику.

У деформованій речовині локальна густина відрізняється від початкового значення ρ_0 як $\rho = \rho_0 [1 - \theta(\mathbf{r})]$. Для статичних деформацій $\theta(\mathbf{r})$ змінюється так, щоб мінімізувати вільну енергію за даного $u(\mathbf{r})$. За відсутності зовнішнього поля, яке могло б змінити ρ , $\theta(\mathbf{r})$ не слід розглядати як незалежну змінну. Справді, завжди можна знайти співвідношення між $\theta(\mathbf{r})$ і u , базуючись лише на симетрії. Зазначимо спочатку, що однорідний зсув не змінює ρ , так що θ повинно залежати лише від похідних u , причому першого порядку. Оскільки довільні повороти відносно довільних осей не змінюють густини, то залишається лише одна можливість, а саме: $\theta = m \frac{\partial u}{\partial z}$, де m — безрозмірна стала, яка характеризує речовину і може мати різний знак. На підставі викладеного вище робимо висновок, що для опису статичних явищ достатньо одного зміщення u .

Запишемо вільну енергію деформацій у термінах похідних u , маючи на увазі, що ∇u малий. Це означає, що шари за всіх деформацій нахилені на невеликі кути відносно свого початкового стану. Зрозуміло, що при цьому з розгляду вилучаються сильні деформації, а це не дає змоги описати, наприклад, конфокальні текстури. Проте у багатьох випадках

наближення малих деформацій є досить хорошим. Припустимо також, що напрямки z і $-z$ еквівалентні. Тоді вільну енергію можна записати у вигляді

$$F = F_0 + \frac{1}{2}B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}\tilde{K} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K'' \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right). \quad (2.28)$$

Зазначимо, що $\frac{1}{2}\tilde{K} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 = \frac{1}{2}\tilde{K} (\text{div} \mathbf{n})^2$ — енергія поперечного згину і за формою, і за змістом повністю ідентична відповідній енергії нематика. Останні доданки у виразі для вільної енергії включено для повноти. За довгохвильових деформацій їхній внесок малий, якщо тільки зміщення не змінюється вздовж нормалі до шарів.

Стандартні пружні властивості смектика А описуються двома сталими B (з розмірністю енергії, помноженої на довжину) і сталою \tilde{K} , що має розмірність енергії, поділеної на довжину. Введемо приведену довжину $\lambda = \sqrt{\frac{\tilde{K}}{B}}$, яку можна порівняти з товщиною шару. Це не буде справедливо лише поблизу фазового переходу. Таким чином, упорядкування в смектику А включає в себе нематичні властивості й описується поведінкою нормалі до шарів, а також властивості одновимірного твердого тіла. Нематична вільна енергія представлена членами

$$f_N = \frac{1}{2}K_{11} (\text{div} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33} (\mathbf{n} \times \mathbf{rot} \mathbf{n})^2, \quad (2.29)$$

а частина вільної енергії твердого тіла — членом

$$f_S = \frac{1}{2}B \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right)^2 = \frac{1}{2}B\gamma^2, \quad (2.30)$$

де d_0 — рівноважна відстань між шарами, а d — реальна товщина шару. Густина вільної енергії можна записати у термінах кривини:

$$f = \frac{1}{2}K (\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \frac{1}{2}\bar{K} \sigma_1 \sigma_2 + \frac{1}{2}B\gamma^2, \quad (2.31)$$

де $\sigma_1 = \frac{1}{R_1}$ і $\sigma_2 = \frac{1}{R_2}$ — головні кривини в довільній точці. Середня кривина

$$H = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.32)$$

і гауссова кривина

$$G = \sigma_1 \sigma_2 = \frac{1}{2} \operatorname{div} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{div} \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}) \quad (2.33)$$

напрямку входять у визначення енергії деформації смектика. Класичний результат теорії поверхонь стверджує, що гауссову кривину можна виразити через директор, що в нематику представляє собою дивергентний член із заміною $\bar{K} = -2K_{24}$, який можна розглядати як поверхневий.

Вільну енергію смектика за наявності зовнішнього електричного та магнітного полів можна записати так:

$$F_{E,H} = \frac{1}{2} \Delta \varepsilon E^2 \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right\} + \frac{1}{2} \Delta \chi H^2 \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right\}. \quad (2.34)$$

Отже, маємо повне описання деформацій смектика А, оскільки мінімум вільної енергії за тих чи інших умов дасть нам реальний розподіл директора.

Смектики С. Існують смектики С, в яких молекули в шарах мають похилу орієнтацію. Для таких речовин існують два ступені вільності: перший — С-директор — одиничний вектор \mathbf{c} , що лежить у площині шару. При цьому, очевидно, обертання цього вектора навколо осі z (навколо нормалі до шарів) не змінює вільну енергію системи. У цьому сенсі вектор \mathbf{c} є подібний до директора в нематику. Щоб описати стани, в яких вектор \mathbf{c} обертається, зручно ввести відповідний кут обертання Ω . Другий ступінь вільності — вертикальне зміщення шарів u вздовж осі z . Як і в смектику А, однорідне зміщення не змінює енергії рідкого кристала.

Побудуємо вільну енергію смектиків С, використавши змінні $\Omega(\mathbf{r})$ та $u(\mathbf{r})$. Зручно використати одночасно три кути обертання $\Omega_x = \frac{\partial u}{\partial y}$, $\Omega_y = \frac{\partial u}{\partial x}$ і Ω_z , причому $\frac{\partial \Omega_x}{\partial x} + \frac{\partial \Omega_y}{\partial y} = 0$. Вільна енергія має бути функцією градієнта $\nabla \Omega$, а також залежати від зміни відстані між шарами $\gamma = \frac{\partial u}{\partial z}$. Вона не може містити доданків, лінійних за градієнтом $\nabla \Omega$, якщо в недеформованому стані є центр симетрії. При операції відображення відносно цього центра вектор (псевдовектор) обертання не змінюється, але оператор ∇ змінює знак. Якщо початкова відстань між шарами дорівнює своєму рівноважному значенню, то доданок лінійний за γ також

відсутній. Використавши те, що деякі члени в (2.28) при інтегруванні по частинах перетворюються один в одного і вилучивши малі доданки, приходимо до виразу для вільної енергії:

$$F_d = F_c + F_l + F_{cl}, \quad (2.35)$$

де F_c пов'язано з деформацією поля С-директора при фіксованих шарах, тоді як F_l описує деформацію шарів, а F_{cl} представляє змішані доданки, що враховують обидва ефекти. У явному вигляді

$$F_c = \frac{1}{2}B_1 \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}B_2 \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial y} \right)^2 + \frac{1}{2}B_3 \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial z} \right)^2 + B_{13} \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial z} \right), \quad (2.36)$$

$$F_l = \frac{1}{2}A \left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}A_{12} \left(\frac{\partial \Omega_y}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}A_{21} \left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial y} \right)^2 + \frac{1}{2}B\gamma^2, \quad (2.37)$$

$$F_{cl} = C_1 \left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial x} \right) + C_2 \left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial y} \right). \quad (2.38)$$

Доданки з A описують викривлення шарів і відповідають поперечному згину. Dodанки з B відповідають за можливу зміну відстані між шарами. Як і в смектику А, у більшості випадків ці доданки фактично завжди залишаються малими. Перехресні члени в останньому виразі для вільної енергії описують досить тонкі ефекти, що відповідають взаємодії деформацій, зумовлених деформацією поля С-директора, з деформацією смектичних поверхонь. Порядок уведених пружних сталей 10^{-11} Н такий самий, як і в нематіку. Між смектиком С і смектиком А існує фазовий перехід другого роду, оскільки він пов'язаний зі зміною симетрії, коли нахил молекул у шарі змінюється. Крім того, існує фазовий перехід між смектиком А і нематіком.

2.4 Перехід смектика А в нематик

Перехід між смектиком А і нематіком зазвичай відбувається з розривом неперервності і з виділенням прихованої теплоти. Однак це не обумовлено симетрією явища. Як показано в праці Мак-Мілана [174], за допомогою спеціальної моделі за певних значень сталей взаємодії можна отримати перехід другого роду. Використаємо загальніше формулювання і викладемо головні ідеї.

У нематичній фазі впорядкування молекул описується звичайним параметром порядку $S(T)$, а в смектичній фазі існує періодична зміна густини:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(z) = \rho_0 \left[1 + 2^{-\frac{1}{2}} |\psi| \cos(qz - \varphi) \right], \quad (2.39)$$

де ρ_0 — середня густина, а $|\psi|$ описує величину смектичного впорядкування (множник $2^{-\frac{1}{2}}$ вибраний тільки для зручності), $q = \frac{2\pi}{d}$ — хвильовий вектор хвилі густини, d — відстань між шарами і φ — довільна фаза. Якщо параметр порядку нематичної фази вважати постійним $S = S_0(T)$, то вільну енергію на одиницю об'єму можна так розкласти за степенями ψ :

$$F_{Sl} = \alpha |\psi|^2 + \beta |\psi|^4. \quad (2.40)$$

Це не що інше, як вільна енергія Ландау з коефіцієнтом α , залежним від температури.

Тепер врахуємо, що між ψ та $S(T)$ існує деяка взаємодія. Якщо $S(T)$ збільшується, то зростає і середнє притягання між сусідніми молекулами в смектичних шарах. Через таку взаємодію оптимальне значення S не обов'язково буде збігатися з $S_0(T)$. Відмінність параметра порядку запишемо як $\delta S = S - S_0(T)$. За симетрією задачі додаткова енергія взаємодії між параметрами S і φ повинна мати вигляд

$$F_{int} = -C |\psi|^2 \delta S, \quad (2.41)$$

де C — додатна стала. Вільна енергія нематика при цьому буде мати додатковий доданок, пов'язаний зі зміною параметра порядку:

$$F_N = F_N(S_0) + \frac{1}{2\chi} \delta S^2, \quad (2.42)$$

де $\chi()$ — функція відгуку. Повна вільна енергія є сумою:

$$F = F_S + F_{int} + F_N. \quad (2.43)$$

Останній вираз потрібно мінімізувати за δS , що дає $\delta S = \chi C \psi^2$ і змінює повну вільну енергію до вигляду

$$F = F_{S_0} + \alpha |\psi|^2 + \left(\beta - \frac{1}{2} C^2 \chi \right) |\psi|^4. \quad (2.44)$$

Тепер порядок переходу залежить від знака третього доданка. Зміна роду фазового переходу з другого на перший обумовлена взаємодією обох

параметрів порядку. Це точний аналог так званого ефекту Родбелла—Біна для магнетизму, де подібний сценарій реалізується за рахунок залежності обмінної взаємодії від сталої ґратки. Якщо магнітний кристал має малу стисливість, то перехід стає фазовим переходом першого роду.

2.5 Переходи як наслідок дії зовнішніх сил

Оскільки смектик є м'яким середовищем, то його структуру легко змінити за допомогою зовнішніх полів або механічних напружень. Для прикладу розглянемо звичайний смектик А між двома скляними пластинками з гомеотропними крайовими умовами. При цьому недеформовані шари паралельні площині xy , і молекули орієнтуються вздовж осі z . Прикладемо до системи магнітне поле H , направлене, наприклад, уздовж осі x , і припустимо, що діамагнітна анізотропія $\Delta\chi$ додатна. Щоб мінімізувати власну вільну енергію, система повинна повернути свою оптичну вісь, але шари сильно зв'язані між собою, а також зі стінками зразка. Що при цьому може відбуватися? Якби це був нематик, то вище критичного поля виникла б деформація поздовжнього згину і директор прийняв би форму

$$\begin{aligned} n_x(z) &\neq 0, & n_x &\ll 1, \\ n_y &= 0, \\ n_z &\approx 1. \end{aligned} \tag{2.45}$$

Оскільки в смектику А $n_x = -\frac{\partial u}{\partial x}$, то $u(x, y, z) = \text{const} - xn_x(z)$. Фізично це означає, що шари збирались б поблизу границь зразка і обумовлювали б безмежну пружну енергію за рахунок доданка з B у виразі (2.28).

Таким чином, має існувати інше вирішення проблеми. Подивимося, чи може періодична зміна директора задовольнити мінімум вільної енергії. Підставимо u у вигляді $u(x, z) = u_0(z) \cos kx$, де k — хвильове число, оптимальне значення якого буде знайдене з мінімуму вільної енергії. Поле зміщень задовольняє крайові умови $u_0(z) = 0$ при $z = 0$ і $z = d$, де d — товщина зразка. Тоді можемо покласти $u_0(z) = u_0 \sin(k_z z)$, де $k_z = \frac{\pi}{d}$. Така деформація шарів відповідає оптичній осі, яка локально

визначається співвідношеннями

$$\begin{aligned} n_x &= -\frac{\partial u}{\partial x} = \varepsilon \sin(k_z z) \sin kx, \\ n_y &= 0, \\ n_z &\approx 1. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Тепер усереднену за об'ємом вільну енергію (2.28) можна представити як

$$\langle F_d \rangle = \frac{\varepsilon^2}{2} \left\{ B \frac{k_z^2}{k^2} \langle \cos^2 k_z z \rangle \langle \cos^2 kx \rangle + K_{11} \langle \sin^2 k_z z \rangle \langle \cos^2 kx \rangle \right\}. \quad (2.47)$$

Також маємо врахувати енергію взаємодії рідкого кристала з магнітним полем, яка за умов задачі приймає вигляд

$$\langle F_m \rangle = -\frac{1}{2} \Delta \chi H^2 \langle n_x^2 \rangle = -\frac{1}{2} \Delta \chi H^2 \varepsilon^2 \langle \sin^2 k_z z \rangle \langle \cos^2 kx \rangle. \quad (2.48)$$

Усі середні значення $\langle \cos^2 \theta \rangle$ та $\langle \sin^2 \theta \rangle$ дорівнюють $\frac{1}{2}$, тому повна вільна енергія може бути записана як

$$\langle F_d + F_m \rangle = \frac{\varepsilon^2}{8} B \left\{ \frac{k_z^2}{k^2} + k^2 \lambda^2 \right\} - \frac{\varepsilon^2}{8} \Delta \chi H^2. \quad (2.49)$$

Бачимо, що існує критичне поле, при якому пружна і магнітна складові у виразі вільної енергії зрівняються:

$$\Delta \chi H^2 = 2B \frac{k_z^2}{k^2} = 2B k_z \lambda = 2\pi \frac{B \lambda}{d}. \quad (2.50)$$

Ця умова була отримана Юро, а сама нестійкість називається *нестійкістю Хелфріха*. Критичне поле зменшується з товщиною зразка повільніше, ніж у разі ефекту Фредерікса в нематиках. Хоча такий перехід у модульований смектик за наявності поля досить простий, спостерігати його дуже важко.

Більш реалістичний ефект — періодична деформація шарів під дією механічних напруг. Період деформацій $\frac{2\pi}{k}$ пропорційний квадратному кореню з товщини зразка. Цей ефект спостерігався за допомогою дифракції світла на періодичній модуляції. Його легко зрозуміти, якщо припустити, що кількість шарів у зразку постійна. Тоді при розширенні системи можуть виникати два типи поведінки: або шари однорідно

розширюються, що вимагає затрат енергії, яка пропорційна модулю B , або вони не змінюють товщину, але намагаються заповнити вільний простір за допомогою модуляції. Другий сценарій є енергетично вигіднішим. Поріг можна знайти узагальненням пружної енергії на випадок скінченних напруг. Для цього досить записати енергію, пов'язану з розтягом шарів, у вигляді

$$F_p = \frac{1}{2} B \gamma^2. \quad (2.51)$$

Однак лінійну форму $\gamma = \frac{\partial u}{\partial z}$ треба покращити. Розглянемо випадок, коли нахил шарів однорідний $\frac{\partial u}{\partial z} = 0$, $\frac{\partial u}{\partial x} = -n_x \ll 1$. Якщо згадати, що кількість шарів постійна, то відстань між ними надалі дорівнює недеформованому інтервалу a . Однак насправді відстань між шарами становитиме $a \cos n_x \approx a(1 - \frac{1}{2} n_x^2) < a$. Таким чином, виникає мале (другого порядку) видовження: $\gamma = -\frac{n_x^2}{2} = -\frac{1}{2} (\frac{\partial u}{\partial x})^2$. Коли кількість шарів залишається постійною, можна записати, що $\gamma = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{n_x^2}{2}$. Тоді вільна енергія приймає вигляд

$$F = \frac{1}{2} B \gamma^2 + \frac{1}{2} K_{11} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2, \quad (2.52)$$

де γ задається попереднім виразом. Тепер будемо розв'язувати задачу методом послідовних наближень, а саме, представимо зміщення u та розтяг γ як суму двох доданків: $u = u_0 + u_1(x, z)$, $\gamma = \gamma_0 + \gamma_1$, де $u_0 = \gamma_0 z$ — однорідне зміщення. Вільну енергію з точністю до членів другого порядку по зміщеннях можна записати так:

$$F = F_0 + B \gamma_0 \frac{\partial u_1}{\partial z} - B \gamma_0 \frac{n_x^2}{2} + \frac{1}{2} K_{11} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \right)^2. \quad (2.53)$$

Доданок з лінійним $\frac{\partial u_1}{\partial z}$ при інтегруванні по z дає нуль, оскільки u_1 зникає на обох пластинках. Другий член у виразі для вільної енергії повністю ідентичний члену у виразі для ефекту Хелфріха—Юро за наявності магнітного поля. Це можна записати у вигляді рівності $B \gamma_0 = \Delta \chi H^2$.

Таким чином, нестійкість смектика при механічній дії є повним аналогом нестійкості за наявності зовнішнього магнітного поля. Просторову довжину нестійкої моди можна знайти з рівності $\gamma_{0c} = 2\pi \frac{\lambda}{d}$. Значимо, що нестійкість, зумовлена розтягом, є метастабільною. Якщо очікувати досить довго, то кількість шарів буде змінюватися за рахунок руху дисклінацій, які тут не враховано. Просторово-періодичні модуляції смектика А спостерігалися і за інших експериментальних умов.

Наприклад, спочатку зразок знаходився в полі сильного світлового пучка і при цьому трохи нагрівався через поглинання. Потім інтенсивність світла різко зменшувалася, і шари стягувалися. Якщо товщина зразка фіксована, то скорочення шарів може реалізуватися через модуляції. Збурення мають вигляд дуже мілкої квадратної решітки. Це дає змогу записати інформацію в шарі смектика в дуже малому масштабі. Інформацію можна записувати і стирати за допомогою світлового променя різної інтенсивності.

2.6 Флуктуації орієнтації в рідких кристалах

Спробуємо описати можливі флуктуації орієнтації директора в довільних рідких кристалах і з'ясувати можливий вплив таких флуктуацій на поведінку мезофази. Природно, що флуктуації директора завжди присутні, а їхня наявність обов'язково вплине і на фізичні властивості самої мезофази, і на поведінку внесених у рідкий кристал частинок, у першу чергу на їхній броунівський рух.

Нематики. Розглянемо зразок нематичного рідкого кристала, оптична вісь якого направлена вздовж осі z . Флуктуації оптичної осі в довільній точці \mathbf{r} можна описати за допомогою малих компонент директора n_x та n_y . Вільна енергія деформацій з точністю до другого порядку за флуктуаціями директора має вигляд

$$F_d = \frac{1}{2} \int \left\{ K_{11} \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 + K_{22} \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + K_{33} \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + K_{33} \left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right\} d\mathbf{r}. \quad (2.54)$$

Можна також одразу врахувати вплив електричного або магнітного поля:

$$F_{E,H} = \frac{1}{2} \int (\Delta\epsilon E^2 + \Delta\chi H^2) (n_x^2 + n_y^2) d\mathbf{r}. \quad (2.55)$$

Використаємо фур'є-перетворення $n_{x,y}(\mathbf{q}) = \int n_{x,y}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ і запишемо вільну енергію через фур'є-компоненти:

$$F = \frac{1}{2}V^{-1} \sum_q \left\{ K_{11} |n_x(\mathbf{q})q_x + n_y(\mathbf{q})q_y|^2 + K_{22} |n_x(\mathbf{q})q_y - n_y(\mathbf{q})q_x|^2 + K_{33}q_z^2 (|n_x^2(\mathbf{q}) + n_y^2(\mathbf{q})|) \right\}, \quad (2.56)$$

$$F_{E,H} = \frac{1}{2}V^{-1} \sum_q \left\{ (\Delta\epsilon E^2 + \Delta\chi H^2) (|n_x^2(\mathbf{q}) + n_y^2(\mathbf{q})|) \right\}, \quad (2.57)$$

де V — об'єм зразка. Квадратичну форму під знаком суми можна привести до діагонального вигляду шляхом лінійної заміни змінних $n_x, n_y \rightarrow n_1, n_2$ вздовж і впоперек кожного \mathbf{q} . У площині (x, y) можна ввести два одиничних вектори \mathbf{e}_1 і \mathbf{e}_2 таких, що $\mathbf{e}_2 \perp \mathbf{q}$ і $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$. Компоненти $n(\mathbf{q})$ вздовж e_α називають $n_\alpha(\mathbf{q})$. При цьому $n_1(\mathbf{q})$ описують періодичні деформації, що представляють собою суміш поздовжнього та поперечного згинів, а $n_2(\mathbf{q})$ — періодичні деформації, що є сумішню кручення та поздовжнього згину. Тоді повна вільна енергія приймає доволі простий вигляд:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}V^{-1} \sum_q \sum_\alpha |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \{ K_3 q_{\parallel}^2 + K_\alpha q_{\perp}^2 + (\Delta\epsilon E^2 + \Delta\chi H^2) \}, \quad (2.58)$$

де q_{\parallel}, q_{\perp} — компоненти хвильового вектора, направлені паралельно і перпендикулярно оптичній осі відповідно. Визначимо середні значення теплових флуктуацій $|n_\alpha(\mathbf{q})|^2$, використавши теорему про рівний розподіл енергії за ступенями вільності:

$$|n_\alpha(\mathbf{q})|^2 = \frac{kTV}{K_3 q_{\parallel}^2 + K_\alpha q_{\perp}^2 + (\Delta\epsilon E^2 + \Delta\chi H^2)}. \quad (2.59)$$

З цього рівняння можна знайти кореляцію директора в різних точках. Зокрема в одноконстантному наближенні $K_\alpha = K_3 = K$ маємо

$$\langle n_x(\mathbf{r}_1)n_x(\mathbf{r}_2) \rangle = (2V)^{-2} \sum_q \langle |n_1(\mathbf{q})|^2 + |n_2(\mathbf{q})|^2 \rangle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (2.60)$$

$$\langle n_x(\mathbf{r}_1)n_x(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle n_y(\mathbf{r}_1)n_y(\mathbf{r}_2) \rangle = \frac{kT}{4\pi KR} \exp\left(-\frac{R}{\xi_e + \xi_m}\right), \quad (2.61)$$

де $\xi_e = \sqrt{\frac{K}{\Delta\epsilon E^2}}$ і $\xi_m = \sqrt{\frac{K}{\Delta\epsilon H^2}}$ — електрична та магнітна довжини когерентності відповідно. За відсутності зовнішніх полів кореляції повільно спадають, і не можна ввести характерну відстань, далі якої кореляції різко зменшуються. Аналогічний результат має місце за різних пружних сталих. Зменшення кореляцій за законом $\frac{1}{R}$ спостерігається в усіх системах, що мають виділену вісь і сили взаємодії в яких є короткодіючими. Аналогічні кореляції знайдено в гайзенбергівському феромагнетизму при нульовому полі. З останньої формули також бачимо, що за наявності зовнішнього поля довжина кореляцій флуктуацій дорівнює відповідній кореляційній довжині поля. На флуктуаціях директора відбувається розсіяння світла, тому їх порівняно легко досліджувати експериментально.

Обмежені нематерики. Флуктуації в краплині. Очевидно, що обмеження довільного зразка нематерики змінює умови появи можливих флуктуацій директора через виконання граничних умов на поверхнях, що його обмежують. У теоретичному плані розклад в інтеграл Фур'є уже не придатний і потрібно розглядати суму по можливих гармоніках виникаючих флуктуацій. А граничні умови зумовлюють можливі флуктуації, що виживають в обмеженому зразку. Для простих зразків це не супроводжується труднощами обчислень, але для зразків спеціальної форми може потребувати правильного вибору основного стану і можливих флуктуацій на його фоні. Для ілюстрації розглянемо приклад крапель рідкого кристала в полімерній або іншій природі ізотропній матриці. Вплив матриці визначається лише граничними умовами для директора на межі розділу двох середовищ. Крім того, така система колись дуже широко вивчалася в рамках практичного використання для покращення роботи дисплеїв. Це так звані системи PDLC (polymer disperse liquid crystal), в яких можна було досягти значної деформації директора всередині краплі при дії зовнішнього електричного або магнітного поля. Після детальних досліджень про ці системи частково забули в силу не виправданих надій швидкодії і малих затрат енергії, хоча багато питань залишилися не з'ясованими. До таких належать питання можливих флуктуацій директора всередині крапель рідкого кристала. У більшості випадків були враховані такі фактори як різниця пружних сталих, зміна симетрії розподілу директора за рахунок перетворення точкового дефекту в центрі краплі в дисклінаційну лінію під

дією зовнішніх полів та деякі інші. Вивчався також вплив температури і перехід між різними фазами рідкого кристала. Головні результати отримані методом комп'ютерного моделювання, оскільки середовище є нелінійним, а враховані ефекти зовнішньої дії не піддаються аналітичному представленню [39—44]. У праці [45] робилася спроба аналітично виділити нормальні моди можливих деформацій в краплі рідкого кристала і встановити нові типи коливань директора, вимушених геометрією обмеженого зразка. Спробуємо викласти досить просту схему визначення можливих флуктуацій директора в краплині рідкого кристала з нормальними граничними умовами на межі розподілу рідкий кристал—ізотропна рідина або полімер. Для цього необхідно визначити спочатку основний стан рівноважного розподілу директора в краплині нематика з нормальними граничними умовами. Це можна зробити, якщо не враховувати різницю пружних сталей, беручи до уваги вирази для вільної енергії (2.6) за наявності зовнішнього електричного поля при параметризації поля директора у вигляді $\mathbf{n} = \mathbf{e}_r \cos \Theta(\rho, \theta) - \mathbf{e}_\theta \sin \Theta(\rho, \theta)$, де кут Θ описує орієнтацію директора відносно виділеної осі OZ , кут θ — полярний кут сферичної системи координат, а \mathbf{e}_i — одиничні вектори вздовж радіуса краплі та вздовж полярного кута відповідно. На зміни відносно азимутального кута φ не зважаємо в силу повної симетрії розподілу за цією змінною. Рівняння Ейлера—Лагранжа в одноконстантному наближенні за наявності зовнішнього електричного поля можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + 2 \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \operatorname{ctg} \theta \right) - \frac{\sin 2\Theta}{2r^2} (\operatorname{ctg}^2 \theta - 1) + \\ + \frac{2}{r^2} \operatorname{ctg} \theta \sin^2 \Theta + \left(\frac{R}{\xi_e} \right)^2 \frac{|\sin 2(\Theta - \theta)|}{2} = 0. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Отримане рівняння має точний розв'язок $\Theta = \theta$, оскільки при цьому виконується рівняння

$$2 \operatorname{ctg} \theta - \frac{\sin 2\theta}{2} (\operatorname{ctg}^2 \theta - 1) + 2 \operatorname{ctg} \theta \sin^2 \theta = 0. \quad (2.63)$$

Отже, рівноважний розподіл директора в краплі нематика за нормальних граничних умов відповідає радіальному розподілу з точковим дефектом у центрі краплі — так званий розподіл радіального їжака. Цей розподіл відповідає основному стану як за відсутності, так і за наявності зовнішнього електричного поля. Різні пружні сталі можуть звичайно

деформувати такий розподіл директора, але принципово при цьому нічого не зміниться. Дефект з розподілом у вигляді радіального їжака буде завжди присутнім. На фоні такого рівноважного розподілу директора спробуємо визначити можливі флуктуації директора.

Розглянемо випадок відсутності зовнішнього поля. Нехай $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \mathbf{d}$, де вектор \mathbf{d} — флуктуація від розподілу радіального їжака $\mathbf{n}_0 = \mathbf{e}_r$ ($\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{d} = 0$). Тоді можна показати [45], що флуктуації перпендикулярні до радіуса і представляють собою дві ортонормальні моди — твіст-бенд мода \mathbf{X}_{nl} і сплей-бенд мода \mathbf{Z}_{nl} ($\mathbf{X}_{nl} \cdot \mathbf{Z}_{nl} = 0$) (рис.2.1):

$$d_{lmn}^{(1)} = R_{nl}(r) \mathbf{X}_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.64)$$

$$d_{lmn}^{(2)} = R_{nl}(r) \mathbf{Z}_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.65)$$

де

$$\mathbf{X}_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \left[\frac{-mY_l^m}{\sin\theta} \mathbf{e}_\theta - \frac{i\partial Y_l^m}{\partial\theta} \mathbf{e}_\varphi \right], \quad (2.66)$$

$$\mathbf{Z}_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \left[\frac{i\partial Y_l^m}{\partial\theta} \mathbf{e}_\theta - \frac{-mY_l^m}{\sin\theta} \mathbf{e}_\varphi \right], \quad (2.67)$$

а функція $R_{nl}(r)$ задовільняє рівняння

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \left(k^2 - \frac{l(l+1) - 2}{r^2} \right) R = 0 \quad (2.68)$$

і визначається співвідношенням

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-1/2} j_\nu(k_{nl}r). \quad (2.69)$$

Тут $j_\nu(k_{nl}r)$ — сферична функція Бесселя порядку $\nu = \sqrt{l(l+1) - 7/4}$, r_0 — радіус краплі, стала k_{nl} — n -й корінь граничного рівняння $j_\nu(k_{nl}r_0) = 0$.

Тоді довільна флуктуація \mathbf{d} розкладається в суму твіст-бенд і сплей-бенд мод:

$$\mathbf{d} = \sum_{n,l,m} R_{nl}(r) [A_{l,m,n} \mathbf{X}_{lm}(\theta, \varphi) + B_{l,m,n} \mathbf{Z}_{lm}(\theta, \varphi)], \quad (2.70)$$

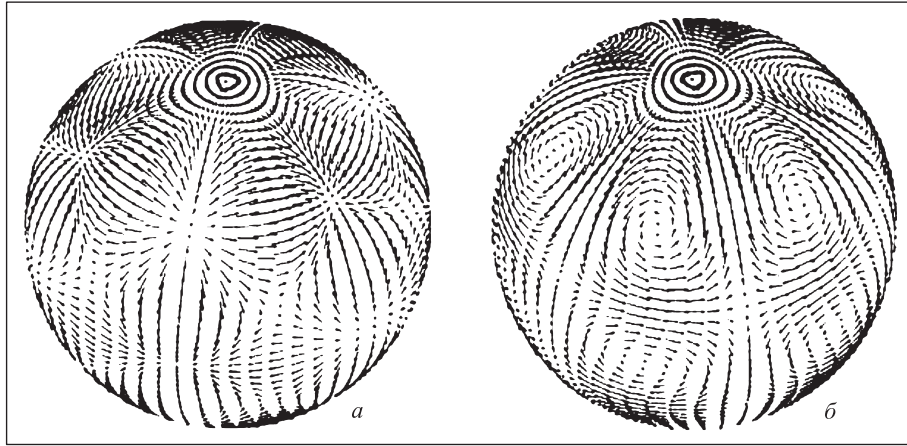


Рис. 2.1. Розподіл флуктацій директора в сферичній краплині нематика з дефектом їжаком всередині, заданий двома модами: *a* — сплей-бенд мода $\mathbf{Z}_{lm}(\theta, \varphi)$ для $l = 5$ і $m = 3$; *б* — твіст-бенд мода $\mathbf{X}_{lm}(\theta, \varphi)$ для $l = 5$ і $m = 3$ [45]

і з теореми про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності можна знайти середньоквадратичну амплітуду флуктуацій:

$$\langle |\mathbf{d}|^2 \rangle = \frac{3kT}{4\pi Kr_0} \sum_{n,l,m} \left[\frac{1}{x_{n,l}^2} \right], \quad (2.71)$$

де x_{nl} — n -й корінь граничного рівняння $j_\nu(x) = 0$, $j_\nu(x)$ — сферична функція Бесселя порядку $\nu = \sqrt{l(l+1) - 7/4}$.

Наведена формула є точним результатом для інтенсивності флуктуацій усіх нормальних мод директора в краплині рідкого кристала. Для звичайного зразка цей результат можна отримати простіше при розрахунках і не виникає труднощів з урахуванням усіх стоячих хвиль можливих флуктуацій, обмежених розмірами самого зразка.

Смектики. Розглянемо недеформований смектичний рідкий кристал і опишемо спонтанні флуктуації шарів. Такі флуктуації визначають особливості розсіювання світла смектиками так само, як флуктуації директора в нематичному рідкому кристалі. Знову, як і раніше, перейдемо до фур'є-представлення зміщення $u(\mathbf{r})$ і отримаємо вільну енергію у

вигляді

$$F = \frac{1}{2} \sum_q \{Bq_z^2 + K_{\perp} q_{\perp}^4\} |u_q|^2, \quad (2.72)$$

де $q_{\perp}^2 = q_x^2 + q_y^2$. Використавши знову теорему про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності, отримаємо теплове середнє:

$$|u_q|^2 = \frac{kT}{Bq_z^2 + K_{\perp} q_{\perp}^4} = \frac{kT}{B(q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4)}. \quad (2.73)$$

Флуктуації u_q пов'язані з інтенсивністю розсіяного смектиком світла таким співвідношенням:

$$I = \frac{kT}{B} \Delta \epsilon^2 \frac{q^2}{q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4}. \quad (2.74)$$

З нього випливає існування двох різних режимів. Якщо $q_z \sim q_{\perp} \neq 0$, то

$$I = \frac{kT}{B} \Delta \epsilon^2 \frac{q^2}{q_z^2}, \quad (2.75)$$

оскільки для видимого світла $\lambda q \ll 1$. Інтенсивність пропорційна $\frac{kT}{B}$ і порівняна з інтенсивністю розсіяння для звичайної рідини. Це означає, що смектик з монодоменною структурою не буде мутним подібно нематіку. Якщо \mathbf{q} лежить у площині шарів $q_z = 0$, то інтенсивність приймає вигляд

$$I = \Delta \epsilon^2 \frac{kT}{K q^2}. \quad (2.76)$$

Наведена інтенсивність має вигляд, аналогічний інтенсивності розсіювання в нематіку і є дуже високою. З фізичної точки зору моди з $q_z = 0$ — це чисті моди хвилеподібної модуляції, при якій шари деформуються, а відстань між ними не змінюється. Флуктуації такого типу вимагають малих затрат енергії і мають велику амплітуду.

Розділ 3

Дефекти в рідких кристалах

Рівноважному стану рідкокристалічного середовища не завжди відповідає всюди неперервний розподіл директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, за якого директор у кожній точці має повністю визначений напрямок. Часто поле $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ має особливі точки або лінії, вздовж яких напрямок директора не визначений, — топологічні дефекти. У цьому розділі розглянуто лише деякі загальні особливості поведінки таких утворень. Детальніше фізика топологічних дефектів висвітлена в [3].

3.1 Топологічні особливості розподілу директора

За довільного повороту директора одночасно в усіх точках енергія рідкого кристала не змінюється. Отже, стани, наприклад нематика вироджені за рівноважним напрямком директора, і ці напрямки відіграють роль параметра виродження. На цій підставі введено поняття про простір виродження — зону зміни параметра виродження без зміни енергії системи. У даному випадку це — поверхня сфери одиничного радіуса, кожна точка якої відповідає певному напрямку директора. Оскільки напрямки директора протилежного знака є фізично тотожними, то діаметрально протилежні точки на сфері є еквівалентними. Таким чином, простір виродження нематика — це сфера, протилежні точки якої є еквівалентними. Припустимо, що обходимо в фізичному об'ємі навколо якоїсь особливої зони по деякому замкнутому контуру γ і при цьому спостерігаємо за напрямком директора. Точка, що зображає йо-

го в просторі виродження, також опише деякий замкнутий контур Γ . Можливими є два випадки: контур буде замкнутий у буквальному сенсі або контур, вийшовши з деякої початкової точки, закінчиться в діаметрально протилежній точці. У першому випадку, повернувшись у початкову точку, контур може описати деяке ціле число петель, яке називається *числом Франка* і за таких умов є, очевидно, цілим. У другому випадку число Франка є півцілим. Довільний замкнутий контур на поверхні сфери можна перетворити в інший замкнутий контур або стягнути в точку неперервною деформацією. Деформація контуру відображає як зміну контуру в фізичному просторі, так і зміну самого поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Аналогічно можуть бути деформовані контури, які починаються і закінчуються в діаметрально протилежних точках. Однак такі контури неможливо стягнути в точку, оскільки при деформуванні кінці контуру хоча й можуть зміщуватися, але при цьому мають залишатися на кінцях діаметра сфери. Індекс Франка не є топологічним інваріантом, проте у разі довільних неперервних перетворень залишається або цілим, або напівцілим. Звідси випливає, що топологічні особливості в нематичному рідкому кристалі розпадаються на дві категорії, в кожній з яких всі вони є топологічно еквівалентними, і можуть бути переведені одна в одну за допомогою неперервної деформації поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. До першої категорії належать дефекти з цілим числом Франка, які є топологічно нестійкі — їх можна усунути за допомогою неперервної деформації. До другої категорії — особливості з напівцілим індексом, які є топологічно стійкими. Яка із структур існуватиме за тієї чи іншої ситуації — залежить від термодинамічних умов і виходить за рамки топології.

Поряд з лінійними в нематичному рідкому кристалі можуть існувати також точкові особливості. Яскравим прикладом останніх є точка, з якої вектори $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ розходяться в усіх напрямках. Таке утворення через його зовнішній вигляд називають *їжаком*. Число Франка, яке характеризує точкову особливість, може бути лише цілим. У термінах нематичного директора топологічні дефекти є зонами, в яких він невизначений. Кожній такій зоні можна приписати відповідний топологічний заряд:

$$q = \frac{1}{8\pi} \int dS_i \epsilon_{ijk} \mathbf{n} \cdot (\partial_j \mathbf{n} \times \partial_k \mathbf{n}), \quad (3.1)$$

де інтегрування проводиться по довільній поверхні, що оточує дефект, а ϵ_{ijk} — символ Леві-Чивіті. Для топологічного заряду виконується закон збереження енергії.

3.2 Дефекти в нематичному рідкому кристалі

У нематиках можливі як точкові, так і лінійні топологічні дефекти — *дисклінації*. Необхідність їхньої появи легко зрозуміти з наступного простого прикладу. Уявимо собі нематик у циліндричній комірці з крайовими умовами, що передбачають нормальну до поверхні циліндра орієнтацію директора. Природно очікувати, що директор у кожній точці зразка буде направлений уздовж радіуса поперечного перерізу циліндра. Очевидно також, що при цьому напрямок директора в центрі циліндра є невизначеним. Якщо крайові умови на поверхні циліндра вимагають паралельного напрямку директора на поверхні, то встановиться розподіл з вектором $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, орієнтованим уздовж концентричних кіл з центром на осі циліндра, де напрямок директора знову буде невизначеним. Обидва приклади є простими ілюстраціями існування в нематиках прямолінійних дисклінацій.

Нехай маємо в об'ємі нематика прямолінійну дисклінацію. Очевидно, що розподіл $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ навколо неї не залежить від координати вздовж лінії. Це дає змогу розглядати розподіл директора лише в площині, перпендикулярній осі дисклінації. Можна вважати, що директор усюди знаходиться в цій площині і утворює кут $\theta(x, y)$ з віссю x . Деякі загальні властивості поведінки директора за цих умов можна виявити без особливих труднощів. Вільну енергію такого роду деформацій записують у вигляді

$$F = \frac{1}{2}K (\nabla\theta)^2 \quad (3.2)$$

з рівнянням рівноваги:

$$\nabla^2\theta = 0. \quad (3.3)$$

Його точний розв'язок можна записати як $\theta = m\varphi + cost$, де $\varphi = \arctan \frac{y}{x}$. Зробивши обхід навколо лінії на 2π , повертаємося в початкову точку, тому коефіцієнт $m = \frac{d\theta}{d\varphi}$ повинен бути або цілим, або напівцілим. З останнього рівняння випливає, що $|\nabla\theta| = \frac{m}{\rho}$, де $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ — відстань до осі дисклінації. Легко показати, що таке векторне поле має $div\nabla\theta \equiv \Delta^2\theta = 0$. Враховуючи цей розв'язок, вільну енергію, що припадає на одиницю довжини, записуємо так:

$$F = \int_a^{\rho_{max}} 2\pi\rho \frac{Km}{2\rho^2} d\rho = \pi Km^2 \ln\left(\frac{\rho_{max}}{a}\right), \quad (3.4)$$

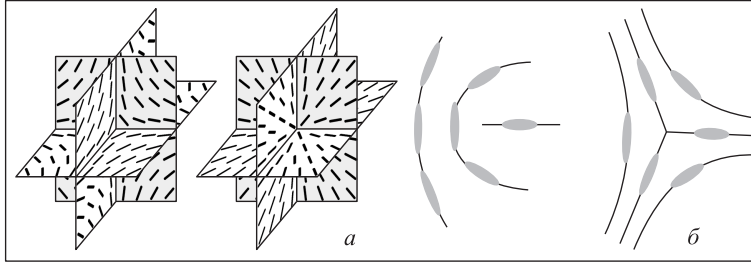


Рис. 3.1. Зображення точкових дефектів у вигляді гіперболічного і звичайного їжака (а) та дисклінаційної лінії, яка перпендикулярна до площини рисунка (б)

де a — радіус серцевини дисклінації (порядку молекулярних розмірів), а ρ_{max} — відстань до іншої дисклінації або до стінки зразка. Остання величина не дуже важлива, оскільки входить у рівняння (3.4) під знаком логарифма. У наведеному виразі немає внеску від внутрішньої зони дисклінації або, як кажуть, від серцевини дефекту.

Топологічний заряд дисклінаційної лінії за означенням дорівнює $\frac{1}{2}$. Крім дисклінацій у нематиках можуть з'являтися точкові дефекти з топологічними зарядами, що дорівнюють одиниці, — *радіальний* і *гіперболічний їжаки* (рис.3.1).

Щоб зрозуміти, що відбувається з розподілом директора за наявності топологічних зарядів, достатньо одноконстантного наближення. Тоді поле директора визначають з мінімуму вільної енергії:

$$F_d = \frac{K}{2} \int d\mathbf{r} \{(\text{div}\mathbf{n})^2 + (\text{rot}\mathbf{n})^2\}. \quad (3.5)$$

Для дисклінаційної лінії вздовж осі z $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ можна задати у вигляді $\mathbf{n} = (\cos \frac{\varphi}{2}, \sin \frac{\varphi}{2})$, де $\varphi = \tan^{-1} \frac{y}{x}$ — азимутальний кут у площині xy . З урахуванням енергії ядра вільну енергію одиниці довжини дисклінаційної лінії записують так:

$$F_d = \frac{\pi K}{4} \ln \frac{R}{r_c} + \pi r_c^2 \varepsilon_c, \quad (3.6)$$

де r_c — радіус ядра, ε_c — енергія ядра. Її величину можна знайти, мінімізуючи вільну енергію за радіусом ядра і отримуючи: $\varepsilon_c = \frac{K}{8r_c^2}$. Енергію замкненої дисклінаційної петлі радіуса R_0 можна записати у вигляді

$$E_{ring} \approx 2\pi R_0 \left[\frac{1}{4} \pi K \ln \left(\frac{R_0}{r_c} \right) + \varepsilon_c \right] + 8\pi \alpha K (R - R_0), \quad (3.7)$$

де $\alpha = 1 - \frac{K}{K_{24}}$. Мінімізуючи вільну енергію (3.7), знаходимо радіус дисклінаційної петлі:

$$R_0 = r_c \exp \left[\frac{16}{\pi} \left(\alpha - \frac{1}{4} - \frac{\pi}{16} \right) \right]. \quad (3.8)$$

Цей результат отримано в працях [106, 108].

Якщо взяти дві дисклінації, що розміщені на відстані d одна від одної, то в довільній точці матимемо

$$|\nabla\theta| = \frac{m}{\rho_1} + \frac{m}{\rho_2} = \frac{m}{\rho_1} + \frac{m}{d - \rho_1}, \quad (3.9)$$

де ρ_1 та ρ_2 — відстань від довільно обраної точки до відповідної дисклінації. Знайдемо енергію деформацій, створену обома дисклінаціями:

$$F_{12} = \frac{K}{2} \int_a^{d-a} m \left\{ \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{d - \rho_1} \right\} d\rho_1 = 2\pi K m^2 \ln \left(\frac{d}{a} \right). \quad (3.10)$$

Її можна водночас трактувати як енергію взаємодії між двома дисклінаціями, і, як бачимо з формули (3.10), енергія такої взаємодії зростає зі збільшенням відстані. Причому, взаємодія між лініями протилежного знаку є притягальною, а сила притягання на одиницю довжини дорівнює

$$f = 2\pi \frac{K m^2}{d}. \quad (3.11)$$

Можна обчислити також взаємодію дисклінації зі стінкою. Для цього досить ввести зображення даної лінії на відстані $d = 2h$, де h — відстань від лінії до стінки, і обчислити енергію деформації, яку вносять обидві лінії. Правда, в цьому випадку зображення матиме той самий топологічний заряд, і між ними відбуватиметься відштовхування. Лінія відштовхується від стінки з наведеною вище силою, яку називають *силою зображення*.

Більш загальна конфігурація дисклінаційної лінії існує у вигляді петлі. Дисклінаційну лінію з цілою силою m завжди можна перетворити в гладку структуру без сингулярних ліній. Типовий приклад такого процесу відбувається в циліндричному зразку з нормальними крайовими умовами на поверхні. Директор всюди є радіальним, і в центрі циліндра з'являється лінійна дисклінація з силою $m = \pm 1$. Деформація директора при цьому є чистим поперечним згином. Енергія на одиницю

довжини лінії становить

$$F = \pi K_{11} \ln \left(\frac{R}{a} \right), \quad (3.12)$$

де R — радіус циліндра. У той самий час може існувати й інша конфігурація директора, яка описується як поперечним, так і поздовжнім згином. У циліндричних координатах її записують так:

$$n_z = \cos u(\rho), \quad n_\rho = \sin u(\rho), \quad n_\varphi = 0. \quad (3.13)$$

За крайових умов $u(R) = \frac{\pi}{2}$, $u(0) = 0$ в одноконстантному наближенні $u(\rho)$ має вигляд

$$\tan \frac{u}{2} = \frac{\rho}{R}. \quad (3.14)$$

З цього розв'язку видно, що u лінійно зменшується до нуля при $\rho \rightarrow 0$, а градієнт не має особливостей. Тобто у разі появи деформацій з поперечним та поздовжнім згинами лінійна дисклінація не виникає. Якщо обчислити вільну енергію у випадку деформацій без особливої лінії, то для наведеного розв'язку отримаємо $F_{NS} = 3\pi K$. Отже, при $\ln \left(\frac{R}{a} \right) > 3$, що відповідає умові $R > 20a$, конфігурація з поперечним і поздовжнім згинами енергетично вигідніша, ніж конфігурація з топологічним дефектом.

Визначимо енергію, яку вносить у рідкий кристал дефект у вигляді сингулярної точки. Такі дефекти в об'ємі рідкого кристала називають *звичайним* і *гіперболічним їжаком*, а на поверхні — *буднжумами*. Точкові дефекти можуть розтягуватися в дисклінаційні петлі з ненульовим радіусом. Кожен з розподілів директора за наявності дефектів має свою вільну енергію. Якщо розглянемо зони деформацій радіуса R , то енергія радіального їжака запишеться у вигляді [55]

$$E_{rad} = 8\pi (K - K_{24}) R. \quad (3.15)$$

Для гіперболічного їжака отримуємо

$$E_{hyp} = \frac{8\pi}{3} (K + K_{24}) R, \quad (3.16)$$

а для кругового розподілу

$$E_{cir} = \frac{8\pi}{3} (2K - K_{24}) R. \quad (3.17)$$

Рівноважний розподіл директора в обмеженому зразку визначається мінімумом вільної енергії, що включає в себе пружну енергію деформації директора разом з поверхневою енергією. Для типових значень $W \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ Дж/м² і $K \sim 10^{-11}$ Н критичний розмір становить порядку декількох мкм. Постає питання: як взаємодіють точкові дефекти в нематичному рідкому кристалі? Результат, отриманий для взаємодії дисклінаційних ліній у тривимірному випадку, є справедливим для точкових дефектів у двовимірному випадку. У тривимірному просторі це не так. Розмірний аналіз показує, що точкові дефекти будуть взаємодіяти з лінійним потенціалом, а саме $V \sim Kd$, де d — відстань між дефектами. Цікаво, що, наприклад, радіальний та гіперболічний їжаки притягуються як кварки, утворюючи між собою струну. Результати експериментального дослідження цього явища наведено у праці [120].

3.3 Дефекти в холестериках і смектиках

У холестериках, як і в нематиках, існують деякі сингулярні лінії, на яких поле директора не визначене. Але оскільки основний стан холестерика представляє собою спіраль, то геометрія таких ліній набагато складніша, ніж у нематиках. Процес утворення сингулярних ліній у середовищі зі спіральним впорядкуванням запропонував Вольгаст. З огляду на спіральну структуру виконаємо наступні операції. Спочатку заморозимо холестерик, розірвемо утворене тверде тіло вздовж довільної поверхні і змістимо одну сторону розрізу відносно іншої на деяку величину. Крім того, повернемо поверхню розрізу на деякий кут. Після цих операцій потрібно знову забезпечити узгодження окремих частин рідкого кристала. Для цього заповнимо пустоти, приберемо перекриття двох зон і розморозимо тверде тіло. Директор повинен перебудуватися так, щоб мінімізувати енергію. Оскільки обидві сторони узгоджені, поле директора не має розриву на площині, але розрив є на лінії, яка власне і є особливою лінією холестерика. Її особливості залежать від того, які операції симетрії дозволено в такому середовищі. Перша операція — зміщення перпендикулярно до осі спіралі. Воно може створити локальну зміну густини в замороженому стані, але в процесі розмороження це стиснення релаксує за допомогою в'язкості до нуля. У результаті не виникає жодного ефекту. Наступним елементом симетрії є зміщення вздовж осі спіралі. Для того щоб відбулося самоузгодження, зсув має

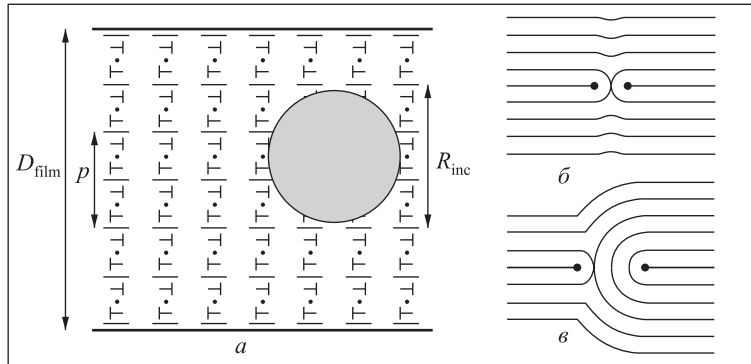


Рис. 3.2. Схематичне зображення: *a* — колоїдної частинки в холестерику; *б, в* — дисклінаційних ліній в холестерику

бути кратним цілому або напівцілому числу кроків спіралі. Може бути присутнім і поворот навколо деякої осі. Якщо обертання відбувається навколо осі, паралельної осі спіралі, то очевидно, що ця операція нічого не змінює. Обертання навколо осі, яка перпендикулярна осі спіралі, є дозволеною симетрією лише тоді, коли вісь обертання паралельна або перпендикулярна локальному директору. Можна порівняти ці дозволені симетрії операції з відповідними операціями в нематіку. Так, у нематіку всі зміщення дозволені і тривіальні. Єдина корисна операція — обертання навколо осі, перпендикулярної недеформованому стану.

Приведемо можливий вигляд дисклінаційних ліній в холестерику (рис. 3.2).

Основна особливість деформацій у смектику полягає в тому, що закручення та поздовжній згин є забороненими. В ідеальному випадку ми маємо лише поперечний згин. Розглянемо крайову дислокацію в смектику. Її формування може відбутися, якщо ми між шарами спробуємо втиснути додатковий шар. Тоді з різних боків матимемо різну кількість шарів. Це призведе до деформації, яку можна визначити з рівняння Ейлера—Лагранжа:

$$K_{11} \Delta_{\perp}^2 u = B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (3.18)$$

за умов: при $z = 0$ $u(x < 0) = 0, u(x > 0) \equiv \frac{b}{2}$, де b — вектор Бюргерса.

Розв'язок рівняння (3.18) можна записати у вигляді

$$u(x, z) \equiv \frac{b}{4\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{\sqrt{\lambda z}}} \exp(-t^2) dt. \quad (3.19)$$

Тоді кут між нормаллю до шарів та віссю z задаємо виразом

$$\theta(x) = \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{b}{4\sqrt{\pi\lambda z}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda z}\right). \quad (3.20)$$

Цей кут швидко спадає зовні параболи $x^2 = \pm 4\lambda z$. Введемо ξ — розмір ядра дислокації в напрямку x . Тепер енергію можна обчислити, використовуючи вираз (3.19) зміщення $u(x, z)$:

$$\frac{1}{2} \int K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 = \frac{K_{11} b^2}{8\lambda \xi}. \quad (3.21)$$

Доданок $\frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2$, як можна показати, просто подвоює попереднє значення енергії. Враховуючи енергію ядра дисклінації W_c , запишемо повну енергію у вигляді

$$W_e = \frac{K_{11} b^2}{2\lambda \xi} + W_c = \frac{B b^2 \lambda}{2\xi} + W_c. \quad (3.22)$$

Крім крайових у смектику ще виникають гвинтові дислокації. Рівняння Ейлера—Лагранжа

$$K_{11} \Delta_{\perp}^2 u = B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (3.23)$$

для такого випадку не має крайових умов, тому $u(r, \theta) = \frac{b\theta}{2\pi}$, що за конфігурацією відповідає гвинтовій дислокації в кристалічному тілі. Цей розв'язок повністю і точно мінімізує вільну енергію:

$$f = \frac{1}{2} K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} B \gamma^2 \quad (3.24)$$

і відповідає випадку $\operatorname{div} \mathbf{n} = 0$. Зміщення u можна записати і в формі $\varphi = -\frac{b\theta}{2\pi} + z$, що описує ізольовану гвинтову дислокацію як правильний гелікоїд, де $\varphi(\theta)$ — фазова змінна і стала в кожному шарі, а θ —

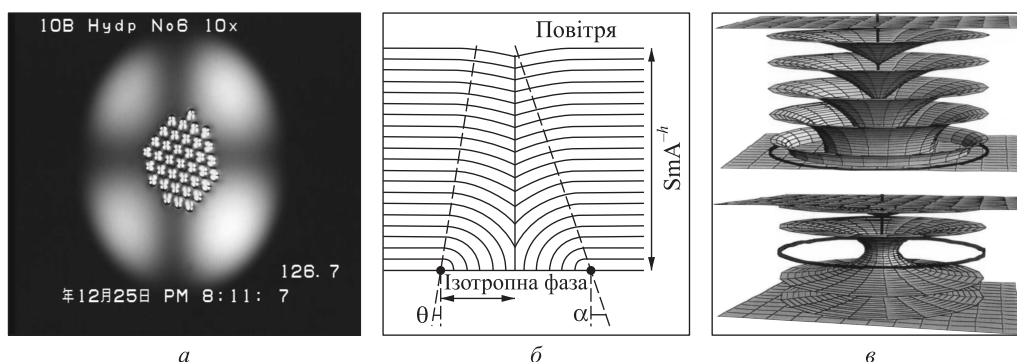


Рис. 3.3. Приблизний вигляд дисклінацій в смектику: *a* — гексагональна структура в системі дефектів в краплині смектика; *b* — схематичне зображення фокального конічного дефекту в смектичному рідкому кристалі; *в* — комп'ютерне 3D зображення фокального конічного дефекту в смектику

полярний кут. Гвинтова дислокація зовні ядра в смектику має вільну енергію, яку можна представити у вигляді

$$\frac{Bb^4}{128} \left(\frac{1}{r_c^2} - \frac{1}{R} \right), \quad (3.25)$$

де R — розмір зразка, r_c — радіус ядра дислокації. Отже, в смектику можуть виникати як дисклінації, описані раніше, так і їхні довільні комбінації (рис. 3.3). Найпростіша дисклінація, наприклад, виникає в смектику, який однією поверхнею граничить з ізотропною фазою, а іншою — з повітрям (див. рис. 3.3). Молекули смектика орієнтуються перпендикулярно до поверхні, яка контактує з повітрям, і паралельно поверхні, яка контактує з ізотропною фазою. Нехай різниця поверхневих натягів дорівнює $\Delta\sigma$. Тоді критичний розмір ядра дисклінації визначається так: $r_c = \frac{K}{\Delta\sigma}$. Такі дисклінації утворюють структуру і в плоскому зразку смектичного рідкого кристала, і на краплині смектика (див. рис. 3.3, *a*, *в*). Однак, якщо у плоскому зразку кількість дефектів необмежена, то на напівсферичній краплині виникає обмежена їхня кількість, яка є обернено пропорційною кривині краплини.

Крім того, довільні дисклінації взаємодіють між собою через спричинені ними деформації рідкого кристала. Взаємодію крайових або гвинтових дисклінацій можна розглянути, розв'язавши задачу про деформацію поля директора, обумовлену появою таких дисклінацій. Вільну

енергію смектика за наявності подібних дефектів можна записати у вигляді

$$F_{sm} = \frac{B}{2} \int d^3r \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \lambda^2 (\nabla_{\parallel}^2 u)^2 + \beta \rho(r) u(r) \right\}, \quad (3.26)$$

де $\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$, ρ — густина дефектів, β характеризує сам дефект. Тепер можна перейти до фур'є-представлення $u_q = \int d^3r u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ і з умови мінімальності вільної енергії знайти профіль зміщень за наявності дисклінацій:

$$u_q = \frac{\beta \rho_q}{q_{\parallel}^2 + \lambda q_{\perp}^4}. \quad (3.27)$$

Тоді вільну енергію можна записати в термінах густини дефектів у вигляді

$$F_{sm} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q U(\mathbf{q}) \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) = \int d^3r U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'), \quad (3.28)$$

де

$$U(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \frac{B\beta^2}{q_{\parallel}^2 + \lambda q_{\perp}^4} \quad (3.29)$$

— енергія взаємодії. У реальному просторі

$$U(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{1}{2} \frac{B\beta^2}{q_{\parallel}^2 + \lambda q_{\perp}^4} \exp [i(q_{\parallel} r_{\parallel} + q_{\perp} r_{\perp})], \quad (3.30)$$

а після інтегрування

$$U(r) = \frac{B\beta^2}{8\pi\lambda^2 r_{\parallel}} \exp \left[-\frac{r_{\perp}^2}{4\lambda r_{\parallel}} \right]. \quad (3.31)$$

При $\beta = d$ отримуємо відомий раніше результат, але з трохи відмінною залежністю від відстані. Таким чином, у смектику можуть виникати як крайові, так і кутові дисклінації, створення яких вимагає затрат енергії. Крім того, створені дефекти взаємодіють між собою за рахунок деформацій директора. Дослідження природи появи та взаємодії дефектів є цікавою та актуальною проблемою, яка й нині інтенсивно розвивається. Стійка увага до подібних задач пояснюється тим, що існує низка специфічних рідкокристалічних фаз, які не могли б сформуватися

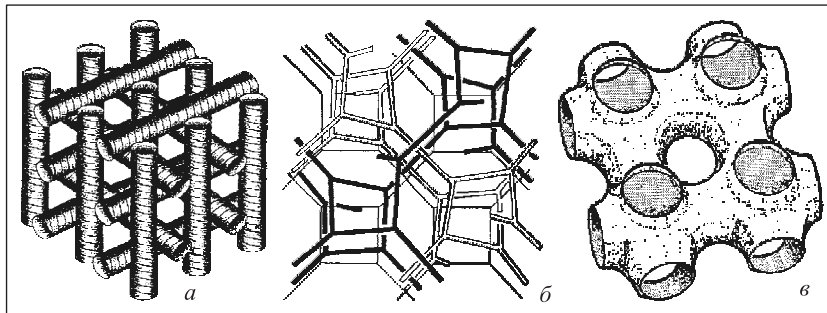


Рис. 3.4. Структури в системі дефектів: *a* — блакитна фаза; *б* — кубічна фаза, створена дефектами в холестеріку; *в* — кубічна фаза, але в смектичній мембрані. Білі плями показують розміщення дефектів-дірок

без участі дефектів (рис. 3.4). До таких фаз належить, наприклад, блакитна фаза — сукупність подвійно закручених циліндрів, у проміжках між якими знаходяться дефекти, і TGB фаза, яка спершу була передбачена теоретично (рис. 3.5). Вона являє собою смектик, розірваний на окремі зони, повернуті одна відносно іншої на певний кут так, що нормаль до шарів описує в просторі спіраль. У проміжках між окремими зонами розміщено дефекти — дисклінаційні лінії. Така конфігурація нагадує фазу Абрикосова для надпровідників. Про всі такі екзотичні фази і поведінку сукупності дефектів докладно йдеться в працях [1—3]. Ми обмежимося розглядом лише тих дефектів, які безпосередньо впливають на величину і характер взаємодії між колоїдними включеннями в рідкому кристалі, насамперед з можливих конфігурацій директора навколо однієї частинки.

3.4 Окреме включення в рідкому кристалі

Розглянемо розподіл директора навколо окремої колоїдної частинки в нематичному рідкому кристалі. Маємо пружне середовище, що описується усередненим розподілом довгих осей своїх молекул — директором, будь-які деформації рівноважного розподілу якого зменшують енергію. Тепер у таке середовище вноситься одне чужорідне включення, яке своєю поверхнею збурює основний стан рідкого кристала. У феноменологічному наближенні поверхневу енергію в загальному випадку за-

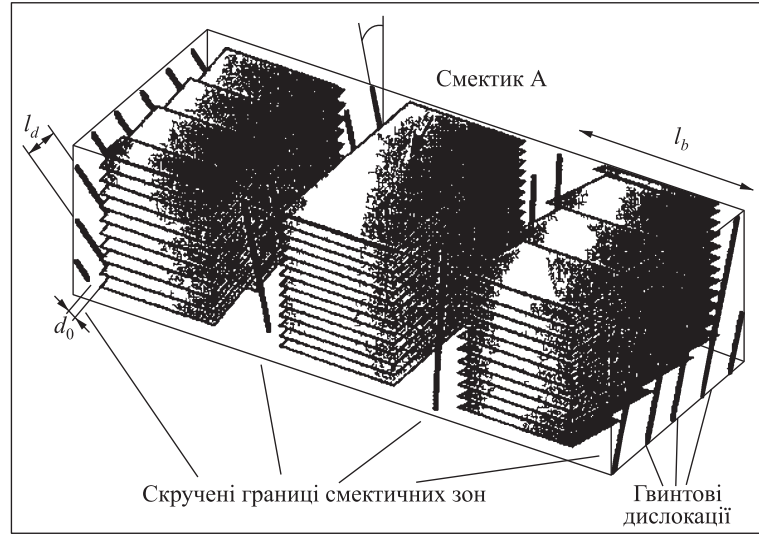


Рис. 3.5. TGB фаза

писують у вигляді [1]

$$F_s = - \sum_p W \oint ds [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s})]^2 - K_{24} \oint ds [(\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n} - (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n}] \boldsymbol{\nu}. \quad (3.32)$$

Якщо включення є краплиною іншої рідини, то слід врахувати також енергію поверхневого натягу σR_0^2 , де σ позначає поверхневий натяг, а R_0 — розмір включення. Порівнюючи цю поверхневу енергію з пружною енергією деформацій директора, можна стверджувати, що для включень розміру $R_0 > \frac{K}{\sigma}$ рідкий кристал не змінює форму крапель. За таких умов краплини іншої рідини повністю еквівалентні твердим частинкам. Якщо директор намагається орієнтуватися перпендикулярно до поверхні включення, то деформаційна енергія Франка становитиме $8\pi K R_0$, а поверхнева енергія при цьому дорівнюватиме нулю. У випадку орієнтації директора, паралельної до поверхні включення, деформаційна енергія є нульовою, а поверхнева дорівнює $8\pi K \frac{R_0^3}{3}$. Таким чином, поверхнева енергія пропорційна радіусу включення в третьому степені, а пружна енергія залежить від розміру лінійно. Тому для частинок великих розмірів домінує поверхнева енергія, а для малих включень — пружна. Залежно від величини зчеплення з поверхнею, характеру кра-

йових умов на поверхні та розміру колоїдної частинки в її околі може виникати різний розподіл директора. Конкретну конфігурацію директора знаходять з мінімуму вільної енергії з урахуванням відповідних крайових умов. При цьому може порушуватися симетрія неперервного розподілу директора, результатом чого є поява топологічних дефектів. З топологічної точки зору форма поверхні не має значення, оскільки неперервною деформацією довільну замкнуту поверхню можна звести до сферичної. За нормальних граничних умов у розподілі директора від самого початку існує особлива точка, в якій розподіл директора є невідзначеним. Справді, якщо уявно стягнути поверхню частинки в точку, то напрям директора в цій точці буде невизначеним. Ця особлива точка є топологічним дефектом, який має назву радіального їжака з топологічним зарядом $+1$. Згідно з законом збереження топологічних зарядів поява топологічного заряду одного знака викликає появу топологічного заряду іншого знака. Тому в об'ємі нематика повинен з'явитися ще один дефект з негативним топологічним зарядом. Ним може бути або гіперболічний їжак, або дисклінаційна петля. Зазначимо, що остання має заряд, що дорівнює $\frac{1}{2}$, але за рахунок того, що $\mathbf{n}(\mathbf{r}) \equiv -\mathbf{n}(\mathbf{r})$, дисклінаційна петля топологічно еквівалентна точковому дефекту [158].

Актуальною при цьому є задача знаходження реального розподілу директора навколо колоїдного включення в рідкому кристалі. У загальному випадку довільних сталих Франка це є складною нелінійною задачею й її аналітичний розв'язок поки не відомий. Проте в одноконстантному наближенні така задача наближено розв'язана для сферичної частинки радіуса R [96]. Маючи на увазі, що $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ є одиничним вектором, і рівноважний розподіл директора направлений уздовж осі z , можемо записати компоненти \mathbf{n} як $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = [\sin \beta(\mathbf{r}) \sin \gamma, \sin \beta(\mathbf{r}) \cos \gamma, \cos \beta(\mathbf{r})]$, де β — полярний, а γ — азимутальний кути. Тоді мінімум вільної енергії визначається рівнянням

$$\Delta \beta(r) - \frac{\sin 2\beta(r)}{2r^2 \sin^2 \theta} = 0 \quad (3.33)$$

з нормальними граничними умовами при $r = R$:

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial r} + \frac{\beta}{r} \right)_{r=R} = -\frac{W}{K} \sin \theta.$$

Якщо $|\beta(\mathbf{r})| \ll 1$, рівняння (3.33) можна лінеаризувати і отримати за-

гальний розв'язок у вигляді розкладу

$$\beta = \sum_k \frac{C_k}{r^{k+1}} P_k^1(\cos\theta),$$

де $P_k^1(\cos\theta)$ — поліном Лежандра. Граничні умови зумовлюють лише член з $k = 2$. Тобто

$$\beta(r) = (RW/2K)R^3 \sin 2\theta/r^3, \quad (3.34)$$

де W — енергія зчеплення рідкого кристала з поверхнею частинки, а R — її радіус. Умова $|\beta(\mathbf{r})| \ll 1$ виконується, якщо $(RW/K) < 2$, тобто, вираз (3.34) є справедливим у разі слабого зчеплення.

Якщо зчеплення на поверхні сферичної частинки є сильним, $(RW/K) \geq 2$, в розподілі директора виникає дисклінаційна лінія радіуса a . Просту функцію, яка описує таку поведінку директора, можна записати у вигляді

$$\beta(r) = \theta - \frac{1}{2} \arctan \frac{\sin 2\theta}{\cos 2\theta + (\frac{a}{r})^3}. \quad (3.35)$$

Ці результати вперше наведено у праці [96], і на даний час вони є єдиними аналітичними виразами, що коректно описують розподіл директора навколо сферичної частинки.

Розглянутий підхід також дає змогу знайти розподіл директора далеко від включення за наявності зовнішнього поля. Наприклад, у магнітному полі (3.33) модифікується до рівняння

$$\Delta\beta(r) - \left(\frac{1}{2r^2 \sin^2 \theta} + \frac{\Delta\chi H^2}{K} \right) \beta(r) = 0, \quad (3.36)$$

розв'язок якого на великих відстанях можна записати у вигляді

$$\beta(r) = \frac{1}{9\sqrt{\pi r}} \frac{WR^4}{K\xi_H^{\frac{3}{2}}} K_{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{\xi_H}\right) \sin 2\theta \sim \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi_H}\right). \quad (3.37)$$

Тут враховано асимптотичну поведінку функції Бесселя $K_{\frac{3}{2}}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-x} (x^{\frac{1}{3}} + 3x^{\frac{2}{3}} + 3x^{-\frac{5}{2}})$.

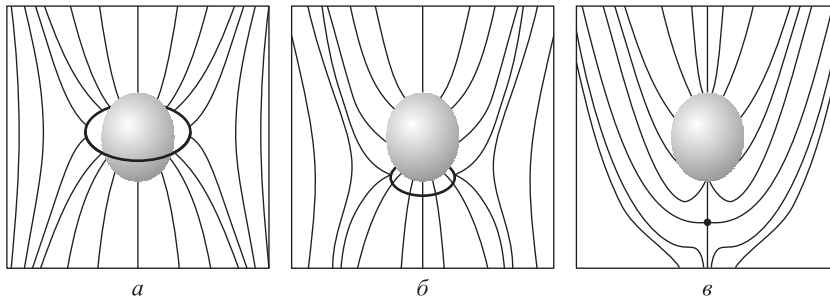


Рис. 3.6. Розподіл директора навколо сферичного включення за нормальних граничних умов та сильного зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею включення: *a* — екваторіальне кільце Сатурна; *б* — зміщене кільце Сатурна; *в* — гіперболічний їжак

Нині існує велика кількість праць з комп'ютерного моделювання розподілу директора навколо сферичних та еліпсоїдальних частинок, які підтверджують наведені аналітичні результати (3.34) і (3.35) та навіть дають детальнішу картину [99, 109]. Однак важливіше те, що такий розподіл директора навколо сферичної частинки спостерігається й експериментально [160].

Навколо сферичного включення за нормальних граничних умов маємо розподіл директора або з гіперболічним їжаком, або з дисклінаційною петлею, яка називається кільцем Сатурна (рис.3.6). Усі зображені на рисунку конфігурації спостерігали експериментально.

У працях [55, 96] за допомогою чисельних методів показано, що для включень малого розміру реалізується розподіл директора з дисклінаційною петлею, а для великих — обов'язково виникає конфігурація з гіперболічним їжаком. У випадку тангенційних крайових умов у розподілі директора з'являються дві особливі точки, які називаються *буджумами*, з топологічним зарядом $-\frac{1}{2}$. Аналітично така конфігурація ще не описана. І нарешті, частинки зі слабким зчепленням мало деформують рівноважний розподіл директора. Його зміни відчуються лише у межах кореляційної довжини K/W , яка зазвичай не перевищує 1 мкм.

Незалежно від величини зчеплення на далеких відстанях від частинки поле $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ не має особливостей і прямує до рівноважного розподілу $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. Якщо представити: $\mathbf{n} = (n_x, n_y, 1)$, де $|n_x, n_y| \ll 1$, то

вільну енергію Франка можна записати в гармонічному наближенні:

$$F_b = \frac{1}{2}K \int d^3\{(\nabla n_x)^2 + (\nabla n_y)^2\}. \quad (3.38)$$

Мінімум такого функціонала реалізують n_μ ($\mu = x, y$), які задовольняють рівняння Лапласа:

$$\Delta n_\mu = 0. \quad (3.39)$$

За аналогією з класичною електростатикою на великих відстанях r розв'язок можна задати у вигляді мультипольного розвинення:

$$n_\mu = \frac{A_\mu}{r} + \frac{\mathbf{p}_\mu \mathbf{r}}{r^3} + \frac{c_\mu^{ij} r_i r_j}{r^5} + \dots \quad (3.40)$$

Перший член (3.40) є деяким деформаційним зарядом, а іншим можна приписати дипольний і квадрупольний моменти. Мультипольний розклад використовують за умови відсутності нелінійності. Для частинок з сильним зчепленням на малих відстанях це не спрацьовує, а при слабкому зчепленні мультипольний розклад завжди є справедливим.

Залишимо поки що поза увагою випадок наявності деформаційного заряду, що відповідає наявності моменту кручення і для сферичних частинок не має місця. Спробуємо використати електростатичну аналогію для знаходження розподілу директора. Розподіл директора навколо сферичної частинки з гіперболічним їжаком нагадує дипольний розподіл. Розподіл директора з кільцем Сатурна відповідає квадрупольній конфігурації. Тепер потрібно узгодити розв'язок для розподілу директора на великих відстанях з розподілом директора, що задає поверхню, і визначити необхідні коефіцієнти мультипольного розкладу. З міркувань симетрії (\mathbf{n} має бути інваріантним відносно повороту навколо осі z) представимо пружний дипольний момент частинки у вигляді $\mathbf{p}^\mu = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_0) \mathbf{e}^\mu$, а квадрупольний — $c_{ij}^\mu = c(n_{0i} e_j^\mu + n_{0j} e_i^\mu)$, де $e_j^\mu = \delta_j^\mu$ — одиничний вектор у напрямку $\mu = x, y$, і параметр c є амплітудою квадрупольного моменту. Тоді поперечні компоненти директора запишемо у вигляді

$$n_x = p_z \frac{x}{r^3} + 2c \frac{zx}{r^5}, \quad n_y = p_z \frac{y}{r^3} + 2c \frac{zy}{r^5}. \quad (3.41)$$

Цей розв'язок відтворює поле $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на далеких відстанях від включення з урахуванням конфігурації директора поверхні частинки.

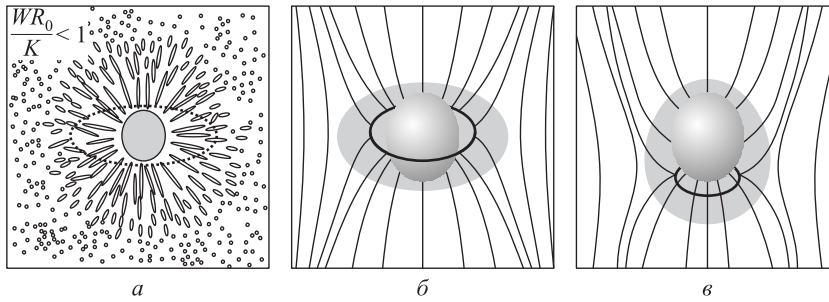


Рис. 3.7. Сольватна оболонка навколо малого включення (а) і приблизний вигляд деформаційної шуби у випадку сильного зчеплення: для частинки з екваторіальним кільцем Сатурна шуба має квадрупольну симетрію (б); якщо кільце зміщене до якогось з полюсів, симетрія шуби дипольна (в)

Сильне зчеплення може порушувати дзеркальну симетрію в розподілі директора, що призводить до появи дипольної конфігурації. Гіперболічний їжак, який при цьому утворюється, є нестійким у зовнішньому магнітному (або електричному) полі, і при $\xi \approx 3R$, де $\xi = \sqrt{K/\Delta\chi H^2}$ — магнітна довжина когерентності, трансформується в кільце Сатурна. Експериментально такий перехід дипольної конфігурації в квадрупольну спостерігався в електричному [159] та магнітному полях [160]. За слабого зчеплення для сферичних частинок завжди маємо лише квадрупольний розподіл [107, 108].

Децю альтернативний підхід до опису розподілу директора навколо частинок довільної форми було запропоновано авторами [68]. Він ґрунтується на концепції деформаційної шуби — деякої уявної поверхні, яка оточує частинку і містить всередині всі нелінійні деформації та топологічні дефекти. Поведінка директора за межами шуби визначається характером порушень симетрії нематика під шубою (рис. 3.7). Фактично шубу можна розглядати як деяку фіктивну частинку зі слабким зчепленням, симетрія якої відповідає реальному розподілу директора навколо реальної частинки. Оцінимо розмір шуби R^* . Енергія деформації, створена сферичною частинкою радіуса R з сильним зчепленням, дорівнює $F^{strong} \approx \frac{9}{2}\pi KR$ [55]. Для оцінок розміру шуби припустимо, що навколо включення з'явилася дисклінаційна лінія у вигляді кільця Сатурна. Обчислимо енергію деформації, яку створювала б частинка розміру R^* зі слабким зчепленням. Для цього слід проінтегрувати вільну енергію

з розподілом директора для слабкого зчеплення:

$$F^{weak} = \frac{\pi}{15} \frac{W_c^2 R^{*2}}{K}. \quad (3.42)$$

Тут W_c — критичне значення зчеплення для частинки довільного розміру, за якого не виникає жодних топологічних особливостей у розподілі директора. Це критичне значення наведено у праці [108] і становить $W_c = \frac{4Ka^3}{R^4}$, де a — радіус дисклінаційного кільця. Очевидно, що всередині деформаційної шуби залишилася деформація, створена саме таким кільцем:

$$F^{disc} \approx 2\pi Ka \left(\frac{3\pi}{4} + 1 \right) + 8\pi K(R^* - a). \quad (3.43)$$

Розмір кільця Сатурна $a \approx \frac{5}{4}R$ [55]. Якщо ми хочемо, щоб працював випадок слабкого зчеплення на поверхні деформаційної шуби, мусимо вимагати $F^{weak} + F^{disc} = F^{strong}$, звідки легко одержати $R^* \approx 2R$. Хоча ця оцінка отримана безпосередньо для квадрупольної конфігурації директора, можна припустити, що вона кардинально не зміниться і для дипольного розподілу. Таким чином, довільну частинку з сильним зчепленням можна ефективно замінити деякою вдвічі більшою уявною частинкою зі слабким зчепленням. Хоча концепція деформаційної шуби не дає змогу кількісно описати поведінку директора навколо довільної колоїдної частинки, за її допомогою можна якісно встановити характер поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ у зоні малих деформацій. Детальніше це питання висвітлене в розділі 5.

3.5 Броунівський рух у нематиках

Розглянемо особливості броунівського руху макроскопічних частинок у нематичних рідких кристалах. Пам'ятаємо, що кожна колоїдна частинка в рідкому кристалі одягається в деформаційну шубу. В ізотропній фазі це може бути сольватна оболонка, а у випадку рідкого кристала — зона сильних деформацій директора. Якщо врахувати конфігурацію розподілу директора навколо сферичної частинки, то її дифузія буде залежати від напрямку руху відносно рівноважного розподілу директора. Це призводить до анізотропії коефіцієнтів дифузії та їхньої залежності від умов зчеплення на поверхні частинки. Результати розрахунків з цього питання можна знайти у працях [104, 126].

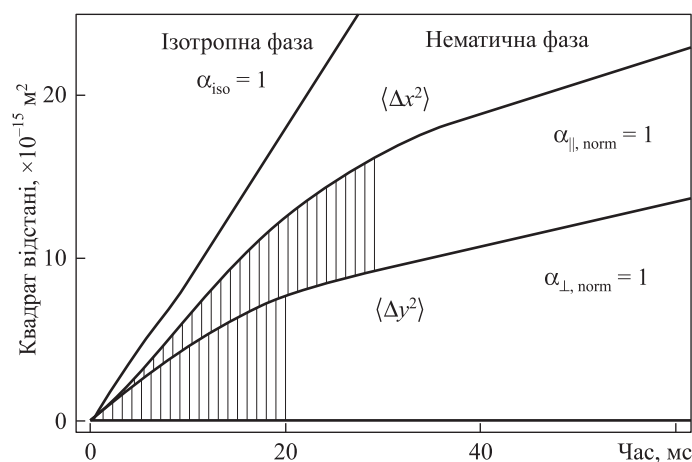


Рис. 3.8. Часова залежність середньоквадратичного відхилення броунівської частинки в нематіку

У [54] вперше продемонстровано, що броунівський рух частинки в нематіку дуже відрізняється від ізотропних рідин і має аномальні властивості.

У випадку рідкого кристала маємо дві підсистеми, що впливають на спостережуваний броунівський рух колоїдних частинок. Це трансляційний рух частинки і обертний рух молекул рідкого кристала. Причому ці дві підсистеми описуються різними динамічними ступенями вільності з різними часами релаксації. Наявність декількох ступенів вільності приводить до нетривіальної поведінки колоїдної частинки при броунівському русі. Виявляється, що броунівський рух за час спостереження, який менший за час релаксації директора, відповідає супердифузії (при $t < \tau_{sup}$), а за час, більший за час релаксації директора, — субдифузії (при $\tau_{sup} < t < \tau_{sub}$), яка за великих часових значень (при $t > \tau_{sub}$) переходить у звичайну дифузію (рис. 3.8).

Показано, що, якщо представити середньоквадратичне відхилення броунівської частинки як $\langle \mathbf{r}^2 \rangle \propto \tau^\alpha$, то при $t < \tau_{sup}$ для руху вздовж директора $\alpha_{\parallel} = 1.32 \pm 0.01$, а перпендикулярно — $\alpha_{\perp} = 1.20 \pm 0.01$. За час $\tau_{sup} < t < \tau_{sub}$ було знайдено, що $\alpha_{\parallel} = 0.35 \pm 0.01$ і $\alpha_{\perp} = 0.30 \pm 0.01$. За більший проміжок часу дифузія стає нормальною з $\alpha = 1$, але з різними коефіцієнтами дифузії вздовж директора і перпендикулярно до напрямку директора (рис. 3.9–3.11).

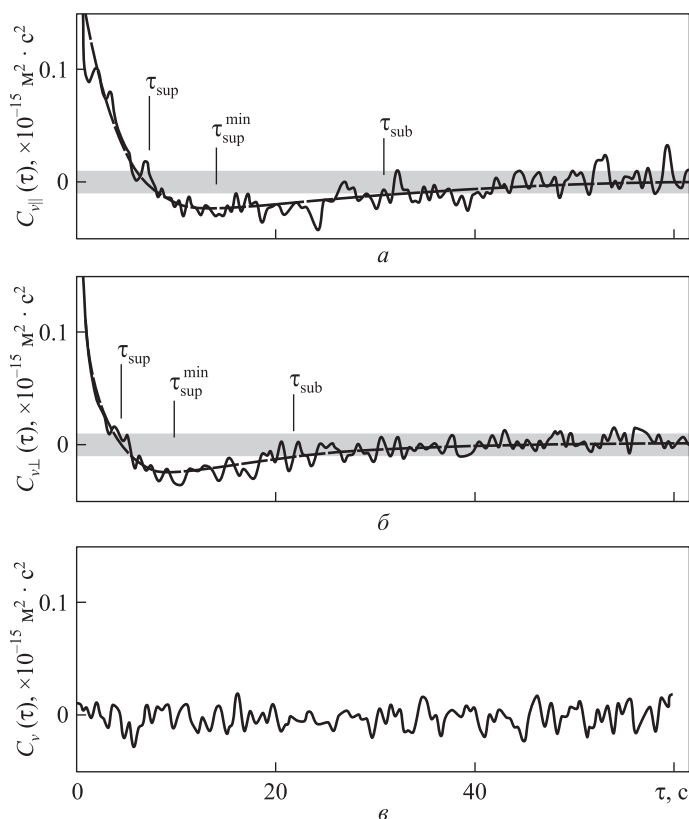


Рис. 3.9. Часова залежність автокореляційної функції швидкості для броунівської частинки з гіперболічним дефектом: *a* — $C_{v\parallel}(\tau) = \langle v_x(0)v_x(\tau) \rangle$ уздовж директора; *б* — $C_{v\perp}(\tau) = \langle v_y(0)v_y(\tau) \rangle$ перпендикулярно до директора; *в* — в ізотропній фазі нематика

Таку картину легко зрозуміти, якщо врахувати, що за час, менший за час релаксації директора, деформаційна шуба не встигає підлаштуватися під рівноважний розподіл директора, і частинка отримує додаткові імпульси за рахунок неоднорідності розподілу директора (рис.3.12). За час, більший за час релаксації директора, деформаційна шуба встигає підлаштуватися під трансляційний рух, але з деяким запізненням у часі порівняно з часом релаксації. На великих часових проміжках частинка рухається разом з деформаційною шубою [54].

Крім того, слід звернути увагу на ще один істотний момент, який потрібно враховувати під час дослідження динаміки колоїдних части-

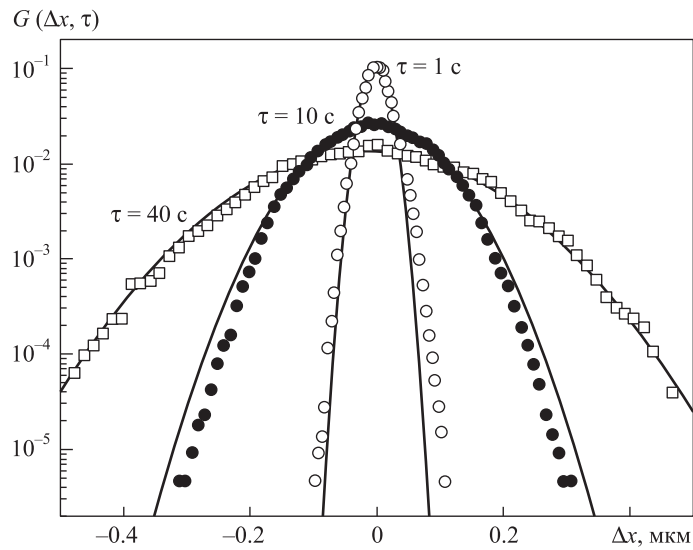


Рис. 3.10. Часова залежність функції розподілу частинок у напрямку директора: $\tau = 1$ с — супердифузія; $\tau = 10$ с — субдифузія; $\tau = 40$ с — звичайна дифузія

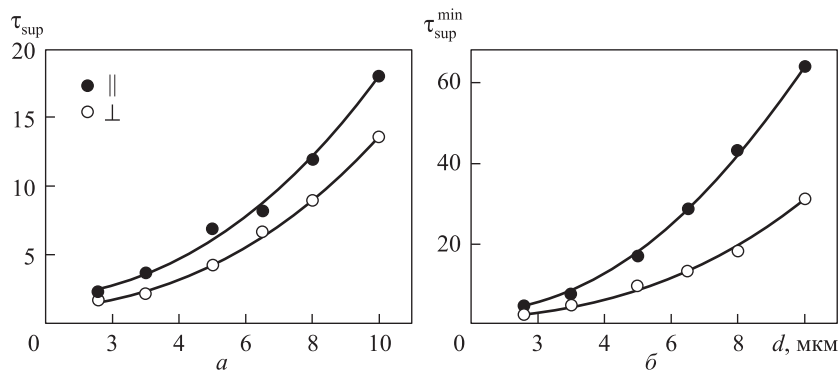


Рис. 3.11. Залежність часів релаксації τ_{sup} (а) і τ_{sub}^{min} (б) від діаметра броунівської частинки

нок. Кожна частинка, яка знаходиться в рідкому кристалі, вдягається в деформаційну шубу з розміром порядку кореляційної довжини. При русі частинки разом з нею буде рухатися і її шуба, що призводить до збільшення інертної маси. Ефективна маса при цьому анізотропна і за-

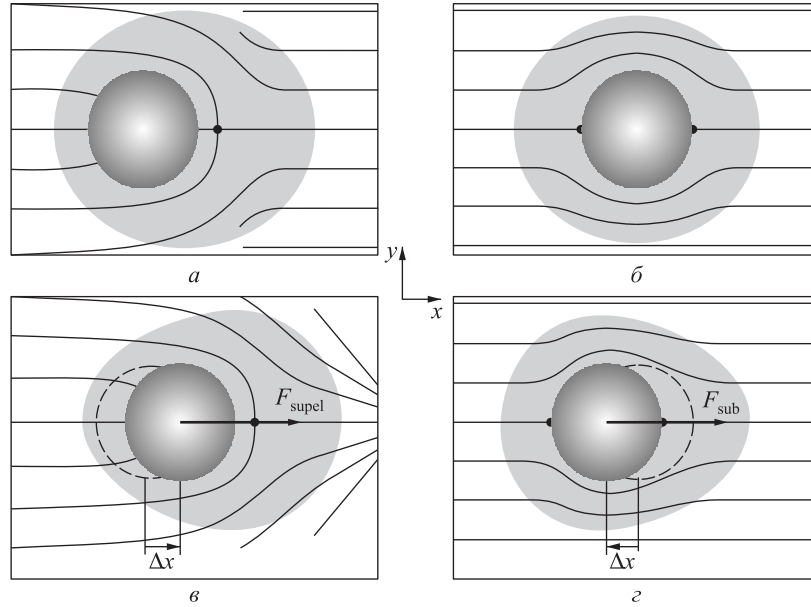


Рис. 3.12. Схематичне зображення виникнення додаткових сил, що діють на частинку під час її руху в нематичному рідкому кристалі

дається формулами [101]:

$$m_{eff}^{per} = m + I \int d\mathbf{r} \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial y} \right)^2 \right\}, \quad (3.44)$$

$$m_{eff}^{par} = m + I \int d\mathbf{r} \left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial z} \right)^2, \quad (3.45)$$

де I — густина моменту інерції рідкого кристала; індекси per та par означають напрямок руху частинки перпендикулярно і паралельно директору. Враховуючи знайдений аналітично розподіл директора у разі слабого зчеплення, отримуємо ефективну масу:

$$m_{eff} = m + \frac{4I}{3} \left(\frac{W}{4K} \right)^2 R^3, \quad (3.46)$$

яка може бути на порядок більшою, ніж маса внесеної частинки [101]. Таким чином, при вивченні динаміки колоїдних частинок у рідкому кристалі слід враховувати як зміну інерційних характеристик, так і дисипацію в системі за рахунок наявності безпосереднього впливу різних ступенів вільності, притаманних такому середовищу.

Розділ 4

Типи взаємодії колоїдних частинок у конденсованих середовищах

У цьому розділі зосередимо увагу на особливостях поведінки сукупності колоїдних частинок. Зокрема, розглянемо можливі типи взаємодій та умови формування колоїдних структур у нематичних рідких кристалах.

4.1 Вандерваальсівська взаємодія макроскопічних частинок

У системі частинок, розміри яких значно більші за розміри окремих атомів або молекул, оскільки вони самі складаються з великої їх кількості, також може виникати конденсована фаза з формуванням структур, а по суті конденсованих середовищ у системі макроскопічних частинок. Для такої системи макроскопічних частинок також виконуються закони термодинаміки, і сама система вибирає вигідний стан, що відповідає мінімуму вільної енергії. В таких системах конденсований стан формується лише за рахунок різного роду взаємодії між окремими частинками, а у більшості випадків сама взаємодія має також колективний характер.

Розглянемо систему макроскопічних частинок, кожна з яких складається з великої кількості атомів або молекул. Як показано вище, між усіма атомами і молекулами діє вандерваальсівська сила притягання, яка обернено пропорційна шостому степеню відстані між ними. Оче-

видно, якщо рівнодійна таких взаємодій між молекулами, що складають кожну з частинок, є ненульовою, то навіть між електронейтральними макроскопічними частинками існуватиме деяка взаємодія [78]:

$$U_{VdW}(r) = - \int dV_i \int dV_j \frac{\rho_i \rho_j C_{12}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^6}. \quad (4.1)$$

Тут $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ — відстань між елементами об'єму dV_i і dV_j окремих частинок, центри мас яких знаходяться в точках \mathbf{r}_i та \mathbf{r}_j . Стала C_{12} визначається лише характеристиками окремих молекул, але не геометричною формою частинок. Геометричні фактори містяться в інтегруванні за об'ємом і тільки таким чином впливають на взаємодію. Можна ввести сталу $A_{12} = \pi^2 \rho_i \rho_j C_{12}$, яка називається сталою Гамакера і є фундаментальною характеристикою взаємодії між двома довільними макроскопічними частинками. Для більшості речовин $A_{12} \sim 4 \times 10^{-19}$ Дж.

Тепер взаємодію між макроскопічними частинками можемо представити як

$$U_{VdW}(r) = - \frac{A_{12}}{\pi^2} \int \int \frac{dV_i dV_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^6}. \quad (4.2)$$

Залишається лише проінтегрувати за об'ємами частинок та отримати залежність енергії вандерваальсівської взаємодії від відстані та форми частинок в явному вигляді. Наприклад, для двох пластинок товщини L з молекулярною густиною ρ зазначена енергія взаємодії на одиницю поверхні має вигляд

$$U_{VdW}(d) = - \frac{\pi C L^2 \rho^2}{2d}, \quad (4.3)$$

де стала Гамакера $A_{12} = \pi^2 C \rho^2$. У випадку $L \ll d$ отримуємо

$$U_{VdW}(d) = - \frac{A_{12}}{2\pi d^2}. \quad (4.4)$$

У загальному випадку між колоїдними частинками довільної форми завжди існує притягання за рахунок флуктуацій електромагнітного поля, відоме як притягання Ван дер Ваальса [3]. Для двох сфер однакового радіуса R відповідний потенціал має вигляд

$$U_{VdW}(r) = - \frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right\}. \quad (4.5)$$

Для двох паралельних циліндричних частинок довжиною L та радіуса a отримуємо

$$U_{VdW}(r) = -\frac{A_{12}L^2a^4}{r^6} \left\{ 1 - \frac{L^2}{2r} + \dots \right\}, \quad (4.6)$$

$$U_{VdW}(r) = -\frac{A_{12}a}{6h} \left\{ 1 - \frac{3h}{2a} + \dots \right\}, \quad (4.7)$$

де $h = r - 2a$ і $L \gg a \gg h$. Для циліндричних частинок, що перетинаються, результати визначення взаємодії між ними наведено в праці [3]. В усіх зазначених вище випадках величина вандерваальсівської взаємодії є порядку теплової енергії [3]. Така взаємодія обумовлена флуктуаціями дипольного моменту на окремих макроскопічних частинках і має електромагнітне походження.

4.2 Взаємодія за рахунок просторового розподілу заряду

Варто також виокремити ще один тип взаємодії електромагнітного походження — між макроскопічними частинками, які знаходяться в чужорідному середовищі. Системи таких частинок, що знаходяться в рідинах, утворюють *колоїдний розчин* або *емульсії*. У першому випадку це система великих частинок (мікрометрових розмірів), не розчинна в рідині, в яку вони вносяться. *Емульсіями* називають розчин крапель однієї рідини в іншій. Якщо не зважати на можливу зміну форми крапель рідини, то теоретичний опис обох зазначених систем є повністю еквівалентним. Через різницю діелектричних сталей частинок і середовища, різні потенціали виходу носіїв заряду та за рахунок адгезії в середовищі може виникати перерозподіл зарядів (іонів і електронів), хоча саме воно залишається в цілому електронейтральним. Вільні заряди можуть «сідати» на поверхні частинок і змінювати їхні властивості. Загалом, заряджені колоїдні частинки взаємодіють не лише одна з одною, а й з іонами, що їх оточують. Попри те, що колоїдні частинки набагато більші за розміром, ніж самі іони, та можуть акумулювати більший заряд, у першому наближенні можна розглядати дисперсію колоїдних частинок у рідині як звичайний електроліт [79]. Навіть у таких звичайних середовищах виникає питання про природу взаємодії між включеннями за рахунок факторів, які визначають саме середовище. Перш

за все навіть у нейтральному середовищі може існувати неоднорідний розподіл заряду, тим паче, якщо в таке середовище вносяться частинки або краплі іншої речовини з іншими діелектричними властивостями. З різних потенціалів виходу носіїв заряду та можливого зрощування кожна колоїдна частинка може притягнути до себе заряди одного знака. Тоді заряди іншого знака будуть розчинені в середовищі, не порушуючи його нейтральність. Таким чином, за рахунок перерозподілу зарядів виникає електрична статична взаємодія [79].

Для того щоб визначити величину взаємодії між частинками через перерозподіл зарядів на них, необхідно розглянути поведінку електричного потенціалу в такій системі. Останній, як відомо, за концентрації $n_i(\mathbf{r})$ іонів типу i з зарядом $z_i e$ в точці \mathbf{r} описується рівнянням Пуассона:

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i^N z_i e n_i(\mathbf{r}). \quad (4.8)$$

Концентрація іонів, у свою чергу, сама залежить від локального значення електричного потенціалу. Тому в лінійному наближенні середнього поля вона може бути задана як

$$n_i(\mathbf{r}) = n_i^0 \exp \left[-\frac{z_i e \Phi(\mathbf{r})}{kT} \right]. \quad (4.9)$$

У загальному випадку при такому розподілі зарядів рівняння для потенціалу розв'язати неможливо. Однак, якщо обмежитися електростатичними енергіями іонів, меншими за теплову енергію (тобто припустити, що поверхневі потенціали малі), то співвідношення (4.9) можна лінеаризувати:

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = \kappa^2 \Phi, \quad (4.10)$$

де $\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i^N z_i e n_i^0$ — квадрат оберненої довжини екранування. Таке наближення має назву DLVO за першими літерами прізвищ його авторів: Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek.

У такому наближенні енергія взаємодії двох сферичних частинок радіуса R із зарядом Ze , що знаходяться на відстані r одна від одної, набуває вигляду

$$U_{el}(r) = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left(\frac{\exp(R\kappa)}{1 + \kappa R} \right) \frac{\exp(-\kappa r)}{r}. \quad (4.11)$$

У разі сильних електролітів, коли концентрація $n_0 = n_+(\infty) = n_-(\infty)$ дорівнює концентрації введених у розчин різнойменних іонів, потрібно розв'язати більш складне рівняння:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{2en_0}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sinh \frac{e\varphi}{kT}. \quad (4.12)$$

Якщо знову $\varphi < \frac{kT}{e}$, то в лінійному наближенні можна отримати рівняння, аналогічне (4.10), а саме:

$$\nabla^2 \varphi = \kappa^2 \varphi, \quad (4.13)$$

де κ — обернена довжина Дебая:

$$\kappa = \lambda_D^- = \left(\frac{2e^2 n_0}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} \right). \quad (4.14)$$

Типове значення довжини Дебая в сильних електролітах становить порядку 1 нм.

Для електроліту також можна записати вільну енергію і зазначеним раніше чином отримати взаємодію між двома включеннями за рахунок перерозподілу заряду. Вільну енергію подвійного електричного шару навколо колоїдного включення на одиницю поверхні записують так:

$$F_{el}(r) = \int_0^\sigma d\sigma' \varphi_s(\sigma'), \quad (4.15)$$

де $d\sigma' \varphi_s(\sigma')$ визначає роботу, яку потрібно виконати, щоб перенести заряд $d\sigma'$ з нульового потенціалу до потенціалу на поверхні $\varphi_s(\sigma')$. Звичайно, що F_{el} залежить від кута на поверхні, але при цьому потрібно враховувати різницю коефіцієнта адгезії відповідних зарядів, чого робити не будемо. Електростатична енергія системи має вигляд

$$F_b = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \int E^2 dV = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \int (\nabla \varphi)^2 dV. \quad (4.16)$$

Крім цього, необхідно врахувати ентропію можливих конфігурацій, пов'язану з довільним розподілом зарядів в електроліті:

$$F_{entropy} = kT \int \left\{ \sum_j n_j \ln \frac{n_j}{n_0} - \sum_j n_j + 2n_0 \right\} dV. \quad (4.17)$$

Тепер, якщо розглянути дві заряджені поверхні, то за рахунок електроліту між ними буде існувати сила електричної та осмотичної природи. Зафіксуємо одну поверхню, тоді додатковий тиск, який буде діяти на неї зі сторони іншої пластинки, розташованої на відстані d , можна визначити як

$$p_d = -\frac{\partial(F_b + F_{entropy})}{\partial d}. \quad (4.18)$$

У цьому визначенні загальний тиск складається з двох частин: перша частина описує звичайний осмотичний тиск, а друга визначається розподілом зарядів в електроліті. Останню можна знайти з тензора напружень Максвелла:

$$\sigma_{ij}^M = \varepsilon_0 \varepsilon \left(E_i(r) E_j(r) - \frac{1}{2} E^2(r) \delta_{ij} \right) - p(r) \delta_{ij}. \quad (4.19)$$

Зафіксуємо дві пластинки на відстані d і розв'яжемо рівняння для визначення потенціалу. У сильному електроліті відповідне рівняння в одновимірному випадку має перший інтеграл:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\left(\frac{8n_0 kT}{\varepsilon_0 \varepsilon} \right) \sinh \frac{e\varphi}{2kT}, \quad (4.20)$$

а отже, і точний розв'язок:

$$\tanh \frac{e\varphi}{4kT} = \tanh \frac{e\varphi_i}{4kT} \exp(-\kappa x), \quad (4.21)$$

де φ_i — потенціал на пластинці. З граничних умов, накладених на градієнт потенціалу, знаходимо поверхневий заряд на пластинці:

$$\sigma = 2(2\varepsilon_0 \varepsilon kT n_0)^{\frac{1}{2}} \sinh \frac{e\varphi}{2kT}. \quad (4.22)$$

Повний локальний заряд має вигляд [79]

$$e(n_+ - n_-) = -\varepsilon_0 \varepsilon \frac{d^2 \varphi}{dx^2}. \quad (4.23)$$

Сума зарядів $n = n_+ + n_-$ описується рівнянням

$$\frac{dn(x)}{dx} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2kT} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2, \quad (4.24)$$

яке дає точний розв'язок для концентрації зарядів на поверхні пластинки:

$$n_s = n + \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0\varepsilon kT}. \quad (4.25)$$

Для випадку $\frac{e\varphi}{4kT} \gg 1$ потенціал набуває вигляду

$$\frac{e\varphi}{2kT} \simeq \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa x)}{1 - \exp(-\kappa x)} \right), \quad (4.26)$$

і для $\kappa x > 1$

$$\frac{e\varphi}{kT} = 4 \ln \left(\frac{e\varphi_s}{4kT} \right) \exp(-\kappa x) \quad (4.27)$$

спадає дуже швидко зі збільшенням відстані від поверхні. При цьому поверхневий потенціал $\varphi_{s,eff}$ не залежить від зарядів: $\frac{e\varphi_{s,eff}}{4kT} = 1$.

Тиск між двома пластинами, що знаходяться на відстані d , можна обчислити і в наближенні перекриття подвійних шарів:

$$p_d = \frac{\kappa^2}{8\pi} \frac{2\varphi_1\varphi_2 \cosh(\kappa d) - \varphi_1^2 - \varphi_2^2}{\sinh^2(\kappa d)}. \quad (4.28)$$

Якщо потенціали на різних пластинках різні, то на великих відстанях маємо відштовхування, а на відстанях $\kappa d < 1$ — притягання:

$$p_d = -\frac{(\varphi_1 - \varphi_2)^2}{8\pi d^2}. \quad (4.29)$$

Якщо ж поверхневі потенціали однакові, то тиск між двома пластинками

$$p_d = \frac{\varphi_s^2 \kappa^2 \cosh \kappa d - 1}{4\pi \sinh^2 \kappa d} \quad (4.30)$$

ніде не набуває від'ємного значення. Різні значення поверхневого потенціалу можна одержати, якщо припустити, що вони виникають за рахунок флуктуацій [79]. Лише тоді, коли в системі стабілізувалася флуктуація поверхневого потенціалу, можливою є поява притягання на малих відстанях за рахунок флуктуацій у розподілі зарядів.

4.3 Взаємодія за рахунок флуктуацій

У 1948 році Казимір передбачив існування універсальної притягальної взаємодії між двома незарядженими паралельними пластинами за ра-

хунок вакуумних флуктуацій електромагнітного поля. Цікаво, що насправді сила Казіміра має більш загальний характер і виникає в результаті флуктуацій будь-якого пружного середовища. Зокрема, в праці [50] обчислено індуковану флуктуаціями пружного скалярного поля $\varphi(\mathbf{r})$, енергія якого пропорційна $(\nabla\varphi)^2$, силу Казіміра між двома нескінченними смужками шириною l , що знаходяться на відстані h одна від одної. Виявляється, що така сила має універсальний характер і не залежить від характеристик самого поля, а визначається лише розмірністю простору d :

$$f_{Cas} = -A_d \frac{kT}{h} \left(\frac{l}{h}\right)^{d-1}, \quad (4.31)$$

де коефіцієнт $A_d = (4\pi)^{-d}(d-1)\Gamma(\frac{d}{2})\zeta(d)$, $\Gamma(\frac{d}{2})$ — гамма-функція, $\zeta(d)$ — функція Рімана.

Очевидно, що за рахунок флуктуацій пружного поля рідкокристалічного директора між двома пластинками теж може і повинна виникати подібна взаємодія [51]. Справді, розглянемо рідкий кристал між двома пластинками, що знаходяться в площинах $z = 0$ та $z = h$, де h — відстань між пластинками. Вільну енергію довільних деформацій нематичного рідкого кристала можна записати у вигляді

$$F_d = \frac{1}{2} \int dx dy \int_0^h dz \{ K_{11}(\text{div}\mathbf{n})^2 + K_{22}(q + \mathbf{n} \text{rot}\mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n})^2 \}, \quad (4.32)$$

де окремо виділено інтегрування вздовж нормалі до пластин. Крім об'ємної енергії необхідно також врахувати, що деформації зникають на кожній з пластин.

У [51] знайдено додатковий внесок у вільну енергію, породжений флуктуаціями директора між пластинами:

$$\delta F_N = -\frac{kT}{h^2} \frac{\zeta(3)}{16\pi} \left(\frac{K_{33}}{K_{11}} + \frac{K_{33}}{K_{22}} \right). \quad (4.33)$$

Даний вираз є аналогом енергії Казіміра в нематичному рідкому кристалі. Подивимося, якою буде взаємодія між пластинками, що обмежують смектичний рідкий кристал. Пружну вільну енергію деформацій смектика можна записати у вигляді

$$F_S = \frac{1}{2} \int dx dy \int_0^h \left\{ B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + K_{11} (\nabla^2 u)^2 \right\}. \quad (4.34)$$

Виконавши попередню процедуру, автори [51] знайшли додатковий член, який можна інтерпретувати як енергію взаємодії між пластинками:

$$\delta F_S = -\frac{kT}{h} \frac{\zeta(2)}{16\pi} \left(\frac{B}{K_{11}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.35)$$

Ця взаємодія спадає зі збільшенням відстані повільніше, ніж вандерваальсівська, і домінує, коли відстань між пластинками значно перевищує $\lambda = \left(\frac{K_{11}}{B} \right)^{\frac{1}{2}}$, яка для типових смектиків має порядок молекулярної довжини. Енергія взаємодії при цьому досягає кількох kT і потенційно може бути виміряна експериментально.

4.4 Капілярні взаємодії

Основний стан довільного неперервного середовища можна описати в термінах деякого пружного поля. Під дією зовнішніх збудників відповідне пружне поле деформується. Якщо в ролі збудника виступають включення інших фаз, то величина і характер деформацій залежатимуть від фізичних та геометричних характеристик цих включень (колоїдних частинок). Зміна вільної енергії деформованого середовища порівняно з його основним (недеформованим) станом може трактуватися як ефективна взаємодія між внесеними в нього колоїдними частинками.

Розглянемо, які можливі деформації пружного поля можуть індукувати взаємодію між додатковими до середовища включеннями. Розглянемо цей тип взаємодії детальніше на прикладі скалярного пружного поля φ . Нехай в основному стані поле однорідне в усьому просторі, $\varphi \neq \varphi(\mathbf{r})$, або, інакше кажучи, термодинамічне середнє всіх флуктуацій поля дорівнює нулю. За наявності деякого чужорідного включення, що може взаємодіяти з полем φ , однорідність останнього порушується, $\varphi = \varphi(\mathbf{r})$. Можливі просторові неоднорідності середовища знаходять своє відображення у функціоналі вільної енергії:

$$F = \frac{1}{2} \int \left\{ (\nabla \varphi(\mathbf{r}))^2 + 2 \sum_i f_i \varphi(\mathbf{r}_i) \right\} d\mathbf{r}. \quad (4.36)$$

Перший доданок у (4.36) описує можливі деформації пружного поля φ , а другий — локальну взаємодію i -го включення з середовищем. Для

визначення енергії взаємодії спочатку потрібно знайти зміну деформації пружного поля, що індукує присутність одного включення. Знайдемо зміну енергії системи, привнесу колоїдною частинкою. Зробити це можна як у реальному просторі, так і в фур'є-представленні. Скористаємося другим методом і запишемо

$$\varphi(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{r}]. \quad (4.37)$$

Вільна енергія при цьому набуває вигляду

$$F = \frac{1}{8\pi} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left\{ \mathbf{k}^2 \varphi^2(\mathbf{k}) + 2 \sum_i f_i \varphi(\mathbf{k}) \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}_i] \right\}. \quad (4.38)$$

Цей функціонал мінімізується полем $\varphi(\mathbf{k})$, яке задовольняє рівняння

$$\mathbf{k}^2 \varphi(\mathbf{k}) = -4\pi \sum_i f_i \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i). \quad (4.39)$$

Аналогом (4.39) у реальному просторі є рівняння Пуассона:

$$\Delta\varphi = -4\pi \sum_i f_i. \quad (4.40)$$

Якщо підставити розв'язок рівняння (4.39)

$$\varphi(\mathbf{k}) = -4\pi \sum_i f_i \frac{\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i)}{\mathbf{k}^2} \quad (4.41)$$

у вільну енергію (4.36), то можна легко прийти до висновку, що ефективна взаємодія між колоїдними частинками через індуковані ними ж деформації пружного середовища має вигляд

$$U_{ij} = \frac{4\pi}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{i,j} f_i f_j \int d\mathbf{k} \frac{\exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]}{\mathbf{k}^2}. \quad (4.42)$$

Після інтегрування за \mathbf{k} отримуємо той самий вираз у реальному просторі:

$$U_{ij} = \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.43)$$

Прикладом такого середовища є поверхня рідини з поверхневим натягом σ . Колоїдні частинки своєю вагою деформують поверхню, і перекриття деформацій, створених різними частинками, приводить до появи так званої капілярної взаємодії [80]. Оскільки така система є двовимірною, вираз (4.43) має дещо інший вигляд:

$$U_{ij} = \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{2\pi\sigma} K_0(\lambda r), \quad (4.44)$$

де $K_0(\lambda r)$ — модифікована функція Бесселя. Величини f_i та f_j визначаються геометрією частинок. Наприклад, для сфер

$$U_{cap}(r) = -2\pi\sigma Q^2 K_0(\lambda r), \quad (4.45)$$

де $Q = R_0 \sin \psi$, R_0 — радіус контактної лінії, а ψ — кут створеного мениска. Цей вираз справедливий для частинок, що плавають по поверхні рідини. Коли розміри частинок перевищують рівень рідини, в якій вони знаходяться (так звані *занурені частинки*), то капілярна взаємодія між ними $U_{cap} = \sigma R^2 K_0(\lambda r)$ може бути на порядки сильнішою за взаємодію плаваючих частинок [81].

Для рідкого кристала за рахунок анізотропних властивостей актуальною може бути взаємодія частинок не сферичного профілю. На відміну від сферичних кульок, частинки, які мають анізотропну форму, індукують капілярну взаємодію, відмінну від описаної вище. Щоб оцінити її силу та масштаб, необхідно враховувати форму викривлення поверхні рідини. Якщо деформувати поверхню води, то її викривлення затухають за експоненціальним законом з характерною довжиною q^{-1} у напрямку, перпендикулярному до джерела деформацій. У наближенні $qr \ll 1$, де r — відстань від центра спотворення, профіль викривлення спадає з відстанню як $A \ln(qr)$, де стала A є амплітудою викривлення. Цей результат отриманий за умови, що скінченна сила не може бути прикладена до нескінченно малої поверхні. Оскільки рівняння Ейлера—Лагранжа для пружного поля набуває вигляду рівняння Пуассона, його загальний розв'язок можна представити у вигляді мультипольного розвинення. Тобто на далеких порівняно з розміром частинок відстаннях спотворення поверхні є сумою внесків монопольного, дипольного та вищих членів. Щоб створити деформацію з монопольною компонентою до частинки, треба прикласти силу, перпендикулярну до межі розділу (наприклад, силу тяжіння). Прикладений до частинки момент сил у

площині, паралельній межі розділу, створює викривлення поверхні дипольної природи. На відміну від монопольного та дипольного викривлень квадрупольні (та вище) деформації не вимагають зовнішньої сили або моменту сил, прикладених до частинки. Фактично, для квадрупольної та вищих компонент, що в основному мають як мінімум два джерела спотворення, викривлення поверхні збалансовано вздовж самої частинки. Одним із прикладів можуть бути деформації, породжені частинкою, кінці якої мають різну спорідненість до води — один гідрофобний, а інший гідрофільний. Гідрофільна частина притягає воду, тому спотворення поверхні буде направлено вгору відносно рівноважного рівня. І навпаки, гідрофобний кінець відштовхує воду, тому відповідна деформація пов'язана із зниженням рівноважного рівня води. Результируюча взаємодія між частинками матиме вигляд притягання між однаковими кінцями та відштовхування між різними. Величина цієї взаємодії теж може бути доволі значною. Розрахунки, які виконано для дисків з радіусом 2.5 мкм та максимальним викривленням поверхні води порядку 0.3 мкм, дають енергію викривлення поверхні $E_s = 5 \div 10kT$, що значно перевищує енергію $1.2kT$, індуковану гравітацією. Звідси випливає, що капілярна взаємодія може зумовити появу структур на поверхні рідини.

Розглянемо, як приклад, взаємодію двох зігнутих дисків [82, 83]. У разі наближення один до одного їхня взаємодія має бути такою, щоб мінімізувати площу викривленої рідини і тим самим мінімізувати енергію системи. Якщо в точці контакту висота підняття (або опускання) рідини однакова для обох дисків, то викривлення поверхні рідини ефективно зменшується. Якщо ж висота спотворення поверхні рідини в точці контакту різна, то в результаті зближення частинок площа викривленої поверхні, навпаки, збільшується. Зрозуміло, що така конфігурація є енергетично невигідною. Таким чином, агрегація дисків за рахунок капілярної взаємодії високого порядку, як то квадрупольна і вище, має явно виражений селективний характер. Диски зближуються лише у тому напрямку, для якого висота підняття меніска однакова, а отже, в результаті структура, утворена з таких дисків, буде строго визначена для кожної конкретної системи.

Інколи пружне середовище може бути нелінійним. У найпростішому випадку його вільну енергію записують так:

$$F = \frac{1}{2} \int \left\{ (\nabla\varphi(\mathbf{r}))^2 + W(\varphi(\mathbf{r})) + 2 \sum_i f_i \varphi(\mathbf{r}_i) \right\} d\mathbf{r}, \quad (4.46)$$

де нелінійний потенціал $W(\varphi(\mathbf{r}))$ описує можливу самодію в системі. Зазвичай структура потенціалу W має вигляд

$$W(\varphi(\mathbf{r})) = \frac{1}{2}a\varphi^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4}b\varphi^4(\mathbf{r}), \quad (4.47)$$

де a та b — дійсні сталі, стала a може змінювати знак. Тоді мінімум вільної енергії реалізується на рівнянні

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) - \frac{dW(\varphi(\mathbf{r}))}{d\varphi(\mathbf{r})} = -4\pi \sum_i f_i. \quad (4.48)$$

Якщо розв'язок цього рівняння без правої частини (фактично відповідна функція Гріна $G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$) відомий, то за описаною раніше схемою енергія взаємодії описується простою формулою:

$$U_{ij} = \sum_{i,j} f_i f_j G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (4.49)$$

Звичайно, визначення явного вигляду джерел деформацій f_i і f_j та функції Гріна залишається проблемою. Але принципова схема знаходження капілярної взаємодії є такою самою, як і в лінійному середовищі.

4.5 Взаємодія за рахунок скалярного параметра порядку

Рідкий кристал може знаходитися в різних фазах: кристалічній, власне рідкокристалічній та ізотропній. Кристалічна фаза наразі не є об'єктом нашого дослідження, оскільки зміна впорядкування, спричинена колоїдними частинками, хоча і є в ній значною, але локалізується на дуже малих відстанях. Тому далі зосередимося на ізотропній і рідкокристалічній фазах. В ізотропній фазі ще немає глобального виділеного напрямку орієнтації молекул, але локально таке впорядкування виникає спонтанно. Воно характеризується скалярним параметром порядку S . Нагадаємо, що скалярний параметр порядку визначає відносну кількість молекул, які орієнтовані в певному напрямку. Кількість таких молекул, зазвичай, залежить від температури і при переході в рідкокристалічну фазу S зростає, що відповідає орієнтаційному впорядкуванню всього зразка.

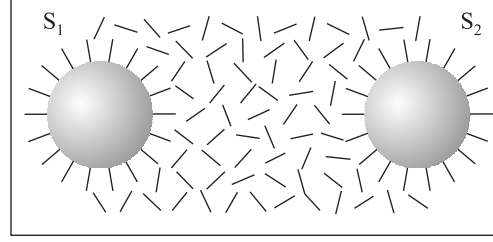


Рис. 4.1. Зміна параметра порядку навколо сферичних колоїдних частинок в ізотропній фазі рідкого кристала

Кожна частинка, внесена в ізотропну матрицю, змінює скалярний параметр порядку навколо себе, утворюючи сольватну зону. Якщо такі зони перекриваються, то між частинками виникає ефективна взаємодія через зміну скалярного параметра порядку (рис. 4.1). Уперше така взаємодія була розглянута в працях [82, 83, 121]. Її радіус визначається кореляційною довжиною — відстанню, на якій «відчувається» зміна параметра порядку — і залежить від температури, оскільки від температури залежить пружність середовища та зчеплення молекул з поверхнею включення. Така взаємодія може виникати не лише між колоїдними частинками, а й між зонами нематика, що флуктуативно виникають в ізотропній фазі [128].

У разі малих змін параметра порядку можна використати представлення густини вільної енергії у формі Ландау—де Жена в одноконстантному наближенні:

$$f_b = \frac{1}{2}aQ_{ij}(\mathbf{R})Q_{ij}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2}LQ_{ij,k}(\mathbf{R})Q_{ij,k}(\mathbf{R}), \quad (4.50)$$

де кома означає похідну, і за індексами, що повторюються, проводиться підсумовування; $a = a_0(T - T^*) > 0$, $L > 0$ визначає ціну деформацій ізотропної фази. Крім об'ємної маємо і поверхневу енергію:

$$f_s = \frac{1}{2}W(Q_{ij}(\mathbf{R}_s) - Q_{ij}^0)(Q_{ij}(\mathbf{R}_s) - Q_{ij}^0), \quad (4.51)$$

де W — зчеплення. Тензорний параметр порядку всередині рідкого кристала і на поверхні включення пов'язаний зі скалярним параметром співвідношеннями

$$Q_{ij}(\mathbf{R}) = S(\mathbf{R})\{\mathbf{n}_i\mathbf{n}_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\}, \quad Q_{ij}^0 = S_0\{\boldsymbol{\nu}_i\boldsymbol{\nu}_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\}, \quad (4.52)$$

де \mathbf{n} — директор, а $\boldsymbol{\nu}$ — нормаль до поверхні включення, $S(\mathbf{R})$, і S_0 — скалярний параметр порядку всередині і на поверхні. Тепер можемо визначити енергію взаємодії між двома включеннями, що знаходяться в ізотропній фазі, за малих та великих концентрацій. Поверхня кожної частинки індукує параметр порядку, який спадає до нуля на кореляційній довжині $\xi^2 = \frac{L}{\varphi}$, де $\varphi = a$ — нормалізоване зчеплення. Коли зони зміни параметра порядку перекриваються, виникає взаємодія, що має характер притягання. Справді, вільну енергію в одиницях $L\xi/2$ можна записати так:

$$F[Q_{ij}(\mathbf{r})] = \int d^3r \{Q_{ij}^2 + (\nabla_k Q_{ij})^2\} + w \int d^2r (Q_{ij} - Q_{ij}^0)^2. \quad (4.53)$$

Її мінімум реалізується на рівнянні

$$\nabla^2 Q_{ij} = Q_{ij} \quad (4.54)$$

з крайовими умовами:

$$\boldsymbol{\nu} \nabla Q_{ij} + w(Q_{ij} - Q_{ij}^0) = 0, \quad (4.55)$$

де $\boldsymbol{\nu}$ — нормаль, визначена в центрі частинки. З крайових умов і симетрії задачі випливає, що достатньо розглянути ізотропний випадок $S = S(r)$ та $\mathbf{n} = \mathbf{e}_r$, де r — відстань від центра частинки, а \mathbf{e}_r — радіальний орт сферичної системи координат. У цьому випадку вільна енергія (4.53) зводиться до виразу

$$\frac{F}{2\pi} = \int \left\{ \left(1 + \frac{6}{r^2}\right) S^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 \right\} r^2 dr + w r^2 [S(r) - S_0]^2. \quad (4.56)$$

Рівняння для параметра порядку $S(r)$ усередині рідкого кристала має вигляд

$$\frac{\partial^2 S}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial S}{\partial r} - \left(1 + \frac{6}{r^2}\right) S = 0 \quad (4.57)$$

з крайовими умовами:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial r} \right|_{r=r_0} - w[S(r) - S_0] = 0. \quad (4.58)$$

У компактній формі його розв'язок можна представити як

$$S(r) = S_0 A^{-1} \frac{\exp[-(r - r_0)]}{r} \left(1 + \frac{3}{r} + \frac{3}{r^2}\right), \quad (4.59)$$

де фактор визначається з граничних умов:

$$A = \frac{1}{w} \left(\frac{1+w}{r} + \frac{4+3w}{r^2} + \frac{9+3w}{r^3} + \frac{9}{r^4} \right). \quad (4.60)$$

Для визначення енергії взаємодії підставимо отриманий розподіл параметра порядку у вільну енергію і отримаємо

$$F_{int}^1 = -2 \int d^3r \{ (Q_{ij}^{(1)})^2 + (\nabla_k Q_{ij}^{(1)})^2 \}, \quad (4.61)$$

де $Q_{ij}^{(1)}$ — тензорний параметр порядку, створений одним включенням і визначений через скалярний параметр порядку. Використавши рівняння для параметра порядку, об'ємний інтеграл від квадрата градієнта можна перетворити на інтеграл по поверхні від виразу $Q_{ij}^{(1)} \nabla^2 Q_{ij}^{(1)}$ і отримати енергію взаємодії у вигляді

$$F_{int}^1 = -2 \int_M d^2r Q_{ij}^{(1)} \tilde{\nu}_2 \nabla Q_{ij}^{(1)}, \quad (4.62)$$

де $\tilde{\nu}$ — нормаль до поверхні частинки. Для профілю зміни параметра порядку (4.59) кінцевий аналітичний результат для енергії взаємодії знаходимо у вигляді

$$\frac{F_{int}^1}{6\pi} = - \left(\frac{S_0}{A} \right)^2 \frac{\exp[-(d-R)]}{r} \left(1 + \frac{6R}{r} + \frac{12R^2}{r^2} \right), \quad (4.63)$$

де r — відстань між включеннями. Взаємодія описується притягальним потенціалом типу Юкави з радіусом, який дорівнює кореляційній довжині [82, 83, 121, 132].

Отримані вище результати є справедливими у випадку малої концентрації колоїдних частинок. За великої концентрації параметр порядку, індукований окремим включенням, узгоджується зі зміною параметра порядку, продукованою іншими включеннями в точці, де знаходиться виділене [68]. Якщо при цьому Q_{ij} змінюється в просторі повільно, то наближено можна вважати, що в точці \mathbf{r}_s^p на поверхні частинки

$$Q_{ij}(\mathbf{r}_s^p) = Q_{ij}(\mathbf{r}^p) + (\rho \nabla) Q_{ij}(\mathbf{r}^p) + \frac{1}{2} (\rho \nabla)^2 Q_{ij}(\mathbf{r}^p), \quad (4.64)$$

де ρ — вектор з центра частинки в \mathbf{r}^p . Введемо оператор

$$A_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ijk} \frac{\partial}{\partial r_k} + \gamma_{ijklm} \frac{\partial}{\partial r_k} \frac{\partial}{\partial r_m}, \quad (4.65)$$

де

$$\alpha_{kl} = 2 \oint d\sigma \{ \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \}, \quad (4.66)$$

$$\beta_{klm} = 2 \oint d\sigma \{ \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \} \rho_m(\mathbf{s}) \quad (4.67)$$

та

$$\gamma_{klmn} = 2 \oint d\sigma \{ \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \} \rho_m(\mathbf{s}) \rho_n(\mathbf{s}) \quad (4.68)$$

— тензорні характеристики геометричної форми колоїдної частинки. З мінімуму вільної енергії $\delta F / \delta Q_{ij}(\mathbf{q}) = 0$ знаходимо тензорний параметр порядку, який продукують всі вклучення в ізотропній фазі:

$$Q_{ij}(\mathbf{q}) = \sum_p \frac{w A_{ij} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}^p)}{1 + \mathbf{q}^2}. \quad (4.69)$$

Якщо підставимо цей вираз для $Q_{ij}(\mathbf{q})$ у вираз (4.53) для вільної енергії, то отримаємо ефективну взаємодію між вклученнями, що знаходяться в точках \mathbf{r}^p та $\mathbf{r}^{p'}$ у вигляді

$$U_{p,p'} = -\frac{a\xi^3 S_0^2 w^2}{4\pi} \sum_{p,p'} \frac{A_{ij}^p A_{ij}^{p'} \exp(-r)}{r}, \quad (4.70)$$

де $\mu^2 = \frac{N}{V} \sigma_0 w$ — безрозмірна довжина екранування λ колективного впливу всіх вклучень, $\frac{N}{V} = c$ — концентрація вклучень. У цьому підході знайдена енергія взаємодії для частинок довільної форми. Нехай для визначеності маємо сферичні частинки з нормальним зчепленням. Тоді

$$\alpha_{rr} = \frac{8\pi}{3} R^2 = \alpha, \beta_{rrr} = \frac{16\pi}{9} R^3, \gamma_{rrrr} = \frac{4\pi}{3} R^4, \quad (4.71)$$

і, відповідно, енергія взаємодії

$$U_{p,p'} = -\frac{a\xi^3 S_0^2 w^2}{4\pi} \alpha^2 \left\{ 1 + \frac{5}{9} R^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{4} R^4 \frac{\partial^4}{\partial r^4} \right\} \frac{\exp(-r)}{r}. \quad (4.72)$$

Як бачимо, цей вираз не повністю відтворює результати [82,83] та (4.63). Якщо розмір вклучення більший від кореляційної довжини $R > \xi$, то отримуємо

$$U_{p,p'} = -\frac{\pi W^2 R^8 \exp(-\frac{R}{\xi})}{L \xi^4 R} = -\left(\frac{WR}{L}\right) (\pi W R^2) \frac{R^4 \exp(-\frac{r}{\xi})}{\xi^4 r}, \quad (4.73)$$

де $\left(\frac{WR}{L}\right)$ — зчеплення молекул з поверхнею включення, πWR^2 — поверхнева енергія зчеплення. Взаємодія є притягальною і дуже суттєвою на малих відстанях між колоїдними включеннями. Існуванням такої взаємодії пояснюються сегрегація частинок і утворення комірчастих структур в ізотропній фазі [72, 73].

4.6 Взаємодія між колоїдними частинками за рахунок деформацій пружного поля директора

Вище ми встановили, що колоїдна частинка деформує рівноважний розподіл директора в рідкому кристалі. Якщо частинок дві, то створені ними деформації директора перекриваються. При цьому вільна енергія суми деформацій може бути більшою або меншою, ніж сума енергій окремих деформацій. За рахунок присутності колоїдних частинок зміну вільної енергії можна трактувати як деяку ефективну взаємодію між ними.

Зона деформацій директора навколо колоїдного включення залежить від його форми та зчеплення. Слід розрізняти два випадки: сильне зчеплення, $RW/K > 1$, де R — розмір включення, W — енергія зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею частинки, K — пружна стала Франка; слабе зчеплення, $RW/K < 1$. При сильному зчепленні поведінка директора в об'ємі рідкого кристала визначається крайовими умовами на поверхнях колоїдних частинок. Як зазначено в розділі 3, часто ці умови стають причиною появи топологічних дефектів поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Зона значних відхилень директора від основного стану та топологічних дефектів навколо частинки залежить від типу крайових умов на ній. Можливі конфігурації директора навколо окремого сферичного включення з різними типами крайових умов показано на рис. 4.2. Як наслідок, характер ефективної взаємодії між частинками з сильним анкорінгом може бути різним для частинок однакової форми, але різного типу (нормальні чи тангенціальні) крайових умов. У випадку слабого зчеплення поле директора слабо деформоване в усьому об'ємі рідкого кристала. Характер взаємодії за таких умов визначається лише формою колоїдних частинок.

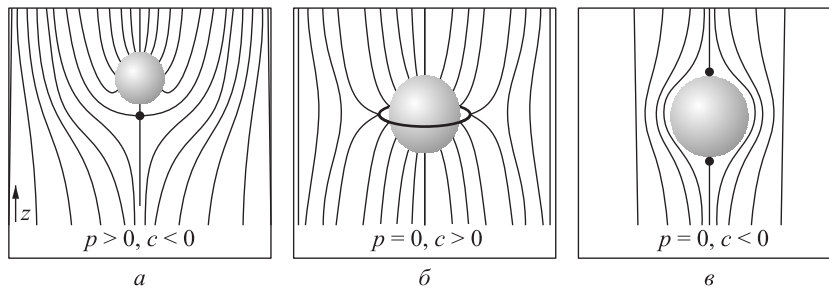


Рис. 4.2. Приклади топологічних дефектів у нематиках: *a* — точковий дефект (гіперболічний їжак) дипольної симетрії; *б* — лінійний дефект (кільце Сатурна) квадрупольної симетрії; *в* — пара точкових дефектів (буджуми) квадрупольної симетрії

Далі розглянемо методи розв'язання таких задач в історичній ретроспективі. Першою працею, присвяченою взаємодії між частинками в рідкому кристалі, була монографія Лопатнікова і Наміота «Взаимодействие макромолекул, внедренных в жидкий кристалл» [52]. Автори порахували взаємодію між макромолекулами в нематику і смектику. Для нематика вони вперше отримали пружну взаємодію кулонівського типу, яка, як буде показано нижче, не реалізується для звичайних симетричних частинок, а тільки для специфічно-асиметричних.

Наступною була визначена енергія взаємодії між сферичними частинками з тангенційними крайовими умовами [95].

Сферичні частинки з тангенціальними крайовими умовами [95].

Раніше ми наводили вигляд розподілу директора навколо сферичної частинки з тангенційними граничними умовами і звертали увагу тільки на симетрію розподілу директора, яка відрізняється від рівноважної лише на полюсах, де існують топологічні дефекти — буджуми (див. рис. 4.2). Для опису ефективної взаємодії між частинками можна скористатися континуальним наближенням, а самі включення описувати полем концентрації $c(\mathbf{r})$. Вільна енергія окрім добре відомої частини Франка має бути доповнена доданками, що пов'язують між собою $\nabla c(\mathbf{r})$ і $\nabla \mathbf{n}(\mathbf{r})$ з урахуванням симетрії системи та еквівалентності \mathbf{n} і $-\mathbf{n}$. Оскільки в першу чергу нас цікавлять взаємодії між далеко розташованими частинками, то у вільній енергії можемо обмежитися лише довгохвильовими деформаціями. Тобто взяти до уваги тільки доданки найнижчого

за градієнтами порядку. Тоді в одноконстантному наближенні

$$F_c = \frac{1}{2}K\{(div\mathbf{n})^2 + (rotn)^2\} + A_1 div\mathbf{n}(\mathbf{n}\cdot\nabla c) + A_2(\mathbf{n}\times rotn)\cdot\nabla c, \quad (4.74)$$

де A_1, A_2 — коефіцієнти, що характеризують форму включень. Сферичні частинки не є хіральними, тому твіст-деформації у (4.74) не враховуються. На великих відстанях від частинок поле директора є близьким до свого рівноважного стану: $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \{n_x, n_y, 1 + \mathcal{O}(n_x^2, n_y^2)\}$. Увівши $\mathbf{n}_\perp = (n_x, n_y)$ і $\nabla_\perp = (\partial_x, \partial_y)$, можемо записати вільну енергію у вигляді

$$F_c = \frac{1}{2}K(\nabla\mathbf{n}_\perp)^2 + A_1(\partial_z c)\cdot(\nabla_\perp\mathbf{n}_\perp) + A_2(\nabla_\perp c)\cdot(\partial_z\mathbf{n}_\perp). \quad (4.75)$$

Легко помітити, що інтегрування частинами доданка з A_2 дає змогу привести його до вигляду члена з A_1 і ввести один доданок з $A = \alpha KR^3$, де R — радіус частинки, а безрозмірний параметр $\alpha \simeq 1$. У представленні Фур'є

$$F_c = \frac{1}{2}K \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \{\mathbf{q}^2 |\mathbf{n}_{\perp\mathbf{q}}|^2 + 2\alpha R^3 (i\mathbf{q}_\perp c_{\mathbf{q}})(-iq_z n_{\perp-\mathbf{q}})\}, \quad (4.76)$$

де $c_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} c(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}]$ — фур'є-образ концентрації колоїдних частинок. З мінімуму вільної енергії отримуємо розподіл директора, спричинений наявністю включень:

$$n_{\perp\mathbf{q}} = -\frac{\alpha R^3 \mathbf{q}_\perp q_z}{\mathbf{q}^2} c_{\mathbf{q}}. \quad (4.77)$$

Підставивши цей розподіл директора у вільну енергію, визначимо її в термінах концентрації:

$$F_c = -\frac{1}{2}K(\alpha R^3)^2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{(\mathbf{q}_\perp q_z)^2}{\mathbf{q}^2} c_{\mathbf{q}} c_{-\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} V(\mathbf{q}) c_{\mathbf{q}} c_{-\mathbf{q}}. \quad (4.78)$$

У реальному просторі вираз (4.78) набуває вигляду

$$F_c = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.79)$$

де ефективний потенціал взаємодії $V(\mathbf{r})$ у фур'є-представленні має вигляд

$$V(\mathbf{q}) = -K(\alpha R^3)^2 \frac{(q^2 - q_z^2)q_z^2}{q^2}. \quad (4.80)$$

У (4.80) перший доданок пропорційний q_z^2 , визначається зсувом коефіцієнта при $(\partial_z c)^2$ і не описує взаємодію між концентраціями в різних точках. Другий член описує ефективну взаємодію, потенціал якої в реальному просторі можна записати як

$$V(r) = K\alpha^2 R^6 \frac{\partial^4}{\partial z^4} \frac{1}{4\pi r}. \quad (4.81)$$

У термінах відстані між частинками r і кута θ між директором і радіусом-вектором відстані отримуємо

$$V(r) = \frac{1}{4\pi} K(\alpha R^3)^2 \frac{1}{r^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta). \quad (4.82)$$

З виразу (4.82) бачимо, що сферичні частинки з тангенційними граничними умовами взаємодіють за квадрупольним законом.

Нормальні граничні умови. Сильне зчеплення [55]. Розглянемо випадок нормальних граничних умов. Як зазначено у розділі 4, у випадку сильного зчеплення навколо сферичного включення виникає зона деформацій, яка має дипольну або квадрупольну симетрію. Хоча поблизу поверхні частинки деформації є значними, зі зростанням відстані вони так чи інакше зменшуються. Тому на достатньо великій відстані від поверхні частинки (зміст терміна «достатньо велика відстань» розкриємо пізніше) для характеристики поля директора достатньо лише пружного дипольного $\mathbf{p}^\alpha = \mathbf{p}\mathbf{e}^\alpha$ і квадрупольного $c_{ij}^\mu = c(e_i^\alpha e_j^\alpha - \frac{1}{3}\delta_{ij})$ моментів, де $\mathbf{e}^\alpha = \mathbf{n}_0$ — одиничний вектор у напрямку диполя α -ї частинки. Можна ввести густину дипольних і квадрупольних моментів $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \mathbf{p}^\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^\alpha)$, $C_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_\alpha c_{ij}^\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^\alpha)$, де \mathbf{r}^α — радіус-вектор частинки α .

Побудуємо функціонал вільної енергії такої системи, включивши в нього лише такі комбінації P_i , C_{ij} , n_i та ∇_i , які є інваріантними відносно поворотів навколо \mathbf{n}_0 і заміни \mathbf{n} на $-\mathbf{n}$. Деталі цього процесу розкриті у [55], тому перейдемо до підсумкового результату:

$$F = K \int d^3r \left[\frac{(\nabla \cdot \mathbf{n}_\mu)^2}{2} - 4\pi P_z \partial n_\mu + 4\pi (\partial_z C_{zz}) \partial_\mu n_\mu \right]. \quad (4.83)$$

Звідси

$$\nabla^2 n_\mu = 4\pi [P_z(\mathbf{r}) - \partial_z C_{zz}(\mathbf{r})] \quad (4.84)$$

i

$$n_\mu = - \int d^3r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \partial'_\mu [P_z(\mathbf{r}') - \partial_z C_{zz}(\mathbf{r}')]. \quad (4.85)$$

Підставивши цей розподіл у формулу для вільної енергії (4.83), отримаємо її вираз у термінах густини дипольних і квадрупольних моментів:

$$\begin{aligned} \frac{F}{4\pi K} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \{ & P_z(\mathbf{r}) V_{pp}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P_z(\mathbf{r}') + \\ & + C_{zz}(\mathbf{r}) V_{cc}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_{zz}(\mathbf{r}') + V_{pc} [C_{zz}(\mathbf{r}) P_z(\mathbf{r}') - P_z(\mathbf{r}) C_{zz}(\mathbf{r}')] \}. \end{aligned} \quad (4.86)$$

Парні потенціали окремих типів взаємодій матимуть вигляд

$$\begin{aligned} V_{pp} &= \partial_\mu \partial_\mu \frac{1}{r} = \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta), \\ V_{cc} &= -\partial_z^2 \partial_\mu \partial_\mu \frac{1}{r} = \frac{1}{r^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta), \\ V_{pc} &= \partial_z \partial_\mu \partial_\mu \frac{1}{r} = \frac{\cos \theta}{r^4} (15 \cos^2 \theta - 9), \end{aligned} \quad (4.87)$$

де θ — кут між радіусом-вектором відстані між включеннями \mathbf{r} та основним станом директора \mathbf{n}_0 .

Таким чином, загальний вираз для енергії ефективної взаємодії між двома колоїдними частинками s і s' , розташованими в точках \mathbf{r} і \mathbf{r}' з дипольним та квадрупольним моментами p_z , p'_z , можна записати як

$$U(\mathbf{r}) = 4\pi K \{ p_z p'_z V_{pp} + \frac{4}{9} c c' V_{cc} + \frac{2}{3} (c p'_z - c' p_z) V_{pc} \}. \quad (4.88)$$

З міркувань розмірності дипольний момент пропорційний квадрату радіуса частинки: $p_z = \alpha R^2$, а квадрупольний — кубу: $c = -\frac{3}{2} \beta R^3$. Тоді сила взаємодії між двома частинками з радіусами R_1 і R_2 вздовж директора матиме вигляд суми сил диполь-дипольної, диполь-квадрупольної та квадруполь-квадрупольної взаємодій:

$$\frac{F}{4\pi K} = -\alpha^2 R_1^2 R_2^2 \frac{6}{r^4} + \beta^2 R_1^3 R_2^3 \frac{120}{r^6} - \alpha \beta R_1^2 R_2^2 (R_1 - R_2) \frac{24}{r^5}. \quad (4.89)$$

Слабке зчеплення. Частинки довільної форми [68]. Детально даний підхід розглянуто у додатку 1. Тут зупинимося лише на деяких ключових моментах. У випадку слабого зчеплення молекул нематика

з поверхнею частинок деформації директора є малими в усьому об'ємі рідкого кристала. Це означає, що $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$, де \mathbf{n}_0 — рівноважний розподіл директора за відсутності включень, і завжди $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) \perp \mathbf{n}_0$. Будь-які топологічні дефекти відсутні, поле директора всюди визначене і гладке. Можемо вважати $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ визначеним навіть усередині об'єму, зайнятого частинками. При цьому всередині кожної частинки розподіл директора такий самий, яким був би за її відсутності у системі. Інакше кажучи, кожне колоїдне включення знаходиться в полі $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, створеному усіма іншими включеннями. Фактично маємо аналог наближення молекулярного середнього поля, добре відомого у теорії фазових переходів.

На підставі викладеного вище запишемо поле директора на поверхні колоїдної частинки через його значення в її центрі:

$$\mathbf{n}(\mathbf{s}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) + (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)^2\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p), \quad (4.90)$$

де $\boldsymbol{\rho}$ — вектор, проведений з центра частинки \mathbf{r}_p до точки \mathbf{s} на поверхні. Насправді такий розклад не є точним і не дає змогу отримати точні чисельні вирази для мультипольних коефіцієнтів навіть для слабкого зчеплення. Але за його допомогою отримують правильні якісні формули, які пов'язують пружну взаємодію між частинками із симетрією поля директора [68]. Таке представлення дає змогу, як і в [55], звести реальну частинку до деякого точкового джерела деформацій рідкого кристала. У результаті частинка довільної форми характеризується певним набором тензорів, що мають вигляд інтегралів по її поверхні:

$$\begin{aligned} \alpha_{kl} &= 2 \oint ds W(s) \nu_k(s) \nu_l(s), \\ \beta_{klm} &= 2 \oint ds W(s) \nu_k(s) \nu_l(s) \rho_m(s), \\ \gamma_{klmn} &= \oint ds W(s) \nu_k(s) \nu_l(s) \rho_m(s) \rho_n(s). \end{aligned} \quad (4.91)$$

Далі тензори можна згрупувати в оператори

$$\hat{A}_m = \alpha_{lm}(\mathbf{n}_0 \cdot \boldsymbol{\kappa}_l) + \beta_{lms}(\mathbf{n}_0 \cdot \boldsymbol{\kappa}_l)(\boldsymbol{\kappa}_s \cdot \nabla) + \gamma_{lmst}(\mathbf{n}_0 \cdot \boldsymbol{\kappa}_l)(\boldsymbol{\kappa}_s \cdot \nabla)(\boldsymbol{\kappa}_t \cdot \nabla), \quad (4.92)$$

якими і визначається парна взаємодія між частинками довільної форми:

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{1}{8\pi} \sum_{m,m'=1,2,3} \hat{A}_m^p \hat{A}_{m'}^{p'} \sum_{\mu=1,2} \frac{1}{\sqrt{K_{\mu\mu}}} \times \quad (4.93)$$

$$\times \left\{ \frac{Q_{m,m'}^+}{\sqrt{K_{33}r_{\perp}^2 + K_{\mu\mu}r_{\parallel}^2}} + (-1)^{\mu} \frac{Q_{m,m'}^-}{r_{\perp}^2} \frac{(\sqrt{K_{33}r_{\perp}^2 + K_{\mu\mu}r_{\parallel}^2} - \sqrt{K_{\mu\mu}r_{\parallel}^2})^2}{\sqrt{K_{33}r_{\perp}^2 + K_{\mu\mu}r_{\parallel}^2}} \right\},$$

де r_{\parallel} і r_{\perp} — паралельна і перпендикулярна до директора \mathbf{n}_0 складові вектора відстані $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}$ між частинками;

$$Q_{m,m'}^{(\pm)} = (\mathbf{r}_1 \cdot \boldsymbol{\kappa}_m)(\mathbf{r}_1 \cdot \boldsymbol{\kappa}_{m'}) \pm (\mathbf{r}_2 \cdot \boldsymbol{\kappa}_m)(\mathbf{r}_2 \cdot \boldsymbol{\kappa}_{m'}). \quad (4.94)$$

Тут $\boldsymbol{\kappa}_m$ — базисні вектори довільної прямокутної системи координат, жорстко зв'язаної з кожною частинкою, $\mathbf{r}_1 = \frac{\mathbf{r}_{\perp} \times \mathbf{n}_0}{r_{\perp}}$, $\mathbf{r}_2 = \frac{\mathbf{r}_{\perp}}{r_{\perp}}$ і $\mathbf{r}_3 = \mathbf{n}_0$. Важливою особливістю і перевагою розглянутого підходу є вихід за рамки одноконстантного наближення, яке для деяких нематиків є надто грубим. Однак надалі будемо вважати, що $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. Тоді

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{1}{8\pi K} \sum_{m,m'=1,2,3} \widehat{A}_m^p \widehat{A}_{m'}^{p'} \left(\frac{Q_{m,m'}^+}{r} \right). \quad (4.95)$$

Легко показати, що $Q_{m,m'}^+ = 0$ для m , а $m' = 3$ і $Q_{m,m'}^+ = \delta_{mm'}$ для $m, m' = 1, 2$. Тоді, розкривши знак суми, вираз (4.95) можна записати у вигляді

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha_{3m}\alpha_{3m}}{4\pi K r} + \beta_{3ms}\beta_{3ms'}(\mathbf{k}_s \cdot \nabla)(\mathbf{k}_{s'} \cdot \nabla) \frac{1}{4\pi K r} - \gamma_{3mst}\gamma_{3mst}(\mathbf{k}_s \cdot \nabla)(\mathbf{k}_{s'} \cdot \nabla)(\mathbf{k}_t \cdot \nabla)(\mathbf{k}_{t'} \cdot \nabla) \frac{1}{4\pi K r}, \quad (4.96)$$

де підсумовування проводиться по індексах, що повторюються (тут $m = 1, 2$ і $s, t = 1, 2, 3$).

Наприклад, для сферичних частинок радіуса R маємо $\alpha_{lm} = \alpha\delta_{lm}$, тобто

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = \frac{8\pi}{3}WR^2; \alpha_{31} = \alpha_{32} = 0, \quad (4.97)$$

$$\beta_{lms} = 0, \quad \gamma_{lmst} = \frac{4\pi}{15}WR^4(\delta_{lm}\delta_{st} + \delta_{ls}\delta_{mt} + \delta_{lt}\delta_{ms}). \quad (4.98)$$

Тоді для енергії взаємодії отримуємо

$$U_{pp'} = \frac{3}{2\pi Kr^5} \left(\frac{4\pi}{15}WR^4 \right)^2 \{3 - 30\cos^2\theta + 35\cos^4\theta\}, \quad (4.99)$$

де $\cos \theta = \frac{r_{\parallel}}{r}$. Як і у випадку (див. [95]) для сферичних частинок з буджунами, взаємодія сфер зі слабким зчепленням має квадрупольний характер. Подібний результат можна отримати і в рамках підходу з [55], якщо покласти дипольний момент у виразі (4.88) нульовим. Така ситуація має місце, наприклад, для частинок з екваторіальним кільцем Сатурна (див. рис. 4.2). Отже, у всіх трьох підходах використано найважливішу особливість даного класу взаємодії — їхню далекодіючу природу. Крім того, енергія взаємодії для включень розміром 3 мкм з $W = 10^{-5}$ Дж/м², $K = 10^{-11}$ Дж/м становить $\sim 5 \cdot 10^3$ kT. Ця величина значно перевищує енергії усіх взаємодій, які розглядали раніше, і є цілком достатньою для утворення в рідких кристалах термодинамічно стабільних регулярних структур з колоїдних частинок.

Насамкінець порівняємо детальніше підходи, наведені у працях [55] та [68], оскільки подальший розгляд значною мірою спирається саме на них. Як ми бачили, в рамках підходу з [55] характер взаємодії частинок з сильним зчепленням визначається симетрією розподілу директора поблизу їхніх поверхонь. Так, частинки, що створюють деформації квадрупольної симетрії (наприклад, буджуми або екваторіальне кільце Сатурна), взаємодіють як звичайні електростатичні квадруполі. У рамках підходу з [68] за слабого зчеплення частинки, власна симетрія яких є квадрупольною, взаємодіють за таким самим законом. Тут роль мультипольних моментів відіграють тензори α_{lm} , β_{lms} і γ_{lmst} . Так, α_{lm} можна умовно ототожнити з пружним зарядом (монопольним моментом) частинки, β_{lms} — з дипольним моментом, а γ_{lmst} — з квадрупольним. Однак між мультипольними і тензорними характеристиками частинки є важлива відмінність. Перші є ефективними величинами, деякими вільними параметрами при порівнянні теорії та експерименту. Вони визначаються не стільки формою частинки, скільки симетрією розподілу директора поблизу її поверхні. Натомість тензори α_{lm} , β_{lms} і γ_{lmst} є теоретично обчисленими величинами, точними характеристиками форми поверхні частинки. Тому за їхньою допомогою можна доволі легко описати взаємодію між частинками довільної форми. Але у випадку сильного зчеплення такі характеристики не є інформативними, оскільки за таких умов прямий зв'язок між симетрією частинки та директора втрачається. Проте виявляється, що переваги обох підходів можна поєднати. У наступному розділі розвинено метод, який поєднує в собі обидва підходи і є придатним для опису взаємодії між частинками довільної форми, розміру та сили зчеплення.

Розділ 5

Пружні мультиполі та симетрія. Взаємодія колоїдних частинок у нематиках

Розглянуто взаємодію колоїдних частинок довільної форми та розміру в обмежених нематичних рідких кристалах. Запропоновано ефективний функціонал вільної енергії для опису таких систем, і на його основі отримано загальні вирази для ефективної пружної взаємодії між частинками. Встановлено зв'язок між симетрією розподілу директора в околі частинки та її пружними мультипольними моментами для полярного і азимутального зчеплення.

5.1 Ефективний функціонал вільної енергії

Нагадаємо, що своїми особливими властивостями рідкі кристали завдячують далекому орієнтаційному порядку. У нематиках, зокрема, молекули розташовані хаотично, але їхні довгі осі в середньому орієнтовані вздовж одного напрямку, який у більшості випадків повільно змінюється на молекулярних масштабах. На підставі цього можна перейти до континуального опису рідкого кристала шляхом введення деякого неперервного векторного поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ — директора. У кожній точці директор описує середню орієнтацію молекул у фізично нескінченно малому об'ємі. Властивості такого пружного неперервного середовища визнача-

ються вільною енергією Франка:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} [K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2], \quad (5.1)$$

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

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{x} [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2]. \quad (5.2)$$

У типових нематиках $K \approx 10$ пН.

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

$$F_{\text{surf}} = \oint ds W(\mathbf{s}) [\mathbf{n}(\mathbf{s}) \cdot \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})]^2, \quad (5.3)$$

де $\boldsymbol{\nu}$ — нормаль до поверхні частинки в точці \mathbf{s} , а W — стала зчеплення. $W < 0$ відповідає нормальній орієнтації директора на поверхні частинки (гомеотропне зчеплення), а $W > 0$ — тангенціальній (планарне зчеплення). У типових рідких кристалах $W \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Дж/м². Для частинок, розміри яких не перевищують $K/W \approx 0.2$ мкм, деформації поля директора є всюди малими. Для частинок більших розмірів внесок поверхневої енергії є значним. Тоді, як правило, крайові умови на поверхні можуть бути виконані лише з появою топологічних дефектів. На рис. 5.1 показано приклади неусувних розривів поля директора, що виникають поблизу сферичних частинок мікрометрового радіуса. Рожева зона (*шуба*) містить топологічні дефекти та сильні деформації директора. За межами *шуби* деформації слабкі, вони підкоряються рівнянню Лапласа і можуть бути представлені у вигляді мультипольного розкладу. Топологічні дефекти неможливо строго описати аналітично в термінах директора. Їхній розгляд можливий лише в рамках деяких анзаців або чисельних розрахунків векторного параметра порядку.

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

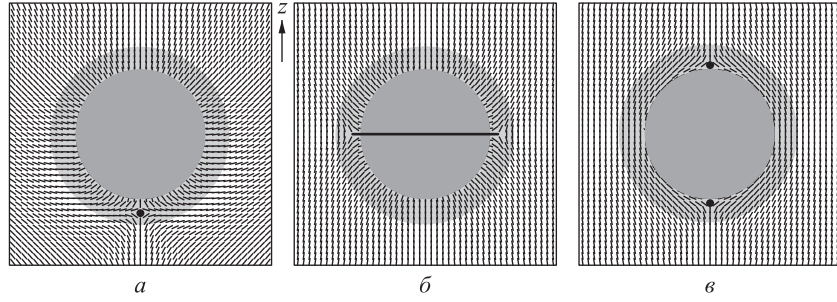


Рис. 5.1. Можливі конфігурації директора навколо сферичної частинки: *a* — точковий дефект — гіперболічний їжак; *b* — лінійний дефект — кільце Сатурна; *v* — пара точкових дефектів — буджуми

такої системи є сумою

$$F = F_{\text{bulk}} + \sum_{\text{particles}} F_{\text{surf}} + \sum_{\text{walls}} F_{\text{surf}}. \quad (5.4)$$

Мінімізація подібного функціонала є складною нелінійною задачею навіть для однієї частинки в необмеженому кристалі. Тому підемо іншим шляхом, і в наступному параграфі запропонуємо ефективний спосіб опису необмежених і обмежених рідкокристалічних колоїдів.

Подальший розгляд спиратиметься на одне просте і зрозуміле твердження: незалежно від форми, розміру та сили зчеплення рідкого кристала з поверхнею частинки на достатньо великих відстанях від її поверхні 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 вільну енергію нематика можна записати в простішому гармонічному вигляді:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{x} (\nabla n_\mu)^2. \quad (5.5)$$

Тут підсумовування виконується за індексом μ : $(\nabla n_\mu)^2 = (\nabla n_x)^2 + (\nabla n_y)^2$. Рівняння Ейлера—Лагранжа для такого функціонала є рівняннями Лапласа:

$$\Delta n_\mu = 0. \quad (5.6)$$

Отже, як і в класичній електростатиці, їхні розв'язки можна записати у вигляді мультипольного розвинення:

$$n_\mu(\mathbf{r}) = \frac{q_\mu}{r} + \frac{p_\mu^\alpha r_\alpha}{r^3} + \frac{Q_\mu^{\alpha\beta} r_\alpha r_\beta}{r^5} + \dots, \quad (5.7)$$

де α і β пробігають значення x, y, z , а підсумовування виконується за грецькими індексами, що повторюються. Величини $q_\mu, p_\mu^\alpha, Q_\mu^{\alpha\beta}$ називатимемо пружними зарядами (монополями), диполями і квадрупольними 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.

Як випливає з (5.7), n_x і n_y повільно затухають зі збільшенням відстані. Це означає, що деформації, спричинені навіть далеко розташованими частинками, можуть перекриватися. Внаслідок такого перекриття енергія системи починає залежати від взаємного (а у випадку обмежених систем — від абсолютного) розташування частинок. Інакше кажучи, в нематичних рідкокристалічних колоїдах між частинками існують ефективні далекодіючі взаємодії, спричинені деформаціями середовища, в якому знаходяться частинки.

Нехай певним чином ми знайшли всі мультипольні коефіцієнти: два пружних заряди q_μ , шість компонентів дипольного моменту p_μ^α і десять квадрупольного $Q_\mu^{\alpha\beta}$ (по п'ять для кожного $\mu = \{x, y\}$). Звернемо увагу, що тензор квадрупольного моменту \hat{Q}_μ завжди може бути приведений до симетричного вигляду, $Q_\mu^{\alpha\beta} = Q_\mu^{\beta\alpha}$, з нульовим шпуром, $\text{Sp}\hat{Q}_\mu = Q_\mu^{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta} = 0$ [273].

Побудуємо деякий ефективний функціонал вільної енергії, який міститиме мультипольні коефіцієнти і даватиме правильну поведінку директора на великих відстанях від поверхні частинки. Уперше це було показано в [55] для частинок з аксіально-симетричним розподілом директора біля поверхні. Для такої конфігурації

$$F_{\text{eff}}^{\text{axial-sym}} = K \int d\mathbf{x} \left[\frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi P(\mathbf{x})\partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x})\partial_z \partial_\mu n_\mu \right], \quad (5.8)$$

де $P(\mathbf{x}) = p\delta(\mathbf{x})$ і $C(\mathbf{x}) = Q\delta(\mathbf{x})$ — густина відповідних пружних моментів і $\partial_\mu n_\mu = \partial_x n_x + \partial_y n_y$. Неважко здогадатися, що у випадку частинок довільної форми ефективний функціонал (5.8) має бути узагальнений

до

$$F_{\text{eff}} = K \int d\mathbf{x} \left[\frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi q_\mu(\mathbf{x})n_\mu - 4\pi p_\mu^\alpha(\mathbf{x})\partial_\alpha n_\mu - 4\pi Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x})\partial_\alpha\partial_\beta n_\mu \right], \quad (5.9)$$

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 підсумовування виконується за грецькими індексами, що повторюються. Для аксіально-симетричних частинок $q_\mu = 0$, $p_x^x = p_y^y = p$, $Q_x^{xz} = Q_x^{zx} = Q_y^{yz} = Q_y^{zy} = Q/2$, і функціонал (5.94) переходить у (5.8).

Мінімізуючи (5.94), бачимо, що відхилення директора від основного стану описуються рівняннями Пуассонівського типу:

$$\Delta n_\mu = -4\pi q_\mu(\mathbf{x}) + 4\pi [\partial_\alpha p_\mu^\alpha(\mathbf{x}) - \partial_\alpha\partial_\beta Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x})]. \quad (5.10)$$

Нехай рідкий кристал обмежений деякою поверхнею Σ так, що $n_\mu|_\Sigma = 0$. Тоді розв'язки рівнянь (5.10) можна знайти за допомогою теореми Гріна:

$$n_\mu = \int_V d\mathbf{x}' G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') [q_\mu(\mathbf{x}') - \partial'_\alpha p_\mu^\alpha(\mathbf{x}') - \partial'_\alpha\partial'_\beta Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}')], \quad (5.11)$$

де $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ — відповідні функції 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 $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^{-1}$, і розв'язки (5.11) зводяться до мультипольного розкладу (5.7).

На підставі лінійності рівнянь Ейлера—Лагранжа (5.10) для системи з N колоїдних частинок наближено справедливим є принцип суперпозиції:

$$\begin{aligned} q_\mu(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^N q_{\mu,i}\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \\ p_\mu^\alpha(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^N p_{\mu,i}^\alpha\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \\ Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^N Q_{\mu,i}^{\alpha\beta}\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i). \end{aligned} \quad (5.12)$$

А саме: деформації поля директора є сумою деформацій, породжених окремо кожною частинкою.

Додамо кілька зауважень. Зазначимо, що принцип суперпозиції — це принцип-припущення. Якщо маємо дві частинки і $n_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ — деформації, які створені першою частинкою, а $n_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$ — деформації, створені другою частинкою в точці \mathbf{r} , то очевидно, що в силу лінійності рівняння Лапласа їхня сума $n_\mu(\mathbf{r}) = n_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + n_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$ все одно буде розв'язком рівняння Лапласа, тобто вона мінімізуватиме об'ємну пружну енергію (5.5) *точно*. Однак очевидно, що ця сума не буде *точно* мінімізувати поверхневу енергію, оскільки тільки один доданок від кожної частинки мінімізує свою поверхневу енергію. Це означає, що сума $n_\mu(\mathbf{r}) = n_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + n_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$, тобто принцип суперпозиції, — це непогане, *але не точне* наближення. Тобто точний розв'язок задачі буде мати ще менше значення вільної енергії, ніж значення ефективного функціонала (5.94) з принципом суперпозиції (5.12). Але, звичайно, інтуїтивно зрозуміло, що ця похибка, тобто різниця між точним значенням вільної енергії і значенням ефективного функціонала (5.94), буде зменшуватися при збільшенні відстані між частинками. Тобто принцип суперпозиції виконується тим краще, чим більша відстань між частинками. У будь-якому випадку він дає головний внесок у вільну енергію. Далі побачимо, що за допомогою цього принципу можна наближено (з точністю від 6 до 15%) пояснити колоїдні структури навіть на маленьких відстанях між частинками. Тому в подальшому розгляді завжди будемо обмежуватися принципом суперпозиції. Він надає змогу отримувати прості аналітичні вирази, красиво розв'язувати майже всі задачі і будувати красиву (хоч і трохи наближену) теорію взаємодії колоїдних частинок у рідких кристалах. Отже, надалі вважатимемо, що принцип суперпозиції наближено виконується всюди за межами *шуби* (див. рис. 5.1).

Підставляючи (5.11) і (5.12) у (5.94), бачимо, що енергія колоїдної системи є сумою власних енергій частинок та енергій парних взаємодій між частинками:

$$F_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^N U^i(\mathbf{x}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U^{ij}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j). \quad (5.13)$$

$U^i = U_{\text{dd}}^{\text{self}} + U_{\text{dQ}}^{\text{self}} + U_{\text{QQ}}^{\text{self}}$ описує взаємодію частинки з обмежувальними поверхнями. Детальніше власні енергії частинок у нематиках розглянуто в розділі 7. Тут зосередимося 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

$$U_{\text{qq}} = -4\pi K q_{\mu,i} q_{\mu,j} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \quad (5.14)$$

$$U_{\text{qd}} = -4\pi K \{ q_{\mu,i} p_{\mu,j}^{\alpha} \partial'_{\alpha} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + q_{\mu,j} p_{\mu,i}^{\alpha} \partial_{\alpha} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \}, \quad (5.15)$$

$$U_{\text{qQ}} = -4\pi K \{ q_{\mu,i} Q_{\mu,j}^{\alpha\beta} \partial'_{\alpha} \partial'_{\beta} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + q_{\mu,j} Q_{\mu,i}^{\alpha\beta} \partial_{\alpha} \partial_{\beta} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \}, \quad (5.16)$$

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K p_{\mu,i}^{\alpha} p_{\mu,j}^{\beta} \partial_{\alpha} \partial'_{\beta} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \quad (5.17)$$

$$U_{\text{dQ}} = -4\pi K \{ p_{\mu,i}^{\alpha} Q_{\mu,j}^{\beta\gamma} \partial_{\alpha} \partial'_{\beta} \partial'_{\gamma} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + p_{\mu,j}^{\alpha} Q_{\mu,i}^{\beta\gamma} \partial'_{\alpha} \partial_{\beta} \partial_{\gamma} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \}, \quad (5.18)$$

$$U_{\text{QQ}} = -4\pi K Q_{\mu,i}^{\alpha\beta} Q_{\mu,j}^{\gamma\delta} \partial_{\alpha} \partial_{\beta} \partial'_{\gamma} \partial'_{\delta} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j). \quad (5.19)$$

Вирази (5.14)–(5.19) 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. Другі залежать від форми обмежувальної поверхні Σ і наявності зовнішніх полів. Вплив останніх розглянуто в розділі 6.

5.2 Мультипольні коефіцієнти і симетрія частинок

Існує зв'язок між симетрією частинки і відповідними їй пружними мультипольними моментами $q_{\mu}, p_{\mu}^{\alpha}, Q_{\mu}^{\alpha\beta}$. Власне, тут слід розділяти два випадки. Якщо анкорінг (зчеплення) на поверхні частинки слабкий, то відхилення директора від основного стану є малими в усьому діапазоні відстаней. Як наслідок, мультипольні коефіцієнти можуть бути знайдені з умови механічної рівноваги (нижче ми опишемо цю процедуру детально). Якщо ж маємо справу із сильним анкорінгом, то внесення частинки в нематик супроводжується, зазвичай, появою топологічних дефектів. У такому випадку мультипольні моменти вже не можна пов'язати безпосередньо з симетрією частинки. Проте корисною тут виявляється концепція шуби, запропонована в [68]. Оточимо частинку деякою

поверхнею так, щоб усі топологічні дефекти та великі n_μ містилися всередині. Оскільки за межами такої шуби деформації є малими, то поле директора знову описується мультипольним розкладом (5.7). Симетрія шуби збігається 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 будемо використовувати термін «частинка» саме в такому узагальненому сенсі.

Повна вільна енергія колоїдної системи є сумою об'ємної та поверхневої енергій. Останню запишемо в узагальненій формі Рапіні—Популара:

$$F_{\text{surf}} = \oint ds W_p(\mathbf{s}) (\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}))^2 - \oint ds W_a(\mathbf{s}) (\boldsymbol{\tau}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}))^2. \quad (5.20)$$

Тут $\boldsymbol{\nu}$ — зовнішня нормаль, а $\boldsymbol{\tau}$ — одиничний дотичний вектор у точці \mathbf{s} на поверхні частинки; W_p і W_a — сталі полярного ($\mathbf{n} \cdot [\boldsymbol{\nu} \times \mathbf{n}_0] = 0$) і азимутального ($\mathbf{n} \cdot [\boldsymbol{\nu} \times \mathbf{n}_0] \neq 0$) анкорінгу. 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 їхньої малості. Тоді

$$F_{\text{harm}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{x} (\nabla n_\mu)^2 + 2 \oint ds W_p(\mathbf{s}) \nu_z(\mathbf{s}) \nu_\mu(\mathbf{s}) n_\mu(\mathbf{s}) - 2 \oint ds W_a(\mathbf{s}) \tau_z(\mathbf{s}) \tau_\mu(\mathbf{s}) n_\mu(\mathbf{s}). \quad (5.21)$$

У той самий час усюди за межами частинки відхилення директора описуються мультипольним розкладом (5.7). Відповідно,

$$\begin{aligned} (\nabla n_\mu)^2 = & \frac{q_\mu q_\mu}{r^4} + \sum_\alpha \frac{p_\mu^\alpha p_\mu^\alpha}{r^6} + 3 \frac{p_\mu^\alpha r_\alpha p_\mu^\beta r_\beta}{r^8} + \\ & + 5 \frac{Q_\mu^{\alpha\beta} r_\alpha r_\beta Q_\mu^{\gamma\delta} r_\gamma r_\delta}{r^{12}} + 4 \sum_\gamma \frac{Q_\mu^{\alpha\gamma} Q_\mu^{\beta\gamma} r_\alpha r_\beta}{r^{10}} + 4 \frac{q_\mu p_\mu^\alpha r_\alpha}{r^6} + \\ & + 6 \frac{q_\mu Q_\mu^{\alpha\beta} r_\alpha r_\beta}{r^8} + 8 \frac{p_\mu^\alpha Q_\mu^{\beta\gamma} r_\alpha r_\beta r_\gamma}{r^{10}} + 4 \sum_\gamma \frac{p_\mu^\alpha Q_\mu^{\alpha\beta} r_\beta}{r^8}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Підставляючи (5.7) і (5.22) в (5.21) і виконуючи інтегрування, отримуємо вільну енергію системи як функцію мультипольних коефіцієнтів:

$$F_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{uv} a_{uv} m_u m_v + \sum_u c_u m_u, \quad (5.23)$$

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

$$\begin{aligned} a_{11(q_x q_x)} &\propto \int_V d\mathbf{x} r^{-4}, \\ a_{33(p_x^x p_x^x)} &\propto \int_V d\mathbf{x} r^{-6}, \\ a_{14(q_x p_x^z)} &\propto \int_V d\mathbf{x} z r^{-6} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} c_{1(q_x)}^p &\propto \oint ds W^p \nu_z \nu_x, & c_{1(q_x)}^a &\propto - \oint ds W^a \tau_z \tau_x, \\ c_{3(p_x^x)}^p &\propto \oint ds W^p \nu_z \nu_x s_x, & c_{3(p_x^x)}^a &\propto - \oint ds W^a \tau_z \tau_x s_x, \end{aligned}$$

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

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

$$a_{uu} m_u + \sum_{v, v \neq u} a_{uv} m_v + c_u = 0 \quad (5.24)$$

або в матричній формі:

$$\hat{A} \mathbf{m} = -\mathbf{c}. \quad (5.25)$$

Оскільки $\mathbf{c} = \mathbf{c}^p + \mathbf{c}^a$, розв'язок системи (5.25) є сумою

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}^p + \mathbf{m}^a \quad (5.26)$$

розв'язків таких систем:

$$\hat{A} \mathbf{m}^p = -\mathbf{c}^p, \quad (5.27)$$

$$\hat{A} \mathbf{m}^a = -\mathbf{c}^a. \quad (5.28)$$

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

Полярний анкорінг. Нехай у нас є частинка зі звичайним полярним зчепленням на поверхні, $W^a \equiv 0$. Тоді мультипольні коефіцієнти задовольняють систему (5.27). Тут під симетрією частинки розуміємо, 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 $W^p(\mathbf{s})$.

Припустимо для початку, що частинка має одну площину симетрії, яка для визначеності збігається з координатною площиною xz . Тоді для будь-якої точки $\mathbf{s} = (x, y, z)$, в якій $\boldsymbol{\nu} = (\nu_x, \nu_y, \nu_z)$, існує точка $\mathbf{s}' = (x, -y, z)$, де $\boldsymbol{\nu}' = (\nu_x, -\nu_y, \nu_z)$, і $W^p(\mathbf{s}) = W^p(\mathbf{s}')$. З таких симетрійних міркувань випливає, що, наприклад, $a_{q_x q_x} = K \int d\mathbf{x} r^{-4} \neq 0$, $a_{q_x p_x^y} = 4K \int d\mathbf{x} y r^{-6} = 0$, $c_{q_y}^p = 2 \int d\mathbf{s} W^p \nu_z \nu_y s^{-1} = 0$ 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 $c_{q_y}^p = c_{p_y^x}^p = c_{p_y^z}^p = c_{p_y^y}^p = 0$. Раніше було показано, що якщо головний доданок у n_μ спадає як r^{-n} , то головна ангармонічна поправка веде себе як r^{-3n} [55]. Водночас у [68] 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 записати систему (5.24) у матричному вигляді $\hat{A}\mathbf{m}^p = -\mathbf{c}^p$:

$$\left(\begin{array}{cccc|cccc} a_{q_x} & b_{q_x p_x^x} & b_{q_x p_x^z} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_{q_x p_x^x} & a_{p_x^x} & b_{p_x^x p_x^z} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_{q_x p_x^z} & b_{p_x^x p_x^z} & a_{p_x^z} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{p_y^y} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & a_{p_x^y} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{q_y} & b_{q_y p_y^x} & b_{q_y p_y^z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{q_y p_y^x} & a_{p_y^x} & b_{p_y^x p_y^z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{q_y p_y^z} & b_{p_y^x p_y^z} & a_{p_y^z} \end{array} \right) \begin{pmatrix} q_x \\ p_x^x \\ p_x^z \\ p_y^y \\ p_x^y \\ q_y \\ p_y^x \\ p_y^z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} c_{q_x}^p \\ c_{p_x^x}^p \\ c_{p_x^z}^p \\ c_{p_y^y}^p \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.29)$$

де \hat{A} є блочно-діагональною, $\hat{A} = \begin{pmatrix} \hat{A}_{nh} & 0 \\ 0 & \hat{A}_h \end{pmatrix}$. При цьому система (5.24) 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 коефі-

Таблиця 5.1. Мультипольні коефіцієнти і симетрія частинок

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

Примітка. 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.

ціентами деякого мультипольного розкладу, і

$$\mathbf{m}^T \hat{A} \mathbf{m} = K \int d\mathbf{x} (\nabla n_\mu)^2 > 0. \quad (5.30)$$

Таким чином, $\det \hat{A} = \det \hat{A}_{nh} \cdot \det \hat{A}_h > 0$. 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, $c_u^p = 0 \Rightarrow m_u^p = 0$. Інакше кажучи, ненульовими можуть бути лише ті мультипольні моменти, які дозволені симетрією частинки (табл. 5.1).

Аналогічна класифікація була отримана в [68] на основі градієнтного розкладу поля директора (4.90) навколо центра 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 тут підхід є більш послідовним і

правильним. У параграфі 4.6 ми умовно ототожнили мультипольні моменти частинки зі слабким анкорінгом з тензорними характеристиками її поверхні α_{lm} , β_{lms} і γ_{lmst} . Однак тепер бачимо, що ці характеристики є лише породжуючими елементами відповідних мультипольних моментів. Навіть за слабого зчеплення для кількісного знаходження пружних мультиполів необхідно розв'язати систему рівнянь (5.24).

Зазначимо 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 . При цьому поле директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ є інваріантним і не залежить від вибору системи координат.

Азимутальний анкорінг. З рівнянь (5.26) і (5.28) випливає, що далекодіючі деформації директора можуть бути спричинені також азимутальним анкорінгом молекул нематика на поверхні частинок. Цікаво розглянути ситуацію, за якої відповідні взаємодії породжено 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» (рис. 5.2 і 5.3). Міркуючи як і у випадку полярного анкорінгу, приходимо до висновку, що мультипольні моменти \mathbf{m}^a теж визначаються симетрією частинки (табл. 5.2). Оскільки $p_{hel} \propto \oint ds W^a \tau_z \tau_y x$ і $Q_{hel} \propto \oint ds W^a \tau_z \tau_y x z$, то $p_{hel} > 0$ і $Q_{hel} > 0$ для правої спіралі та $p_{hel} < 0$ і $Q_{hel} < 0$ для лівої (див. рис. 5.2).

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. 5.2). Такий азимутальний анкорінг породжує ненульові дипольні моменти $p_y^x = p_{hel} = -p_x^y$, у той час як форма самої частинки має квадрупольну симетрію (див. табл. 5.1). Тоді з (5.14) легко отримуємо вираз для пружної диполь-дипольної взаємодії між циліндрами зі спіральною «нарізкою»:

$$U_{dd} = -4\pi K p_{hel} p'_{hel} (\partial_x \partial'_x G_y(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \partial_y \partial'_y G_x(\mathbf{x}, \mathbf{x}')). \quad (5.31)$$

Як правило, $G_x \neq G_y$ лише в присутності зовнішніх електричних або магнітних полів [200]. Інакше $G_x = G_y = G$, і

$$U_{dd} = -4\pi K p_{hel} p'_{hel} \partial_\mu \partial'_\mu G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'), \quad (5.32)$$

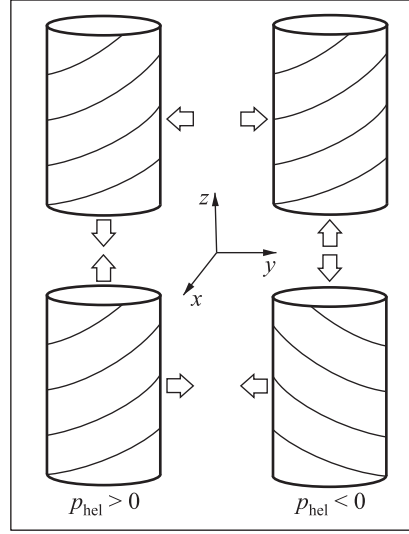


Рис. 5.2. Схематичне зображення циліндрів з однаково направленим азимутальним анкорінгом $p_{hel}p'_{hel} > 0$, які притягуються вздовж осі z і відштовхуються в перпендикулярному напрямку, та навпаки, якщо $p_{hel}p'_{hel} < 0$ (див. (5.33))

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

$$U_{dd}^{\text{bulk}} = 4\pi K p_{hel} p'_{hel} \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3}, \quad (5.33)$$

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

$$\begin{aligned} n_x &= -p_{hel} \frac{y}{r^3}, \\ n_y &= p_{hel} \frac{x}{r^3}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

З виразу (5.33) випливає, 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. 5.2).

Взаємодія між конусами з «нарізкою».

Розглянемо конуси (або інші аксіально симетричні частинки без горизонтальної площини симетрії σ_{xy}) зі спіралеподібним орієнтуванням

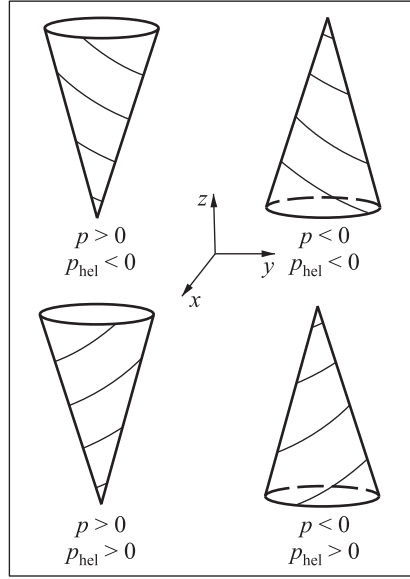


Рис. 5.3. Схематичне зображення конусів з дипольними моментами p та p_{hel} , породженими полярним і азимутальним анкорінгом відповідно (див. (5.37))

молекул нематика на їхній поверхні (див. рис. 5.3). На відміну від циліндрів, конуси мають дипольну симетрію, тому $p_x^x = p_y^y = p$ згідно з табл. 5.1. Крім того, за рахунок азимутального анкорінгу $p_y^x = p_{hel} = -p_x^y$. Таким чином, спіралевидні конуси взаємодіють за таким законом:

$$U_{dd} = -4\pi K \left[pp' (\partial_x \partial'_x G_x(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \partial_y \partial'_y G_y(\mathbf{x}, \mathbf{x}')) + p_{hel} p'_{hel} (\partial_x \partial'_x G_y(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \partial_y \partial'_y G_x(\mathbf{x}, \mathbf{x}')) \right]. \quad (5.35)$$

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

$$U_{dd} = -4\pi K (pp' + p_{hel} p'_{hel}) \partial_\mu \partial'_\mu G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'). \quad (5.36)$$

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

$$U_{dd}^{bulk} = 4\pi K (pp' + p_{hel} p'_{hel}) \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3}, \quad (5.37)$$

а розподіл директора навколо таких частинок має вигляд

$$\begin{aligned} n_x &= p \frac{x}{r^3} - p_{hel} \frac{y}{r^3}, \\ n_y &= p \frac{y}{r^3} + p_{hel} \frac{x}{r^3}. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Таблиця 5.2. Мультипольні коефіцієнти, породжені азимутальним зчепленням на аксіально-симетричних частинках

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

Примітка. $p_{hel} > 0$ і $Q_{hel} > 0$ для правої спіралі; $p_{hel} < 0$ і $Q_{hel} < 0$ для лівої спіралі (див. рис. 5.2).

Вирази, якісно аналогічні (5.33), (5.34), (5.37), (5.38), уперше було наведено в [191], однак отримані нами результати передбачають втричі сильнішу взаємодію. Автори [191] 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, мова йде про вже відому нам шубу. В певному сенсі це так. Але, як було підкреслено раніше, у праці [191] завдяки жорсткій фіксації директора поверхнева енергія в явному вигляді ніде не фігурує, а повна вільна енергія системи вважається рівною об'ємній. Можливо, в цьому і криється причина кількісних відмінностей між нашими результатами.

5.3 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 [1]:

$$\mathbf{\Gamma}_{\text{bulk}} = \left[\mathbf{n} \times \frac{\delta F_{\text{bulk}}}{\delta \mathbf{n}} \right] = 4\pi K \mathbf{q}^T, \quad (5.39)$$

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 (зазвичай, електричних або магнітних) сил $\mathbf{\Gamma}_{\text{ext}} = 4\pi K \mathbf{q}^T$ [1]. Вважається, що це твердження є справедливим і для колоїдних систем. Справді, припустимо, 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 кристала 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 самого висновку: $\mathbf{\Gamma}_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow \mathbf{q}^T = 0$. Це твердження суперечить результатам, наведеним у табл. 5.1, 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 $\frac{\delta F_{\text{bulk}}}{\delta \mathbf{n}} = -\frac{\delta F_{\text{surf}}}{\delta \mathbf{n}} \neq 0$. У наближенні малих деформацій

$$\left[\mathbf{n} \times \frac{\delta F_{\text{surf}}}{\delta \mathbf{n}} \right] \approx 2 \oint ds W(\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n}_0) [\mathbf{n}_0 \times \boldsymbol{\nu}] = \mathbf{\Gamma}_{\text{surf}}. \quad (5.40)$$

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 (5.40) може бути ненульовим. Відтак, поверхня таких частинок сама-по собі створює момент сил в об'ємі нематика, що, в свою чергу, відповідає появі пружних монополів без допомоги будь-яких зовнішніх агентів. При цьому їхня поява можлива і під дією моментів зовнішніх сил:

$$\mathbf{q}^T = -\frac{\mathbf{\Gamma}_{\text{ext}} + \mathbf{\Gamma}_{\text{surf}}}{4\pi K}. \quad (5.41)$$

Легко побачити, що обмеження на форму колоїдних частинок, отримані з (5.40), повністю збігаються з наведеними в табл. 5.1.

Можна також розглянути зв'язок між пружними монополями та моментами сил з трохи іншого погляду. Рівняння (5.39) є аналогом теореми Остроградського—Гаусса в нематостатиці. Справді, об'ємний інтеграл $\frac{\delta F}{\delta \mathbf{n}}$ можна записати у вигляді деякого інтеграла по замкненій поверхні Σ . Мовою фізики це означає, що момент сил, які діють на об'єм нематика, має бути зрівноважений моментом сил, створених поверхнею [240]. Коли маємо справу з необмеженим рідким кристалом, Σ може бути вибрана на $r \rightarrow \infty$, звідки власне і випливає (5.39). У колоїдній системі ситуація дещо інша. Окрім уявної поверхні Σ існує також реальна поверхня частинки. Причому це поверхня із заданими крайовими умовами, які і породжують додатковий член Γ_{surf} у (5.41). Слід, однак, враховувати, що кількісно, як це випливає з попереднього параграфу, вираз (5.41) є неправильним. Цей факт — проста ілюстрація відмінності між класичною електростатикою та нематостатикою. Якщо електричний заряд є реальним точковим об'єктом, то пружний монополі — це об'єкт певною мірою штучний. Мультипольне розвинення в нематостатиці є лише деякою абстракцією, яка дає змогу виконати точкове представлення реальних колоїдних частинок.

Тут ми обмежимося лише загальними міркуваннями щодо можливості існування пружних монополів у нематичних рідких кристалах. Конкретні приклади їх можливої реалізації детально розглянуті в параграфі 5.4.

5.4 Приклади пружних монополів

Розглянемо звичайну сферичну частинку з різними граничними умовами на її поверхні, яка внесена в нематичний рідкий кристал. Позначимо енергії зчеплення на різних частинах поверхні W_1 , W_2 і W_3 (рис. 5.4). Така частинка має лише одну площину симетрії. У рівноважному стані вона може збігатися з вертикальною координатною площиною yz або з горизонтальною площиною xu . Якою насправді буде рівноважна орієнтація, треба з'ясувати, виходячи з умови механічної рівноваги. Але попередньо зазначимо, що реалізується перший варіант. Тому для однозначного задання орієнтації такої частинки достатньо одного кута α (див. рис. 5.4). Спробуємо визначити, яке з двох рівнянь (5.41) чи (5.39) з $\Gamma_{def} = -\Gamma_{ext}$ є коректним. Нехай зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею частинки є слабким : $W_k a \ll K$, де a — радіус частинки,

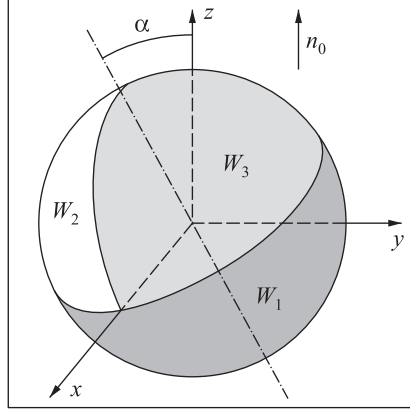


Рис. 5.4. Колоїдна частинка, що своєю поверхнею індукує монопольну поведінку директора на далеких відстанях: W_1 — енергія зчеплення нижньої напівсферичної колоїдної частинки, яка симетрична відносно площини yz і орієнтація якої задається кутом обертання α навколо осі x ; W_2 і W_3 — енергії зчеплення двох рівних частин верхньої напівсфери

$k = \{1, 2, 3\}$. Тоді вільну енергію системи можна записати у вигляді

$$F = F_{\text{def}} + F_{\text{surface}} = \frac{K}{2} \int dV (\nabla n_\mu \cdot \nabla n_\mu) + \oint dS W(\mathbf{s}) \nu_z^2(\mathbf{s}) - 2 \oint dS W(\mathbf{s}) \nu_z(\mathbf{s}) \nu_\mu(\mathbf{s}) n_\mu(\mathbf{s}) + \oint dS W(\mathbf{s}) \nu_\mu(\mathbf{s}) \nu_\mu(\mathbf{s}) \mathbf{n}_\mu(\mathbf{s}) \mathbf{n}_\mu(\mathbf{s}). \quad (5.42)$$

Відхилення директора n_μ всюди зовні частинки задають виразом

$$n_\mu(\mathbf{r}) = \frac{q_\mu}{r} + \frac{p_\mu^\alpha r_\alpha}{r^3}, \quad (5.43)$$

де не представлено наступні члени розкладу. Це не позначиться на наших висновках, але суттєво спрощує подальші міркування. Справді, як ми неодноразово згадували вище, за слабкого зчеплення $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (n_x, n_y, 1)$. Це *гармонічне наближення*. Щоб знайти ангармонічну поправку до нього, слід узяти до уваги той факт, що

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (n_x, n_y, \sqrt{1 - n_\perp^2}) \approx (n_x, n_y, 1 - \frac{1}{2} n_\perp^2). \quad (5.44)$$

Тоді n_μ задовольняє вже не рівняння Лапласа, а

$$\Delta n_\mu + \frac{1}{2} n_\mu \Delta n_\perp^2 = 0, \quad (5.45)$$

де $n_{\perp}^2 = n_{\mu}n_{\mu}$. Звідси випливає, що якщо найповільніший гармонічний доданок n_{μ} спадає зі збільшенням відстані як r^{-n} , то ангармонічна поправка поводиться як r^{-3n} [55]. Тому, коли в мультипольному розвиненні присутній монопольний доданок, у рамках гармонічного наближення квадрупольними моментами можна нехтувати.

Проінтегрувавши (5.42) з урахуванням мультипольного розвинення для n_{μ} , можна знайти вільну енергію системи як функцію мультипольних моментів та орієнтації частинки: $F(\alpha, q, p) = F_{\text{bulk}} + F_{\text{surface}}$, де кожен з цих доданків має вигляд

$$F_{\text{bulk}} = \frac{2\pi K}{a}(q_x^2 + q_y^2) + \frac{4\pi K}{3a^3}(p_x^{x^2} + p_x^{y^2} + p_x^{z^2} + p_y^{x^2} + p_y^{y^2} + p_y^{z^2}) \quad (5.46)$$

та

$$\begin{aligned} F_{\text{surface}}(\alpha, q_x, q_y, p_x^x, p_x^y, p_x^z, p_y^x, p_y^y, p_y^z) = & \frac{\pi a^2}{3}(2W_1 + W_2 + W_3) + \\ & + \frac{2a^2}{3}(W_3 - W_2) \sin 2\alpha + \frac{\pi}{4}(W_2 + W_3 - 2W_1)(p_y^y \cos^3 \alpha - p_y^z \sin^3 \alpha + p_x^x \cos \alpha) + \\ & + \frac{\pi}{4}(W_3 - W_2)(p_y^y \sin^3 \alpha + p_y^z \cos^3 \alpha + p_x^x \sin \alpha) + \frac{4a}{3}(W_3 - W_2)q_y \cos 2\alpha. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Механічна рівновага частинки передбачає мінімум енергії системи $F(\alpha, q_x, q_y, p_x^x, p_x^y, p_x^z, p_y^x, p_y^y, p_y^z)$ причому, цей мінімум може бути як локальним так і глобальним, $\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \frac{\partial F}{\partial q_x} = \dots = 0$:

$$\begin{aligned} & \frac{4a^2}{3}(W_3 - W_2) \cos 2\alpha - \frac{8a}{3}(W_3 - W_2)q_y \sin 2\alpha + \\ & + \frac{\pi}{4}(2W_1 - W_2 - W_3)(3p_y^y \cos^2 \alpha \sin \alpha + 3p_y^z \sin^2 \alpha \cos \alpha + p_x^x \sin \alpha) + \\ & + \frac{\pi}{4}(W_3 - W_2)(3p_y^y \sin^2 \alpha \cos \alpha - 3p_y^z \cos^2 \alpha \sin \alpha + p_x^x \cos \alpha) = 0, \end{aligned} \quad (5.48a)$$

$$\frac{4\pi K}{a}q_x = 0, \quad (5.48b)$$

$$\frac{4\pi K}{a}q_y + \frac{4a}{3}(W_3 - W_2) \cos 2\alpha = 0, \quad (5.48c)$$

$$\frac{8\pi K}{3a^3}p_x^x + \frac{\pi}{4}[(W_2 + W_3 - 2W_1) \cos \alpha + (W_3 - W_2) \sin \alpha] = 0, \quad (5.48d)$$

$$\frac{8\pi K}{3a^3} p_x^y = 0, \quad \frac{8\pi K}{3a^3} p_x^z = 0, \quad \frac{8\pi K}{3a^3} p_y^x = 0, \quad (5.48e)$$

$$\frac{8\pi K}{3a^3} p_y^y + \frac{\pi}{4} [(W_2 + W_3 - 2W_1) \cos^3 \alpha + (W_3 - W_2) \sin^3 \alpha] = 0, \quad (5.48f)$$

$$\frac{8\pi K}{3a^3} p_y^z + \frac{\pi}{4} [(2W_1 - W_2 - W_3) \sin^3 \alpha + (W_3 - W_2) \cos^3 \alpha] = 0. \quad (5.48g)$$

Підставивши (5.48b)–(5.48g) в рівняння (5.48a), легко знайти α з такого рівняння:

$$A \cos 2\alpha + B \sin 2\alpha + C \sin 4\alpha = 0, \quad (5.49)$$

де

$$A = 6\pi(W_2 - W_3)(-512K + 9\pi a(W_2 + W_3 - 2W_1)), \quad (5.50)$$

$$B = 108\pi^2 a(W_1 - W_2)(W_1 - W_3), \quad (5.51)$$

$$C = a(1024(W_2 - W_3)^2 + 81\pi^2(2W_1^2 + W_2^2 + W_3^2 - 2W_1(W_2 + W_3))). \quad (5.52)$$

Для подальшого аналізу запишемо (5.49), використавши позначення $\tan \alpha = x$. Тоді

$$Ax^4 - (2B - 4C)x^3 - (2B - 4C)x - A = 0. \quad (5.53)$$

Не складно побачити, що ліву сторону рівняння (5.53) можна розглядати як деяку неперервну функцію x . Значення функції має різні знаки на кінцях інтервалу $(-\infty, 0]$ і $[0, +\infty)$. А отже, рівняння (5.53) завжди має дійсні корені. Водночас з рівняння (5.48c) випливає, що q_y є нульовим лише якщо $\alpha = \frac{\pi}{4} + \frac{\pi n}{2}$, $n \in \mathbb{Z}$. Однак такі α не задовольняють рівняння (5.49). Це, в свою чергу, означає, що наша система має рівноважний стан, у якому деформаційний заряд присутній без будь-якої зовнішньої дії.

Нагадаємо: з виразу (5.40) випливає, що частинки з двома ортогональними площинами симетрії не можуть бути джерелом монополюного деформаційного заряду. Цей факт проілюстровано на рис.5.5, де показано залежність q_y і орієнтації частинки від зчеплення W_1 . З рисунка чітко бачимо, що $q_y = 0$, коли з'являється додаткова площина симетрії: $W_1 = W_2$ або $W_1 = W_3$. Типові значення q_y є порядку 10^{-7} м. Це, зокрема, означає, що пружний монополю можна спостерігати навіть тоді, коли зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею колоїдної частинки є малим. Справді, енергія відштовхування між однаковими

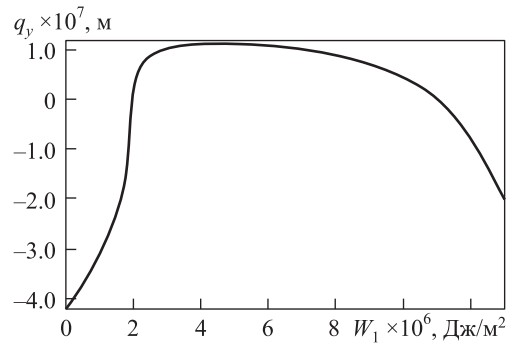


Рис. 5.5. Залежність монопольного моменту q_y від зчеплення W_1 ($W_2 = 11 \cdot 10^{-6}$ Дж/м², $W_3 = 2 \cdot 10^{-6}$ Дж/м², $K = 10$ пН, $a = 2.5$ мкм)

монополями $q_y = -q'_y = 1 \cdot 10^{-7}$ м на відстані $R = 20$ мкм становить порядку $10 kT$ (рис. 5.6).

Так само можемо знайти деформаційний заряд довгого циліндра ($L \gg d$), який відхилений від напрямку директора на деякий кут θ і лежить у площині YZ . Для таких циліндрів $\alpha_{13} = 0$, $\alpha_{23} \neq 0$, і тоді деформаційний заряд

$$Q_{cyl} = \frac{dL |W \sin 2\theta|}{4} \sqrt{\frac{\pi}{K}}. \quad (5.54)$$

Коли циліндр лежить у площині XY ($\theta = \frac{\pi}{2}$) або в площині YZ ($\theta = 0$), тоді з загальних принципів симетрії випливає, що $Q = 0$. Деформацій-

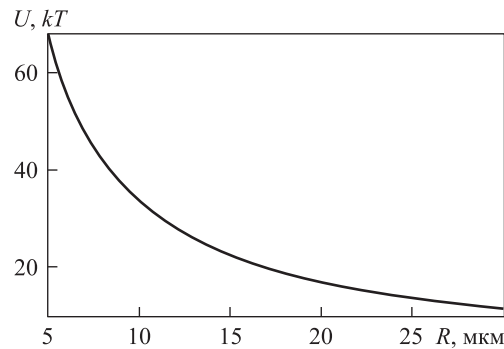


Рис. 5.6. Енергія монополь-монопольного відштовхування в одиницях kT як функція відстані між частинками R ($q_y = -q'_y = 10 \cdot 10^{-7}$ м, $U = 4\pi K q q' / R$)

ний заряд буде максимальним при $\theta = \frac{\pi}{4}$. В основному стані циліндр має кут нахилу $\theta = 0$ або $\theta = \frac{\pi}{2}$ залежно від співвідношення Wd/K [114]. Якщо при цьому на ньому існує магнітний момент, то зовнішнє магнітне поле може фіксувати кут $\theta \neq 0, \pi/2$ та імітувати між такими циліндрами пружну взаємодію кулонівського типу. Така ситуація реалізується, наприклад, у суспензії феромагнітних частинок у нематіку [1]. Деформаційний заряд може виникати і для сферичного включення, коли на його поверхні є несиметричні плями, де енергія зчеплення відмінна від енергії зчеплення решти поверхні, що створює момент кручення в розподілі директора. У цьому випадку індукування деформаційних зарядів має вигляд: $Q_{spot} = \frac{8\pi}{3} W r_0^2 \sin 2\theta$, де W — різниця енергії зчеплення на плямі та на іншій частині поверхні, r_0 — розмір плями, а θ — кут між екватором і напрямком на пляму з центра частинки (рис. 5.7).

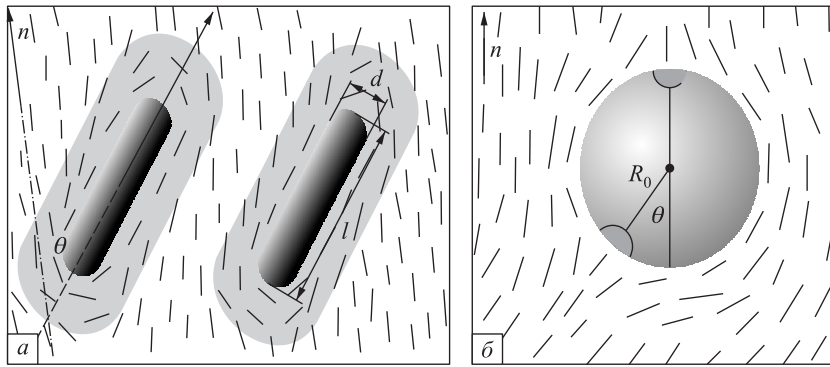


Рис. 5.7. Взаємодія двох нахилених циліндрів (а) і виникнення деформаційного заряду на сферичній частинці з несиметричними плямами (б)

Розглянемо взаємодію між еліпсоїдами, повернутими на деякий кут відносно основного напрямку директора. Із загальної формули кулонівської взаємодії маємо

Залишається невизначеним коефіцієнт Q_m , який, як зазначено раніше, можна визначити за формулою

$$U_{p,p'}(\mathbf{R}) = -\frac{Q_m Q'_m}{R} + \dots \quad (5.55)$$

$$Q_m = \frac{W}{\sqrt{2\pi K}} \oint dS \nu_3 \nu_m, \quad (5.56)$$

де інтегрування проводиться по всій поверхні частинки. Кожна частинка у вигляді еліпсоїда обертання характеризується енергією зчеплення з поверхнею W_p і параметрами еліпсоїда $(\theta_p, \psi_p, b_p, \varepsilon_p)$, де θ_p — кут між довгою віссю \mathbf{p} і директором \mathbf{n}_0 , ψ_p — кут між горизонтальною проекцією частинки і \mathbf{k}_1 , b_p — довжина довгої осі, а ε_p — ексцентриситет, $\varepsilon_p = \sqrt{1 - c_p^2/b_p^2}$, з c_p — коротка вісь еліпсоїда. Надалі будемо користуватися індексом $\mathbf{1}$ замість індекса p . Якщо ν — нормаль до поверхні частинки в точці поверхні s з компонентами $\nu = (\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_3)$ в координатному базисі $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ (де довга вісь \mathbf{l} паралельна до \tilde{z}), тоді $\nu = (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ — це координати $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)$. Матрицю переходу від однієї координатної системи до іншої, зв'язану перетворенням $\nu_i = T_{ij} \tilde{\nu}_j$, можна записати так:

$$T_{ij} = \begin{bmatrix} \cos \psi \cos \theta & -\sin \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \psi \cos \theta & \cos \psi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix}.$$

Визначимо деформаційні заряди:

$$Q_1 = \frac{W}{\sqrt{2\pi K}} \oint dS \nu_3 \nu_1, \quad (5.57)$$

$$Q_2 = \frac{W}{\sqrt{2\pi K}} \oint dS \nu_3 \nu_2. \quad (5.58)$$

Використавши, що $\nu_i = T_{ij} \tilde{\nu}_j$, отримаємо еквівалентну формулу:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{W}{\sqrt{2\pi K}} F(b, \varepsilon) \cos \psi \sin \theta \cos \theta, \\ Q_2 &= \frac{W}{\sqrt{2\pi K}} F(b, \varepsilon) \sin \psi \sin \theta \cos \theta, \end{aligned} \quad (5.59)$$

де

$$F(b, \varepsilon) = \oint dS (-\tilde{\nu}_1^2 + \tilde{\nu}_3^2), \quad (5.60)$$

і проінтегруємо (5.60) по всій поверхні еліпсоїда:

$$\frac{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}{(1 - \varepsilon^2)} + \tilde{z}^2 = b^2. \quad (5.61)$$

Для цього використаємо спочатку просту параметризацію поверхні еліпсоїда (5.61), застосувавши перехід від звичайних $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ до еліпсоїдальних координат $(\varepsilon^{-1}, \tau, \varphi)$ з $(\varepsilon^{-1} \geq 1 \geq \tau \geq -1; 2\pi \geq \varphi \geq 0)$, де еліпсоїд визначений як поверхня з постійним ексцентриситетом ε . Перехід від одних координат до інших задаємо наступними співвідношеннями:

$$\begin{aligned}\tilde{x}^2 &= b^2(1 - \varepsilon^2)(1 - \tau^2) \cos^2 \varphi, \\ \tilde{y}^2 &= b^2(1 - \varepsilon^2)(1 - \tau^2) \sin^2 \varphi, \\ \tilde{z} &= b\tau.\end{aligned}\quad (5.62)$$

Елемент поверхні ds запишемо в еліпсоїдальних координатах

$$ds = \sqrt{g_{ii}g_{jj}}dx^i dx^j = \sqrt{g_{\tau\tau}g_{\varphi\varphi}}d\tau d\varphi \quad (5.63)$$

з метричним тензором g_{ij} :

$$g_{\varepsilon\varepsilon} = b^2\varepsilon^2 \frac{1 - \tau^2\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2}, \quad (5.64)$$

$$g_{\tau\tau} = b^2 \frac{1 - \tau^2\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2}, \quad (5.65)$$

$$g_{\varphi\varphi} = b^2(1 - \varepsilon^2)(1 - \tau^2). \quad (5.66)$$

Разом з цим трансформуються і компоненти нормалі:

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{\partial \tilde{x}}{\partial \varepsilon^{-1}} \frac{1}{\sqrt{g_{\varepsilon\varepsilon}}}, \tilde{\nu}_2 = \frac{\partial \tilde{y}}{\partial \varepsilon^{-1}} \frac{1}{\sqrt{g_{\varepsilon\varepsilon}}}, \tilde{\nu}_3 = \frac{\partial \tilde{z}}{\partial \varepsilon^{-1}} \frac{1}{\sqrt{g_{\varepsilon\varepsilon}}}, \quad (5.67)$$

звідки маємо

$$-\tilde{\nu}_1^2 + \tilde{\nu}_3^2 = \frac{\tau^2(1 - \varepsilon^2) - (1 - \tau^2) \cos^2 \varphi}{1 - \tau^2\varepsilon^2}, \quad (5.68)$$

а також

$$F(b, \varepsilon) = \int_{-1}^1 d\tau \int_0^{2\pi} d\varphi (-\tilde{\nu}_1^2 + \tilde{\nu}_3^2). \quad (5.69)$$

Проінтегрувавши (5.69), отримаємо

$$F(b, \varepsilon) = \pi b^2 \sqrt{1 - \varepsilon^2} \left\{ \frac{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}{\varepsilon^2} (2\varepsilon^2 - 3) + \frac{\arcsin \varepsilon}{\varepsilon^3} (3 - 4\varepsilon^4) \right\}. \quad (5.70)$$

У випадку малого ексцентриситету маємо асимптотику:

$$F(b, \varepsilon)_{\varepsilon \rightarrow 0} = -\frac{10}{6}\pi b^2 \varepsilon^2 + \dots, \quad (5.71)$$

з чого робимо висновок, що деформаційний заряд прямує до нуля як квадрат ексцентриситету:

$$q_m \propto \varepsilon^2. \quad (5.72)$$

Запишемо остаточну формулу для кулонівської взаємодії між двома еліпсоїдами зі слабким зчепленням у нематичному рідкому кристалі:

$$U^{[CC]} = -\frac{W_1 W_2}{8\pi K R} \cos(\psi_1 - \psi_2) \sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2 F(b_1, \varepsilon_1) F(b_2, \varepsilon_2). \quad (5.73)$$

Формула (5.73) показує, що така взаємодія можлива лише коли $\theta_1, \theta_2 \neq 0, \pi/2$, тобто коли еліпсоїди не паралельні або перпендикулярні, а нахилені до рівноважного розподілу директора. Тільки нахилені еліпсоїди порушують симетрію розподілу директора у двох площинах, тобто тоді, коли вони створюють крутильний момент для директора (рис. 5.8). Отримана взаємодія $U^{[CC]}$ має наступні властивості: а) дві еліпсоїдаль-

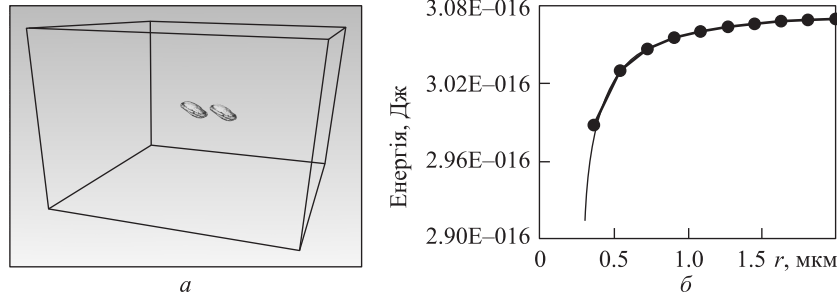


Рис. 5.8. Еліпсоїди в комірці нематичного рідкого кристала (а) та залежність енергії взаємодії двох нахилених еліпсоїдів від відстані між ними (б)

ні частинки з однаковим зчепленням на поверхні і з однаковою орієнтацією відносно директора ($|\psi_1 - \psi_2| < \pi/2$) притягуються за кулонівським законом; б) частинки з різним знаком зчеплення (планарне і гомеотропне), але з однаковою орієнтацією відштовхуються за кулонівським законом; в) частинки з однаковим зчепленням, але з протилежною орієнтацією до директора ($|\psi_1 - \psi_2| > \pi/2$) відштовхуються;

г) кулонівська взаємодія прямує до нуля як четвертий степінь ексцентриситету $U_{\varepsilon \rightarrow 0}^{[CC]} \propto \varepsilon^4$. Усе це стосується випадку слабого зчеплення. У разі сильного зчеплення $Wb/K \geq 1$ також можна застосувати отримані залежності, використавши введене раніше поняття деформаційної шуби. Звичайно, що на малих відстанях від поверхні частинки не можна використовувати малість відхилень директора $\mathbf{n} = (n_x, n_y, 1)$ від основного рівноважного розподілу директора. Але на далеких відстанях відхилення від рівноважного розподілу є малими. Вони будуть малими й у випадку сильного зчеплення, якщо використати представлення про деформаційну шубу, всередині якої заховані всі сильні деформації. Використавши таке представлення, можна записати поверхневу енергію на межі зони сильних деформацій:

$$F_s^{coat} = \sum_p \oint_{coat} dS W_c(s) (\nu(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}))^2, \quad (5.74)$$

де $W_c(s)$ — коефіцієнт енергії зчеплення на межі цієї зони. Зазначимо, що апроксимація $W_c(s) \approx W$ на уявній поверхні, де деформації малі $n_x, n_y \ll 1$, і $W_c(s) < W$ на поверхні утворення завжди допустима. Розмір деформаційної шуби є значно більшим за розміри дійсної частинки $b_c > b$ і містить у собі зону всіх сильних деформацій. Оцінки розмірів деформаційної шуби було наведено раніше, а точніші розрахунки отримано у праці [55], де для дипольної конфігурації деформаційної шуби гіперболічний їжак розміщувався на відстані $z_0 = 1.19a$ (a — розмір сферичної частинки). Отже, в загальному випадку $b_c = \gamma b$ з $1 < \gamma < 2$. Але в будь-якому випадку зона сильних деформацій завжди менша порівняно з зоною малих деформацій. Це означає, що при слабкому зчепленні завжди виконується умова $W_c(s) < W$, тому загальну поверхневу енергію на границі деформаційної шуби можна апроксимувати виразом $F_c^{coat} \approx F_s$. У разі двох колоїдних частинок із зоною сильних деформацій ($> 2\gamma b$) можна описати їхню взаємодію, використавши концепцію деформаційної шуби. При взаємодії двох еліпсоїдів з енергією зчеплення $W_c(s)$ на уявній поверхні нового утворення можна оцінити енергії взаємодії $U(R)$ і її кутову залежність. Функціонал $F(b, \varepsilon)$ записують у вигляді нової функції

$$\bar{F}(b_c, \varepsilon_c, W_c) = \oint_{coat} dS W_c(S) (-\tilde{\nu}_1^2 + \tilde{\nu}_3^2), \quad (5.75)$$

де W_c, b_c, ε_c — енергія зчеплення та ексантрисетет. Кулонівський потенціал взаємодії знаходять так:

$$U_c^{[CC]} = -\frac{\cos(\psi_1 - \psi_2) \sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2}{8\pi KR} \bar{F}(c1) \bar{F}(c2). \quad (5.76)$$

Можна оцінити силу $F(R) = -\partial U / \partial R$, яка діє між двома частинками. Для параметрів: $W_c = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Дж/м², $K = 10^{-11}$ Н, $b_c \approx 0.25$ мкм, $R = 0.5$ мкм, $\sqrt{1 - \varepsilon^2} = 1/5$. На підставі (5.70) припускаємо, що $\bar{F}(c) \approx W_c b_c^2 * \alpha$ з $\alpha \cong 0.1$, звідки отримуємо $F(R) \approx 10^{-11}$ Н = 10 пН, що збігається з комп'ютерними розрахунками [56]. Така пружна взаємодія кулонівського типу може реалізуватися й експериментально. Взаємодію такого типу спостерігали, коли частинка рухалася до деформаційної зони довільної форми, а також при взаємодії частинки з лінійною дисклінацією.

При цьому залишається поза увагою дуже важливе питання: різниця мультипольних коефіцієнтів за різного значення сили зчеплення. У кожного з цих коефіцієнтів залежність від розмірів включення на один степінь більший у разі слабкого зчеплення, ніж у разі сильного зчеплення. Перехід від слабкого зчеплення до сильного зі зміною відповідних коефіцієнтів можна простежити і в нашому підході. Якщо у виразі для поверхневої вільної енергії (5.21) або (5.42) залишити останні члени розкладу, якими до цього часу нехтували, тобто обмежитися і в поверхневій енергії квадратичними за відхиленням директора доданками, то при визначенні відповідних коефіцієнтів отримуємо перенормування пружної сталої K на величину $K(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{WR_0}{K})$. Через це кожну величину, що визначає мультипольні коефіцієнти, потрібно ділити на цю перенормовану пружну сталу. Очевидно, що при збільшенні зчеплення і розміру частинок другий член стає більшим за перший, а це в свою чергу знижує степінь залежності відповідних коефіцієнтів від розміру частинок і відповідає експериментально перевіреним результатам. Це, звичайно, груба оцінка, але хоча б зрозуміло, чому у випадках слабкого і сильного зчеплення отримано різні залежності мультипольних коефіцієнтів від розміру частинки.

5.5 Пружні мультиполі вищих порядків

Вище було зазначено, що малість відхилень директора від основного стану на великих відстанях від колоїдної частинки дає змогу представити її як деякий ефективний точковий об'єкт, що характеризується сукупністю пружних мультипольних моментів. Такий підхід базується на гармонічному наближенні для вільної енергії нематичного рідкого кристала. Якщо поле директора має вигляд $\mathbf{n} \approx (n_x, n_y, 1)$, то

$$F_{har} = \frac{K}{2} \int d^3x (\nabla n_\mu)^2. \quad (5.77)$$

Звідки випливає, що $\Delta n_\mu = 0$, і розподіл директора може бути представлений мультипольним розвиненням. Ангармонічну поправку, пов'язану з тим, що насправді $n_z = \sqrt{1 - n_x^2 - n_y^2} = \sqrt{1 - n_\perp^2} \neq 1$, можна знайти як $F_{anhar} = \frac{K}{2} \int d^3x (\nabla n_z)^2 \approx \frac{K}{8} \int d^3x (\nabla n_\perp^2)^2$. Це, в свою чергу, змінює рівняння Ейлера—Лагранжа наступним чином:

$$\Delta n_\mu + \frac{1}{2} n_\mu \Delta n_\perp^2 = 0. \quad (5.78)$$

Звідси легко побачити, що якщо провідним членом гармонічного наближення є, наприклад, дипольний доданок, то ангармонічна поправка змінюється як r_μ/r^7 . Тобто за таких умов усі члени мультипольного розвинення до $1/r^5$ включно мають бути розглянуті в рамках гармонічного наближення. Аналогічні міркування є справедливими й у випадку домінуючого внеску квадрупольного члена. Ангармонічна поправка при цьому описується доданком r_μ/r^{10} , і мають бути враховані всі члени мультипольного розвинення аж до $1/r^8$. Зрозуміло, що мультипольні взаємодії високих порядків швидко спадають зі збільшенням відстані між частинками, а тому можуть бути суттєвими лише для близько розташованих частинок.

У загальному випадку розв'язок рівняння Лапласа для аксіально-симетричних частинок набуває вигляду

$$n_\mu = \sum_{l=1}^N a_l (-1)^l \partial_\mu \partial_z^{l-1} \frac{1}{r}, \quad (5.79)$$

де a_l — мультипольний момент порядку l , а 2^l — його мультипольність; N — максимальний порядок гармонічного наближення. Для дипольних

частинок $N = 4$, для квадрупольних $N = 7$. Так, $a_1 = p$ є дипольним моментом, а $a_2 = c$ — квадрупольним. З міркувань симетрії для квадрупольних частинок усі непарні коефіцієнти є нульовими $a_3 = a_5 = a_7 = 0$, і можна обмежитися $N = 6$. Усі ненульові коефіцієнти a_l є невідомими. Їх знаходять з асимптотичних виразів точних розв'язків або за допомогою варіаційних анзаців. Ці коефіцієнти є функціями зчеплення W і поверхневих пружних сталей $a_l = a_l(Wa/K, K_{24}/K, K_{13}/K, a)$, а також пружної сталої Франка K та розміру частинки a . На жаль, цієї залежності ми не знаємо. Але коефіцієнти a_l можна знайти з інтерполяції енергії взаємодії у кожному конкретному експериментальному випадку.

Для знаходження енергії системи частинки + рідкий кристал треба ввести деякий ефективний функціонал вільної енергії F_{eff} , мінімум якого реалізується на рівняннях Ейлера—Лагранжа з розв'язками (5.79). В одноконстантному наближенні з пружною сталою Франка K такий ефективний функціонал має вигляд [265]

$$F_{eff} = K \int d^3x \left\{ \frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi \sum_{l=1}^N A_l(\mathbf{x}) \partial_\mu \partial_z^{l-1} n_\mu \right\}, \quad (5.80)$$

звідки отримуємо рівняння для n_μ :

$$\Delta n_\mu = 4\pi \sum_{l=1}^N (-1)^{l-1} \partial_\mu \partial_z^{l-1} A_l(\mathbf{x}), \quad (5.81)$$

де $A_l(\mathbf{x})$ — відповідні мультипольні моменти, а підсумовування виконується за $\mu = x, y$, наприклад, $\partial_\mu n_\mu = \partial_x n_x + \partial_y n_y$. Для необмеженого простору розв'язок рівняння (5.81) є добре відомим:

$$n_\mu(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{x}' \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \sum_{l=1}^N (-1)^l \partial'_\mu \partial_z^{l-1} A_l(\mathbf{x}'). \quad (5.82)$$

Якщо покладемо $A_l(\mathbf{x}) = a_l \delta(\mathbf{x})$, то легко отримаємо розв'язок (5.79).

Розглянемо N_p частинок у нематичному рідкому кристалі. Тоді $A_l(\mathbf{x}) = \sum_i a_l^i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$, $i = 1 \div N_p$. Підставимо (5.82) у вираз для ефективної вільної енергії F_{eff} (5.80) і отримаємо, що $F_{eff} = U^{self} + U^{interaction}$, де $U^{self} = \sum_i U_i^{self}$. Тут U_i^{self} — власна енергія окремої частинки, а $U^{interaction} = \sum_{i < j} U_{ij}^{int}$ — сума енергій усіх парних взаємодій U_{ij}^{int} між

i -ю та j -ю частинками в необмеженому нематичному рідкому кристалі:

$$U_{ij}^{int} = 4\pi K \sum_{l,l'=1}^N a_l a_{l'} (-1)^{l'} \frac{(l+l')!}{r^{l+l'+1}} P_{l+l'}(\cos \theta). \quad (5.83)$$

Тут і далі a_l використовується для частинки i , а $a_{l'}$ — для частинки j , $r = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$, θ — кут між радіусом-вектором \mathbf{r} і віссю z . $P_l(\cos \theta) = (-1)^l \frac{r^{l+1}}{l!} \partial_z^l \frac{1}{r}$ — поліном Лежандра. Таким чином, отримуємо загальний вигляд для енергії взаємодії між аксіально-симетричними колоїдними частинками в необмеженому нематичному рідкому кристалі з урахуванням вищих членів мультипольного розвинення.

Для дипольних частинок сума обмежена ненульовими a_1, a_2, a_3 і a_4 . Для квадрупольних частинок (для частинок з дефектами у вигляді бужумів та кілець Сатурна) сума обмежена ненульовими a_2, a_4 і a_6 . Усі коефіцієнти можна записати як $a_l = b_l a^{l+1}$, де a — радіус частинки, b_l — безрозмірний параметр. Далі побачимо, що для опису колоїдних частинок достатньо взяти три ненульових коефіцієнта: для дипольних *асиметричних* частинок — дипольний a_1 , квадрупольний a_2 та октупольний a_3 моменти; для *аксіально-симетричних* частинок — квадрупольний a_2 , гексадекапольний a_4 і 64-польний a_6 моменти. Тобто кожен колоїдну частинку можна ефективно представити як *пружну триаду* — точку, яка містить три числа — три мультипольних моменти. Ми повернемося до цього прикладу у параграфі 5.10.

Якщо рідкий кристал обмежений деякою поверхнею (або поверхнями, тобто нематичною коміркою) Σ так, що $n_\mu \Big|_\Sigma = 0$, то потенціал взаємодії набуває вигляду:

$$U_{ij}^{int,confined} = -4\pi K \sum_{l,l'=1}^N a_l a_{l'} \partial_\mu \partial'_\mu \partial_z^{l-1} \partial_z^{l'-1} G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \quad (5.84)$$

де $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ — відповідні функції 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 $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^{-1}$, і потенціал взаємодії (5.84) зводиться до потенціалу в необмеженому нематіку (5.83).

5.6 Вплив октупольного моменту в дипольних колоїдах

Розглянемо аксіально-симетричну колоїдну частинку з нормальними (перпендикулярними до поверхні) граничними умовами. У праці [167] було наведено результати експериментальних досліджень стосовно того, що такі частинки містять навколо себе топологічний точковий дефект — гіперболічний їжак (рис. 5.9). У [55] запропоновано спеціальний

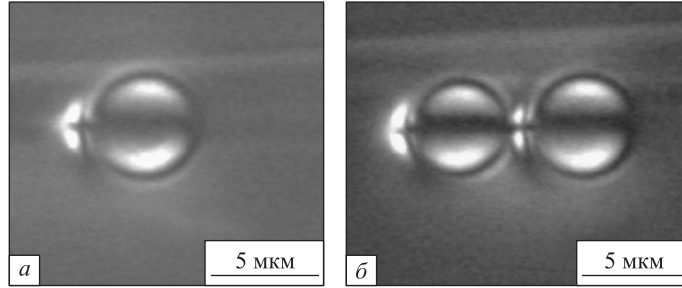


Рис. 5.9. Вигляд колоїдної частинки з гіперболічним дефектом (а) і лінійний ланцюг з двох таких частинок (б)

анзац для цього розподілу і показано, що така конфігурація поля директора справді має найнижчу вільну енергію. На великих відстанях від частинки відхилення $n_\mu, \mu = x, y$ директора від його основного стану $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$ $n_\mu \in$ малими ($\ll 1$) і мають такий вигляд:

$$n_\mu = p \frac{\mu}{r^3} + 3c \frac{\mu z}{r^5}, \quad (5.85)$$

де $p = 2.04r_0^2$ і $c = -0.72r_0^3$ (r_0 — радіус частинки). Тобто якщо покласти $p = b_1r_0^2$, $c = b_2r_0^3$, то $(b_1, b_2) = (2.04, -0.72)$.

Також у [55] показано, що такі частинки на великих відстанях повинні взаємодіяти як сума диполь-дипольної, диполь-квадрупольної та квадратуполь-квадрупольної взаємодій:

$$\frac{U}{4\pi K} = -pp'2 \frac{P_2(\cos \theta)}{r^3} + (pc' - cp')3! \frac{P_3(\cos \theta)}{r^4} + cc'4! \frac{P_4(\cos \theta)}{r^5}. \quad (5.86)$$

Автори праці [171] використали сферичні залізні частинки з дипольною конфігурацією директора і виконали достатньо точні прямі вимірювання пружних сил, зрівноважуючи їх зовнішнім магнітним полем.

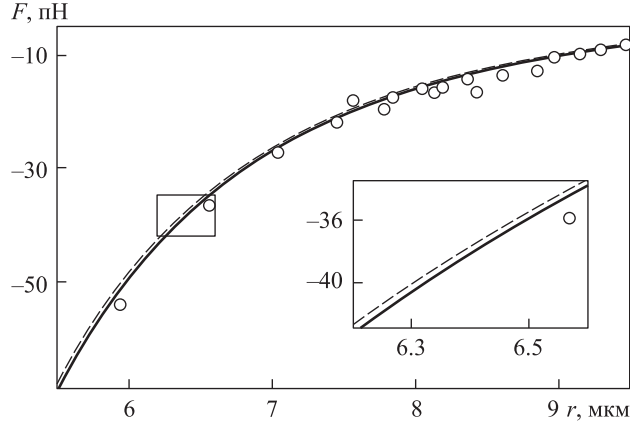


Рис. 5.10. Залежність пружної сили від відстані між двома паралельними диполями: точки — експериментальні результати [171]; суцільна лінія — $b_{1,exp} = 2.05$, $b_{2,exp} = -0.2$ і $b_3 = 0$; штрихова лінія — $b_{1,theor} = 2.04$, $b_{2,theor} = -0.72$ і $b_{3,theor} = 0.157$. На вставці показано виділену зону у більшому масштабі

Вони знайшли, що $b_{1,exp} = 2.05$ і $b_{2,exp} = -0.2 \pm 0.1$ (рис. 5.10). Поряд з хорошим збігом дипольних моментів бачимо значну різницю між квадрупольними моментами, хоча значення $b_{2,theor} = -0.72$ отримано з двох різних анзаців [55]. У чому ж причина такого значного розходження?

На нашу думку, це зумовлено нехтуванням октупольним моментом $a_3 = b_3 r_0^3$. Якщо вважати октупольний момент a_3 ненульовим, то енергія парної взаємодії (5.83) набуває вигляду

$$\frac{U}{4\pi K} = \begin{cases} \sum_{l,l'=1}^3 a_l a_{l'} (-1)^{l'} \frac{(l+l')!}{r^{l+l'+1}} P_{l+l'}(\cos \theta), & r > 2r_c, \\ \infty, & r \leq 2r_c. \end{cases} \quad (5.87)$$

Тут $a_l = b_l r_0^{l+1}$ і r_c — радіус шуби, де підхід лінійних деформацій є нестосовним. Середня рівноважна відстань b між центрами дипольних частинок у ланцюжку (див. рис. 5.9) отримана в результаті різних експериментів і чисельних розрахунків [103, 171, 179, 212]. Вона становить $b = 2.44r_0$. Відтак, будемо вважати шубу жорсткою сферою радіуса $r_c = 1.22r_0$.

Тоді функціонально диполь-октупольна взаємодія збігається 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 у [55] квадрупольний момент $b_2 = -0.72$ є реальним, то октупольний момент можна оцінити з такого співвідношення: $b_{2,exp}^2 \approx b_{2,theor}^2 - 2b_1b_3$, звідки $b_3 \approx 0.12$. Більш точне значення b_3 можна знайти шляхом апроксимації даних [171] виразом (5.87). Тоді $b_{3,theor} = 0.157$. При цьому різниця між двома кривими $(b_1, b_2, b_3) = (2.05, -0.2, 0)$ і $(2.04, -0.72, 0.157)$ не перевищує 0.3% для всіх експериментальних точок (див. рис. 5.10).

Отже, вважатимемо, що дипольну частинку з гіперболічним їжаком можна наближено розглядати як тріаду $(b_1, b_2, b_3) = (2.04, -0.72, 0.157)$. Саме такий розгляд дав змогу нам описати різні 2D та 3D структури в розділі 8.

5.7 Сферичні частинки з буджунами

Розглянемо сферичні частинки з планарними граничними умовами (рис. 5.11) [170]. Тоді поле директора (5.79) можна представити як $n_\mu = a_2 \partial_\mu \partial_z \frac{1}{r} + a_4 \partial_\mu \partial_z^3 \frac{1}{r} + a_6 \partial_\mu \partial_z^5 \frac{1}{r}$. Якщо ввести безрозмірну відстань $r \Rightarrow ar$, то горизонтальна проекція $n_\rho = n_\perp$ ($n_\rho^2 = n_\mu n_\mu$) поля директора матиме вигляд

$$n_\rho = b_2 \frac{3 \sin \theta \cos \theta}{r^3} + b_4 \frac{105 \sin \theta \cos^3 \theta - 45 \sin \theta \cos \theta}{r^5} + b_6 \frac{10395 \sin \theta \cos^5 \theta - 9450 \sin \theta \cos^3 \theta + 1575 \sin \theta \cos \theta}{r^7}, \quad (5.88)$$

де θ — кут між віссю z і \mathbf{r} , $n_x = n_\rho \cos \varphi$, $n_y = n_\rho \sin \varphi$, а φ — кут між ρ і x . Усюди $b_2 < 0$ для конфігурації з буджунами. У праці [199] знайдено, що $b_2 \approx -0.28$. Маємо два варіаційних параметри b_4 і b_6 . Фізичне обмеження для такої конфігурації дефектів можна сформулювати наступним чином: $|n_\rho| < 1$ для всіх відстаней $r \geq 1$; $n_\rho(r, \theta)$ повинен мати лише один мінімум/максимум як функцію θ для $0 < \theta < \pi/2$. Крім того, для всіх $r \geq 1$ потенціал взаємодії (5.83) має узгоджуватися з якомога більшою кількістю експериментальних результатів. Як ми побачимо далі, всі ці умови добре виконуються при $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$.

Залежність $n_\rho(\theta)$ на поверхні сферичної частинки одиничного радіуса, $r = 1$, показано на рис. 5.12 для $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$ (лінія 1). Топологічні дефекти (буджуни) розміщені на полюсах (див.

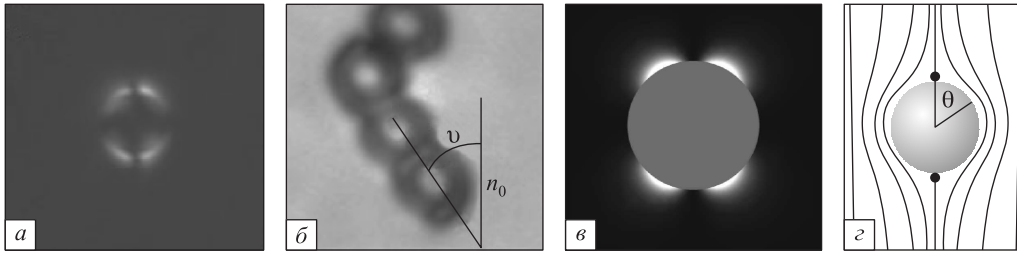


Рис. 5.11. Сферичні частинки: *a* — колоїдна частинка ($2a = 4.5$ мкм), внесена в нематичний рідкий кристал (вигляд в поляризаційному мікроскопі); *б* — два буджуми на полюсах сферичної частинки, які відповідають тангенційним (планарним) граничним умовам на поверхні сфери, при цьому агрегацію частинок спостерігали під кутом приблизно $\theta \approx 25^\circ - 35^\circ$ відповідно до середнього напрямку орієнтації директора $\mathbf{n}_0 \parallel z$; *в* — інтенсивність профілю поля директора, знайденого чисельним обчисленням з розв'язку (5.88) для $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$. У чорній зоні поле директора направлено вздовж осі z , а деформації директора n_ρ^2 мають максимум у світлих зонах; *г* — діаграма поля директора для конфігурації з дефектами у вигляді буджумів

рис. 5.11, *a*). Поперечні деформації поля директора n_ρ^2 , знайдено з виразу (5.88) і показано на рис. 5.11, *в*. У чорній зоні $\mathbf{n} \parallel z$, максимальні значення n_ρ^2 має в білих зонах. Бачимо, що рис. 5.11, *a* і 5.11, *в* практично ідентичні. Це означає, що розв'язок (5.88) правильно аналітично

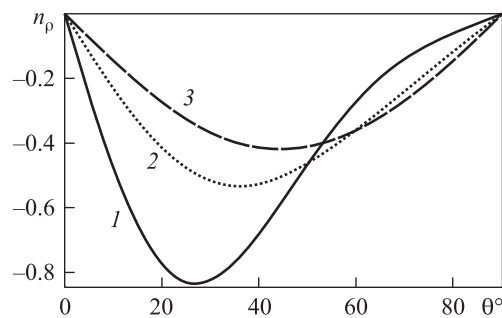


Рис. 5.12. Горизонтальна проекція поля директора $n_\rho = n_\perp$ на поверхні сферичної частинки радіуса $r = a$ з планарними граничними умовами для $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ (див. рис. 5.11, *г*): *1* — $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$; *2* — $b_6 = 0$, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.32, -0.007, 0)$; *3* — чистий квадрупольний член при $b_4, b_6 = 0$, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.28, 0, 0)$

описує буджуми біля поверхні частинки аж до порядку $1/r^7$. Зрозуміло, що є також ангармонічні поправки, але вони спадають швидше, ніж $1/r^7$, як це впливає з рівняння (5.78).

Вплив членів вищого порядку на кутову залежність потенціалу взаємодії. Енергію взаємодії (5.83) між двома сферичними частинками з буджумами можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{U}{4\pi aK} = & b_2^2 4! \frac{P_4(\cos \theta)}{r^5} + 2b_2 b_4 6! \frac{P_6(\cos \theta)}{r^7} + \\ & + (2b_2 b_6 + b_4^2) 8! \frac{P_8(\cos \theta)}{r^9} + 2b_4 b_6 10! \frac{P_{10}(\cos \theta)}{r^{11}} + b_6^2 12! \frac{P_{12}(\cos \theta)}{r^{13}}, \end{aligned} \quad (5.89)$$

де r вимірюється в радіусах частинок a і $r \geq 2$. Залежність сили відштовхування $F = -U'_r$ від відстані між двома частинками діаметра $D = 2a = 4.4$ мкм у нематіку 5СВ ($K = 7$ пН) для $\theta = \pi/2$ побудовано на рис. 5.13. Можна пересвідчитися, що її експериментальні значення можуть бути досить точно інтерпольовані за допомогою трьох наборів параметрів: 1 — $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$; 2 — $b_6 = 0$, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.32, -0.007, 0)$; 3 — чиста квадрупольна взаємодія для $b_4, b_6 = 0$, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.28, 0, 0)$. Усі три набори параметрів добре описують експериментальні дані на відстанях $1 < r/D < 1.6$.

Попри те, що за трьох різних наборів параметрів отримано однако-ве значення сили відштовхування вздовж напрямку $\theta = \pi/2$, картини кутової залежності потенціалу взаємодії при цьому є суттєво відмінними. Кутову залежність потенціалу взаємодії для двох частинок на відстані $r = 2$ показано на рис. 5.14. Легко помітити, що у разі набору параметрів $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$ (лінія 1) *потенціал* (5.89) має мінімум при $\theta = 34.5^\circ$, який дуже близький до спостережуваного раніше в працях [167, 168] (див. рис. 5.11, б). А набір $(b_2, b_4, b_6) = (-0.32, -0.007, 0)$ (лінія 2) вказує на потенціал з мінімумом в $\theta = 44^\circ$. Лінія 3 відображає чисту квадрупольну взаємодію $b_4, b_6 = 0$, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.28, 0, 0)$, що має мінімум при $\theta = 49^\circ$.

Кутову залежність потенціалу пружної взаємодії для різних відстаней наведено на рис. 5.15. Мінімум енергії взаємодії зростає від $\theta = 34.5^\circ$ до $\theta = 48^\circ$ зі збільшенням відстані від $r = 2a$ до $r = 8a$, що показано на рис. 5.16. Це відповідає результату експериментальної праці [168], де рівноважний кут θ змінюється від $\theta = 30^\circ$ до $\theta = 48^\circ$ зі збільшенням відстані між частинками.

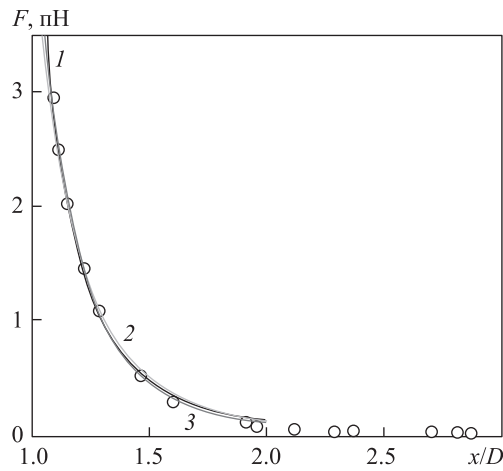


Рис. 5.13. Експериментальна залежність сили відштовхування F між двома частинками діаметром $D = 2a = 4.4$ мкм від відстані x/D : 1 — $F = -U'_r$ з (5.89) для $\theta = \pi/2$, $K = 7$ пН (5СВ) і $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$; 2 — $b_6 = 0$, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.32, -0.007, 0)$; 3 — чиста квадрупольна взаємодія при $b_4, b_6 = 0$, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.28, 0, 0)$ [184]

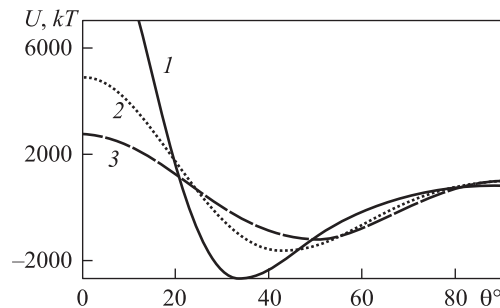


Рис. 5.14. Кутова залежність потенціалу взаємодії (5.89) в одиницях kT для двох близько розташованих кульок, $r = 2a$, $a = 2.2$ мкм, $K = 7$ пН: 1 — $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$. Потенціал має мінімум при $\theta = 34.5^\circ$; 2 — $b_6 = 0$, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.32, -0.007, 0)$. Потенціал має мінімум при $\theta = 44^\circ$; 3 — чиста квадрупольна взаємодія для $b_4, b_6 = 0$, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.28, 0, 0)$ з мінімумом при $\theta = 49^\circ$

Вплив членів вищого порядку на ефективну силу взаємодії.
Проста електростатична аналогія, запропонована в [55], передбачає, що пружна сила пропорційна різним степеням відстані між частинками $F \propto r^{-4}, r^{-5}, r^{-6}$ для різних типів взаємодії.

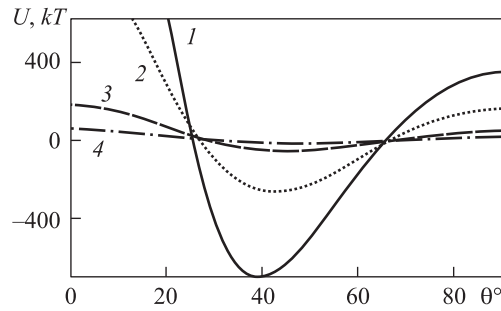


Рис. 5.15. Кутова залежність потенціалу взаємодії (5.89) в одиницях kT для різних відстаней: 1 — $r = 2.5a$, 2 — $r = 3a$; 3 — $r = 4a$; 4 — $r = 5a$; радіус $a = 2.2$ мкм, $K = 7$ пН, $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$

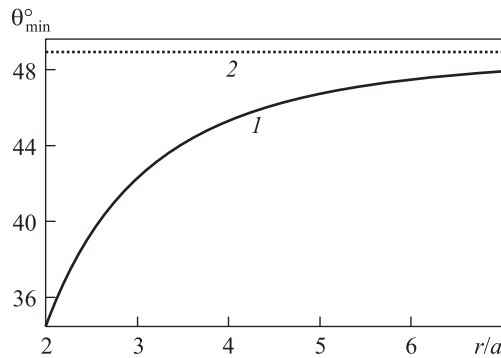


Рис. 5.16. Залежність положення (кута) мінімуму енергії θ_{min} від безрозмірної відстані r/a для двох потенціалів (5.89) з $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$ (1) і $\theta = 49^\circ$ для чистої квадрупольної взаємодії (2)

Але в багатьох експериментах показник степеня залежності сили від відстані не відповідає цілим числам. Наприклад, $F \propto r^{-\delta}$ з $\delta = 3.6$ у працях [172, 174], або $\delta = 4.6$ у [173, 174] для різних конфігурацій розподілу директора. У праці [174] ця невідповідність успішно пояснена за допомогою введення членів вищих порядків у мультипольне розвинення. Подивимося, як саме врахування членів вищого порядку в мультипольному розкладі може приводити до зміни степеня залежності сили взаємодії від відстані.

Розглянемо потенціал (5.89) при $\theta = \pi/2$ і $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$. Цей потенціал є всюди відштовхувальним. Наближено пред-

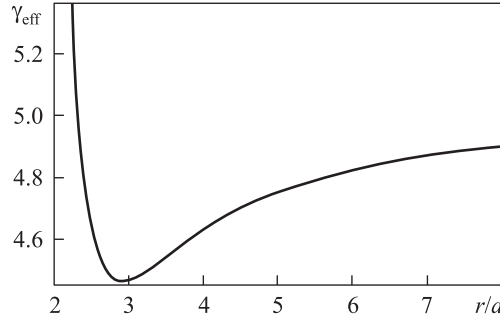


Рис. 5.17. Залежність ефективного показника степеня γ_{eff} від безрозмірної відстані r/a між двома частинками в перпендикулярному до основного стану директора напрямку, $\theta = \pi/2$, для потенціалу (5.89) з $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$

ставимо його лише одним степеневим доданком з деяким ефективним показником:

$$U_{same, hom}^{wall} \approx \frac{C}{r^{\gamma_{eff}}}, \quad (5.90)$$

де γ_{eff} можна знайти як $\gamma_{eff} = -\frac{\partial \log U}{\partial \log r} = -U' \frac{r}{U}$. На рис. 5.17 показано залежність γ_{eff} від безрозмірної відстані r/a . Бачимо, що на малих відстанях $2 < r/a < 3$ ефективний показник степеня γ_{eff} зменшується від 5.2 до 4.5 і збільшується від 4.5 до 5 при $r/a > 3$.

Отже, пружні мультипольні моменти вищих порядків істотно впливають на кутову залежність потенціалу взаємодії на коротких відстанях і на ефективний показник степеневі залежності сили від відстані, що підтверджується експериментальним спостереженням. Таким чином, сферичні частинки *довільного* радіуса з буджумами на полюсах можна описати трійкою чисел (*триадою*) — $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$.

5.8 Гексадекапольні колоїди

У праці [270] автори взяли полістірольні мікросфери (ПМ), які продукують конічно вироджені граничні умови для директора на поверхні. Це означає, що кут нахилу директора до поверхні становить не 90° , як у гомеотропному зчепленні, і не 0° , як у планарному зчепленні, а близько $20^\circ - 30^\circ$. Вісь директора лежить на конусі з рівноважним полярним кутом $\psi_e \approx 60^\circ - 70^\circ$ (рис. 5.18). Коли така полістірольна мікросфера

диспергується в однорідному нематичному рідкому кристалі, вона локально спотворює розподіл директора, що проявляється у появі вісьмох яскравих пелюстків навколо периметра, які можна бачити в поляризаційний оптичний мікроскоп (ПОМ) (див. рис. 5.18, а, б). Така картина відповідає парі буджумів на полюсах та кільцю Сатурна на екваторі одночасно.

Тоді поле директора можна записати як $n_\mu = a_2 \partial_\mu \partial_z \frac{1}{r} + a_4 \partial_\mu \partial_z^3 \frac{1}{r} + a_6 \partial_\mu \partial_z^5 \frac{1}{r}$. Якщо ввести безрозмірну відстань $r \Rightarrow r_0 r$, то горизонтальна проекція $n_\rho = n_\perp$ ($n_\rho^2 = n_\mu n_\mu$) поля директора набуває вигляду

$$n_\rho = b_2 \frac{3 \sin \theta \cos \theta}{r^3} + b_4 \frac{105 \sin \theta \cos^3 \theta - 45 \sin \theta \cos \theta}{r^5} + b_6 \frac{10395 \sin \theta \cos^5 \theta - 9450 \sin \theta \cos^3 \theta + 1575 \sin \theta \cos \theta}{r^7}, \quad (5.91)$$

де θ — кут між віссю z і \mathbf{r} , $n_x = n_\rho \cos \varphi$, $n_y = n_\rho \sin \varphi$, а φ — кут між ρ та x . На підставі викладеного вище можна стверджувати, що така частинка також буде мати ненульові мультипольні моменти (b_2, b_4, b_6), а потенціал взаємодії між двома такими частинками матиме вигляд

$$\frac{U}{4\pi r_0 K} = b_2^2 4! \frac{P_4(\cos \theta)}{r^5} + 2b_2 b_4 6! \frac{P_6(\cos \theta)}{r^7} + (2b_2 b_6 + b_4^2) 8! \frac{P_8(\cos \theta)}{r^9} + 2b_4 b_6 10! \frac{P_{10}(\cos \theta)}{r^{11}} + b_6^2 12! \frac{P_{12}(\cos \theta)}{r^{13}}, \quad (5.92)$$

де r вимірюється в радіусах частинок r_0 і $r \geq 2$.

Вище показано, що сферичні частинки з буджумами мають $b_2 \approx -0.36 < 0$. Водночас частинка з чистим кільцем Сатурна має $b_2 > 0$. Тому слід очікувати, що квадрупольний момент становитиме $|b_2| \approx 0$ для ПМ.

Пружні взаємодії між полістирольними мікросферами відрізняються від усіх інших колоїдних взаємодій. Автори [274] використали голографічний оптичний твізер (ГОТ) для того, щоб оптично захопити одну стаціонарну ПМ частинку і потім підвести іншу частинку на різні відстані \mathbf{R} під різними кутами до напрямку \mathbf{n}_0 . Траєкторії частинок залежно від часу спостереження і різних початкових позицій другої частинки показано на рис. 5.19. На рисунку час руху частинки кодується відповідно до шкали кольору і максимальний пройдений час $t_{max} - t_0$ позначено біля кожної траєкторії. R_{\parallel} і R_{\perp} — відповідні паралельні та перпендикулярні до \mathbf{n}_0 компоненти відстані \mathbf{R} між частинками. ПМ радіуса

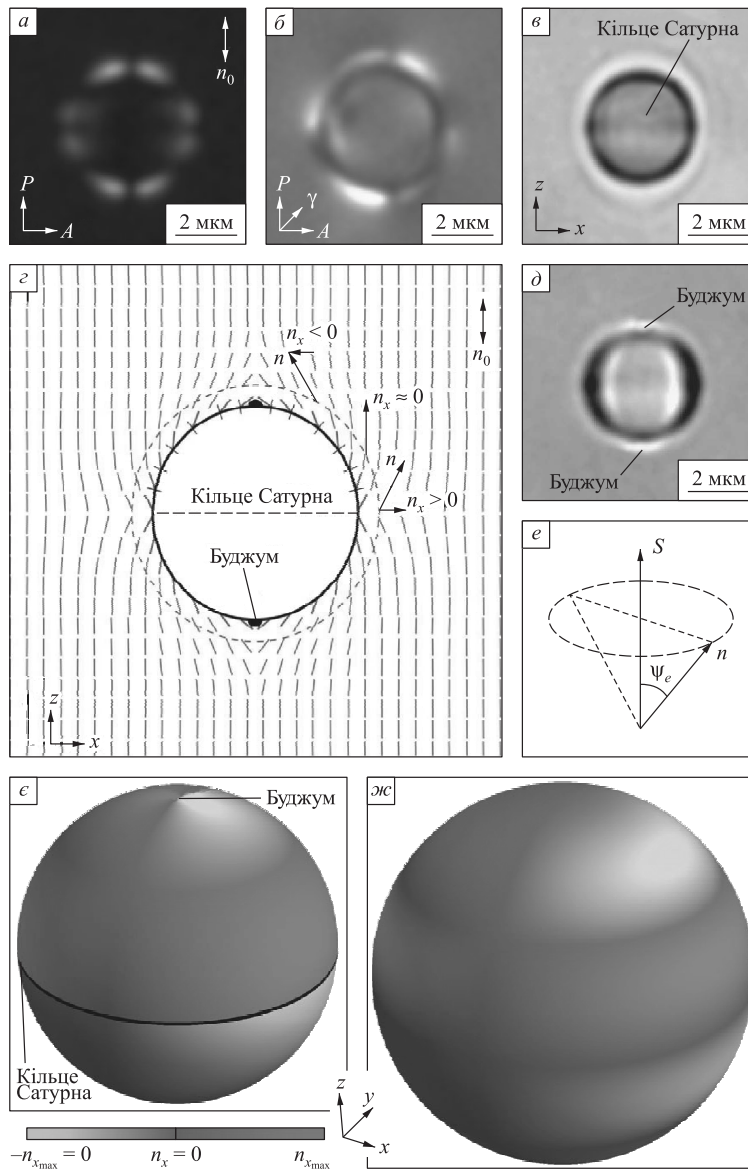


Рис. 5.18. Пружний гексадекаполь, індукований колоїдною полістірольною мікросферою: *a*, *б* — фото, отримані з ПОМ, *в*, *д* — звичайним мікроскопом; *P*, *A* і γ позначають схрещені поляризатор, аналізатор і фазову затримуючу 530 нм пластинку (повернуту під кутом 45° до *P* і *A*); *д* — схематична діаграма індукованого розподілу $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, яка задовольняє нахилені граничні умови на поверхні ПМ з постійним кутом ψ_e до нормалі \mathbf{s} у кожній точці поверхні; *e* — схематичне представлення кінечно вироджених граничних умов; *e*, *жс* — тривимірні візуалізації x -ї компоненти \mathbf{n}_x поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на самій поверхні ПМ для $\psi_e = 45^\circ$ (*e*) і на сферичній поверхні *шуби* з радіусом $1.2r_0$ (*жс*); *z* — розрахунок за формулою (5.91) з $(b_2, b_4, b_6) = (-0.017, -0.092, 0.003)$ [274]

r_0 оточена виключеним об'ємом радіуса $2r_0$ та зоною нелінійних деформацій (шубою) з відповідним радіусом $R = 2.4r_0$. На відміну від дипольних та квадрупольних колоїдних частинок, кутова залежність цих пружних сил має вісім сегментів притягання, розділених вісьмома сегментами відштовхування. Ці кутові сектори притягання і відштовхування кількісно корелюють з яскравими та темними зонами ПОМ зображень (див. рис.5.18). Рівняння руху мають форму $\xi \dot{\mathbf{R}} \approx \mathbf{F}_{int}$, де $\mathbf{F}_{int} = -\nabla U$ і U взято з (5.92). Інтегруванням цього рівняння отримують колоїдну траєкторію $\mathbf{R}_{theor}(t)$, а фітуванням експериментального $\mathbf{R}_{exp}(t)$ усередині різних кутових секторів для потенціалу (5.89) — унікальний набір мультипольних моментів $(b_2, b_4, b_6) = (-0.017, -0.092, 0.003)$ (рис. 5.20). Ця тріада моментів дає енергію взаємодії, яка має два мінімуми в кожному з квадрантів (див. рис. 5.19), і кутові мінімуми залежать від відстані R . Наприклад, якщо візьмемо радіус шуби наближено $r_c = 1.2r_0$, то мінімальна відстань між частинками становитиме $R = 2.4r_0$. Для такої відстані кутова залежність потенціалу має два мінімуми при кутах $\theta_1 \approx 34^\circ$ і $\theta_2 \approx 72^\circ$. Це лише трохи відрізняється від експериментально знайдених кутів $\theta_{1,exp} \approx 22^\circ - 26^\circ$ та $\theta_{2,exp} \approx 64^\circ - 75^\circ$, і ця різниця обумовлена порушенням точного принципу суперпозиції, неточковістю частинок та внеском нелінійних деформацій у зоні самої шуби на відстанях від r_0 до $1.2r_0$ від центра кожної частинки.

Квадрупольний момент $b_2 = -0.017$ справді виявляється малим згідно з аргументами, наведеними вище. Головний внесок у взаємодію дає гексадекапольний момент $b_4 = -0.092$, тому такі частинки отримали назву *гексадекапольні колоїди*.

Однак останній 64-польний момент b_6 також має велике значення на малих відстанях. Важливість третього 64-польного моменту $b_6 = 0.003$ проілюстровано на рис. 5.21. Профітувати $\mathbf{R}_{exp}(t)$ при $b_6 = 0$ на близьких відстанях $2r_0 < R < 4r_0$ неможливо. Це означає, що третій ненульовий момент b_6 відіграє вирішальну роль у визначенні кутів колоїдних структур для ПМ частинок. Те саме ми вже бачили для простих гліцеринових крапель з планарними умовами, де останній момент b_6 визначив кут $\theta \approx 34.5^\circ$ за експериментального значення $\theta \approx 30^\circ$. Отже, полістирольні мікросфери можуть бути ефективно описані як пружні тріади мультипольних моментів $(b_2, b_4, b_6) = (-0.017, -0.092, 0.003)$ з кожним необхідним моментом b_l .

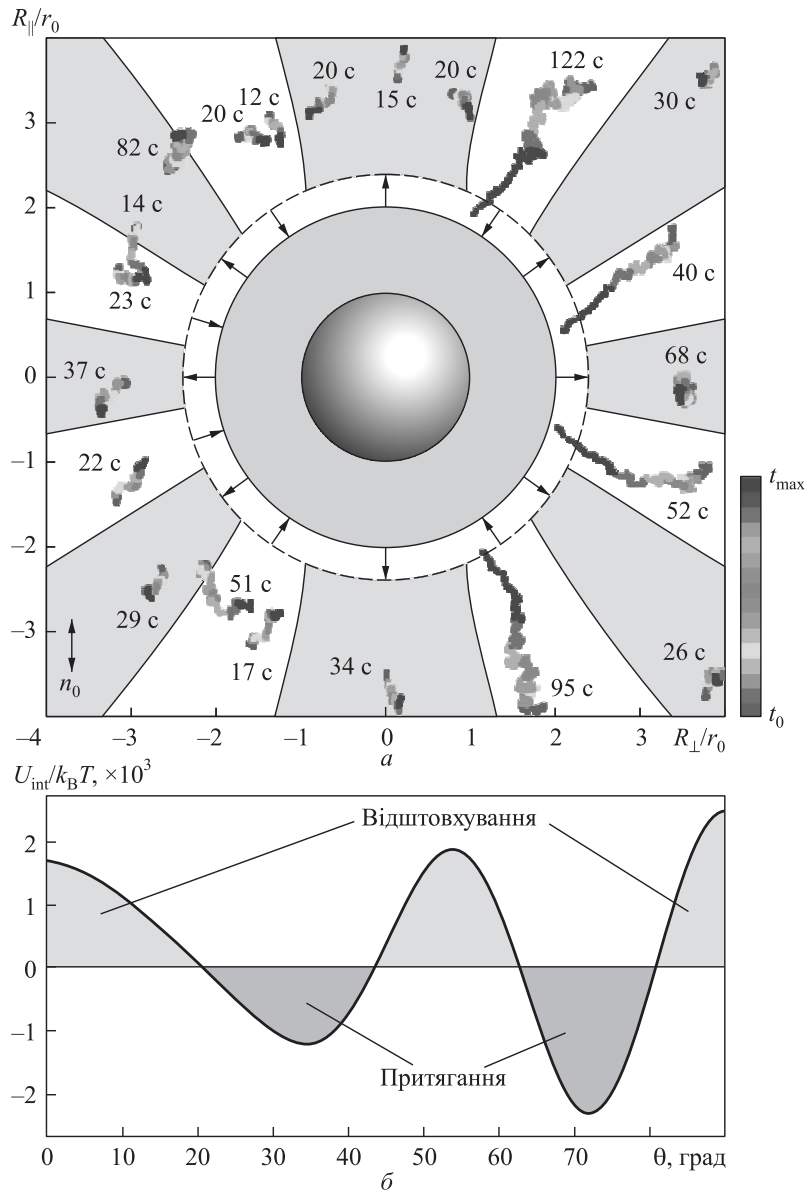


Рис. 5.19. Пружні взаємодії колоїдних гексадекаполів: *a* — кутова залежність взаємодії, яка досліджувалась трекінгом руху частинки, відпущеної з різних позицій відносно іншої фіксованої частинки; *b* — залежність парного потенціалу U_{int} від кута θ для двох частинок на відстані $R = 2.4r_0$ (мінімум при $\theta_1 \approx 34^\circ$ і $\theta_2 \approx 72^\circ$) [274]

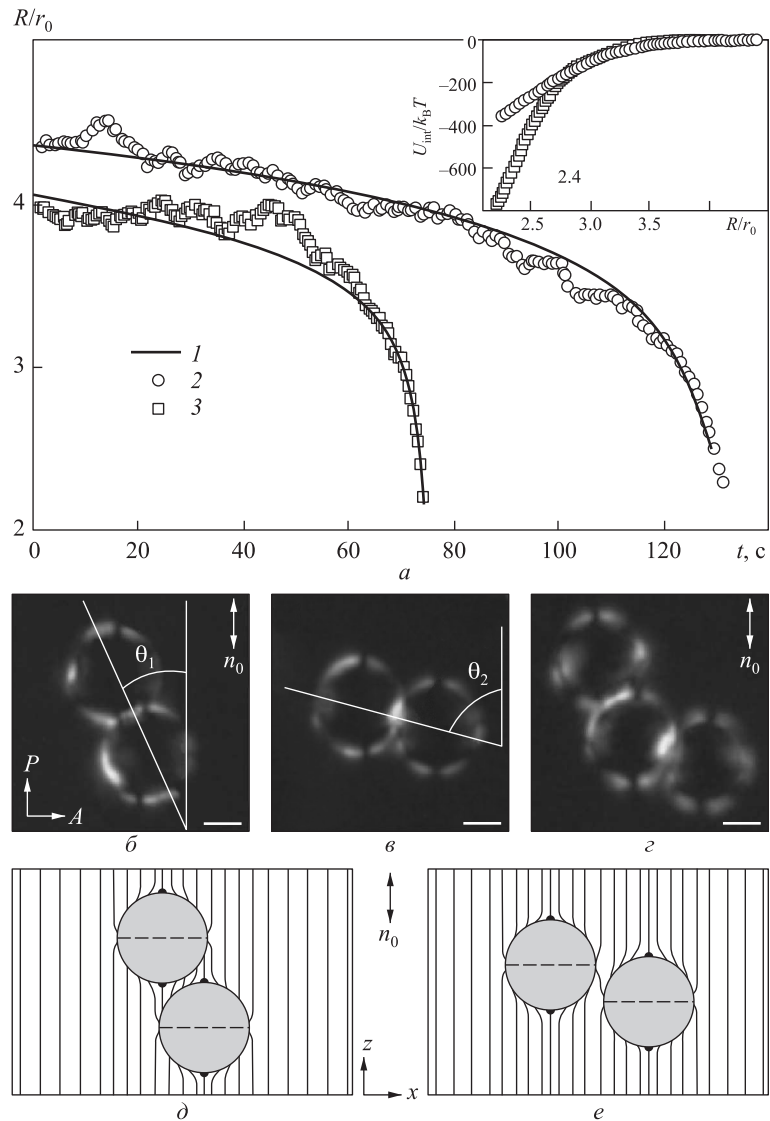


Рис. 5.20. Самоорганізація колоїдних гексадекаполів: a — залежність відстані R від часу t уздовж двох різних кутів притягання: 1 — середньоквадратичне фітування $R(t)$, обчислене зі спрощеного рівняння руху з потенціалом (5.92) та параметрами $(b_2, b_4, b_6) = (-0.017, -0.092, 0.003)$; 2 — $\theta_1 = 23^\circ$; 3 — $\theta_2 = 75^\circ$. На вставці показано залежність U_{int} від R ; б, в — ПОМ мікрофотографії самоорганізації в димери гексадекаполів з \mathbf{R} уздовж θ_1 і θ_2 до \mathbf{n}_0 відповідно; г — ПОМ мікрофотографія зігнутого колоїдного ланцюга; д, е — схематичні діаграми $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ для колоїдних димерів, показаних на рис. 5.20 в і г. Масштаб 2 μm [274]

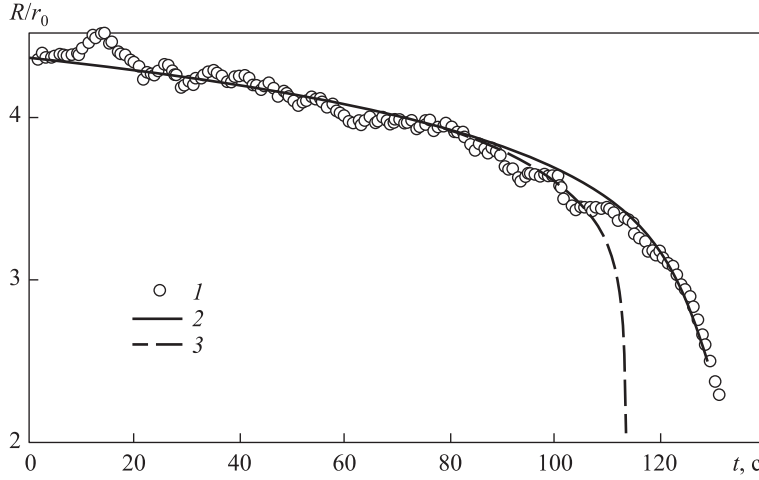


Рис. 5.21. Залежність відстані між центрами частинок від часу $R(t)$ уздовж напрямку притягання відносно \mathbf{n}_0 : 1 — $\theta_1 = 23^\circ$; 2 — фітування з трьома моментами $(b_2, b_4, b_6) = (-0.017, -0.092, 0.003)$; 3 — фітування з двома моментами $(b_2, b_4) = (-0.026, -0.071)$ [274]

5.9 Оцінка розміру шуби та межі застосовності мультипольного розвинення

З'ясуємо вплив нелінійності та межі застосовності мультипольного розвинення на прикладі сферичних частинок з буджумами на полюсах. У параграфі 5.1 ми ввели поняття *шуба*. Спробуємо оцінити її величину.

Щоб визначити межі застосовності мультипольного розвинення, оцінимо величину ангармонічних поправок:

$$F_{anhar} = \frac{K}{2} \int d^3x (\nabla n_z)^2 = \frac{K}{8} \int d^3x \frac{(\nabla n_\perp^2)^2}{(1 - n_\perp^2)} = \int d^3x f_{anhar}(\mathbf{x})$$

і порівняємо її з внеском гармонічних членів:

$$F_{har} = \frac{K}{2} \int d^3x (\nabla n_\mu)^2 = \int d^3x f_{har}(\mathbf{x}).$$

Якщо підставити розв'язок (5.88) з параметрами $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$ у F_{anhar} і F_{har} , то після інтегрування отримаємо $F_{har} =$

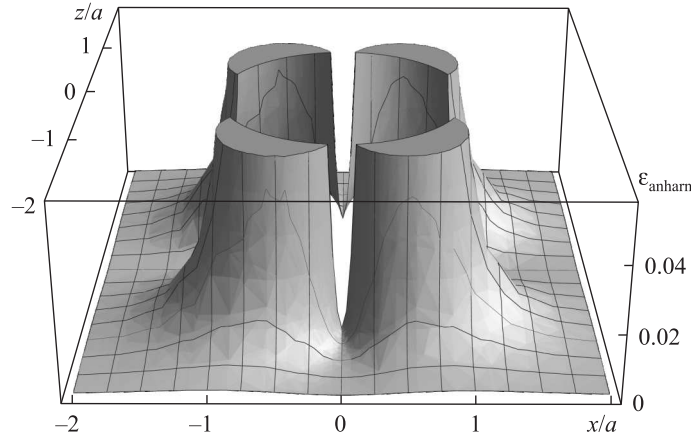


Рис. 5.22. Розподіл відношення ангармонічної та гармонічної енергій $\varepsilon_{anharm}(\mathbf{x})$ (5.93) в площині zx навколо сферичної частинки одиничного радіуса

$= 3.239Ka$ і $F_{anhar} = 1.065Ka$, що відповідає загальній енергії деформацій $F_{deform} = 4.3Ka$. Введемо відношення густини ангармонічної та гармонічної деформаційної енергій:

$$\varepsilon_{anharm}(\mathbf{x}) = \frac{f_{anhar}(\mathbf{x})}{f_{har}(\mathbf{x})} = \frac{(\nabla n_{\perp}^2)^2}{4(\nabla n_{\mu})^2(1 - n_{\perp}^2)}. \quad (5.93)$$

На рис. 5.22 зображено $\varepsilon_{anharm}(z, x)$ у площині zx ($\mathbf{n}_0 \parallel z$). Нескладно помітити, що $\varepsilon_{anharm}(z, x)$ локалізоване в зоні $0.2a - 0.3a$ від поверхні частинок і швидко спадає зі збільшенням відстані до менш ніж 10% (рис. 5.23).

Отже, можемо стверджувати, що приблизний розмір шуби (див. рис. 5.1) становить $0.2a - 0.3a$, вона локалізована на відстані $a < r \lesssim 1.3a$. Такі розміри добре узгоджуються з відомими характеристиками топологічних дефектів. Так, у праці [55] було знайдено, що гіперболічний їжак знаходиться на відстані $r = 1.22a$, а кільце Сатурна (дисклінаційна лінія) — на відстані $r = 1.08a$ від центра частинки.

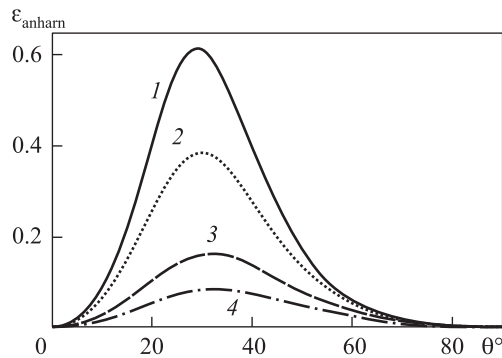


Рис. 5.23. Залежність відношення ангармонічної та гармонічної енергій $\varepsilon_{anharm}(\theta, r)$ у першій координатній чверті для різних відстаней від центра сферичної частинки від θ – кута між r та z : 1 – $r/a = 1.06$; 2 – $r/a = 1.1$; 3 – $r/a = 1.2$; 4 – $r/a = 1.3$

5.10 Загальна парадигма — колоїдні частинки як пружні тріади в нематику

Підсумовуючи викладене вище, сформулюємо загальну парадигму пружних взаємодій між колоїдними частинками в нематичному рідкому кристалі. Навколо кожної колоїдної частинки можна виділити три зони деформацій директора. Перша — *шуба* — зона топологічних дефектів (зона 1 на рис. 5.24). Відхилення директора від основного стану є великими, і гармонічне наближення не працює. Як наслідок, рівняння Ейлера–Лагранжа є нелінійними, а принцип суперпозиції не виконується. Приблизний розмір зони 1 становить $0.2a$ – $0.3a$, локалізована вона на відстані $a < r \lesssim 1.3a$. Такі розміри добре узгоджуються з відомими характеристиками топологічних дефектів.

Одразу за *шубою* розташовується зона 2 на рис. 5.24. У цій зоні ангармонічні поправки є малими, і поле директора з високою точністю може бути представлене мультипольним розвиненням. Важливо, що тут співіснують мультипольні моменти всіх можливих з точки зору симетрії порядків (від 10 до 60% деформацій у цій зоні створені мультиполями високих порядків). Локалізована зона 2 на відстанях $1.3a \lesssim r \lesssim 4a$. У ній наближено виконується принцип суперпозиції і відбувається перехід



Рис. 5.24. Загальна структура розподілу директора навколо колоїдної частинки

від топологічних дефектів до домінантного мультипольного моменту¹, яким і описуються деформації в зоні 3. У зоні 2 наближено кожену колоїдну частинку можна представити як тріаду — набір трьох ненульових мультипольних моментів.

Можемо стверджувати, що сферичні частинки з буджунами на полюсах можна описати трійкою чисел (*тріадою*) — $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$. Полістирольні мікросфери з праці [270] можуть бути ефективно описані як пружні тріади мультипольних моментів $(b_2, b_4, b_6) = (-0.017, -0.092, 0.003)$ з кожним необхідним моментом b_l . Дипольну частинку з гіперболічним їжаком можна наближено розглядати як тріаду $(b_1, b_2, b_3) = (2.04, -0.72, 0.157)$.

Зона 3 локалізована на відстанях $r \gtrsim 4a = 2D$ (див. рис. 5.24). Внесок мультипольних моментів високих порядків не перевищує 10%. Поведінка директора визначається першим ненульовим доданком у мультипольному розвиненні (5.79).

Розглянутий підхід є простим і ефективним інструментом для розуміння причин, а особливо наслідків існування взаємодій через деформації поля директора в рідких кристалах і дає змогу коректно описувати 2D і 3D структури, створені такими частинками, що продемонстровано в розділі 8.

¹Момент найнижчого порядку.

5.11 Поведінка частинок у викривленому полі директора

Розглянемо одну частинку в викривленому полі директора $\mathbf{n}(\mathbf{x})$, яка знаходиться в точці \mathbf{x} . Енергію системи РК + частинка в картезіанській локальній системі координат, де директор має вигляд $\mathbf{n}(\mathbf{x}) = (n_x, n_y, 1)$, записуємо так:

$$F_{\text{eff}} = K \int d\mathbf{x} \left[\frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi q_\mu(\mathbf{x})n_\mu - 4\pi p_\mu^\alpha(\mathbf{x})\partial_\alpha n_\mu - 4\pi Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x})\partial_\alpha\partial_\beta n_\mu \right]. \quad (5.94)$$

Перший доданок у (5.94) — це об'ємна енергія власне рідкого кристала, а сума трьох останніх доданків — це енергія взаємодії частинки з рідким кристалом. Якщо від цього виразу відняти власну енергію частинки в незбуреному полі директора $\mathbf{n}(\mathbf{x}) = (0, 0, 1)$ та енергію об'ємних деформацій директора, спричинених зовнішніми силами, то залишиться власне енергія частинки в викривленому полі директора $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ у картезіанській локальній системі координат у точці \mathbf{x} :

$$F_{\text{self,curv}} = -4\pi K q_\mu n_\mu(\mathbf{x}) - 4\pi K p_\mu^\alpha \partial_\alpha n_\mu(\mathbf{x}) - 4\pi K Q_\mu^{\alpha\beta} \partial_\alpha \partial_\beta n_\mu(\mathbf{x}). \quad (5.95)$$

Для подальшого розгляду введемо наступні припущення про частинку: якщо частинка має пружний заряд $\mathbf{q} = (q_x, q_y, 0)$, то залишаємо тільки перший доданок, пов'язаний з зарядом. Якщо пружний заряд у частинки дорівнює нулю, то припускаємо, що вона має принаймні дві площини симетрії. Тож описуємо всі можливі дипольні доданки (без гелікоїдальної закрутки) для частинок з двома площинами симетрії (або двома вертикальними XZ і YZ (рис. 5.25, *a*, *в*, *г*), або однією вертикальною YZ і однією горизонтальною XU (рис. 5.25, *б* в локальній системі координат). Внесок у гелікоїдальний дипольний момент p_{hel} будуть давати будь-які аксіально-симетричні частинки з нарізкою (див. рис. 5.25, *в*, *а* також рис. 5.2).

Розглянемо внески від квадрупольних моментів для частинок з будь-якими двома або трьома площинами симетрії (рис. 5.25, *a*, *б*, *г*, *д*). Внесок у гелікоїдальний квадрупольний момент Q_{hel} будуть давати лише конусоподібні (тобто без горизонтальної площини симетрії) аксіально-симетричні частинки з нарізкою (рис. 5.25, *в*). Тоді, користуючись даними табл. 5.1 і 5.2, записуємо вираз (5.95) у такому вигляді:

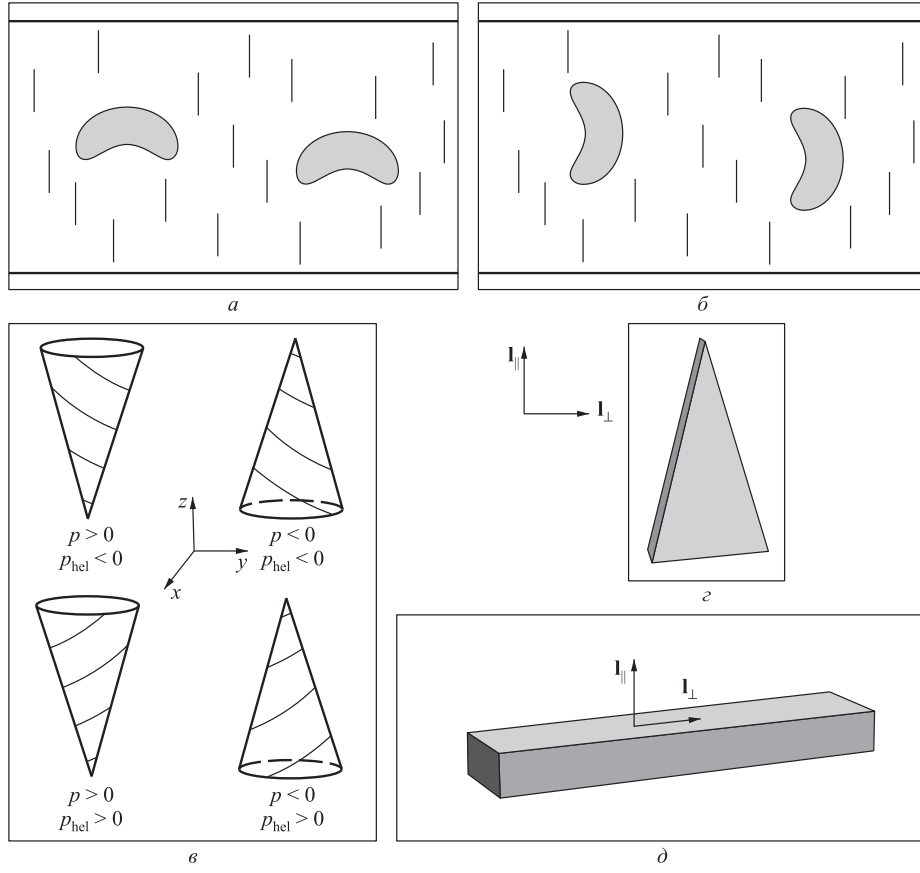


Рис. 5.25. Дипольні і квадрупольні частинки: *a* — бананоподібні дипольні частинки з двома вертикальними площинами симетрії; *б* — бананоподібні дипольні частинки з однією вертикальною і однією горизонтальною площинами симетрії; *в* — аксіально-симетричні дипольні частинки зі звичайним пружним дипольним моментом p і гелікоїдальним моментом p_{hel} ; *г* — трикутна частинка з двома вертикальними площинами симетрії; *д* — квадрупольна частинка з двома різними квадрупольними моментами

$$\begin{aligned}
 F_{self,curv} = & -4\pi K q_\mu n_\mu - \\
 & -4\pi K [p_x^x \partial_x n_x + p_y^y \partial_y n_y + p_x^y \partial_y n_x + p_y^x \partial_x n_y + p_y^z \partial_z n_y] - \\
 & -4\pi K [2Q_x^{xz} \partial_z \partial_x n_x + 2Q_y^{yz} \partial_z \partial_y n_y + 2Q_y^{xz} \partial_z \partial_x n_y + 2Q_x^{yz} \partial_z \partial_y n_x].
 \end{aligned} \tag{5.96}$$

Далі записуємо (5.96) у глобальній системі координат:

$$F_{\text{self,curv}} = F_{\text{Coul,curv}} + F_{\text{Dip,curv}} + F_{\text{Quad,curv}}, \quad (5.97)$$

$$F_{\text{Coul,curv}} = -4\pi K \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}, \quad (5.98)$$

$$F_{\text{Dip,curv}} = -4\pi K p (\mathbf{l}_{\parallel} \mathbf{n}) \text{div} \mathbf{n} - 4\pi K \Delta p (\mathbf{l}_{\parallel} \mathbf{n}) \mathbf{l}_{\perp} (\mathbf{l}_{\perp} \nabla) \mathbf{n} - \\ -4\pi K p_{\text{hel}} (\mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n}) - 4\pi K p_{\text{ban}} \mathbf{l}_{\perp} (\mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n}), \quad (5.99)$$

$$F_{\text{Quad,curv}} = -4\pi K Q (\mathbf{n} \nabla) \text{div} \mathbf{n} - 4\pi K \Delta Q \mathbf{l}_{\perp} (\mathbf{l}_{\perp} \nabla) (\mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n}) - \\ -4\pi K Q_{\text{hel}} (\mathbf{l}_{\parallel} \mathbf{n}) \mathbf{n} (\mathbf{n} \nabla) \text{rot} \mathbf{n}, \quad (5.100)$$

де формула (5.98) справедлива лише в околі деякого вектора \mathbf{n}_0 такого, що $(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) \cdot \mathbf{n}_0 \approx 0$ і вектор \mathbf{q} перпендикулярний до \mathbf{n}_0 (фактично вектор \mathbf{n}_0 задає основний стан, вакуум у цій зоні, визначає деякий середній напрямок і задає вектор заряду \mathbf{q} у цій зоні. Якщо, наприклад, $\mathbf{n}_0 \parallel z$, то $\mathbf{q} = (q_x, q_y, 0)$). Далі $p = p_x^x$, $p_{\text{hel}} = p_y^x = -p_x^y$, $p_{\text{ban}} = -p_y^z$, $\Delta p = p_y^y - p_x^x$, $Q = 2Q_x^{xz}$, $\Delta Q = 2(Q_x^{xz} - Q_y^{yz})$, $Q_{\text{hel}} = 2Q_y^{xz} = -2Q_x^{yz}$ і локально осі уздовж вектора $\mathbf{n} = \mathbf{l}_{\parallel}$ та y вздовж вектора \mathbf{l}_{\perp} . Зауважимо ще раз, що вираз (5.99) описує дипольну власну енергію у викривленому полі директора для довільної частинки з двома площинами симетрії. Тут вектор $\mathbf{l}_{\parallel} = \mathbf{n}(\mathbf{x})$ — вектор уздовж частинки, що збігається з локальним директором $\mathbf{n}(\mathbf{x})$, а вектор \mathbf{l}_{\perp} — перпендикулярний до нього і лежить у вертикальній площині симетрії частинки (див. рис. 5.25). Вираз (5.100) описує квадрупольну енергію у викривленому полі директора для будь-якої дипольної частинки з двома площинами симетрії, а також для квадрупольної частинки з трьома площинами симетрії (див. рис. 5.25). Фактично ми не знаємо точно напрямок вектора \mathbf{l}_{\perp} , його треба визначити з мінімуму повної енергії (5.97).

Застосуємо вирази (5.99) і (5.100) для конкретних випадків різних частинок.

Для звичайних аксіально-симетричних частинок без гелікоїдальної нарізки енергія у викривленому полі директора набуває простого вигляду:

$$F_{\text{axial-sym,curv}} = -4\pi K p (\mathbf{l}_{\parallel} \mathbf{n}) \text{div} \mathbf{n} - 4\pi K Q (\mathbf{n} \nabla) \text{div} \mathbf{n}, \quad (5.101)$$

де для дипольних частинок з гіперболічним їжаком (див. рис. 5.1, *a*) треба враховувати обидва доданки, а для симетричних квадрупольних частинок залишається лише другий доданок. Причому $Q > 0$ для конфігурації кільце Сатурна (див. рис. 5.1, *б*) і $Q < 0$ для конфігурації з буджумами (див. рис. 5.1, *в*). Цей результат збігається з даними у праці [55] і означає, що дипольна частинка буде рухатися в зону сильних сплей-деформацій. Це відповідає результатам експериментальних спостережень за малими водяними краплями у великій краплі нематика. Якщо умови на границі нематика нормальні, то краплини води збираються в центрі, поблизу радіального їжака. Якщо ж умови планарні, то краплини води притягуються в зону поверхневих буджумів [4].

Частинки з квадрупольною конфігурацією будуть рухатися по-різному залежно від знака енергії зчеплення. Для планарного зчеплення $W > 0$ і $Q < 0$, а для гомеотропного $Q > 0$ і $W < 0$. Тому частинки з планарним зчепленням будуть рухатися в зону великих сплей-деформацій, а частинки з гомеотропним зчепленням — подалі від таких зон.

Для *аксіально-симетричних частинок з гелікоїдалною нарізкою* (див. рис. 5.25, *в*) енергія набуває такого вигляду:

$$F_{\text{axial-helic,curv}} = -4\pi K p(\mathbf{l}_{\parallel}\mathbf{n})\text{div}\mathbf{n} - 4\pi K p_{\text{hel}}(\mathbf{n} \cdot \text{rot}\mathbf{n}) - \\ -4\pi K Q(\mathbf{n}\nabla)\text{div}\mathbf{n} - 4\pi K Q_{\text{hel}}(\mathbf{l}_{\parallel}\mathbf{n})\mathbf{n}(\mathbf{n}\nabla)\text{rot}\mathbf{n}, \quad (5.102)$$

де $p = 0$ і $Q_{\text{hel}} = 0$, якщо частинка має горизонтальну площину симетрії (див. рис. 5.2).

Для *аксіально-несиметричних дипольних частинок, що мають дві вертикальних площини симетрії* (див. рис. 5.25, *a, з*), енергія має вигляд

$$F_{\text{dip,vv,curv}} = -4\pi K p(\mathbf{l}_{\parallel}\mathbf{n})\text{div}\mathbf{n} - 4\pi K \Delta p(\mathbf{l}_{\parallel}\mathbf{n})\mathbf{l}_{\perp}(\mathbf{l}_{\perp}\nabla)\mathbf{n} - \\ -4\pi K Q(\mathbf{n}\nabla)\text{div}\mathbf{n} - 4\pi K \Delta Q\mathbf{l}_{\perp}(\mathbf{l}_{\perp}\nabla)(\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n}). \quad (5.103)$$

Для *аксіально-несиметричних дипольних бананоподібних вертикальних частинок, що мають одну вертикальну і одну горизонтальну площини симетрії* (див. рис. 5.25, *б*), енергія набуває такого вигляду:

$$F_{\text{banana,curv}} = -4\pi K p_{\text{ban}}\mathbf{l}_{\perp}(\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n}) - \\ -4\pi K Q(\mathbf{n}\nabla)\text{div}\mathbf{n} - 4\pi K \Delta Q\mathbf{l}_{\perp}(\mathbf{l}_{\perp}\nabla)(\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n}). \quad (5.104)$$

Зупинимось на впливі вищих похідних на поведінку окремої частинки

у викривленому полі директора. Розглянемо лише випадок аксіально-симметричних дипольних і/або квадрупольних частинок без гелікоїдальної нарізки. Ефективний функціонал для таких частинок з урахуванням вищих похідних має вигляд (5.80), а власна енергія у викривленому полі директора — вигляд

$$F_{self,high,curv} = -4\pi K \sum_{l=1}^N a_l \partial_\mu \partial_z^{l-1} n_\mu(\mathbf{x}). \quad (5.105)$$

У розділі 4 було показано, що для асиметричних дипольних частинок треба брати дипольний, квадрупольний і октупольний моменти (a_1, a_2, a_3) , а для симетричних квадрупольних частинок — квадрупольний, гексадекапольний і 64-польний моменти (a_2, a_4, a_6) . Тоді енергія аксіально-симетричної дипольної частинки у викривленому полі директора в глобальній системі координат матиме вигляд

$$F_{Dip,curv} = -4\pi K p(\mathbf{1}_{||}\mathbf{n})div\mathbf{n} - 4\pi K Q(\mathbf{n}\nabla)div\mathbf{n} - 4\pi K Q_3(\mathbf{n}\nabla)^2 div\mathbf{n}, \quad (5.106)$$

де p — дипольний момент; Q — квадрупольний момент; Q_3 — октупольний момент.

Аналогічно енергія аксіально-симетричної квадрупольної частинки у викривленому полі директора в глобальній системі координат матиме вигляд

$$F_{Quad,curv} = -4\pi K Q(\mathbf{n}\nabla)div\mathbf{n} - 4\pi K Q_4(\mathbf{n}\nabla)^3 div\mathbf{n} - 4\pi K Q_6(\mathbf{n}\nabla)^5 div\mathbf{n}. \quad (5.107)$$

Зазвичай вищими похідними можна знехтувати, але в деяких зонах вони можуть давати істотний внесок.

Розглянемо більш конкретні експериментально спостережувані ситуації:

а) у випадку експерименту [4] маємо сферичну краплю нематичного рідкого кристала з нормальними граничними умовами для директора на її поверхні. Такі граничні умови визначають радіальний розподіл директора всередині краплі з дефектом (радіальним їжаком) у центрі (рис. 5.26). У цьому випадку основний стан директора можна представити в сферичних координатах як $n_r = 1, n_\theta = 0, n_\varphi = 0$. Для такого розподілу $div\mathbf{n} = \frac{1}{r}$, де r — відстань до центра краплі. Якщо колоїдна частинка має деформаційний дипольний момент, направлений уздовж

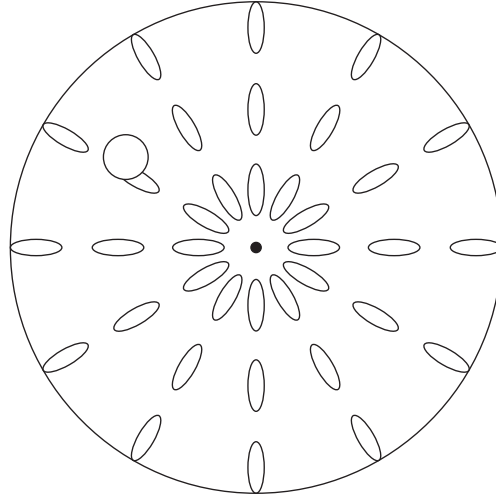


Рис. 5.26. Розподіл директора в краплі нематика з нормальними крайовими умовами

директора, то вільна енергія такої частинки в нашому випадку має вигляд $F_1 = -4\pi K p_r \frac{1}{r}$. Інакше кажучи, частинки повинні рухатися до центра краплі, що і спостерігалось експериментально авторами [4]. Дипольний характер взаємодії між частинками формує ланцюгову структуру в центрі краплі рідкого кристала (рис. 5.27). Подібну картину можна спостерігати і тоді, коли колоїдні частинки мають квадрупольну конфігурацію. У цьому випадку вільну енергію частинки визначають так:

$$F_2 = -4\pi K Q (\mathbf{n} \cdot \nabla) \operatorname{div} \mathbf{n} = 4\pi K Q \frac{1}{r^2}. \quad (5.108)$$

Вільна енергія обернено пропорційна квадрату відстані. Це означає, що сила, яка рухатиме частинку до центра, залежить від відстані і тим більша, чим ближче до центра знаходиться частинка. У цьому випадку також буде формуватися ланцюжкова структура, але не паралельна до директора;

б) у рамках запропонованого наближення розглянемо взаємодію колоїдних частинок з дисклінаційною лінією, яка майже завжди присутня в нематичному рідкому кристалі. Нехай дисклінаційна лінія розташована вздовж осі z (рис. 5.28). У циліндричних координатах деформації директора, які виникають за присутності лінійного топологічного дефекту, можна визначити як $\mathbf{n} = (n_z, n_\rho, n_\varphi)$ з компонентами $n_z = 0, n_\varphi = 0$

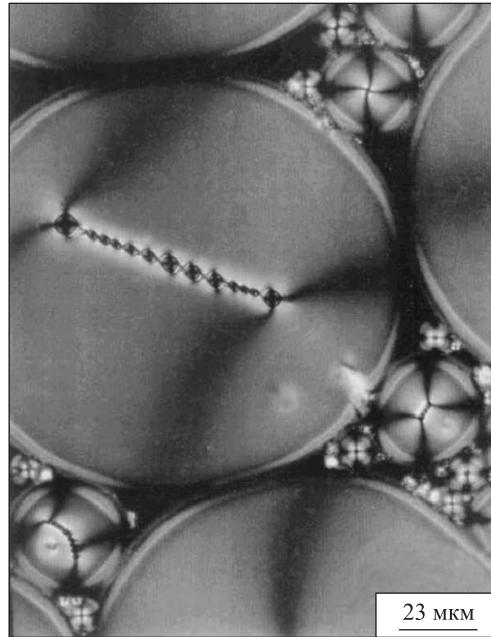


Рис. 5.27. Ланцюжок краплин води в краплі нематика [4]

та $n_\rho = 1$, де ρ — відстань до центра лінії в площині, перпендикулярній до осі цієї лінії. Вільну енергію колоїдної частинки в присутності дисклінаційної лінії запишемо у вигляді

$$F_1 = -4\pi K p \operatorname{div} \mathbf{n} = -4\pi K p \frac{1}{\rho}. \quad (5.109)$$

Вираз (5.109) описує притягання за кулонівським законом. Якщо колоїдна частинка має квадрупольну конфігурацію, то вільну енергію можна записати в іншій формі:

$$F_2 = -4\pi K Q (\mathbf{n} \cdot \nabla) \operatorname{div} \mathbf{n} = 4\pi K Q \frac{1}{\rho^2}. \quad (5.110)$$

Частинка з $Q < 0$ (наприклад, сфера з буджумами) притягується до дисклінаційної лінії за таким законом, а частинка з $Q > 0$ (наприклад, сфера з кільцем Сатурна) відштовхується від неї. Кулонівський характер притягання дипольних частинок до дисклінаційної лінії підтверджено результатами експериментів, наведеними в [246].

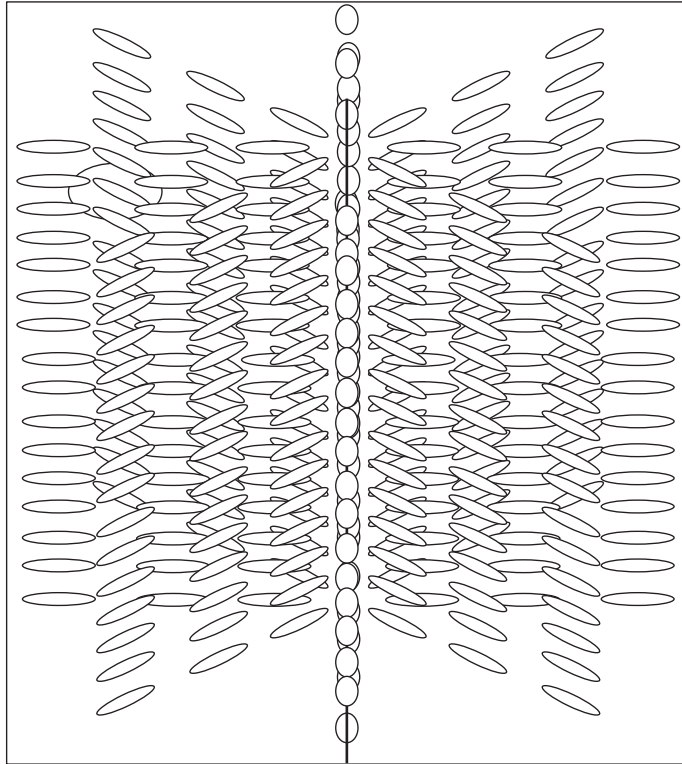


Рис. 5.28. Краплина води в нематіку з дисклінаційною лінією

Якщо розглянемо довільну дисклінацію сили m , то кут повороту θ директора в площині, перпендикулярній до дисклінації, $\theta = m\varphi$, тому дипольна колоїдна частинка буде притягуватися до дисклінації за законом

$$F_1 = -4\pi K p \operatorname{div} \mathbf{n} = -4\pi K p m \frac{1}{\rho} \cos(m-1)\varphi, \quad (5.111)$$

а квадрупольна частинка — за законом

$$F_2 = -4\pi K Q (\mathbf{n} \cdot \nabla) \operatorname{div} \mathbf{n} = 4\pi K Q m \frac{1}{\rho^2} [1 - \sin^2(m-1)\varphi]; \quad (5.112)$$

в) наступний приклад описує ситуацію, коли деформації директора не мають особливостей у своєму неперервному розподілі. Маємо циліндричний зразок з нормальними граничними умовами на поверхні зразка (рис. 5.29). У циліндричних координатах ρ, φ, z компоненти директора

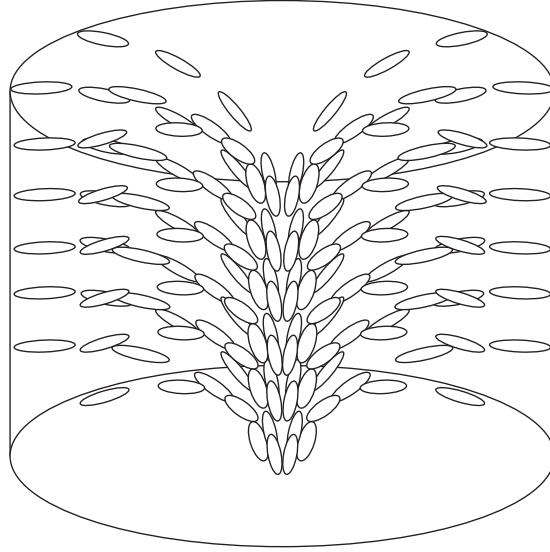


Рис. 5.29. Розподіл директора в циліндричному зразку без особливостей

можна записати як $n_z = \cos u(\rho)$, $n_\rho = \sin u(\rho)$, $n_\varphi = 0$ з крайовими умовами $u(R) = \frac{\pi}{2}$ та $u(0) = 0$, де R — радіус циліндра. В одноконстантному наближенні для $u(\rho)$ знаходимо розв'язок $\tan u(\rho) = \frac{\rho}{R}$. Звідси випливає, що градієнт поля директора не має особливостей у жодній точці всередині циліндра. Такий розв'язок є сумішшю сплей- та бенд-деформацій. За його допомогою можемо визначити вільну енергію колоїдної частинки з дипольною і квадрупольною конфігураціями. Якщо частинка має дипольний момент з різними проекціями p_z і p_ρ , то вільну енергію записуємо у вигляді

$$F_d^{splay} = -4\pi K (p_z n_z + p_\rho n_\rho) \operatorname{div} \mathbf{n}, \quad (5.113)$$

$$F_d^{bend} = -4\pi K (p_z n_z - p_\rho n_\rho) \operatorname{rot}_\varphi \mathbf{n}, \quad (5.114)$$

звідки для даного розподілу директора отримуємо

$$F_d^{splay} = -4\pi K p \frac{4R^3}{(R^2 + \rho^2)^2}, \quad F_d^{bend} = 0. \quad (5.115)$$

Тут враховано, що $p_z = p \sin u$ і $p_\rho = p \cos u$. Таким чином, кожна колоїдна частинка з дипольним моментом буде рухатися до центра зразка.

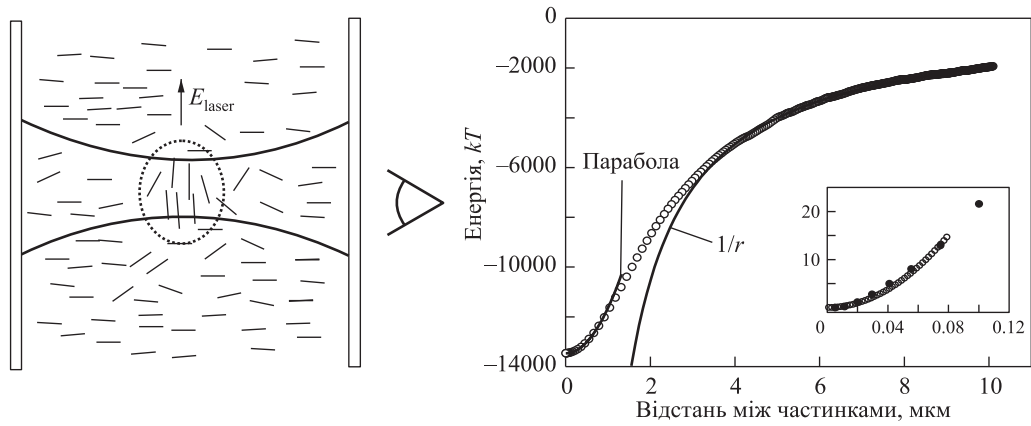


Рис. 5.30. Рух частинок до зони нематика, в якій відбувся оптично індукований перехід Фредерікса, і залежність енергії частинок від відстані між ними

Якщо таких частинок багато, то можливим є утворення ланцюжкової структури вздовж осі циліндричного зразка;

г) експериментально спостерігався рух колоїдних частинок до зони деформацій, індукованих лазерним випромінюванням, або до зони, в якій відбувся оптично індукований перехід Фредерікса (рис. 5.30). У цьому випадку маємо тривимірний розподіл директора, який у циліндричних координатах можна записати так:

$$n_z = \cos \theta, \quad n_\rho = \sin \theta \cos \varphi, \quad n_\varphi = -\sin \theta \sin \varphi, \quad (5.116)$$

де θ — кут між директором і віссю z , а φ — полярний кут. Якщо директор і напрямок лазерного променя мають деякий кут розходження, то потрібно взяти до уваги і ненульові відхилення директора в напрямку z . У всіх випадках директор сильно змінюється в фокусі лазерного променя. У циліндричній системі координат

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{n} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial (\rho n_\rho)}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial n_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial n_z}{\partial z} = \\ &= \frac{\sin \theta}{\rho} + \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial \rho} - \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \cos \theta \cos \varphi - \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial z}. \end{aligned} \quad (5.117)$$

У загальному випадку розподіл директора зовні зони деформацій можна записати так: $\theta = \theta_0 K_0(\lambda \rho) \cos(\lambda z)$, де $K_0(\lambda \rho)$ — функція Бесселя.

Це розв'язок рівняння

$$\Delta\theta = \frac{\partial^2\theta}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\rho} + \frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} = 0, \quad (5.118)$$

якщо θ не є функцією φ і виконуються граничні умови:

$$W\theta_s - K\frac{d\theta_s}{dz} = 0, \quad (5.119)$$

з яких $\lambda\xi = \coth\lambda\frac{L}{2}$, де $\xi = \frac{K}{W}$ — кореляційна довжина, а L — розмір зразка. Якщо $W \rightarrow \infty$, то $\lambda \rightarrow \frac{\pi}{L}$. Зовні зони деформацій маємо інше рівняння:

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\rho} + \frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2\frac{P}{P_c}\theta = 0, \quad (5.120)$$

де P — інтенсивність світла, P_c — критичне значення інтенсивності для оптичного переходу Фредерікса. Слід також врахувати залежність інтенсивності від координати z :

$$P = P_0 \frac{\cosh^2 \frac{L}{\rho_0}}{\cosh^2 \frac{z}{\rho_0}}. \quad (5.121)$$

Такий розподіл інтенсивності визначає різні кругові зони деформації, де присутнє світло. Розмір зони можна взяти у вигляді $\rho_a = \rho_0 \cosh \frac{L}{\rho_0}$, де ρ_0 — радіус зони в центрі світла. У цьому випадку можемо знайти розв'язок нашого рівняння у вигляді $\theta = \chi(\rho)\xi(z)$, де $\chi(\rho)$ і $\xi(z)$ задовольняють рівняння

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial\chi}{\partial\rho} + q\chi = 0 \quad (5.122)$$

та

$$\frac{\partial^2\xi}{\partial z^2} + \left\{ \left(\frac{\pi}{L}\right)^2\frac{P}{P_c} - q \right\} \xi = 0. \quad (5.123)$$

Рівняння (5.123) еквівалентне рівнянню

$$q_0 = \frac{\pi^2}{L^2} \frac{P}{P_c}, \quad (5.124)$$

якщо $L \geq \rho_0$, та $q_0 = 0$, якщо $L \ll \rho_0$. Тоді маємо розв'язок:

$$\chi(\rho) = J_0\left(\frac{\pi}{L}\right) \left(\frac{P}{P_c}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.125)$$

В іншому випадку

$$\chi(\rho) = c \ln c\rho. \quad (5.126)$$

Повертаючись до розв'язку (5.125) про розподіл директора зовні зони деформацій директора, можемо стверджувати, що у випадку $\rho \leq \frac{1}{\lambda}$,

$$K_0(\lambda\rho) \approx -\ln(\lambda\rho) \quad (5.127)$$

можна знайти

$$F_d^{splay} = -4\pi K p_z \frac{1}{\rho} \cos \varphi, \quad (5.128)$$

тобто притягання колоїдної частинки до зони деформацій за кулонівським законом, анізотропне за кутом φ .

Розділ 6

Пружні взаємодії в обмежених нематиках

На практиці завжди мають справу з рідкими кристалами, обмеженими деякими поверхнями. Очевидно, що граничні умови на поверхні обмеженого зразка безпосередньо впливають на розподіл директора в об'ємі, а тим самим і на можливі деформації директора, які спричинені чужорідними включеннями. Це, в свою чергу, може змінити характер і значення енергії ефективної взаємодії між частинками та індукувати взаємодію частинок з обмежувальними поверхнями.

6.1 Метод функцій Гріна для аксіально-симетричних частинок

У попередньому розділі ми розвинули загальний метод опису пружних взаємодій між колоїдними частинками довільної форми. Стисло нагадаємо його, обмежившись сферичними частинками мікрометрових розмірів. Через зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею такої частинки в розподілі директора виникають топологічні дефекти: гіперболічний їжак чи кільце Сатурна у випадку гомеотропного анкорінгу, а у випадку планарного — буджуми. В обох випадках шуби є аксіально-симетричними. Виберемо прямокутну систему координат так, щоб за відсутності частинок директор був паралельним осі z : $\mathbf{n} \parallel z$, $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$. Колоїдні частинки деформують рідкий кристал, що проявляється у відхиленнях n_μ , $\mu = x, y$ директора від основного стану. Поблизу поверхні

частинки деформації є значними, а в ядрах дефектів $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ взагалі незначені. Однак за межами такої шуби з нелінійних деформацій поле директора є близьким до свого основного стану. Тому для об'ємної енергії нематичного рідкого кристала справедливим стає гармонічне наближення:

$$\tilde{F}_{bulk} = \frac{K}{2} \int d^3x (\nabla n_\mu)^2. \quad (6.1)$$

Рівняння Ейлера—Лагранжа для такого функціонала є рівняннями Лапласа:

$$\Delta n_\mu = 0, \quad (6.2)$$

звідки випливає, що за межами шуби директор може бути розвинений за мультиполями $n_x(\mathbf{r}) = p \frac{x}{r^3} + 3c \frac{xz}{r^5}$, $n_y(\mathbf{r}) = p \frac{y}{r^3} + 3c \frac{yz}{r^5}$. Тут пружний дипольний і квадрупольний моменти позначені p і c відповідно (ми врахували симетрії відповідних шуб та прийняли, що $c = 2Q_x^{xz} = 2Q_y^{yz}$). Якщо ці ефективні характеристики частинки відомі, можна замінити точний функціонал вільної енергії деяким ефективним, сконструйованим з пружних мультипольних моментів. У нашому випадку

$$F_{eff} = K \int d^3x \left\{ \frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right\}, \quad (6.3)$$

де $P(\mathbf{x})$ і $C(\mathbf{x})$ — густини відповідних моментів, $\mu = x, y$ і $\partial_\mu n_\mu = \partial_x n_x + \partial_y n_y$. Відповідні рівняння Ейлера—Лагранжа є рівняннями Пуассона, і їхні загальні розв'язки можна записати у вигляді

$$n_\mu(\mathbf{x}) = \int_V d^3x' G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') [-\partial'_\mu P(\mathbf{x}') + \partial'_\mu \partial'_z C(\mathbf{x}')], \quad (6.4)$$

де G — функція Гріна: $\Delta_{\mathbf{x}} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -4\pi \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ для всіх $\mathbf{x}, \mathbf{x}' \in \mathbf{V}$ (\mathbf{V} позначає об'єм рідкого кристала), і $G(\mathbf{x}, \mathbf{s}) = 0$ для всіх \mathbf{s} на поверхні Σ , яка обмежує V (крайові умови вважають умовами Діріхле).

Через лінійність нашого наближення для системи N частинок виконується наступне: $P(\mathbf{x}) = \sum_i p_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ і $C(\mathbf{x}) = \sum_i c_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$. Тоді, підставивши (6.4) в F_{eff} , отримаємо, що $F_{eff} = U^{self} + U^{interaction}$. $U^{self} = \sum_i U_i^{self}$ є сумою всіх одночастинкових енергій $U_i^{self} = U_{dd}^{self} + U_{dQ}^{self} + U_{QQ}^{self}$, якими описується взаємодія окремої частинки з обмежувальними поверхнями:

$$U_{dd}^{self} = -2\pi K p^2 \partial_\mu \partial'_\mu H(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i)|_{\mathbf{x}_i=\mathbf{x}'_i}, \quad (6.5)$$

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

$$U_{QQ}^{self} = -2\pi Kc^2 \partial_z \partial'_z \partial_\mu \partial'_\mu H(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i)|_{\mathbf{x}_i=\mathbf{x}'_i}.$$

З цих виразів вилучено розбіжну частину власної енергії, $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} + H(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, $\Delta_{\mathbf{x}}H(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0$.

$U^{interaction} = \sum_{i<j} U_{ij}^{int}$ є сумою енергій всіх парних взаємодій між частинками $U_{ij}^{int} = U_{dd} + U_{dQ} + U_{QQ}$, де

$$U_{dd} = -4\pi Kpp' \partial_\mu \partial'_\mu G(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \quad (6.6)$$

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

$$U_{QQ} = -4\pi Kcc' \partial_z \partial'_z \partial_\mu \partial'_\mu G(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j).$$

У наведених виразах величини без штриха відповідають частинці i , зі штрихом — частинці j ; U_{dd}, U_{dQ}, U_{QQ} — диполь-дипольна, диполь-квадрупольна та квадруполь-квадрупольна взаємодії.

Рівняння (6.5) і (6.6) є загальними виразами для одно- та дво- частинкових енергій у нематичному рідкому кристалі, обмеженому довільною поверхнею Σ з нульовими крайовими умовами, $n_\mu(\mathbf{s}) = 0$ для всіх $\mathbf{s} \in \Sigma$.

Якщо поверхня Σ знаходиться так далеко від частинок, що її впливом можна знехтувати, то $G = G_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$ переходить у функцію Гріна для нескінченного тривимірного простору. Зрозуміло, що у такій системі власні енергії частинок є нульовими і не залежать від своїх положень. Варто наголосити, що ми використовуємо термін *власна енергія* для позначення енергії взаємодії частинки з поверхнями, які обмежують рідкий кристал. Не слід плутати його з енергією шуби, яка є завжди ненульовою. Енергії парних взаємодій у необмеженому нематичку повністю збігаються зі своїми електростатичними аналогами:

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

$$\frac{U_{dQ}}{4\pi K} = (pc' - cp') \frac{\cos \theta}{r^4} (15 \cos^2 \theta - 9), \quad (6.7)$$

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

де r — відстань між частинками, θ — кут між \mathbf{r} та віссю z (рис. 6.1).

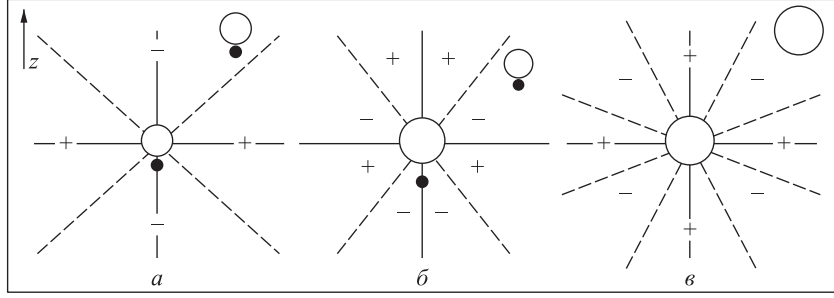


Рис. 6.1. Зони притягання (-) та відштовхування (+) у необмеженому нематіку (6.7): a – диполь-дипольна взаємодія, $pp' > 0$; b – диполь-квадрупольна взаємодія, більша частинка в центрі $pc' > cp'$; v – квадратуполь-квадрупольна взаємодія, $cc' > 0$

Розглянемо детальніше вирази (6.5) і (6.6) у випадку нематіка, обмеженого однією та двома паралельними площинами (стінка і комірка відповідно) з гомеотропними та планарними крайовими умовами. Будемо вважати, що $p = \alpha a^2$ і $c = -\beta a^3$, де a – радіус частинки.

6.2 Взаємодія однієї частинки зі стінкою

Гомеотропна стінка. Нехай маємо нескінченну площину (стінку) з гомеотропними крайовими умовами. Виберемо систему координат так, щоб $z \parallel \mathbf{n}_\infty$ і $z = 0$ на стінці. Нехай рідкий кристал заповнює півпростір $z < 0$, а частинка знаходиться в точці $h = -z$ (рис. 6.2). Для такої геометрії функція Гріна має вигляд [203]

$$G_{hom}^{wall}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} - \frac{1}{|\mathbf{a}(\mathbf{x}) - \mathbf{x}'|}. \quad (6.8)$$

Тут $\mathbf{a}(\mathbf{x}) = (x, y, -z)$ для $\mathbf{x} = (x, y, z)$. З погляду електростатики $H(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{|\mathbf{a}(\mathbf{x}) - \mathbf{x}'|}$ є потенціалом дзеркального зображення частинки, розташованої в точці \mathbf{x} . Взаємодія частинки зі стінкою складається з трьох частин: $U_{self}^{hom,wall} = U_{dd,self}^{hom,wall} + U_{dQ,self}^{hom,wall} + U_{QQ,self}^{hom,wall}$, які задаються виразами (6.5). У явному вигляді

$$U_{dd,self}^{hom,wall} = \frac{\pi K \alpha^2 a^4}{2h^3}, \quad (6.9)$$

$$U_{dQ,self}^{hom,wall} = \mp \frac{3\pi K \alpha \beta a^5}{2h^4}, \quad (6.10)$$

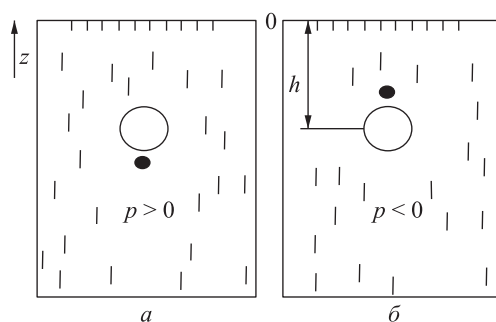


Рис. 6.2. Відштовхування частинки від гомеотропної стінки: *a* — *p*-конфігурація; *b* — *h*-конфігурація

$$U_{QQ, self}^{hom, wall} = \frac{3\pi K \beta^2 a^6}{2h^5}. \quad (6.11)$$

Знак «−» відповідає $p > 0$ (*p*-конфігурація), а знак «+» відповідає $p < 0$ (*h*-конфігурація, див. рис. 6.2). Вирази (6.9)–(6.11) легко отримати з енергій парних взаємодій, припустивши, що на висоті h над стінкою знаходиться частинка з протилежним дипольним $p' = -p$ і таким самим квадрупольним моментом $c' = c$ та поділивши отриманий результат на два через відсутність реального рідкого кристала в одному з півпросторів. Зазначимо, що такий метод зображень неможливо застосувати у разі планарної орієнтації директора на стінці.

Планарна стінка. Виберемо систему координат так, щоб $z \parallel \mathbf{n}_\infty$, а рідкий кристал заповнював півпростір $x > 0$. Частинка знаходиться в точці $h = x$ (рис. 6.3).

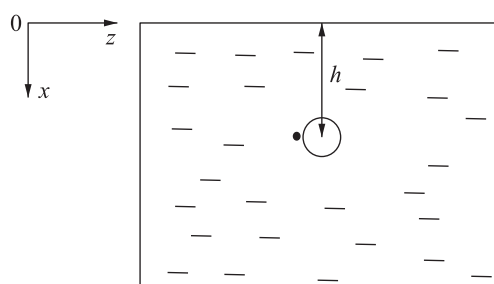


Рис. 6.3. Відштовхування частинки від планарної стінки

Щоб знайти функцію Гріна для цього випадку, повернемо координатну систему гомеотропної стінки $CS^{hom}(x, y, z)$ навколо осі y на $\pi/2$. Отримаємо $CS^{plan}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ з матрицею переходу A : $\mathbf{x} = A\tilde{\mathbf{x}}$, $\mathbf{x}' = A\tilde{\mathbf{x}'}$, такою, що $x = \tilde{z}$, $y = \tilde{y}$, $z = -\tilde{x}$. Тоді $G_{hom}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G_{hom}(A\tilde{\mathbf{x}}, A\tilde{\mathbf{x}'}) = G_{plan}(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{x}'})$.

Опустивши далі символ « \sim », запишемо шукану функцію Гріна:

$$G_{plan}^{wall}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} - \frac{1}{|\mathbf{b}(\mathbf{x}) - \mathbf{x}'|}. \quad (6.12)$$

Тут $\mathbf{b}(\mathbf{x}) = (-x, y, z)$ для $\mathbf{x} = (x, y, z)$ і $H(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{|\mathbf{b}(\mathbf{x}) - \mathbf{x}'|}$. Обчисливши необхідні похідні від $H(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, отримаємо енергію взаємодії частинки з планарною коміркою:

$$U_{dd, self}^{plan, wall} = \frac{3\pi K \alpha^2 a^4}{4h^3}, \quad (6.13)$$

$$U_{dQ, self}^{plan, wall} = 0, \quad (6.14)$$

$$U_{QQ, self}^{plan, wall} = \frac{15\pi K \beta^2 a^6}{16h^5}. \quad (6.15)$$

Для прямого застосування методу дзеркальних зображень треба обчислити $U_{dd} = \frac{4\pi K pp'}{2r^3}(1 - 3\cos^2\theta)$ з $p = p' = \alpha a^2$, $\theta = \pi/2$, $r = 2h$ та поділити отриманий результат на два, оскільки над стінкою немає реального рідкокристалічного середовища. Після цих операцій маємо: $U_{dd, self, image}^{plan, wall} = \frac{\pi K \alpha^2 a^4}{4h^3}$, що втричі менше, ніж (6.13). Таким чином, у випадку планарної орієнтації директора за допомогою методу зображень отримують неправильні результати.

6.3 Взаємодія двох частинок поблизу стінки

Гомеотропна стінка. Функція Гріна (6.8) дає змогу розрахувати енергію взаємодії двох частинок поблизу гомеотропної стінки [див. вирази(6.6)]. Так,

$$\frac{U_{dd, hom}^{wall}}{4\pi K} = \frac{pp'}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta) - \frac{pp'}{\bar{r}^3}(1 - 3\cos^2\bar{\theta}), \quad (6.16)$$

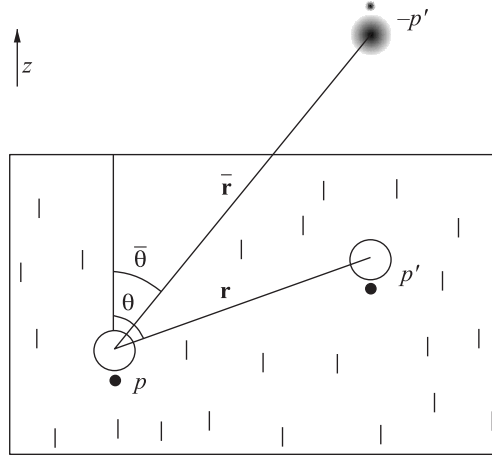


Рис. 6.4. Інтерпретація впливу стінки на взаємодію двох частинок за допомогою методу зображень

$$\frac{U_{dQ, hom}^{wall}}{4\pi K} = (pc' - cp') \frac{\cos \theta}{r^4} (15 \cos^2 \theta - 9) + (pc' + cp') \frac{\cos \bar{\theta}}{\bar{r}^4} (15 \cos^2 \bar{\theta} - 9), \quad (6.17)$$

$$\frac{U_{QQ, hom}^{wall}}{4\pi K} = \frac{cc'}{r^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta) + \frac{cc'}{\bar{r}^5} (9 - 90 \cos^2 \bar{\theta} + 105 \cos^4 \bar{\theta}), \quad (6.18)$$

де r — відстань між частинками, θ — кут між \mathbf{r} і віссю z ,

$$\bar{r} = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z + z')^2}$$

— відстань між частинкою 1 і зображенням частинки 2, а $\bar{\theta}$ — кут між $\bar{\mathbf{r}}$ і z (рис. 6.4). Відповідно, $\cos \bar{\theta} = -\frac{(z+z')}{\bar{r}} > 0$.

Вирази (6.16)–(6.18) легко зрозуміти на основі методу зображень. Взаємодія між частинками 1 і 2 біля гомеотропної стінки складається з прямої взаємодії U_{12} , взаємодії між частинкою 1 та зображенням частинки 2 і навпаки ($2 \Leftrightarrow 1$); при відображенні p переходить у $-p$, p' — у $-p'$, квадрупольні моменти не змінюються. Як і раніше, взаємодії із зображеннями характеризуються додатковим множником $1/2$.

Нехай обидві частинки розташовані на однаковій відстані h від стінки, тобто $\theta = \frac{\pi}{2}$. Якщо до того ж їхня орієнтація однакова: $p = \alpha a_1^2$, $p' = \alpha a_2^2$, $c = -\beta a_1^3$, $c' = -\beta a_2^3$, то повна енергія парної взаємодії має вигляд

$$\frac{U_{same, hom}^{wall}}{4\pi K a_1^2 a_2^2} = \alpha^2 \left(\frac{1}{r^3} + \frac{8h^2 - r^2}{(4h^2 + r^2)^{5/2}} \right) + 6\alpha\beta(a_1 + a_2) \frac{(3r^2 - h^2)h}{(4h^2 + r^2)^{7/2}} + \quad (6.19)$$

$$+3\beta^2 a_1 a_2 \left(\frac{3}{r^5} + \frac{3}{(4h^2 + r^2)^{5/2}} - \frac{120h^2}{(4h^2 + r^2)^{7/2}} + \frac{560h^4}{(4h^2 + r^2)^{9/2}} \right).$$

Цей потенціал не змінює знак і є всюди відштовхувальним, тому можемо представити його у вигляді деякої степеневі залежності:

$$U_{same, hom}^{wall} \approx \frac{C}{r^{\gamma_{eff}}} \quad (6.20)$$

з ефективним показником степеня $\gamma_{eff} = -\frac{\partial \log U}{\partial \log r} = -U'_r \frac{r}{U}$. На рис. 6.5 показано залежність γ_{eff} від безрозмірної відстані між частинками r/h у випадку диполь-дипольної ($\alpha \neq 0, \beta = 0$, лінія 1) і квадруполь-квадрупольної ($\alpha = 0, \beta \neq 0$, лінія 2) взаємодій. Бачимо, що на малих

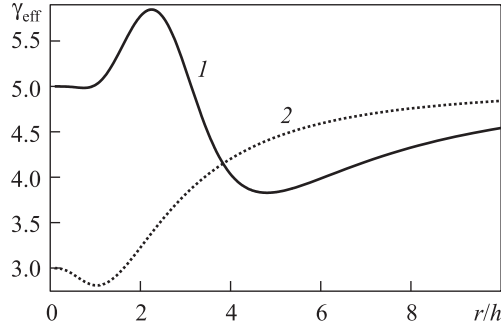


Рис. 6.5. Залежність ефективного показника степеня з (6.20) дії між двома частинками, розташованими на відстані h від гомеотропної стінки, від безрозмірної відстані між частинками r/h : 1 — диполь-дипольна взаємодія, перший доданок у (6.19); 2 — квадруполь-квадрупольна взаємодія, третій доданок у (6.19)

відстанях $r/h \ll 1$ ефективний показник дорівнює 3 і 5 відповідно. Зі зростанням відстані γ_{eff} дипольної взаємодії поступово збільшується до 5. Подібний ефект відомий в електростатиці поблизу заземленої металевої площини. $\gamma_{eff} \approx 4$ на проміжних відстанях також було отримано в комп'ютерних симуляціях. Квадрупольна взаємодія на великих відстанях $r/h \gg 1$ має той самий показник степеня $\gamma_{eff} = 5$, що й на малих. Проте у межах $2 < r/h < 5$ він різко змінюється від $\gamma_{eff} \approx 5.9$ при $r/h = 2.5$ до $\gamma_{eff} \approx 3.8$ при $r/h = 5$. Оскільки деякі частинки (наприклад, з гіперболічним їжаком) характеризуються і дипольним, і квадрупольним моментами одночасно, то на рис. 6.6 зображено γ_{eff} сумарної енергії взаємодії таких частинок з $\alpha = 2, \beta = 0.5$ і однаковими радіусами $a = 0.5h$.

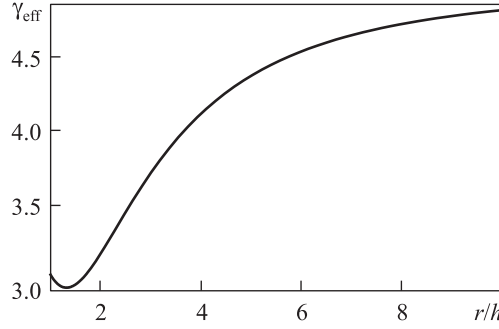


Рис. 6.6. Залежність ефективного показника степеня (6.20) сумарної енергії взаємодії між двома частинками, розташованими на відстані h від гомеотропної стінки, від відстані між частинками r/h ($\alpha = 2$, $\beta = 0.5$, $a_1 = a_2 = 0.5h$)

За знайомою схемою використаємо функцію Гріна (6.12), щоб знайти відповідні парні потенціали поблизу планарної стінки:

$$\frac{U_{dd,plan}^{wall}}{4\pi K} = \frac{pp'}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta) - \frac{3pp'}{\bar{r}^5}(\rho^2 \sin^2\varphi - \bar{r}^2 \cos^2\bar{\theta}), \quad (6.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{U_{dQ,plan}^{wall}}{4\pi K} = & (pc' - cp') \frac{\cos\theta}{r^4} (15\cos^2\theta - 9) + (pc' - cp') \frac{15\rho \cos\varphi}{\bar{r}^7} \times \\ & \times (\rho^2 \sin^2\varphi - \bar{r}^2 \cos^2\bar{\theta}), \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{U_{QQ,plan}^{wall}}{4\pi K} = & \frac{cc'}{r^5} (9 - 90\cos^2\theta + 105\cos^4\theta) + \frac{cc'}{\bar{r}^9} (105\rho^2 \cos^2\varphi - \bar{r}^2) \times \\ & \times (\rho^2 \sin^2\varphi - \bar{r}^2 \cos^2\bar{\theta}). \end{aligned} \quad (6.23)$$

Тут $\rho = \sqrt{(z - z')^2 + (y - y')^2}$ — горизонтальна проекція відстані r між частинками, ρ утворює кут φ з віссю z ; θ — кут між \mathbf{r} і z ,

$$\bar{r} = \sqrt{(x + x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}$$

є відстанню між частинкою 1 та зображенням частинки 2, яка утворює кут $\bar{\theta}$ з віссю z ; $\cos\bar{\theta} = \frac{(x+x')}{\bar{r}} > 0$.

Дипольна взаємодія для дипольної конфігурації (рис.6.7, а)

Якщо обидві частинки знаходяться на однаковій відстані від стінки $h = h'$, то $\rho = r$ і $\varphi = \theta$. Тоді взаємодія (6.21) двох ідентичних диполів (див. рис.6.7, а) поблизу планарної стінки має вигляд

$$\frac{U_{dd,plan}^{wall,same}}{4\pi K a_1^2 a_2^2} = \alpha^2 \left[\frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3} + \frac{12h^2 - 3\sin^2\theta r^2}{(4h^2 + r^2)^{5/2}} \right]. \quad (6.24)$$

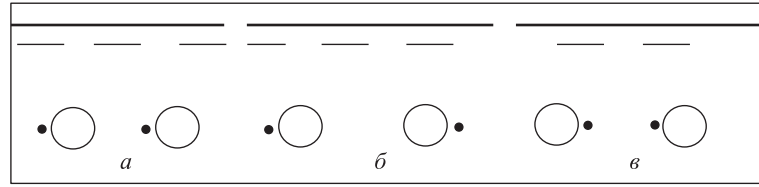


Рис. 6.7. Можливі конфігурації дипольних частинок поблизу планарної стінки: a — звичайна диполь-дипольна; b — p - p конфігурація; v — h - h конфігурація [172]

Цікавою особливістю взаємодії (6.24) є те, що на великих відстанях вона стає ізотропною і повністю притягальною. Справді, для довільного скінченного h при $r \gg h$ маємо

$$\frac{U_{dd,plan}^{wall,same}}{4\pi K a_1^2 a_2^2} \approx -\frac{2\alpha^2}{r^3}. \quad (6.25)$$

На рис. 6.8 зображено зони притягання (+) і відштовхування (-), які отримані з (6.24). На малих відстанях $r < h$ взаємодія між частинками є такою самою, як у необмеженому нематику (див. рис. 6.1, a). Але зі

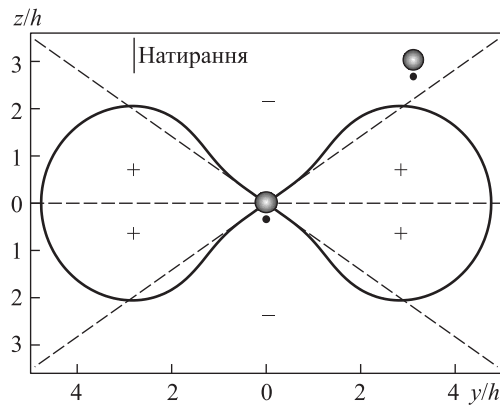


Рис. 6.8. Карта дипольної взаємодії поблизу планарної стінки при $pp' > 0$ і $h = h'$

зростанням відстані границі зон замикаються в деяку 8-подібну фігуру і утворюють кут $\theta = \text{Arccos}(1/\sqrt{3})$ з віссю z так, що при $r > h$ взаємодія є цілком притягальною. Радіальна складова сили $\mathbf{f}_r = -\frac{\partial U_{dd,plan}^{wall,same}}{\partial r}$ є нульовою. Ця лінія перетинає вісь y в точці $y = r_{dd} = 4.76h$. Це означає,

що потенціал $U_{dd,plan}^{wall,same}$ має мінімум у точці $r_{dd} = 4.76h$, тому при $r > r_{dd}$ бачимо притягання, а при $r < r_{dd}$ — відштовхування між частинками вздовж напрямку, перпендикулярного до директора. Насправді цей мінімум є метастабільним, оскільки більш вигідним з енергетичної точки зору є напрямок $\theta = 0, \pi$ (рис. 6.9). У будь-якому разі ефект притягання вздовж $\theta = \pi/2$ поблизу планарної стінки можна виявити лише на великих відстанях $r > r_{dd}$, взаємодія є надто слабкою. На рис. 6.10 показано відповідний потенціал U_{\perp} в одиницях kT сферичних частинок радіуса $a = 1$ мкм з дипольним і квадрупольним коефіцієнтами $\alpha = 2.04, \beta = 0.5$ відповідно. Частинки розташовані на трьох різних відстанях від стінки: $h = 2; 3; 4$ мкм. Як бачимо, ефект притягання є відчутним лише при $h = 2 - 3$ мкм. Однак притягання дипольних частинок поблизу планарної стінки на великих відстанях спостерігали і в симуляціях.

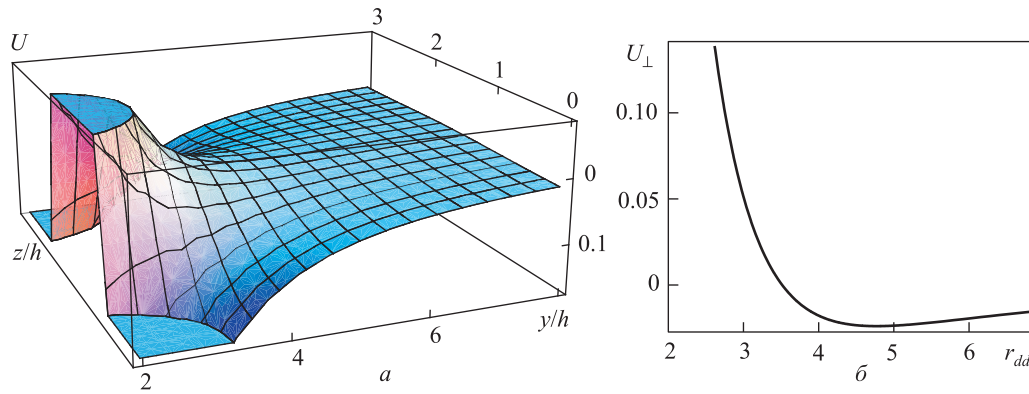


Рис. 6.9. Енергія диполь-дипольної взаємодії як функція відстані r/h між частинками з $pp' > 0$: a — для всіх $\theta \in (0, \pi)$, уздовж $\theta = 0, \pi$ взаємодія повністю притягальна; b — уздовж $\theta = \pi/2$; при $y > r_{dd} = 4.76h$ взаємодія з відштовхувальною стає притягальною

Диполь-квадрупольна взаємодія для дипольної конфігурації частинок (рис.6.7, а)

З виразу (6.22) знаходимо

$$\frac{U_{dQ,plan}^{wall,same}}{4\pi K a_1^2 a_2^2} = \alpha\beta(a_1 - a_2)V_{dQ,plan}(\mathbf{r}, h), \quad (6.26)$$

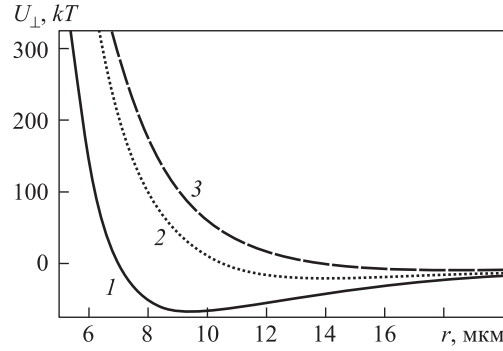


Рис. 6.10. Залежність енергії U_{\perp} в одиницях kT від відстані між двома дипольними частинками на різних відстанях від планарної стінки: 1 — $h=2$ мкм; 2 — $h=3$ мкм; 3 — $h=4$ мкм. Тут $a_1 = a_2 = 1$ мкм, $\alpha = 2.04$, $\beta = 0.5$

$$V_{dQ,plan} = \frac{\cos \theta (15 \cos^2 \theta - 9)}{r^4} + \frac{15 \cos \theta r (\sin^2 \theta r^2 - 4h^2)}{(4h^2 + r^2)^{7/2}}. \quad (6.27)$$

Карту зон притягання і відштовхування для відповідного потенціалу показано на рис. 6.11 (вважаємо, що більша частинка знаходиться в центрі: $a_1 > a_2$). Як і у випадку дипольної взаємодії, при $r < h$ границі зон збігаються з відповідними границями в необмеженому середовищі (див. рис. 6.1, б), а саме, утворюють кут $\theta = \text{Arc cos}(3/\sqrt{15})$ з віссю z . Попри те, що на великих відстанях, при $r > h$, границі зон теж замикаються, диполь-квадрупольна взаємодія загалом є більш анізотропною, ніж диполь-дипольна. Справді, границя зон — лінія, вздовж якої $\mathbf{f}_r = -\frac{\partial V_{dQ,plan}}{\partial r} = 0$, перетинає вісь y в точці $r = r_{dq} = 7.29h$, так що при $r > r_{dq}$ потенціал взаємодії можна наближено записати у вигляді

$$V_{dQ,plan} \approx \frac{6 \cos \theta}{r^4}. \quad (6.28)$$

Такий потенціал є відштовхувальним у верхній півплощині $z > 0$ і притягальним у нижній $z < 0$. Як і у випадку дипольної взаємодії, цей ефект відсутній у класичній електростатиці.

Квадрупольна взаємодія для дипольної конфігурації частинок (рис. 6.7, а)

Пригадаємо, що коли частинки розташовані на однаковій відстані від стінки $h = h'$, то $\rho = r$ і $\varphi = \theta$. Тож, як впливає з (6.23), квадруполь-

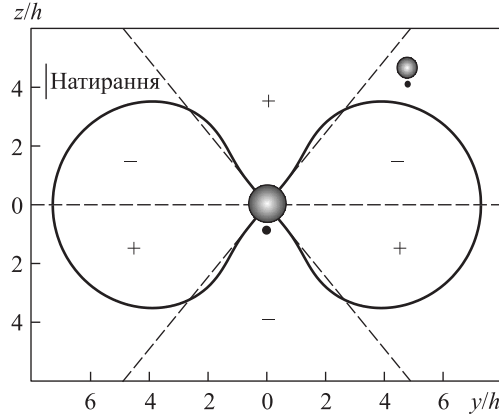


Рис. 6.11. Карта диполь-квадрупольної взаємодії (6.26) між двома частинками, розташованими на однаковій відстані h від планарної стінки

квадрупольна взаємодія має вигляд

$$\frac{U_{QQ,plan}^{wall,same}}{4\pi K a_1^2 a_2^2} = \beta^2 a_1 a_2 V_{QQ,plan}(\mathbf{r}, h), \quad (6.29)$$

$$V_{QQ,plan} = A_1 + A_2 \cos^2 \theta + A_3 \cos^4 \theta, \quad (6.30)$$

де

$$A_1 = \frac{9}{r^5} + \frac{(60h^2 - 15r^2)}{(4h^2 + r^2)^{7/2}},$$

$$A_2 = -\frac{90}{r^5} + \frac{15r^2}{(4h^2 + r^2)^{7/2}} + \frac{105r^4 - 420r^2h^2}{(4h^2 + r^2)^{9/2}}, \quad (6.31)$$

$$A_3 = \frac{105}{r^5} - \frac{105r^4}{(4h^2 + r^2)^{9/2}}.$$

Відповідну карту зон притягання та відштовхування показано на рис. 6.12.

Очікувано, на малих відстанях, $r < h$, частинки не «відчувають» впливу стінки (див. рис. 6.1, ϵ). Однак при $r \gg h$ ліва та права зони відштовхування замикаються, а верхня та нижня розширюються від $\theta_1 = \text{Arc cos}(0.86)$ до $\theta'_1 = \text{Arc cos}(1/\sqrt{5})$. Границя зон, уздовж якої радіальна складова сили $\mathbf{f}_r = -\frac{\partial V_{QQ,plan}}{\partial r}$ є нульовою, перетинає вісь y

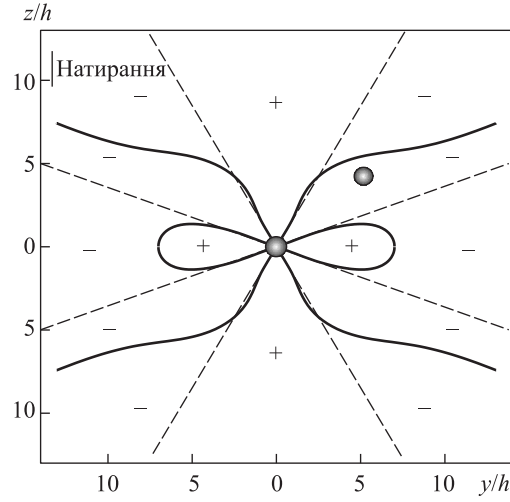


Рис. 6.12. Карта квадруполь-квадрупольної взаємодії (6.29) між двома частинками з $h = h'$ і $cc' > 0$ поблизу планарної стінки

у точці $r = r_{qq} = 7.00h$. На відстанях $r > r_{qq}$ потенціал взаємодії має наступну асимптотику:

$$V_{QQ,plan} \approx \frac{-6 + 30 \cos^2 \theta}{r^5}, \quad (6.32)$$

тобто є відштовхувальним у зоні $0 \leq \theta = \text{Arc cos}(1/\sqrt{5})$. У класичній електростатиці подібний ефект також відсутній.

Сумарна енергія взаємодії між частинками поблизу планарної стінки (рис. 6.7, а–в)

Повну енергію взаємодії між двома паралельними диполями, розташованими на однаковій відстані h від стінки з планарною орієнтацією директора (див. рис. 6.7, а), можна знайти так:

$$\begin{aligned} \frac{U_{plan}^{wall,same}}{4\pi K a_1^2 a_2^2} = & \alpha^2 V_{dd,plan}(\mathbf{r}, h) + \alpha\beta(a_1 - a_2)V_{dQ,plan}(\mathbf{r}, h) + \\ & + \beta^2 a_1 a_2 V_{QQ,plan}(\mathbf{r}, h). \end{aligned} \quad (6.33)$$

Для антипаралельних конфігурацій слід покласти $p' = -p$. При цьому тут існують два можливих випадки: антипаралельна конфігурація p - p

типу ($p = -p' = \alpha a^2$, див. рис. 6.7, б):

$$\begin{aligned} \frac{U_{plan}^{wall,p-p}}{4\pi K a_1^2 a_2^2} = & -\alpha^2 V_{dd,plan}(\mathbf{r}, h) - \alpha\beta(a_1 + a_2)V_{dQ,plan}(\mathbf{r}, h) + \\ & + \beta^2 a_1 a_2 V_{QQ,plan}(\mathbf{r}, h) \end{aligned} \quad (6.34)$$

та антипаралельна конфігурація $h-h$ типу ($p = -p' = -\alpha a^2$, див. рис. 6.7, в):

$$\begin{aligned} \frac{U_{plan}^{wall,h-h}}{4\pi K a_1^2 a_2^2} = & -\alpha^2 V_{dd,plan}(\mathbf{r}, h) + \alpha\beta(a_1 + a_2)V_{dQ,plan}(\mathbf{r}, h) + \\ & + \beta^2 a_1 a_2 V_{QQ,plan}(\mathbf{r}, h). \end{aligned} \quad (6.35)$$

Нескладно помітити, що єдина різниця між двома випадками полягає у знаку диполь-квадрупольної взаємодії. Для $p-p$ конфігурації маємо диполь-квадрупольне притягання, а для $h-h$ — відштовхування.

6.4 Одна частинка в нематичній комірці

Розглянемо поведінку колоїдної частинки в нематичній комірці — рідкому кристалі, що заповнює об'єм між двома паралельними площинами, розділеними відстанню L . Розпочнемо з випадку гомеотропних крайових умов.

Частинка в гомеотропній комірці. Покладемо $z = 0$ на верхній стінці комірки і $z = -L$ на нижній. Нехай частинка знаходиться в $z = -h$, де h — відстань від частинки до верхньої стінки (рис. 6.13).

Для побудови функції Гріна візьмемо до уваги всі зображення частинки, розташовані в $z = -h$. Тоді

$$\begin{aligned} G_{hom}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = & \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + H_{hom}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'), \quad (6.36) \\ H_{hom}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = & - \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\mathbf{A}_n(\mathbf{x}) - \mathbf{x}'|} + \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} \frac{1}{|\mathbf{B}_n(\mathbf{x}) - \mathbf{x}'|}, \end{aligned}$$

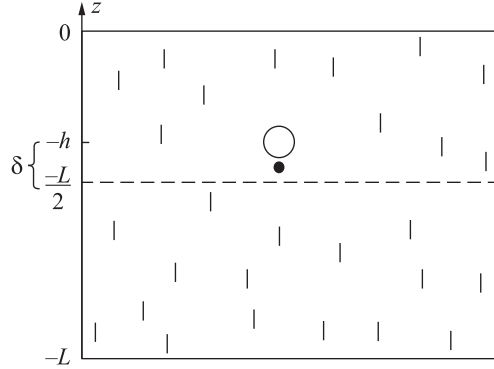


Рис. 6.13. Одна частинка в гомеотропній комірці (δ — зміщення відносно центра комірки; рівноважний зсув $\delta \approx \frac{\beta}{\alpha}a$ практично не залежить від товщини комірки L)

де $\mathbf{A}_n(\mathbf{x}) = (x, y, -z + 2nL)$ і $\mathbf{B}_n(\mathbf{x}) = (x, y, z + 2nL)$ при $\mathbf{x} = (x, y, z)$. Підставляючи H_{hom}^{cell} у вираз (6.5), отримуємо, що $U_{self}^{hom,cell} = U_{dd,self}^{hom,cell} + U_{dQ,self}^{hom,cell} + U_{QQ,self}^{hom,cell}$, де

$$U_{dd,hom}^{self,cell} = \frac{\pi K \alpha^2 a^4}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|nL + h|^3} - \frac{\pi K \alpha^2 a^4}{L^3} \zeta(3), \quad (6.37)$$

$$U_{dQ,hom}^{self,cell} = \mp \frac{3\pi K \alpha \beta a^5}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\text{sign}(nL + h)}{|nL + h|^4}, \quad (6.38)$$

$$U_{QQ,hom}^{self,cell} = \frac{3\pi K \beta^2 a^6}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|nL + h|^5} + \frac{3\pi K \beta^2 a^6}{L^5} \zeta(5). \quad (6.39)$$

Тут $\zeta(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^t}$ — дзета-функція Рімана, $\zeta(3) = 1.202$, $\zeta(5) = 1.036$. Знак « $-$ » має місце у випадку p -конфігурації, а « $+$ » — у випадку h -конфігурації (див. рис. 6.2). Бачимо, що диполь-квадрупольна взаємодія (6.38) є нульовою, якщо частинка займає центр комірки $h = \frac{L}{2}$ (рис. 6.14). Це зрозуміло навіть з простих міркувань: справді, по центру комірки немає жодної різниці між $p < 0$ і $p > 0$.

Наведені вирази дають змогу наближено знайти власну енергію частинки в околі центра гомеотропної комірки. Для цього достатньо розглянути в них лише перші доданки з $n = 0, -1$. Тоді для ізольованої

частинки з ненульовим дипольним моментом $\alpha \neq 0$ маємо

$$\begin{aligned}
 U_{dd, hom}^{self, cell} \approx & 4\pi K \alpha^2 a^4 \left(\frac{1}{(L+2\delta)^3} + \frac{1}{(L-2\delta)^3} \right) \pm \quad (6.40) \\
 & \pm 24\pi K \alpha \beta a^5 \left(\frac{1}{(L+2\delta)^4} - \frac{1}{(L-2\delta)^4} \right) + \\
 & + 48\pi K \beta^2 a^6 \left(\frac{1}{(L+2\delta)^5} + \frac{1}{(L-2\delta)^5} \right).
 \end{aligned}$$

Отже, з умови мінімуму $\frac{\partial U_{dd, hom}^{self, cell}}{\partial \delta} = 0$ випливає, що рівноважний зсув визначається розміром частинки та співвідношенням квадрупольного і дипольного коефіцієнтів (див. рис. 6.14):

$$\delta_{eq} = \pm \frac{\beta}{\alpha} \frac{a}{1 + 30 \frac{\beta^2 a^2}{\alpha^2 L^2}} \approx \pm \frac{\beta}{\alpha} a. \quad (6.41)$$

Тут також знак «+» відповідає p -конфігурації, а «-» — h -конфігурації (див. рис. 6.2). Звідки випливає, зокрема, що частинка в p -конфігурації зсувається вгору, а в h -конфігурації — вниз. Цікаво, що δ_{eq} практично не залежить від товщини комірки L .

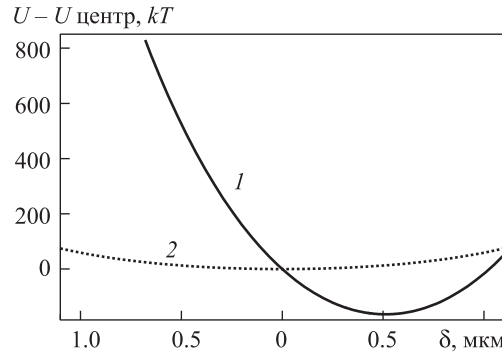


Рис. 6.14. Залежність зсуву енергії $U - U_{z=L/2}$ частинки радіуса $a_1 = 2$ мкм у гомеотропній комірці товщиною $L = 10$ мкм від зміщення δ відносно центра комірки: 1 — дипольна частинка з $\alpha = 2, \beta = 0.5$; рівноважне зміщення $\delta = 0.5$ узгоджується з (6.41); 2 — квадрупольна частинка з $\alpha = 0, \beta = 0.5$

Якщо дипольний момент є нульовим, то енергія частинки в гомеотропній комірці наближено дорівнює

$$U_{qq,hom}^{self,cell} \approx 48\pi K\beta^2 a^6 \left(\frac{1}{(L+2\delta)^5} + \frac{1}{(L-2\delta)^5} \right), \quad (6.42)$$

де δ — зміщення частинки відносно центра комірки $z = \frac{L}{2}$ (у рівновазі $\delta_{eq} = 0$).

Частинка в планарній комірці. Розглянемо колоїдну частинку в нематичній комірці з планарними крайовими умовами. Нехай знову $z \parallel \mathbf{n}_\infty$ і частинка знаходиться на відстані $x = h$ від верхньої стінки (рис. 6.15).

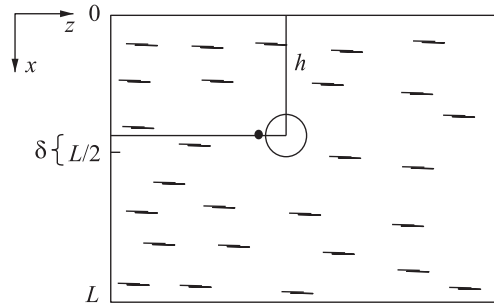


Рис. 6.15. Частинка в планарній комірці (δ — зміщення відносно центра комірки, у рівновазі $\delta = 0$)

Використовуючи знайому схему (див. (6.12)), з функції (6.36) для гомеотропної комірки можна отримати функцію Гріна для планарної комірки:

$$G_{plan}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + H_{plan}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'), \quad (6.43)$$

$$H_{plan}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = - \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\tilde{\mathbf{A}}_n(\mathbf{x}) - \mathbf{x}'|} + \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} \frac{1}{|\tilde{\mathbf{B}}_n(\mathbf{x}) - \mathbf{x}'|},$$

де $\tilde{\mathbf{A}}_n(\mathbf{x}) = (-x + 2nL, y, z)$ і $\tilde{\mathbf{B}}_n(\mathbf{x}) = (x + 2nL, y, z)$ для $\mathbf{x} = (x, y, z)$.

Підставивши H_{plan}^{cell} у (6.5), отримаємо власну енергію частинки в планарній нематичній комірці $U_{self}^{plan,cell} = U_{dd,self}^{plan,cell} + U_{dQ,self}^{plan,cell} + U_{QQ,self}^{plan,cell}$:

$$U_{dd,plan}^{self,cell} = \frac{3\pi K \alpha^2 a^4}{4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|nL + h|^3} + \frac{\pi K \alpha^2 a^4}{2L^3} \zeta(3), \quad (6.44)$$

$$U_{dQ,plan}^{self,cell} = 0, \quad (6.45)$$

$$U_{QQ,plan}^{self,cell} = \frac{15\pi K \beta^2 a^6}{16} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|nL + h|^5} + \frac{9\pi K \beta^2 a^6}{8L^5} \zeta(5). \quad (6.46)$$

З виразів (6.44)–(6.46) бачимо, що рівноважним положенням частинки в планарній комірці є $z = \frac{L}{2}$ (рис. 6.16).

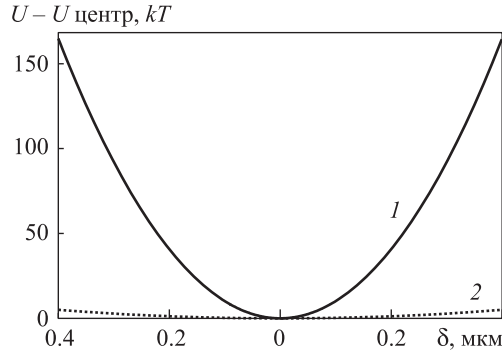


Рис. 6.16. Залежність зсуву енергій $U - U_{z=L/2}$ частинки радіуса $a_1 = 2$ мкм у планарній комірці товщиною $L = 10$ мкм від зміщення δ відносно центра комірки: 1 – дипольна частинка з $\alpha = 2$, $\beta = 0.5$; 2 – квадрупольна частинка з $\alpha = 0$, $\beta = 0.5$

Якщо обмежимося знову лише першими доданками $n = 0, -1$, то знайдемо наближений вираз:

$$U_{dd,plan}^{self,cell} \approx 6\pi K \alpha^2 a^4 \left(\frac{1}{(L + 2\delta)^3} + \frac{1}{(L - 2\delta)^3} \right), \quad (6.47)$$

якщо дипольний момент ненульовий. Якщо $p = 0$, то енергія частинки матиме вигляд

$$U_{qq,plan}^{self,cell} \approx 30\pi K \beta^2 a^6 \left(\frac{1}{(L + 2\delta)^5} + \frac{1}{(L - 2\delta)^5} \right), \quad (6.48)$$

де δ — зміщення частинки відносно площини $z = \frac{L}{2}$.

6.5 Взаємодії між двома частинками в гомеотропній комірці

Розглянемо взаємодію двох частинок у нематичній комірці з гомеотропними крайовими умовами. Нехай L — товщина комірки (рис. 6.17).

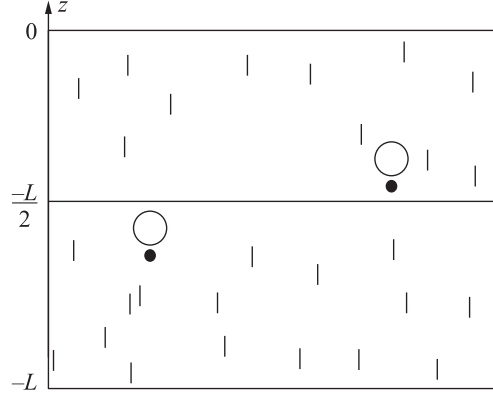


Рис. 6.17. Дві частинки в гомеотропній комірці товщиною L

Хоча вже маємо функцію Гріна для такої геометрії (6.36), значно зручніше скористатись іншим її представленням, широко відомим в електростатиці [203]:

$$G_{hom}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')} \sin \frac{n\pi z}{L} \times \\ \times \sin \frac{n\pi z'}{L} I_m\left(\frac{n\pi\rho_{<}}{L}\right) K_m\left(\frac{n\pi\rho_{>}}{L}\right). \quad (6.49)$$

Тут I_m , K_m — модифіковані функції Бесселя, $\tan \varphi = \frac{y}{x}$, $\tan \varphi' = \frac{y'}{x'}$, $\rho_{<}$ позначає менше з $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ і $\rho' = \sqrt{x'^2 + y'^2}$. Тоді за допомогою (6.6) легко знаходимо диполь-дипольну взаємодію:

$$U_{dd,cell}^{hom} = \frac{16\pi K p p'}{L^3} \sum_{n=1}^{\infty} (n\pi)^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} K_0\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right). \quad (6.50)$$

Диполь-квадрольна взаємодія матиме вигляд

$$U_{dQ,cell}^{hom} = \frac{16\pi K}{L^4} \sum_{n=1}^{\infty} (n\pi)^3 K_0\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right) \times \quad (6.51)$$

$$\times \left[p'c' \cdot \sin \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} + p'c \cdot \cos \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} \right].$$

Бачимо, що для частинок, розташованих посередині комірки, $z = z' = \frac{L}{2}$, відповідна взаємодія є нульовою, $U_{dQ,cell}^{hom} = 0$. І, нарешті, квадруполь-квадрупольна взаємодія має вигляд

$$U_{QQ,cell}^{hom} = \frac{16\pi K c c'}{L^5} \sum_{n=1}^{\infty} (n\pi)^4 \cos \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} K_0\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right), \quad (6.52)$$

де ρ — горизонтальна проекція відстані між частинками.

Формулу (6.52) було використано для розрахунку потенціалу взаємодії між двома сферами з планарними анкорінгом (рис. 6.18). Такі крайові умови забезпечують квадрупольну конфігурацію директора, $\alpha = 0$, $\beta \neq 0$. Діаметр частинок становив $D = 2a = 4.4$ мкм, а знаходилися вони в центрі гомеотропної комірки ($z = L/2$) товщиною $L = h = 6.5$ і 8 мкм (експериментальні дані взято з [184]). На рис. 6.18 єдиний вільний параметр $\beta = 0.28$ (пригадаємо, що $c = -\beta a^3$) для обох товщин добре узгоджує експериментальні та теоретичні дані в діапазоні енергій 1 – 1000 kT . Частинки в експерименті [184] мали конфігурацію з буджумами (див. рис. 4.2), для якої β є невідомим. Використане значення $\beta = 0.28$ є цілком прийнятним і збігається з емпіричними оцінками [171].

Вплив членів вищих порядків в обмеженому зразку. З урахуванням мультипольних моментів вищих, порівняно з квадрупольним, порядків взаємодія між частинками описується виразом (5.83), де $\frac{1}{r} = \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$ замінене на функцію Гріна $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$. Нехай для визначеності маємо частинки з буджумами, які поміщені в гомеотропну комірку товщиною L . Для такої геометрії функція Гріна $G_{hom}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ відповідає функції Гріна $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ двох провідних паралельних площин в електростатиці (див. [203]):

$$G_{hom}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi - \varphi')} \times \\ \times \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} I_m\left(\frac{n\pi\rho_{<}}{L}\right) K_m\left(\frac{n\pi\rho_{<}}{L}\right), \quad (6.53)$$

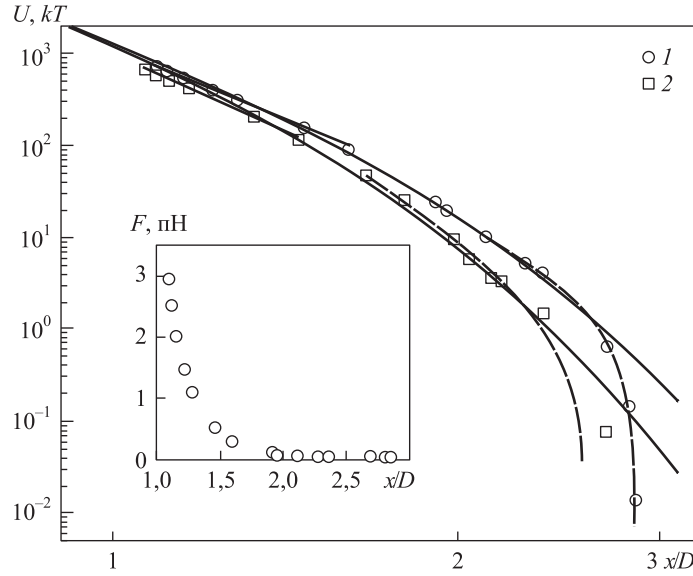


Рис. 6.18. Залежність енергії пружної взаємодії між двома сферичними частинками з діаметром $D = 2a = 4.4$ мкм у гомеотропній комірни товщиною $h = 6.5$ і 8 мкм: $1 - h = 1.8xD$; $2 - h = 1.5xD$. Суцільні лінії розраховані за (6.52)

де $\rho_{>/<}$ позначає більше/менше з $\sqrt{x^2 + y^2}$ і $\sqrt{x'^2 + y'^2}$, а I_m, K_m — модифіковані функції Бесселя. Тоді

$$\begin{aligned} \frac{U_{cell}^{hom}}{16\pi aK} = & \left(\frac{a}{L}\right)^5 \sum_{n=1}^{\infty} (n\pi)^4 \cos \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} K_0\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right) \times \\ & \times [b_2^2 + 2b_2b_4(n\pi)^2 \left(\frac{a}{L}\right)^2 + (b_4^2 + 2b_2b_6)(n\pi)^4 \left(\frac{a}{L}\right)^4 + \\ & + 2b_4b_6(n\pi)^6 \left(\frac{a}{L}\right)^6 + b_6^2(n\pi)^8 \left(\frac{a}{L}\right)^8], \quad (6.54) \end{aligned}$$

де ρ — горизонтальна (тобто така, що лежить в площині xy) проекція відстані між частинками.

На рис. 6.19 показано отриману з виразу (6.54) залежність енергії взаємодії між двома сферичними частинками діаметром $D = 2a = 4.4$ мкм, розташованими в центрі гомеотропної комірки ($z = z' = L/2$) товщиною $L = 6.5$ і 8 мкм (експериментальні дані взято з [184]), від відстані між ними. Бачимо, що використані параметри (b_2, b_4, b_6) =

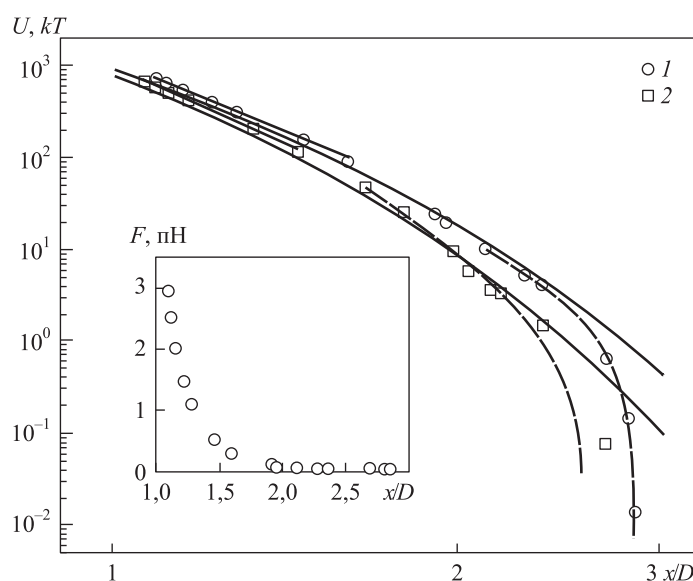


Рис. 6.19. Залежність енергії пружної взаємодії між частинками діаметром $D = 2a = 4.4$ мкм, розташованими посередині гомеотропної комірки товщиною $L = h = 6.5$ і 8 мкм від відстані між ними: $1 - h = 1.8xD$; $2 - h = 1.5xD$; суцільні лінії отримано з виразу (6.54) при $z = z' = L/2$ і $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$

$= (-0.36, -0.023, -0.00018)$ (див. також параграф 5.5) добре описують експеримент у широкому діапазоні енергій $1-1000$ kT .

6.6 Колоїдні взаємодії в гомеотропній нематичній комірці з різними пружними сталими

Розуміння ключових особливостей взаємодій між колоїдними частинками в рідкокристалічному середовищі є необхідною передумовою успішного контролю за властивостями та поведінкою відповідних композитних матеріалів. Переважна більшість теоретичних праць, присвячених даному питанню, базується на так званому одноконстантному наближенні, яке передбачає рівність трьох пружних сталих Франка: K_1 , K_2 і K_3 [55, 192, 193, 198]. Попри незначні відмінності всі вони експлуатують той факт, що за таких умов малі відхилення директора від основного

стану описуються рівнянням Лапласа, а відтак їх можна записати у вигляді мультипольного розвинення. Це дає змогу істотно спростити та лінеаризувати задачу, представивши колоїдну частинку деяким точковим джерелом деформацій. Деякі з таких наближень [55, 198] підтверджено експериментально як для необмежених [171, 258], так і обмежених систем [184, 260]. Проте відповідні експерименти було проведено з нематиками, що складаються з прямолінійних стрижнеподібних молекул, де пружні сталі є досить близькими. Водночас усе більшу увагу привертають до себе так звані *bent-core* нематики, молекули яких є вигнутими. У таких системах стала поперечного згину K_1 є у декілька разів більшою, ніж стала поздовжнього згину K_3 [259]. Природно, виникає питання про вплив анізотропії пружних властивостей рідкого кристала на взаємодію колоїдних частинок. Зауважимо, що в подібних нематичних середовищах багато інших ефектів (особливо флексоелектричний) можуть робити внесок у міжчастинковий потенціал. Ці механізми, однак, лежать за межами нашого розгляду — ми зосередимось лише на взаємодіях, що виникають за рахунок пружних властивостей дисперсійного середовища. Аналогічна проблема була розглянута в параграфі 4.6 для випадку необмеженого нематичного рідкого кристала. На практиці завжди маємо справу з обмеженими системами. Теоретичні [198, 199] та експериментальні [184, 260] дослідження однозначно вказують на те, що присутність зовнішніх поверхонь суттєво змінює потенціал взаємодії між колоїдними частинками. Тому нижче розглянемо систему частинок довільної форми та розміру, що знаходяться в гомеотропній нематичній комірці з різними пружними сталими.

Ефективний функціонал вільної енергії. Об'ємну енергію нематичного рідкого кристала можна представити у загальновідомій формі Франка—Осена:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \{ K_1 (\text{div } \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n})^2 \}, \quad (6.55)$$

де $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ — поле директора, K_1 , K_2 і K_3 — пружні сталі поперечного згину, кручення та поздовжнього згину відповідно. З метою спрощення цього функціонала зазвичай використовують одноконстантне наближення $K_1 = K_2 = K_3 = K$. За таких умов

$$\tilde{F}_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{r} \{ (\text{div } \mathbf{n})^2 + (\text{rot } \mathbf{n})^2 \}. \quad (6.56)$$

Взаємодію між поверхнею частинки і рідким кристалом можна врахувати за допомогою феноменологічної поверхневої енергії Рапіні—Популара:

$$F_{\text{surf}} = \oint ds W(\mathbf{s}) [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s})]^2, \quad (6.57)$$

де W — стала зчеплення, $\boldsymbol{\nu}$ — зовнішня нормаль у точці \mathbf{s} на поверхні частинки. У результаті «змагання» між об'ємною та поверхневою енергіями директор відхиляється від свого однорідного основного стану $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. Якщо відхилення є малими, $\mathbf{n}(\mathbf{r}) \approx (n_x, n_y, 1)$, то функціонал (6.56) зводиться до гармонічного вигляду:

$$\tilde{F}_{\text{bulk}}^{\text{har}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{r} \sum_{\mu=x,y} (\nabla n_\mu \cdot \nabla n_\mu)^2. \quad (6.58)$$

Відповідні рівняння Ейлера—Лагранжа є рівняннями Лапласа, $\Delta n_\mu = 0$, тому їхні розв'язки на великих відстанях можна розвинути за мультиполями

$$n_\mu(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{q}_\mu}{r} + \frac{\tilde{p}_\mu^\alpha r_\alpha}{r^3} + \frac{\tilde{Q}_\mu^{\alpha\beta} r_\alpha r_\beta}{r^5} + \dots, \quad (6.59)$$

де α і β мають значення x, y, z (тут і далі йдеться про суму за індексами, що повторюються). Величини $\tilde{q}_\mu, \tilde{p}_\mu^\alpha, \tilde{Q}_\mu^{\alpha\beta}$, які називають, відповідно, пружними монопольним, дипольним і квадрупольним моментами, визначають поведінку директора на великих відстанях від поверхні частинки, а відтак, і далекосяжні взаємодії між частинками. У [55] показано, що вирази для відповідних взаємодій легко отримати, замінивши поверхневу енергію (6.57) кожної частинки деяким ефективним точковим джерелом деформацій мультипольного типу. Зокрема, для системи з N аксіально-симетричних частинок замість повної енергії $\tilde{F}_{\text{bulk}}^{\text{har}} + \sum_{i=1}^N F_{\text{surf}}^i$ маємо $\tilde{F}_{\text{bulk}}^{\text{har}} + F_{\text{source}}^{\text{a.s.}}$, де

$$F_{\text{source}}^{\text{a.s.}} = -4\pi K \int d\mathbf{r} \left[\tilde{P}(\mathbf{r}) \partial_\mu n_\mu + \tilde{C}(\mathbf{r}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right]. \quad (6.60)$$

Тут $\tilde{P}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \tilde{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ і $\tilde{C}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \tilde{Q}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ — густини дипольного та квадрупольного моментів відповідно. Хоча вираз (6.60) було отримано для необмежених нематиків, він залишається справедливим і у випадку обмежених систем. Наприклад, для сферичних частинок

радіуса a з точковим дефектом-компаньйоном $\tilde{p} = 2.04a^2$ і $\tilde{Q} = -0.72a^3$ забезпечують хороший збіг теоретичних та експериментальних потенціалів взаємодії в планарній комірці практично довільної товщини [260]. Проте це наближення базується на електростатичній аналогії, закладеній виразом (6.58). А отже, джерело (6.60) може бути некоректним у випадку анізотропної об'ємної енергії (6.55). Така задача (в необмеженому нематику) була розглянута авторами [68] (див. також параграф 4.6), які отримали якісно таке саме представлення безпосередньо з поверхневої енергії Рапіні—Популара (6.57). Припустивши слабе зчеплення на поверхні частинки ($Wd/K < 1$, d — розмір частинки) і розвинувши $\mathbf{n}(\mathbf{s})$ у ряд Тейлора навколо її центра, вони показали, що

$$\sum_{i=1}^N F_{\text{surf}}^i \approx \sum_{i=1}^N \{ \alpha_{z\mu}^i n_\mu + \beta_{z\mu\alpha}^i \partial_\alpha n_\mu + \gamma_{z\mu\alpha\beta}^i \partial_\alpha \partial_\beta n_\mu \}, \quad (6.61)$$

де n_μ , подібно до (6.60), має бути взято в центрі \mathbf{r}^i i -ї частинки; $\alpha_{z\mu} = 2 \oint ds W \nu_z \nu_\mu$, $\beta_{z\mu\alpha} = 2 \oint ds W \nu_z \nu_\mu d_\alpha$, $\gamma_{z\mu\alpha\beta} = \oint ds W \nu_z \nu_\mu d_\alpha d_\beta$ і $\mathbf{d} = \mathbf{s} - \mathbf{r}^i$. Величини $\alpha_{z\mu}$, $\beta_{z\mu\alpha}$, $\gamma_{z\mu\alpha\beta}$, хоча й не є мультипольними моментами, задовольняють такі самі симетричні співвідношення [166]. Таким чином, вважаємо, що у нашому випадку ефективно джерело деформацій можна записати у вигляді простого узагальнення (6.60) на випадок частинок довільної форми:

$$F_{\text{source}} = -4\pi K \int d\mathbf{r} [q_\mu(\mathbf{r})n_\mu + p_\mu^\alpha(\mathbf{r})\partial_\alpha n_\mu + Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{r})\partial_\alpha \partial_\beta n_\mu], \quad (6.62)$$

де K — деяка ефективна пружна стала, $q_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N q_\mu^i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, $p_\mu^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N p_\mu^{\alpha,i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ і $Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N Q_\mu^{\alpha\beta,i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. Строго кажучи, мультипольне розвинення (6.59) не мінімізує анізотропну вільну енергію (6.55). Тому за межами одноконстантного наближення рівняння (6.59) маємо сприймати лише як деякий анзац поля директора. У загальному випадку параметри цього анзацу, q_μ , p_μ^α і $Q_\mu^{\alpha\beta}$ можуть відрізнитися від своїх одноконстантних аналогів, позначених тільдами. Тим не менше, ми й далі називатимемо їх пружними мультиполями, оскільки міжчастинкова взаємодія, як побачимо нижче, має відповідну степеневу поведінку, незважаючи на анізотропію пружних сталей.

Зауважимо, що в рамках одноконстантного наближення $K = K_1 = K_2 = K_3$. Але за його межами точне значення ефективної сталої K

є, фактично, невідомим. Це означає, що вибір K впливає на величину всіх мультипольних моментів $(q_\mu, p_\mu^\alpha, Q_\mu^{\alpha\beta})$ частинки. Якщо ми зафіксуємо $(q_\mu, p_\mu^\alpha, Q_\mu^{\alpha\beta})$, то K стає вільним параметром, і навпаки. Єдиний спосіб однозначного встановлення мультипольних моментів $(q_\mu, p_\mu^\alpha, Q_\mu^{\alpha\beta})$ — вивчення розсіювання світла полем директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$.

Парні взаємодії. Повернімося до геометрії нашої задачі. Досліджується система обмежена двома паралельними площинами з нормальними крайовими умовами. Тобто $n_\mu(z=0) = n_\mu(z=L) = 0$, де L — відстань між площинами. За таких умов природно шукати розв'язок $n_\mu(\mathbf{r})$ у вигляді

$$n_\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi^2} \int d^2\mathbf{q}_\perp \frac{2}{L} \sum_{m=1}^{\infty} n_\mu(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} \sin q_z z, \quad (6.63)$$

де $q_z = \frac{m\pi}{L}$, $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_\perp, q_z)$ і $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_\perp, z)$. З точністю до другого порядку за малими відхиленнями n_x і n_y для об'ємної енергії (6.55) маємо

$$F_{\text{bulk}} = \frac{1}{4\pi^2 L} \int d^2\mathbf{q}_\perp \sum_{m=1}^{\infty} [K_1 |n_x(\mathbf{q})q_x + n_y(\mathbf{q})q_y|^2 + K_2 |n_x(\mathbf{q})q_y - n_y(\mathbf{q})q_x|^2 + K_3 q_z^2 (|n_x(\mathbf{q})|^2 + |n_y(\mathbf{q})|^2)]. \quad (6.64)$$

З (6.64) випливає, що профілі деформацій $n_x(\mathbf{r})$ і $n_y(\mathbf{r})$, які мінімізують повну енергію $F_{\text{tot}} = F_{\text{bulk}} + F_{\text{source}}$, задовольняють систему двох рівнянь $\frac{\delta}{\delta n_\mu} F_{\text{tot}} = 0$. Останню легко розкласти на два незалежних рівняння, ввівши ортогональний базис $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$, пов'язаний з кожним з хвильових векторів \mathbf{q} . Для даного \mathbf{q} базис $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ повертається відносно $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ на кут $\varphi_{\mathbf{q}} = \arccos(\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{q}_\perp / q_\perp)$ навколо осі $\mathbf{e}_z \parallel \mathbf{e}_3$. З рис. 6.20 бачимо, що

$$\begin{aligned} n_x &= n_1 \cos \varphi_{\mathbf{q}} - n_2 \sin \varphi_{\mathbf{q}}, \\ n_y &= n_1 \sin \varphi_{\mathbf{q}} + n_2 \cos \varphi_{\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (6.65)$$

Тоді F_{bulk} зводимо до вигляду

$$F_{\text{bulk}} = \frac{1}{4\pi^2 L} \int d^2\mathbf{q}_\perp \sum_{m=1}^{\infty} \{ |n_1(\mathbf{q})|^2 (K_1 q_\perp^2 + K_3 q_z^2) + |n_2(\mathbf{q})|^2 (K_2 q_\perp^2 + K_3 q_z^2) \}. \quad (6.66)$$

Ефективну частину вільної енергії (6.62) теж можемо записати в термінах n_1 і n_2 :

$$F_{\text{source}} = -\frac{2K}{\pi L} \int d^2 \mathbf{q}_{\perp} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{i=1}^N [\widehat{N}_x^i [n_1 \cos \varphi_{\mathbf{q}} - n_2 \sin \varphi_{\mathbf{q}}] + \widehat{N}_y^i [n_1 \sin \varphi_{\mathbf{q}} + n_2 \cos \varphi_{\mathbf{q}}]] \cdot \exp [i \mathbf{q}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{\perp}^i] \sin q_z z^i, \quad (6.67)$$

де для компактності запису ми ввели оператори $\widehat{N}_{\mu} = q_{\mu} + p_{\mu}^{\alpha} \partial_{\alpha} + Q_{\mu}^{\alpha\beta} \partial_{\alpha} \partial_{\beta}$. Верхній індекс “ i ” вказує на те, що \widehat{N}_{μ}^i побудований з мультипольних моментів i -ї частинки та діє на її координати \mathbf{r}_{\perp}^i і z^i .

Тепер F_{tot} є сумою F_{bulk} і F_{source} , заданих виразами (6.66) і (6.67) відповідно. Рівняння на $n_1(\mathbf{q})$ та $n_2(\mathbf{q})$ стають незалежними, а їхні розв’язки легко знайти:

$$n_1(\mathbf{q}) = \frac{4\pi K}{K_1 q_{\perp}^2 + K_3 q_z^2} \sum_{i=1}^N \left\{ \widehat{N}_x^i \cos \varphi_{\mathbf{q}} + \widehat{N}_y^i \sin \varphi_{\mathbf{q}} \right\} \exp [-i \mathbf{q}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{\perp}^i] \sin q_z z^i \quad (6.68)$$

і

$$n_2(\mathbf{q}) = \frac{4\pi K}{K_2 q_{\perp}^2 + K_3 q_z^2} \sum_{i=1}^N \left\{ -\widehat{N}_x^i \sin \varphi_{\mathbf{q}} + \widehat{N}_y^i \cos \varphi_{\mathbf{q}} \right\} \exp [-i \mathbf{q}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{\perp}^i] \sin q_z z^i. \quad (6.69)$$

Підставивши знайдені вирази в повну енергію системи, бачимо, що $F_{\text{tot}} = \sum_{i>j} U^{ij} + \sum_i U^i$, де U^i — власна енергія i -ї частинки, а U^{ij} — енергія взаємодії між i -ю та j -ю частинками:

$$U^{ij} = -\frac{8K}{L} \int d^2 \mathbf{q}_{\perp} \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \widehat{N}_x^i \widehat{N}_x^j \left[\frac{\cos^2 \varphi_{\mathbf{q}}}{\kappa_1 q_{\perp}^2 + \kappa_3 q_z^2} + \frac{\sin^2 \varphi_{\mathbf{q}}}{\kappa_2 q_{\perp}^2 + \kappa_3 q_z^2} \right] + \widehat{N}_y^i \widehat{N}_y^j \left[\frac{\sin^2 \varphi_{\mathbf{q}}}{\kappa_1 q_{\perp}^2 + \kappa_3 q_z^2} + \frac{\cos^2 \varphi_{\mathbf{q}}}{\kappa_2 q_{\perp}^2 + \kappa_3 q_z^2} \right] + \left[\widehat{N}_x^i \widehat{N}_y^j + \widehat{N}_y^i \widehat{N}_x^j \right] \left[\frac{\sin \varphi_{\mathbf{q}} \cos \varphi_{\mathbf{q}}}{\kappa_1 q_{\perp}^2 + \kappa_3 q_z^2} - \frac{\sin \varphi_{\mathbf{q}} \cos \varphi_{\mathbf{q}}}{\kappa_2 q_{\perp}^2 + \kappa_3 q_z^2} \right] \right\} \times \exp [-i \mathbf{q}_{\perp} \cdot (\mathbf{r}_{\perp}^i - \mathbf{r}_{\perp}^j)] \sin q_z z^i \sin q_z z^j. \quad (6.70)$$

Тут і далі $\kappa_s = K_s/K$, $s = 1, 2, 3$. Інтегруючи останній вираз, знаходимо

$$U^{ij} = -\frac{16\pi K}{L} \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \widehat{N}_x^i \widehat{N}_x^j \left[\frac{1}{\kappa_1} \mathbb{K}_0 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}} \right) \cos^2 \varphi + \right. \right.$$

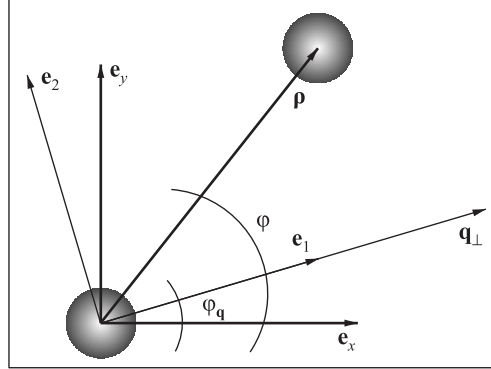


Рис. 6.20. Схематичне зображення для довільного хвильового вектора \mathbf{q} повороту базису $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ відносно фіксованого базису $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ на кут $\varphi_{\mathbf{q}}$ навколо осі $\mathbf{e}_z \parallel \mathbf{e}_3$, перпендикулярної до площини рисунка таким чином, що $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{q}_{\perp}$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\kappa_1} \mathbb{K}_1 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}} \right) \frac{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}}{\rho_m} \cos 2\varphi + \\
& + \frac{1}{\kappa_2} \mathbb{K}_0 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}} \right) \sin^2 \varphi - \frac{1}{\kappa_2} \mathbb{K}_1 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}} \right) \frac{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}}{\rho_m} \cos 2\varphi \Big] + \\
& + \widehat{N}_y^i \widehat{N}_y^j \left[\frac{1}{\kappa_1} \mathbb{K}_0 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}} \right) \sin^2 \varphi - \frac{1}{\kappa_1} \mathbb{K}_1 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}} \right) \frac{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}}{\rho_m} \cos 2\varphi + \right. \\
& + \frac{1}{\kappa_2} \mathbb{K}_0 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}} \right) \cos^2 \varphi + \frac{1}{\kappa_2} \mathbb{K}_1 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}} \right) \frac{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}}{\rho_m} \cos 2\varphi \Big] + \\
& + \left[\widehat{N}_x^i \widehat{N}_y^j + \widehat{N}_x^j \widehat{N}_y^i \right] \left[\frac{1}{\kappa_1} \mathbb{K}_2 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}} \right) - \frac{1}{\kappa_2} \mathbb{K}_2 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}} \right) \right] \sin \varphi \cos \varphi \Big\} \times \\
& \times \sin \frac{m\pi z^i}{L} \sin \frac{m\pi z^j}{L}, \quad (6.71)
\end{aligned}$$

де φ — кут між $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_{\perp}^i - \mathbf{r}_{\perp}^j$ та \mathbf{e}_x , $\mathbb{K}_n(x)$ — модифікована функція Бесселя другого роду і $\rho_m = m\pi\rho/L$. Цей вираз описує взаємодію між коїдними частинками довільної форми в гомеотропній нематичній комірці з довільними пружними сталими. Якщо замінити q_{μ} , p_{μ}^{α} , $Q_{\mu}^{\alpha\beta}$ в (6.71) на $-\alpha_{z\mu}/(4\pi K)$, $-\beta_{z\mu\alpha}/(4\pi K)$, $-\gamma_{z\mu\alpha\beta}/(4\pi K)$ відповідно, то на малих

відстанях рівняння (6.71) перетвориться на вираз для необмеженого нематика:

$$\begin{aligned}
U^{ij,0} = & -4\pi K \times \\
& \times \left\{ \widehat{N}_x^i \widehat{N}_x^j \left[\frac{1}{\sqrt{\kappa_1}} \frac{\cos^2 \varphi}{\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_1 l^2}} - \frac{\cos 2\varphi}{\sqrt{\kappa_1}} \frac{\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_1 l^2} - \sqrt{\kappa_1 l^2}}{\kappa_3 \rho^2} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{\sqrt{\kappa_2}} \frac{\sin^2 \varphi}{\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_2 l^2}} + \frac{\cos 2\varphi}{\sqrt{\kappa_2}} \frac{\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_2 l^2} - \sqrt{\kappa_2 l^2}}{\kappa_3 \rho^2} \right] + \right. \\
& \left. + \widehat{N}_y^i \widehat{N}_y^j \left[\frac{1}{\sqrt{\kappa_1}} \frac{\sin^2 \varphi}{\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_1 l^2}} + \frac{\cos 2\varphi}{\sqrt{\kappa_1}} \frac{\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_1 l^2} - \sqrt{\kappa_1 l^2}}{\kappa_3 \rho^2} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{\sqrt{\kappa_2}} \frac{\cos^2 \varphi}{\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_2 l^2}} - \frac{\cos 2\varphi}{\sqrt{\kappa_2}} \frac{\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_2 l^2} - \sqrt{\kappa_2 l^2}}{\kappa_3 \rho^2} \right] + \right. \\
& \left. + \left[\widehat{N}_x^i \widehat{N}_y^j + \widehat{N}_x^j \widehat{N}_y^i \right] \left[\frac{1}{\sqrt{\kappa_1}} \frac{\left(\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_1 l^2} - \sqrt{\kappa_1 l^2} \right)^2}{\kappa_3 \rho^2 \sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_1 l^2}} - \right. \\
& \left. - \frac{1}{\sqrt{\kappa_2}} \frac{\left(\sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_2 l^2} - \sqrt{\kappa_2 l^2} \right)^2}{\kappa_3 \rho^2 \sqrt{\kappa_3 \rho^2 + \kappa_2 l^2}} \right] \sin \varphi \cos \varphi, \quad (6.72)
\end{aligned}$$

де $l = |z - z'|$, — вираз, знайдений у [166] для частинок зі слабким зчепленням у необмеженому нематіку (див. також параграф 4.6).

У рамках одноконстантного наближення, $K_1 = K_2 = K_3 = K$, рівняння (6.72) зводиться до мультипольних взаємодій $\tilde{U}^{ij,0} = -4\pi K \widehat{N}_\mu^i \widehat{N}_\mu^j |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$, детально вивчених у [55, 68, 221].

Перш ніж перейти до більш ретельного аналізу (6.71), припустимо, що в комірни є лише дві частинки. Тоді можемо опустити верхні індекси “ i ” та “ j ” і натомість використовувати штриховані і нештриховані величини, тобто $\widehat{N}_\mu^i \rightarrow \widehat{N}_\mu$, $\widehat{N}_\mu^j \rightarrow \widehat{N}'_\mu$ і т.д.

Монополь-монопольна взаємодія. У колоїдних частинок, що не мають осі симетрії, паралельної \mathbf{n}_0 , і площини симетрії, перпендикулярної до \mathbf{n}_0 , є монопольний момент [68, 221]. Для спрощення припустимо $q_y = q'_y = 0$, $q_x = q$ і $q'_x = q'$ (це означає, що частинки також є

симетричними відносно площини xz). Покладемо, що $qq' < 0$. Далі побачимо, що саме випадок монополів різних знаків є особливо цікавим. Тоді енергія відповідної монополь-монопольної взаємодії в необмеженому нематичному середовищі U_{qq}^0 має вигляд (див. (6.72))

$$U_{qq}^0 = -2\pi Kqq' \times \left[\frac{1}{\sqrt{\kappa_1}} \frac{1}{\sqrt{\kappa_3\rho^2 + \kappa_1 l^2}} - \frac{\cos 2\varphi}{\sqrt{\kappa_1}} \frac{\left(\sqrt{\kappa_3\rho^2 + \kappa_1 l^2} - \sqrt{\kappa_1 l^2}\right)^2}{\kappa_3\rho^2\sqrt{\kappa_3\rho^2 + \kappa_1 l^2}} + \frac{1}{\sqrt{\kappa_2}} \frac{1}{\sqrt{\kappa_3\rho^2 + \kappa_2 l^2}} + \frac{\cos 2\varphi}{\sqrt{\kappa_2}} \frac{\left(\sqrt{\kappa_3\rho^2 + \kappa_2 l^2} - \sqrt{\kappa_2 l^2}\right)^2}{\kappa_3\rho^2\sqrt{\kappa_3\rho^2 + \kappa_2 l^2}} \right]. \quad (6.73)$$

В одноконстантному наближенні ($\kappa_s = 1$) рівняння (6.73) зводиться до виразу $\tilde{U}_{qq}^0 = -4\pi K\tilde{q}\tilde{q}'/r$, де $r = \sqrt{\rho^2 + l^2} = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, що нагадує електростатичний закон Кулона.

Якщо ж середовище обмежене границями нематичної комірки, то енергія взаємодії описується виразом

$$U_{qq} = -\frac{16\pi Kqq'}{L} \sum_{m=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\kappa_1} \mathbb{K}_0 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}} \right) \cos^2 \varphi + \frac{1}{\kappa_1} \mathbb{K}_1 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}} \right) \frac{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}}{\rho_m} \cos 2\varphi + \frac{1}{\kappa_2} \mathbb{K}_0 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}} \right) \sin^2 \varphi - \frac{1}{\kappa_2} \mathbb{K}_1 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}} \right) \frac{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}}{\rho_m} \cos 2\varphi \right] \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{m\pi z'}{L}, \quad (6.74)$$

який зводиться до рівняння

$$\tilde{U}_{qq} = -\frac{16\pi K\tilde{q}\tilde{q}'}{L} \sum_{m=1}^{\infty} \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{m\pi z'}{L} \mathbb{K}_0(\rho_m) \quad (6.75)$$

в одноконстантній границі ($\kappa_s = 1$). Порівнюючи U_{qq} і \tilde{U}_{qq} , бачимо важливу відмінність. У той час, як \tilde{U}_{qq} є ізотропною в площині $z = z'$,

U_{qq} — анізотропна. Справді, на малих відстанях ($\rho \ll \sqrt{\kappa_{1,2}/\kappa_3}L$) між частинками, розташованими посередині комірки ($z = z' = L/2$), взаємодія (6.74), як і (6.75), є відштовхувальною, $U_{\text{qq}} = -\frac{4\pi Kqq'}{\rho\sqrt{\kappa_3}} \left(\frac{\cos^2 \varphi}{\sqrt{\kappa_2}} + \frac{\sin^2 \varphi}{\sqrt{\kappa_1}} \right) > 0$ [див. (6.73) при $l = 0$], але її ізолінії не є колами. Більше того, коли відстань між частинками зростає, з'являються дві зони притягання (рис. 6.21, *a*). Вони локалізуються або вздовж осі x (якщо $\kappa_1 < \kappa_2$), або вздовж осі y (за умови $\kappa_1 > \kappa_2$). У звичайних нематиках, наприклад 5СВ, $\kappa_1/\kappa_2 \approx 1.5$ і притягання сильно пригнічене стінками комірки (конфайнмент [184]). Проте чим більша різниця між κ_1 і κ_2 , тим ближче до поверхні частинки знаходяться зони притягання. І чим більше κ_1/κ_3 чи κ_2/κ_3 , тим повільніше взаємодія слабшає зі збільшенням відстані ρ . Нехай для визначеності $K_1 = 3.1$ пН, $K_2 = 0.31$ пН і $K_3 = 0.88$ пН (ці величини були знайдені в [259] для С1Рbis10ВВ, типового *bent-core* нематика). Тоді монополі протилежного знака притягуються вздовж осі y , якщо $\rho \gtrsim 0.5L$. Щоб оцінити енергію такої взаємодії, припустимо за аналогією з [55], що $q = q' \approx d$, де $d = 3$ мкм — розмір частинки, і покладемо $L = 12$ мкм, $K = (K_1 + K_2 + K_3)/3$. Така груба оцінка показує, що притягання є досить сильним, його енергія $\sim 1000 kT$ (лінія 1 на рис. 6.21, *b*). Отже, стає можливим утворення лінійних ланцюжків з великими рівноважними відстанями між асиметричними частинками.

Дипольна взаємодія. Розглянемо взаємодію між аксіально-симетричними частинками. Типовим представником останніх є сфера з гомотропними крайовими умовами на поверхні. Якщо її радіус a є достатньо великим, то топологічний дефект — гіперболічний їжак — виникає поблизу поверхні частинки. Така конфігурація має симетрію диполя, колінеарного \mathbf{n}_0 , і характеризується $p_x^x = p_y^y = p$. Відповідно, $\hat{N}_\mu = p\partial_\mu$, $\hat{N}'_\mu = p'\partial'_\mu$, і енергія взаємодії в необмеженому нематіку може бути представлена так (див. (6.72)):

$$U_{\text{pp}}^0 = \frac{4\pi Kpp'}{r^3} \frac{\kappa_3}{\sqrt{\kappa_1}} \frac{\kappa_3 \sin^2 \theta - 2\kappa_1 \cos^2 \theta}{(\kappa_3 \sin^2 \theta + \kappa_1 \cos^2 \theta)^{5/2}}, \quad (6.76)$$

де θ — кут між $\mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ і \mathbf{n}_0 . Поклавши $\kappa_s = 1$, легко знаходимо $\tilde{U}_{\text{pp}}^0 = 4\pi K\tilde{p}\tilde{p}'(1 - 3\cos^2 \theta)/r^3$ — вираз, добре відомий з [55]. З рівняння (6.76) випливає, що взаємодії вздовж директора ($\theta = 0$) та в перпендикулярному напрямку ($\theta = \pi/2$) по-різному залежать від сталої поздовжнього згину K_3 . Справді, $U_{\text{pp}}^0(\theta = 0) = -8\pi pp'(K/K_1)^2 |z - z'|^{-3} K_3$,

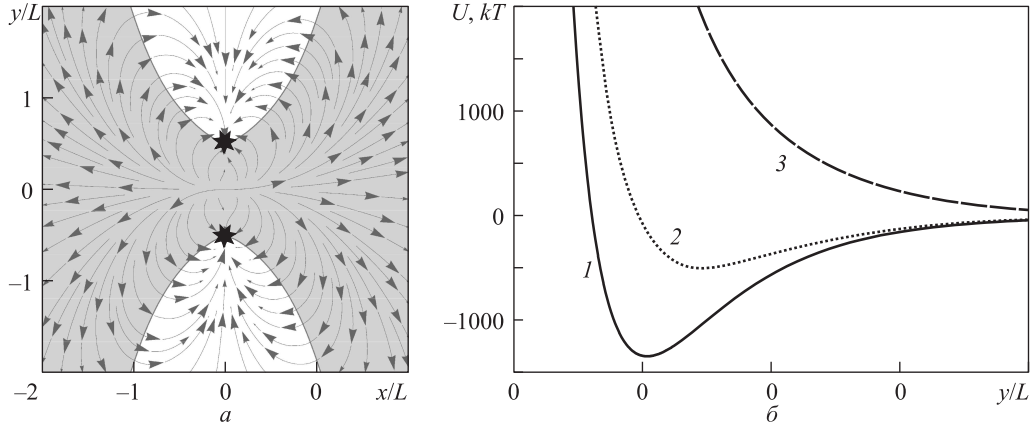


Рис. 6.21. Взаємодія двох монополів q_x і q'_x протилежних знаків, за якої частинки розташовані посередині комірки ($z = z' = L/2$): *a* — карта взаємодії. Стрілками показано локальний напрямок сили $\mathbf{F} = -\nabla U_{\text{qq}}$. У зафарбованій зоні частинки відштовхуються, $\frac{\partial U_{\text{qq}}}{\partial \rho} < 0$. Зірочками позначено мінімуми енергії; $\kappa_1/\kappa_3 = 3.5$ і $\kappa_2/\kappa_3 = 0.35$ [259]; *b* — залежність енергії взаємодії вздовж осі y ($\varphi = \pi/2$): 1 — $\kappa_1/\kappa_2 = 10$; 2 — $\kappa_1/\kappa_2 = 6.6$; 3 — $\kappa_1/\kappa_2 = 1$; $q_x = q'_x = d$, $d = 3$ мкм, $L = 12$ мкм, $K_3 = 0.88$ пН і $K = 1.4$ пН (середня пружна стала C1Pbis10BB [259])

а $U_{\text{pp}}^0(\theta = \pi/2) = 4\pi pp' K^2 K_1^{-1/2} \rho^{-3} K_3^{-1/2}$. Нехай тепер K_3 є значно більшою, ніж K_1 . Така ситуація можлива, наприклад, поблизу точки фазового переходу з нематичної в смектичну фазу. За таких умов деформації поздовжнього згину (і кручення) є енергетично дуже вартісними, тому пружні властивості рідкого кристала визначаються в першу чергу сталою поперечного згину. Тобто $K \approx K_1$ поблизу точки переходу. Це означає, зокрема, що в околі фазового переходу можемо очікувати посилення взаємодії вздовж \mathbf{n}_0 і послаблення в перпендикулярному напрямку. Цікаво, що така редукція потенціалу до одного виміру над точкою переходу якісно узгоджується з поведінкою енергії взаємодії при $T < T_{\text{N-sm}}$ у смектичній фазі. У працях [236, 237] показано, що в смектиках А взаємодія між двома пружними диполями \bar{p} і \bar{p}' :

$$U_{\text{pp}}^{\text{sm}} = -\pi K_1 \bar{p} \bar{p}' \left(\frac{32}{l^3} - \frac{16\rho^2}{\lambda l^4} + \frac{\rho^4}{\lambda^2 l^5} \right) e^{-\frac{\rho^2}{4\lambda l}}, \quad (6.77)$$

де $\lambda = \sqrt{K_1/B}$, а B — модуль стиснення, експоненційно слабшає вздовж смектичних шарів ($z \rightarrow z'$) і змінюється як $1/|z - z'|^3$ вздовж нормалі до них (див. параграф 7.2).

У гомеотропній комірці взаємодія між двома аксіально-симетричними диполями (6.71) має достатньо просту форму:

$$U_{\text{pp}} = \frac{16\pi K p p'}{L^3} \frac{\kappa_3}{\kappa_1^2} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 \pi^2 \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{m\pi z'}{L} \mathbb{K}_0 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}} \right) \quad (6.78)$$

і не залежить явно від сталої K_2 , оскільки поле директора в такій конфігурації не має азимутальної складової. Вираз (6.78), як і його одноконстантний аналог,

$$\tilde{U}_{\text{pp}} = \frac{16\pi K \tilde{p} \tilde{p}'}{L^3} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 \pi^2 \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{m\pi z'}{L} \mathbb{K}_0(\rho_m),$$

передбачає повністю ізотропну взаємодію між частинками, що знаходяться посередині комірки ($z = z' = L/2$). А саме, паралельні диполі відштовхуються, антипаралельні — притягуються. Загальною особливістю пружної взаємодії в обмежених системах є її конфайнмент [184]. Жорстко фіксована орієнтація директора на стінках комірки призводить до експоненційного зменшення енергії взаємодії на відстанях ρ , що перевищують деяку порогову $\rho_{\text{max}} \sim L$. Формально така поведінка пояснюється асимптотичним виглядом модифікованих функцій Бесселя $\mathbb{K}_n(x \gg 1) \propto e^{-x}/\sqrt{x}$. З (6.78) легко бачити, що ρ_{max} залежить від відношення $\sqrt{K_1/K_3}$. У типових нематиках $K_1 < K_3$ і зона взаємодії в $\sqrt{K_1/K_3}$ разів є меншою, ніж це передбачає одноконстантна теорія [199]. Якщо навпаки $K_1 > K_3$, то зона взаємодії стає в $\sqrt{K_1/K_3}$ разів більшою (рис. 6.22). На коротких відстанях ($\rho \lesssim L\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}$) енергія $U_{\text{pp}} \propto 1/\rho^3$. Якщо $\rho \gtrsim L\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}$, то взаємодія спадає експоненційно. Звернемо увагу, що хоча крива $\kappa_1 > \kappa_3$ лежить над двома іншими, відповідна енергія не обов'язково є більшою, оскільки залежить також від абсолютної величини пружних сталей.

У нематиках з великим відношенням K_1/K_3 і малим K_2/K_3 пружний диполь може зазнавати твіст-переходу [263, 264]. Така структурна перебудова, швидше за все, змінює величини мультипольних моментів і руйнує аксіальну симетрію диполь-дипольної взаємодії. Це питання потребує детальнішого дослідження.

Квадрупольна взаємодія. На великих відстанях від сферичної колоїдної частинки з парою точкових дефектів (буджумів) на полюсах або лінійним дефектом (кільцем Сатурна) на екваторі поле директора

задається квадрупольним моментом $Q_x^{xz} = Q_y^{yz} = Q$. Враховуючи, що $\hat{N}_\mu = Q\partial_z\partial_\mu$ і $\hat{N}'_\mu = Q'\partial'_z\partial'_\mu$, для необмеженого нематика знаходимо

$$U_{\text{QQ}}^0 = \frac{4\pi KQQ'}{r^5} \kappa_3\sqrt{\kappa_1} \frac{24\kappa_1^2 \cos^4 \theta + 9\kappa_3^2 \sin^4 \theta - 72\kappa_1\kappa_3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{(\kappa_3 \sin^2 \theta + \kappa_1 \cos^2 \theta)^{9/2}}. \quad (6.79)$$

В одноконстантному наближенні ($\kappa_s = 1$) рівняння (6.79) спрощується: $\tilde{U}_{\text{QQ}}^0 = 4\pi K\tilde{Q}\tilde{Q}'(9 - 90\cos^2\theta + 105\cos^4\theta)/r^5$. Квадруполь-квадрупольна взаємодія (6.79) є сильно анізотропною. За умови $QQ' > 0$ вона відштовхувальна вздовж $\theta = 0$ і $\theta = \pi/2$ та притягальна в проміжному діапазоні кутів. Такий патерн взаємодії призводить до агрегації квадрупольних частинок у лінійні ланцюжки, які спрямовані під деяким кутом $0 < \theta_{\text{min}} < \pi/2$ до основного стану директора \mathbf{n}_0 . На рис. 6.23 показано, що кут $\theta_{\text{min}}^{\text{th}}$, який мінімізує U_{QQ}^0 , є монотонно спадною функцією відношення K_3/K_1 . Водночас експериментальне значення $\theta_{\text{min}} \approx 30^\circ$ практично не залежить від K_3/K_1 . Розбіжність спричинена, ймовірно, як впливом мультипольних моментів вищих порядків, так і нелінійними деформаціями директора поблизу ядер дефектів [265]. Обмежившись лише квадруполь-квадрупольною взаємодією, а відтак, і якісним рівнем описання, бачимо, що за великих K_3/K_1 рівноважний кут $\theta_{\text{min}}^{\text{th}}$ прямує (але не дорівнює) до 0° , при малих K_3/K_1 $\theta_{\text{min}}^{\text{th}}$ прямує (але не досягає) до 90° , тобто поблизу точки фазового переходу з нематичної в смектичну фазу ланцюжки частинок стають майже паралельними \mathbf{n}_0 . Подібне зменшення кута між оптичною віссю рідкого кристала та лі-

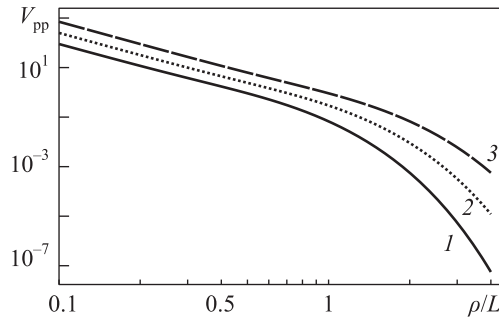


Рис. 6.22. Залежність безрозмірної енергії диполь-дипольної взаємодії $V_{\text{pp}} = U_{\text{pp}}L^3\kappa_1^2/(16\pi K\rho\rho'\kappa_3)$ від відстані між частинками ρ : 1 — $\kappa_1/\kappa_3 = 1/2$; 2 — $\kappa_1/\kappa_3 = 1$; 3 — $\kappa_1/\kappa_3 = 2$

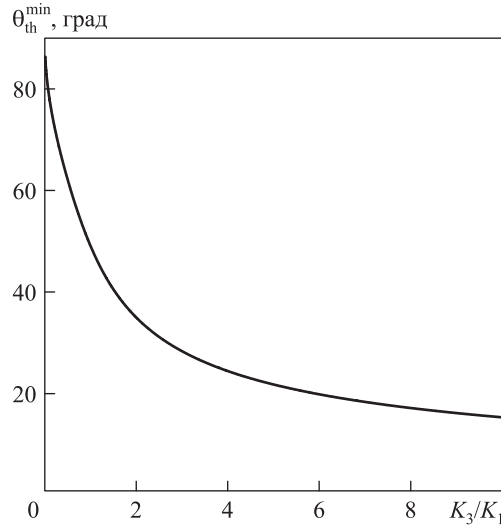


Рис. 6.23. Залежність кута $\theta_{\min}^{\text{th}}$, що мінімізує енергію квадрупольної взаємодії (6.79), від K_3/K_1

нією, що з'єднує центри двох квадрупольних частинок, від 33° до 22° за фазового переходу спостерігали експериментально [184].

У гомеотропній комірці взаємодія між двома квадруполями описується виразом

$$U_{\text{QQ}} = \frac{16\pi K Q Q'}{L^5} \frac{\kappa_3}{\kappa_1^2} \sum_{m=1}^{\infty} m^4 \pi^4 \cos \frac{m\pi z}{L} \cos \frac{m\pi z'}{L} \mathbb{K}_0 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_1/\kappa_3}} \right). \quad (6.80)$$

Рівняння (6.80), як бачимо, є досить схожим на (6.78). Тому і особливості взаємодії між квадрупольними та дипольними частинками досить схожі. Справді, квадрупольна взаємодія ізотропна для частинок, розташованих посередині комірці, і на коротких відстанях змінюється як $1/\rho^5$. При $\rho \gtrsim L\sqrt{K_1/K_3}$ взаємодія експоненційно слабшає.

Спробуємо встановити, яким чином анізотропія пружних сталей рідкого кристала впливає на величину мультипольних моментів частинки. Енергія взаємодії між двома сферичними частинками з планарними крайовими умовами в гомеотропній комірці, заповненій 5СВ, була виміряна експериментально [184]. Наведена тут теорія містить два невідомі параметри: ефективну пружну сталу K і квадрупольний момент $Q = Q'$. Очевидно, обидва ці параметри неможливо однозначно знайти

з міжчастинкового потенціалу, оскільки $U_{QQ} \propto K^2 QQ'$. Щоб уникнути невизначеності, позначимо $K = (K_1 + K_2 + K_3)/3$ і $Q = Q' = -\beta a^3$, де a — радіус частинки, а β — невідома позитивна стала. Тоді, апроксимуючи експериментальні дані [184] одноконстантною кривою

$$U_{QQ} = \frac{16\pi K \tilde{Q} \tilde{Q}'}{L^5} \sum_{m=1}^{\infty} m^4 \pi^4 \cos \frac{m\pi z}{L} \cos \frac{m\pi z'}{L} \mathbb{K}_0(\rho_m) \quad (6.81)$$

з параметрами, позначеними вище, знайдемо $\tilde{\beta} = 0.31$ (рис. 6.24). Виконуючи аналогічну процедуру з енергією (6.80), $\beta = 0.4$. Хоча β і $\tilde{\beta}$ різняться суттєво, обидва значення є близькими до 0.36, знайденого в рамках одноконстантного наближення з іншого експерименту [262].

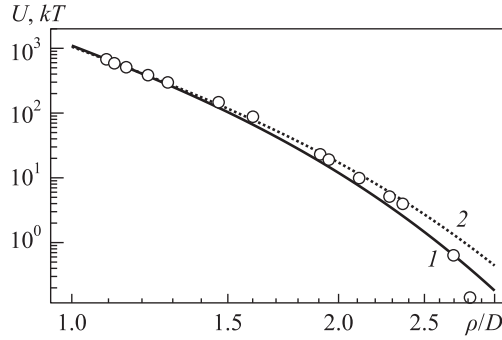


Рис. 6.24. Залежність енергії квадрупольної взаємодії (1 — U_{QQ} ; 2 — \tilde{U}_{QQ}) між двома сферичними частинками з тангенційними крайовими умовами в коміріці, заповненій 5СВ, від відстані між ними; $Q = Q' = -0.4a^3$ і $\tilde{Q} = \tilde{Q}' = -0.31a^3$, $a = D/2 = 2.2$ мкм, $L = 8$ мкм, $K_1 = 6.2$ пН, $K_2 = 3.7$ пН, $K_3 = 8.3$ пН [269] і $K = 6.1$ пН. Точками позначено експериментальні результати [184]

Як вже зазначалось вище, в необмеженому рідкому кристалі взаємодія між двома квадрупольями (6.79) є відштовхувальною вздовж директора. Однак нещодавно у праці [261] було зазначено, що в нематиках з $K_1 > 2K_2$ сферичні частинки з виродженими планарними крайовими умовами притягуються вздовж \mathbf{n}_0 . Чисельні розрахунки, наведені у [265], показали, що в такому середовищі директор на поверхні частинки відхиляється від меридіанів. Азимутальна складова $\mathbf{n}(\mathbf{s})$ перетворює квадруполь у хіральної диполь $p_x^y = -p_y^x = -p_c$, де $p_c > 0$ для правої спіралі і $p_c < 0$ для лівої [221]. Тоді $\hat{N}_x = -p_c \partial_y$, $\hat{N}_y = p_c \partial_x$, і з рівнян-

ня (6.72) отримуємо

$$U_{\text{PcPc}}^0 = \frac{4\pi K p_c p'_c}{r^5} \frac{\kappa_3}{\sqrt{\kappa_2}} \frac{\kappa_3 \sin^2 \theta - 2\kappa_2 \cos^2 \theta}{(\kappa_3 \sin^2 \theta + \kappa_2 \cos^2 \theta)^{5/2}}. \quad (6.82)$$

Таким чином, диполі однакової хіральності притягуються вздовж директора ($\theta = 0$), а протилежної — відштовхуються (див. [261]).

Цікаво, що взаємодія між хіральними включеннями як у необмеженому нематіку, так і в комірці,

$$U_{\text{PcPc}} = \frac{16\pi K p_c p'_c}{L^3} \frac{\kappa_3}{\kappa_2^2} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 \pi^2 \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{m\pi z'}{L} \mathbb{K}_0 \left(\frac{\rho_m}{\sqrt{\kappa_2/\kappa_3}} \right), \quad (6.83)$$

залежить від сталої кручення K_2 , але не залежить явно від сталої поперечного згину K_1 . Протилежне є справедливим у випадку ахіральних диполів, розглянутих раніше. Енергія їхньої взаємодії не залежить від K_2 , але залежить від K_1 . Така поведінка пояснюється типом деформацій, що домінують у кожній з конфігурацій: твіст-бенд і сплей-бенд у випадку хіральних та ахіральних диполів відповідно.

Ми отримали загальний вираз для енергії взаємодії між колоїдними частинками довільної форми та розміру в гомеотропній нематичній комірці з різними пружними сталими Франка. Загалом наші результати підтверджують справедливість одноконстантного наближення для типових нематиків, в яких K_1 , K_2 і K_3 є, зазвичай, досить близькими. Попри те анізотропія пружних сталей може призводити як до кількісних, так і до якісних змін міжчастинкового потенціалу.

Наприклад, зі збільшенням K_3/K_1 зменшується кут між ланцюжком квадрупольних частинок та основним станом директора. Нещодавно такий ефект спостерігали експериментально поблизу фазового переходу нематик — смектик А [266]. Це є одним з проявів пригнічення взаємодії в площині, перпендикулярній до \mathbf{n}_0 , у разі наближення до точки переходу, що якісно узгоджується з поведінкою енергії взаємодії між колоїдними частинками в смектичній фазі.

Незалежно від пружних сталей, взаємодії в комірці є екранованими. Якщо проекція відстані між частинками на площину комірки перевищує порогове значення ρ_{max} (близьке в типових нематиках до товщини комірки), то взаємодія експоненційно слабшає. Тобто існує скінченна зона взаємодії. Її розмір пропорційний $\sqrt{K_1/K_3}$. Це, зокрема, означає,

що в нематиках з $K_1 \gg K_3$ порогове значення ρ_{\max} може зростати до декількох товщин комірки.

У рамках одноконстантного наближення взаємодія між асиметричними частинками (пружними монополями), розташованими посередині комірки, є ізотропною. Однак, на відміну від електричних зарядів, монополі одного знака притягуються, монополі різних знаків — відштовхуються. Анізотропія пружних сталей порушує симетрію взаємодії, індукуючи дві зони відштовхування (притягання). У слабоанізотропних нематиках ці зони не цікаві, оскільки локалізуються на великих відстанях, за межами зони взаємодії. Однак у середовищах, де або $K_1 \gg K_2, K_3$, або $K_2 \gg K_1, K_3$, зона реальної взаємодії стає анізотропною, що за певних умов може приводити до формування термодинамічно стабільних ланцюжків з рівноважними відстанями, значно більшими, ніж у звичайних дипольних структурах.

6.7 Взаємодія двох частинок у планарній комірці

Розглянемо взаємодію двох частинок у нематичній комірці з гомеотропними крайовими умовами. Нехай L — товщина комірки (рис. 6.25).

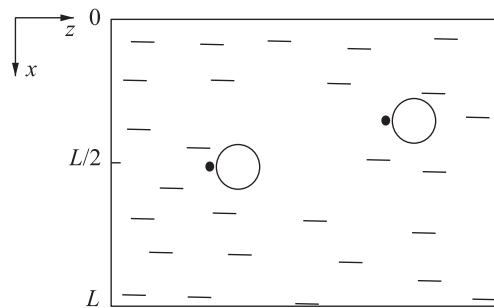


Рис. 6.25. Дві частинки в планарній комірці товщиною L

Хоча необхідна функція Гріна (6.43) є відомою, зручніше скористатися виразом (6.49), зробивши в ньому відповідне перетворення системи координат. Повернемо координатну систему гомеотропної комірки $CS^{hom}(x, y, z)$ навколо осі y на $\pi/2$. Отримаємо $CS^{plan}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ з матрицею переходу A : $\mathbf{x} = A\tilde{\mathbf{x}}$, $\mathbf{x}' = A\tilde{\mathbf{x}}'$ такою, що $x = \tilde{z}$, $y = \tilde{y}$, $z = -\tilde{x}$. Тоді

$G_{hom}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G_{hom}(A\tilde{\mathbf{x}}, A\tilde{\mathbf{x}}') = G_{plan}(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{x}}')$. Опускаючи далі символ « \sim », записуємо шукану функцію Гріна у вигляді

$$G_{plan}^{cell}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')} \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x'}{L} I_m\left(\frac{n\pi\rho_{<}}{L}\right) K_m\left(\frac{n\pi\rho_{>}}{L}\right), \quad (6.84)$$

де 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 $\rho' = \sqrt{z'^2 + y'^2}$. За допомогою (6.6) знаходимо всі пружні взаємодії в планарній коміріці. Зокрема, диполь-дипольну:

$$U_{dd,cell}^{plan} = \frac{16\pi Kpp'}{L^3} (F_1 - F_2 \cos^2 \varphi), \quad (6.85)$$

де

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

$$-(n\pi)^2 \cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x'}{L} K_0\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right),$$

$$F_2 = \sum_{n=1}^{\infty} (n\pi)^2 \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x'}{L} K_2\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right),$$

ρ — горизонтальна проекція відстані між частинками, φ — азимутальний кут між $\boldsymbol{\rho}$ і z .

Диполь-квадрупольна взаємодія має вигляд

$$U_{dQ,cell}^{plan} = \frac{16\pi K}{L^4} (pc' - cp') \cos \varphi (C_1 + C_2 \cos^2 \varphi), \quad (6.86)$$

де

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

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

Квадруполь-квадрупольна взаємодія має вигляд

$$U_{QQ,cell}^{plan} = \frac{16\pi Kcc'}{L^5} (D_1 + D_2 \cos^2 \varphi + D_3 \cos^4 \varphi), \quad (6.87)$$

де

$$D_1 = L^2 \left(\frac{2F_2}{\rho^2} - \frac{F'_{1\rho}}{\rho} \right),$$

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

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

Коли обидві частинки знаходяться посередині комірки $x = x' = \frac{L}{2}$, то $F_1 = \sum_{n=1, \text{odd}}^{\infty} \frac{(n\pi)^2}{2} \left[K_0\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right) + K_2\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right) \right] - \sum_{n=2, \text{even}}^{\infty} (n\pi)^2 K_0\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right)$ і $F_2 = \sum_{n=1, \text{odd}}^{\infty} (n\pi)^2 K_2\left(\frac{n\pi\rho}{L}\right)$ ($F'_{1\rho} < 0$, $F'_{2\rho} < 0$).

За малих відстаней $\rho \ll L$ асимптотики цих функцій $F_1 \rightarrow \frac{L^3}{4\rho^3}$ і $F_2 \rightarrow \frac{3L^3}{4\rho^3}$ такі, що $U_{dd, \text{cell}}^{plan} = \frac{4\pi K \rho \rho'}{\rho^3} (1 - 3 \cos^2 \varphi)$. Тобто при $\rho \ll L$ стінки комірки не чинять практично ніякого впливу на взаємодію між частинками. За великих відстаней $\rho \geq L$ маємо $\frac{F'_{1\rho}}{F'_{2\rho}} = 1 - \frac{L}{\pi\rho} + o\left(\frac{L}{\rho}\right)$ з точністю 5% вже при $\rho = L$. Таким чином, для $\rho \geq L$ радіальна складова сили взаємодії між частинками може бути записана як

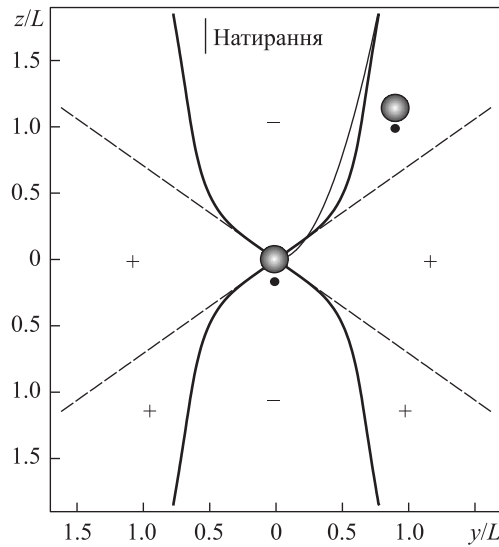


Рис. 6.26. Карта диполь-дипольної взаємодії (6.85) між двома частинками з $\rho\rho' > 0$, розташованими посередині планарної комірки товщиною L

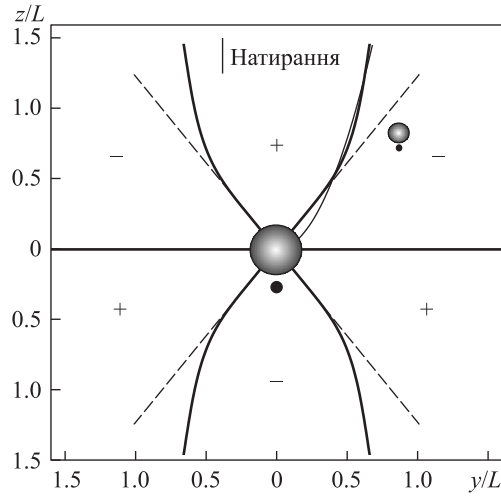


Рис. 6.27. Карта диполь-квадрупольної взаємодії (6.86) між двома частинками, розташованими посередині планарної комірки товщиною L

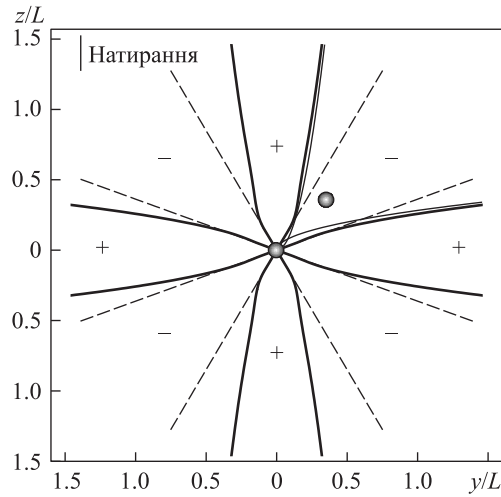


Рис. 6.28. Карта квадруполь-квадрупольної взаємодії (6.87) між двома частинками з $cs' > 0$, розташованими посередині планарної комірки товщиною L

$\mathbf{f}_\rho = -\frac{\partial U_{dd,plan}^c}{\partial \rho} = -\frac{16\pi K_{pp'}}{L^3} F'_{2\rho}(\rho) \cdot \left(1 - \frac{L}{\pi\rho} - \cos^2 \varphi\right)$. Звідки випливає, що взаємодія між паралельними диполями є притягальною ($\mathbf{f}_\rho < 0$) при $-\varphi_c \leq \varphi < \varphi_c$, $\varphi_c = \arccos\left(\sqrt{1 - \frac{L}{\pi\rho}}\right) \approx \sqrt{\frac{L}{\pi\rho}}$ і відштовхувальною при

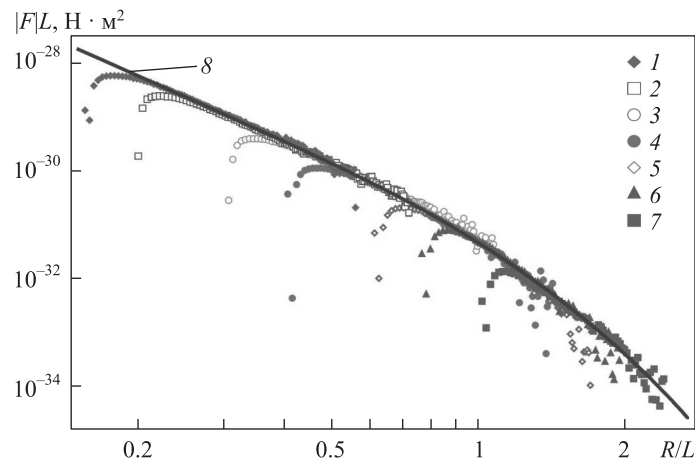


Рис. 6.29. Залежність нормалізованої сили взаємодії FL^4 від відстані R/L між двома дипольними частинками в планарній комірці товщиною L , мкм: 1 – 38; 2 – 30; 3 – 20; 4 – 15; 5 – 10; 6 – 8; 7 – 6; 8 – теоретична крива, отримана з (6.85) при $p = p' = 2.04a^2$ і $K = 7.05$ пН (рідкий кристал MJ032358) [267]

$\varphi_c < \varphi < 2\pi - \varphi_c$. Тобто при $\rho > L$ диполь-дипольна взаємодія є притягальною всередині параболи $z = \frac{\pi y^2}{L}$ і відштовхувальною всюди за її межами (рис. 6.26). Подібні закономірності мають місце і для диполь-квадрупольної та квадруполь-квадрупольної взаємодій (рис. 6.27 і 6.28).

Сила взаємодії в планарній нематичній комірці між двома частинками з гіперболічними їжаками була виміряна за допомогою оптичних твізерів [267]. Отримані експериментальні залежності з високою точністю збігаються з виразом (6.85) для диполь-дипольної взаємодії в широкому діапазоні товщини комірок (рис. 6.29).

6.8 Бананоподібні частинки в нематичній комірці

Як приклад взаємодії між аксіально-несиметричними частинками розглянемо випадок бананоподібних частинок. Обмежимося лише дипольною взаємодією в гомеотропній і планарній нематичних комірках. Подібні частинки можна легко одержати на практиці, однак про експериментальні дослідження відповідного потенціалу взаємодії поки що невідомо.

Гомеотропна комірка. Систему координат для цього випадку показано на рис. 6.30, *a*, *б*. Функції Гріна для такої геометрії добре відомі в електростатиці [203]:

$$G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')} \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} I_m(\lambda_n \rho_{<}) K_m(\lambda_n \rho_{>}), \quad (6.88)$$

де I_m , K_m — модифіковані функції 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, що ці площини є паралельними до xOz і yOz (див. рис. 6.30, *a*). Тоді з наведених у табл. 5.1 даних бачимо, що дозволені дипольними коефіцієнтами є p_x^x і p_y^y . Далі верхні індекси опускаємо і вважаємо, що $p_y > p_x$. Звернемо увагу, що для аксіально-симетричних частинок $p_x = p_y$. Отже, як впливає з (5.17),

$$U_{dd} = -4\pi K [p_x p'_x \partial_x \partial'_x G + p_y p'_y \partial_y \partial'_y G], \quad (6.89)$$

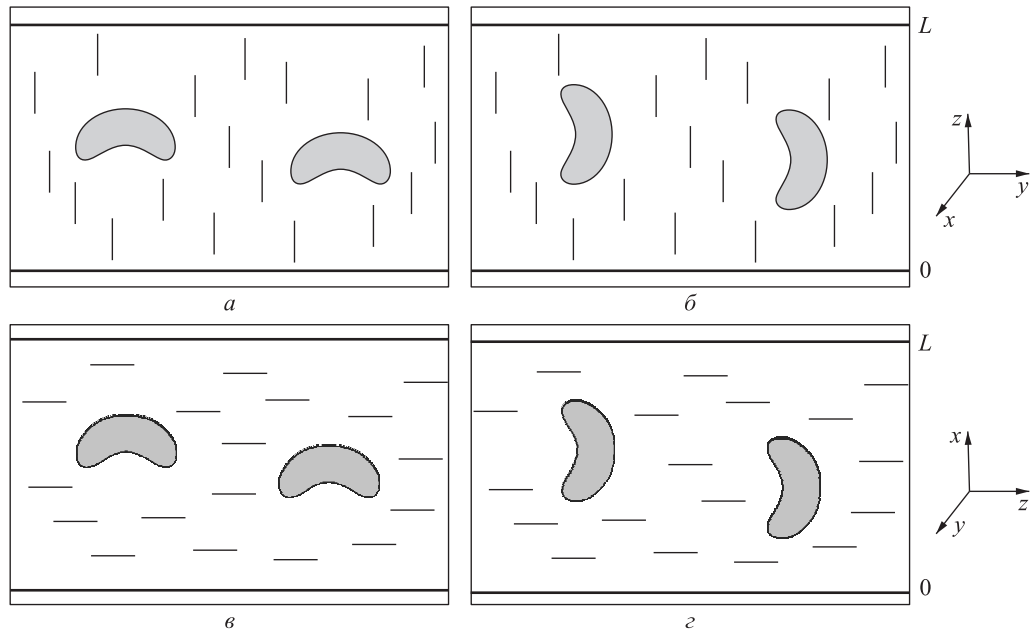


Рис. 6.30. Рівноважні орієнтації бананоподібних частинок у нематичній комірці

$$U_{\text{dd}} = \frac{8\pi K}{L} [(p_x p'_x + p_y p'_y) A_1 + (p_x p'_x - p_y p'_y) A_2 \cos 2\varphi], \quad (6.90)$$

де $\rho = \sqrt{(y - y')^2 + (x - x')^2}$ – горизонтальна проекція відстані між частинками, а φ – азимутальний кут між $\boldsymbol{\rho}$ і віссю x ,

$$A_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \quad (6.91)$$

$$A_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} K_2(\lambda_n \rho). \quad (6.92)$$

Пригадаємо, що аксіально-симетричні диполі або притягуються, або відштовхуються всюди всередині гомеотропної комірки [198, 199]. Взаємодія між бананоподібними частинками є анізотропною. Але перш ніж перейти до обговорення її особливостей у комірці, розглянемо випадок необмеженого рідкого кристала. 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:

$$U_{\text{dd}}^{\text{bulk}} = -\frac{4\pi K}{r^3} [p_x p'_x + p_y p'_y - 3 \sin^2 \theta (p_x p'_x \cos^2 \varphi + p_y p'_y \sin^2 \varphi)], \quad (6.93)$$

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

Аналогічний вираз було отримано раніше в [191], однак наші результати знову передбачають втричі сильнішу взаємодію.

Відповідна карта зон притягання (+) і відштовхування (–) між двома частинками з $z = z'$ зображена на рис. 6.31.

Припустимо, що обидві частинки розташовані в центрі гомеотропної комірки $z = z' = \frac{L}{2}$ (суцільні лінії на рис. 6.31). Природно, на малих відстанях $\rho \ll L$ взаємодія є такою самою, як і в необмеженому нематику $U_{\text{dd}} \rightarrow U_{\text{dd}}^{\text{bulk}}$. Але зі зростанням ρ бічні зони замикаються так, що ідентичні частинки притягуються в межах деякої 8-подібної зони вздовж осі x при $p_y > \sqrt{2}p_x$. При зменшенні різниці $|p_y - \sqrt{2}p_x|$ ці зони теж зменшуються і при $p_y = \sqrt{2}p_x$ стягуються в точку. За умови $\frac{p_x}{\sqrt{2}} < p_y < \sqrt{2}p_x$ для всіх φ у площині $\theta = \pi/2$ взаємодія є повністю відштовхувальною. Якщо ж $p_y < \frac{p_x}{\sqrt{2}}$, то 8-подібна зона притягання буде орієнтована вздовж осі y .

Ще одним важливим питанням є залежність енергії взаємодії від відстані між частинками. Як впливає з (6.93), у необмеженому нематику середовищі енергія взаємодії між дипольними частинками є

пропорційною ρ^{-3} (лінія 4 на рис. 6.32). У комірці ситуація дещо складніша. Потенціал взаємодії змінюється як ρ^{-3} лише при $\rho < L$. На більших відстанях, $\rho > L$, взаємодія екранується стінками комірки (лінія 2 на рис. 6.32). Про експериментальне спостереження такого ефекту уперше згадується в [185]. Згодом цей ефект (конфайнмент) було пояснено теоретично в [199] для сферичних частинок. Цей ефект своєю появою повністю завдячує обмежувальним поверхням, а тому має місце незалежно від форми самих колоїдних частинок.

Проте розглянута вище орієнтація частинок не є єдиною можливою. Їхні площини симетрії можуть також бути паралельними координатним площинам yz та xz (див. рис. 6.30, б). За такого розташування, як впливає з табл. 5.1, ненульовою є лише одна складова дипольного моменту $p_y^z = p \neq 0$. Отже,

$$U_{\text{dd}} = -4\pi Kpp' \partial_z \partial'_z G, \quad (6.94)$$

$$U_{\text{dd}} = -\frac{16\pi Kpp'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \cos \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} K_0(\lambda_n \rho). \quad (6.95)$$

Як і в попередньому випадку, взаємодія, задана рівнянням (6.95), екранується стінками комірки (лінія 1 на рис. 6.32). Але її симетрія є ци-

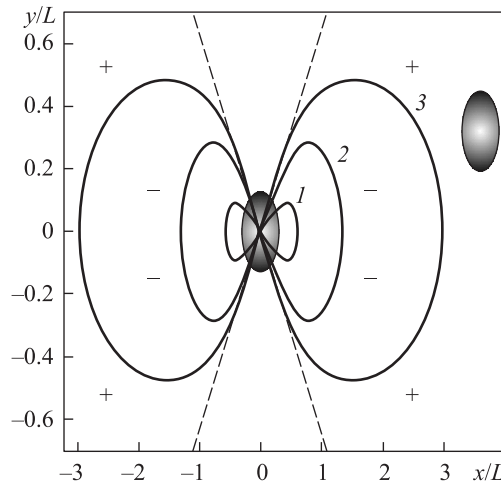


Рис. 6.31. Карта зон притягання і відштовхування між двома ідентичними бананоподібними частинками ($p_x = p'_x$ і $p_y = p'_y = \alpha p_x$, $\alpha > \sqrt{2}$), отримана з (6.90): 1 — $p_y = 1.5p_x$; 2 — $p_y = 2p_x$; 3 — $p_y = 3p_x$

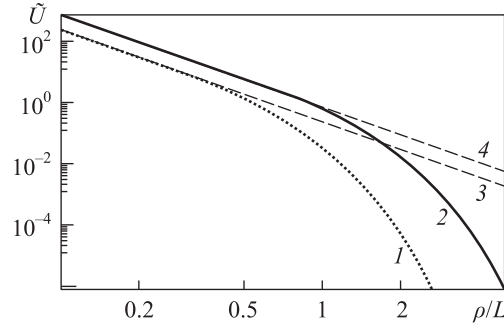


Рис. 6.32. Залежність енергії диполь-дипольної взаємодії між двома бананоподібними частинками, розташованими посередині гомеотропної комірки ($z = z' = \frac{L}{2}$), від відстані між ними: 2 — орієнтація частинок як на рис. 6.30, а, $p_x = p'_x$, $p_y = p'_y = 2p_x$, $2\varphi = \pi$ і $\tilde{U} = U_{\text{dd}}L^3/8\pi K(p_x p'_x + p_y p'_y)$, (U_{dd} задається (6.90)); 4 — асимптотика $U_{\text{dd}}^{\text{bulk}}L^3/4\pi K(p_x p'_x + p_y p'_y) \propto \left(\frac{L}{\rho}\right)^3$; 1 — випадок, зображений на рис. 6.30, б, $p_y^z = p \neq 0$ і $\tilde{U} = U_{\text{dd}}L^3/16\pi Kpp'$ (U_{dd} описується (6.95)); 3 — відповідна асимптотика $\frac{1}{4} \left(\frac{L}{\rho}\right)^3$

ліндричною. Так, паралельні диполі з $z = z'$ притягуються всюди в площині комірки.

Планарна комірка. Виберемо систему координат, як показано на рис. 6.30, в, г. Тоді функції Гріна мають вигляд

$$G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')} \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x'}{L} I_m(\lambda_n \rho_{<}) K_m(\lambda_n \rho_{>}), \quad (6.96)$$

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 для опису взаємодії між аксіально-симетричними частинками [199]. Отримані в [199] результати згодом було підтверджено експериментальними даними [260] у широкому діапазоні товщин L .

Уявимо, що частинки орієнтовані так, як показано на рис. 6.30, в. При цьому кожна з них має два елемента симетрії, які впливають на існування мультипольних коефіцієнтів. А саме, площинами σ_{xz} і σ_{xy} . Скориставшись табл. 5.1, легко знайти, що дозволим в такому випадку

ку є лише $p_x^z = p \neq 0$. Тоді

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K p p' \partial_z \partial'_z G, \quad (6.97)$$

$$U_{\text{dd}} = \frac{8\pi K p p'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} [K_0(\lambda_n \rho) + K_2(\lambda_n \rho) \cos 2\theta], \quad (6.98)$$

де $\rho = \sqrt{(y - y')^2 + (z - z')^2}$ — горизонтальна проекція відстані між частинками, θ — кут між ρ і віссю z . Як і в гомеотропній комірці, на малих відстанях частинки не відчують впливу стінок $U_{\text{dd}} \rightarrow \frac{4\pi K p p'}{\rho^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$. Але якщо ρ зростає, енергія взаємодії зменшується експоненційно ($K_n(z \rightarrow \infty) \propto \frac{e^{-z}}{\sqrt{z}}$), а границі між зонами притягання і відштовхування перетворюються з прямих ліній на деякі параболоподібні криві (рис. 6.33).

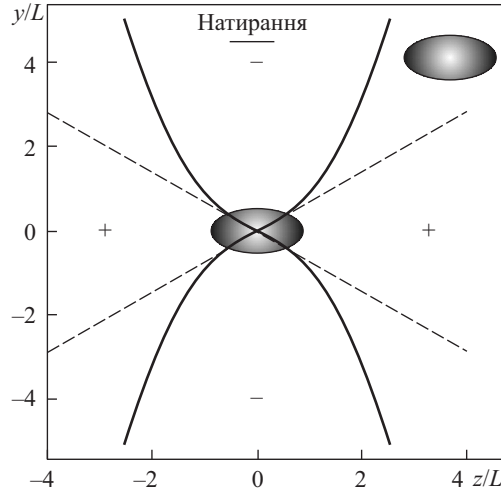


Рис. 6.33. Карта зон притягання і відштовхування між двома однаковими банано-подібними частинками ($p = p'$), отримана з (6.98)

Припустимо, що площини симетрії частинок є паралельними yOz і xOz (див. рис. 6.30, z). Тоді дозволеними дипольними коефіцієнтами є $p_x^x = p_x$ і $p_y^y = p_y$. Таким чином,

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K [p_x p'_x \partial_x \partial'_x G + p_y p'_y \partial_y \partial'_y G], \quad (6.99)$$

$$U_{\text{dd}} = \frac{8\pi K}{L} [-p_x p'_x B_1 + p_y p'_y B_2 - p_y p'_y B_3 \cos 2\theta], \quad (6.100)$$

де

$$B_1 = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \quad (6.101)$$

$$B_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \quad (6.102)$$

$$B_3 = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x'}{L} K_2(\lambda_n \rho). \quad (6.103)$$

На малих відстанях, $\rho \ll L$, $B_1 \rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{L}{\rho}\right)^3$, $B_2 \rightarrow \frac{1}{4} \left(\frac{L}{\rho}\right)^3$, а $B_3 \rightarrow \frac{3}{4} \left(\frac{L}{\rho}\right)^3$ і, як наслідок, $U_{\text{dd}} \rightarrow U_{\text{dd}}^{\text{bulk}}$. Звернемо увагу, що тут $U_{\text{dd}}^{\text{bulk}}$ задається виразом (6.93) з $x = x'$ ($\varphi = \pi/2$), тобто $U_{\text{dd}}^{\text{bulk}} = -\frac{4\pi K}{r^3} [p_x p'_x + p_y p'_y - 3p_y p'_y \sin^2 \theta]$. Прийнемо для визначеності, що $p_x > p_y$. Тоді легко з'ясу-

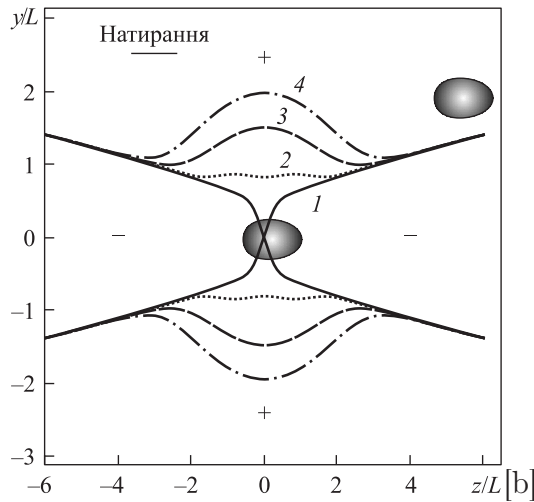


Рис. 6.34. Карта зон притягання (+) і відштовхування (-) між двома ідентичними бананоподібними частинками, $p_x = p'_x$ і $p_y = p'_y$, отримана з рівняння (6.100): 1 — $p_x = p_y$; 2 — $p_x = 2p_y$; 3 — $p_x = 5p_y$; 4 — $p_x = 10p_y$

вати, що взаємодія між такими частинками в необмеженому нематику є або повністю відштовхувальною, або повністю притягальною. У коміріці знову одночасно маємо і притягування, і відштовхування (рис. 6.34).

Оскільки підсумовування в (6.101) 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 поведуться як аксіально-симетричні (лінія 1 на рис. 6.34). З тих самих причин при $p_y > p_x$ не спостерігається притягання вздовж осі y . Відповідна карта взаємодії дуже нагадує випадок аксіально-симетричних частинок.

6.9 Монополь-монопольна взаємодія в нематичній комірці

Покажемо, що пружні монополі “не відчують” тип комірки, в яку вони поміщені. Отож, нехай ми маємо дві частинки, наприклад, еліпсоїдної форми (рис. 6.35). Не вдаючись у подробиці, вважатимемо, що їхні довгі осі лежать в площині рисунка під кутами ω і ω' до основного стану \mathbf{n}_0 , $0 < \omega, \omega' < \frac{\pi}{2}$. Завдяки існуванню в еліпсоїдів центра симе-

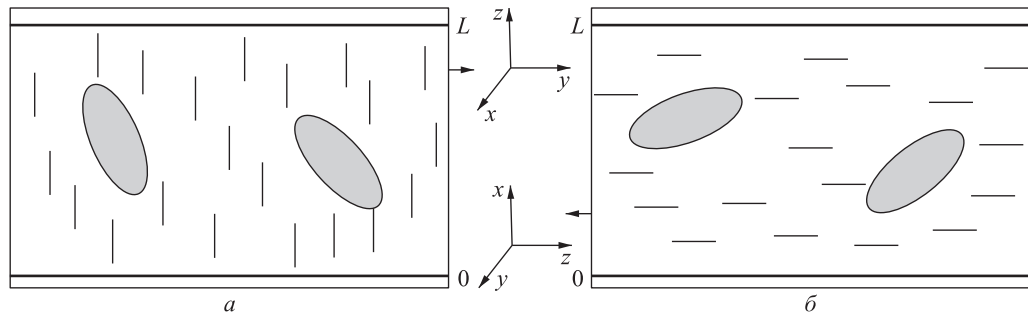


Рис. 6.35. Еліпсоїдальні частинки, які несуть монополь-монопольну взаємодію, в гомеотропній (а) і планарній (б) комірках

трії єдиними деформаціями за такої орієнтації будуть пружні монополі: $q_y = q$, $q'_y = q'$ у гомеотропній і $q_x = q$, $q'_x = q'$ у планарних комірках (див. табл. 5.1). З рівнянь (5.14) і (6.88) легко знаходимо, що монополь-монопольна взаємодія в гомеотропній комірці описується виразом

$$U_{\text{qq}}^{\text{hom}} = -\frac{16\pi K q q'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \quad (6.104)$$

де $\rho = \sqrt{(y - y')^2 + (x - x')^2}$. Аналогічно з (5.14) і (6.96) знаходимо, що в планарній комірці

$$U_{\text{qq}}^{\text{plan}} = -\frac{16\pi Kqq'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \quad (6.105)$$

де $\rho = \sqrt{(y - y')^2 + (z - z')^2}$. Вирази (6.104) і (6.105) показують, що монополь-монопольна взаємодія в нематичних колоїдах не залежить від типу комірки (рис. 6.36).

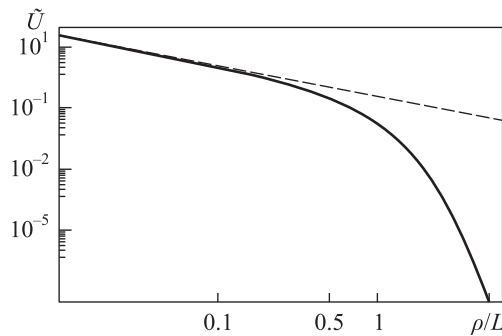


Рис. 6.36. Залежність монопольної взаємодії в нематичних колоїдах від відстані між частинками: суцільна лінія — в гомеотропній комірці; штрихова лінія — в планарній комірці

Зокрема, при малих відстанях між частинками ($\rho \ll L$) і (6.104), і (6.105) збігаються до кулоноподібного закону $U_{\text{qq}} = -4\pi Kqq' \frac{1}{r}$ (див. рис. 6.36).

6.10 Аксіально-симетричні частинки в нематичній комірці в зовнішньому полі

Експериментально вплив зовнішнього електричного поля на рідкокристалічні колоїди вивчався в [3, 149, 160, 185, 186]. Наприклад, у [185] описано результати спостереження двонаправленого руху колоїдних частинок у нематичній комірці, поміщеній у змінне поле. Можливе також багатоосьове обертання частинок, спричинене зовнішнім полем [186].

Ефект нелінійного електрофорезу діелектричних або металевих кульок у нематичному рідкому кристалі нещодавно було відкрито і описано в [3]. При цьому швидкість частинок має складову, яка є квадратичною за полем, а її напрямок у загальному випадку відрізняється від напрямку лінійної швидкості. Результати спостереження перетворення двовимірних гексагональних ґраток на поверхні нематика в одновимірні ланцюжки наведено в [149]. Результати експериментального дослідження індукованого полем розширення топологічного кільця Сатурна викладено в [160].

Одну з небагатьох спроб теоретичного опису впливу зовнішніх полів на взаємодію між частинками було зроблено в [107], де якісно передбачено екранування квадруполь-квадрупольної взаємодії в магнітному полі.

Ми розширимо метод, розвинений вище, на випадок присутності зовнішнього електричного (магнітного) поля. Для спрощення зупинимося лише на аксіально-симетричних частинках у гомеотропній і планарній комірках за різних орієнтацій поля та різних знаках анізотропії діелектричної проникності рідкого кристала.

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

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{x} (\nabla n_\mu)^2, \quad (6.106)$$

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

$$\Delta n_\mu = 0. \quad (6.107)$$

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 — пружні дипольний і квадрупольний моменти (для аксіально-симетричних частинок використовуємо інше позначення квадрупольного моменту $Q_x^{xz} = Q_y^{yz} = Q$: $c = \frac{2}{3}Q$). Взагалі, p і c є невідомими величинами. Їх можна знайти з асимптотик точних розв'язків або зі спеціальних варіаційних анзаців. Так, автори [55] 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 кон-

фігурації з гіперболічним їжаком [55]. Експериментально отримано, що $\alpha = 2.05$, $\beta = 0.2 \pm 0.1$ [171].

Припустимо, що нам відомі пружні моменти p і c . Тоді 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} із загального виразу (5.94), обмежившись в ньому доданками, дозволеними аксіальною симетрією, легко отримати

$$F_{\text{eff}} = K \int d\mathbf{x} \left\{ \frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right\}. \quad (6.108)$$

Звідки

$$\Delta n_\mu = 4\pi [\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_z \partial_\mu C(\mathbf{x})], \quad (6.109)$$

де $P(\mathbf{x})$ і $C(\mathbf{x})$ — густини дипольного і квадрупольного моментів, $\mu = x, y$ і підсумовування виконується за μ , $\partial_\mu n_\mu = \partial_x n_x + \partial_y n_y$. У необмеженому середовищі $n_\mu(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{x}' \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} [-\partial'_\mu P(\mathbf{x}') + \partial'_\mu \partial'_z C(\mathbf{x}')]$. Тому, якщо покласти $P(\mathbf{x}) = p\delta(\mathbf{x})$ і $C(\mathbf{x}) = c\delta(\mathbf{x})$, 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 (6.108) правильно описує взаємодію між частинкою та рідким кристалом у 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 (6.108) має бути доповнений доданком, що описуватиме взаємодію нематика з полем. Таким чином,

$$F_{\text{eff}}^{\text{field}} = K \int d\mathbf{x} \left\{ \frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - \frac{k^2}{2} (\mathbf{en})^2 - 4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right\}, \quad (6.110)$$

де $k^2 = (4\pi K)^{-1} \Delta \varepsilon E^2$ для електричного поля, або $k^2 = K^{-1} \Delta \chi H^2$ для магнітного поля; $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ і $\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ — діелектрична та магнітна анізотропії відповідно; $\mathbf{e} \parallel \mathbf{E}, \mathbf{H}$ — орт поля. Оскільки анізотропія проникності може бути як позитивною $\Delta \varepsilon > 0$, так і негативною $\Delta \varepsilon < 0$, k^2 теж може приймати як позитивні $k^2 > 0$, так і негативні $k^2 < 0$ значення. Нижче детально розглянемо обидва випадки, тому важливо пам'ятати, що $k^2 \propto \Delta \varepsilon$.

Далі зосередимо увагу лише на електричному полі. При цьому всі отримані результати можна легко перенести на випадок магнітного по-

ля шляхом заміни $\frac{\Delta\epsilon}{4\pi}E^2 \rightarrow \Delta\chi H^2$. Крім того, з усіх можливих орієнтацій поля виберемо лише паралельні координатним осям x, y, z . Якщо поле паралельне осі z , то рівняння для n_x і n_y збігаються:

$$\Delta n_\mu = k^2 n_\mu + 4\pi [\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_z \partial_\mu C(\mathbf{x})]. \quad (6.111)$$

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

$$\Delta n_\mu = -k^2 \delta_{p\mu} n_\mu + 4\pi [\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_z \partial_\mu C(\mathbf{x})]. \quad (6.112)$$

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

$$n_\mu(\mathbf{x}) = \int_V d^3 \mathbf{x}' G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') [-\partial'_\mu P(\mathbf{x}') + \partial'_\mu \partial'_z C(\mathbf{x}')]. \quad (6.113)$$

При $\mathbf{e} \parallel z$ 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, $\mathbf{e} \parallel p$, ($p = x$ 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 N колоїдних частинок в обмеженому нематичному рідкому кристалі, $P(\mathbf{x}) = \sum_i p_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ і $C(\mathbf{x}) = \sum_i c_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$. Підставляючи (6.113) у $F_{\text{eff}}^{\text{field}}$, знаходимо: $F_{\text{eff}}^{\text{field}} = U^{\text{self}} + U^{\text{interaction}}$, де $U^{\text{self}} = \sum_i U_i^{\text{self}}$, U_i^{self} — енергія взаємодії i -ї частинки з обмежувальними поверхнями за присутності поля $U_i^{\text{self}} = U_{\text{dd}}^{\text{self}} + U_{\text{dQ}}^{\text{self}} + U_{\text{QQ}}^{\text{self}}$. У загальному випадку взаємодія частинки з поверхнями (власна енергія частинки) описується виразами

$$U_{\text{dd}}^{\text{self}} = -2\pi K p^2 \partial_\mu \partial'_\mu H_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i)|_{\mathbf{x}_i = \mathbf{x}'_i}, \quad (6.114)$$

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

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

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

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

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K p p' \partial_\mu \partial'_\mu G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \quad (6.115)$$

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

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

Тут і далі нештриховані величини характеризують i -ту частинку, а штриховані — j -ту. $U_{\text{dd}}, U_{\text{dQ}}, U_{\text{QQ}}$ відповідають диполь-дипольній, диполь-квадрупольній і квадруполь-квадрупольній взаємодіям.

Рівняння (6.114) і (6.115) є загальними виразами для розрахунку власної енергії частинок та енергії взаємодії між ними в нематіку, 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 змінюватися під дією зовнішнього поля \mathbf{E} . Проте для кожного значення напруженості $p(\mathbf{E})$ і $c(\mathbf{E})$ є хоча й невідомими, проте фіксованими. Їх можна знайти як плаваючі параметри з експериментальних даних або розв'язавши одно-частинкову задачу чисельними методами.

Зауважимо, що внаслідок різниці між діелектричними проникностями рідкого кристала і колоїдних частинок між останніми може виникати електростатична дипольна взаємодія [201]. Грубо силу такої взаємодії можна оцінити за аналогією із взаємодією двох сфер, занурених в ізотропну рідину [201]:

$$F_{\text{electric}} = 12\pi\epsilon_0\epsilon_{LC} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{LC}}{\epsilon + 2\epsilon_{LC}} \right)^2 \frac{R^6 E^2}{r^4}, \quad (6.116)$$

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

Розглянемо необмежений нематик з позитивною діелектричною анізотропією $\Delta\epsilon > 0$. Легко здогадатися, що в такій системі електричне поле може бути прикладене лише вздовж основного стану директора

\mathbf{n}_0 , тобто вздовж осі z . Тоді

$$\Delta n_\mu - k^2 n_\mu = 4\pi[\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_\mu \partial_z C(\mathbf{x})], \quad (6.117)$$

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

$$G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{e^{-k|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \quad (6.118)$$

і в поєднанні з (6.115) дають змогу стверджувати, що всі взаємодії між частинками в такому випадку є екранованими:

$$\frac{U_{dd}}{4\pi K} = \frac{pp'}{r^3} \{(1 - 3\cos^2\theta)(1 + kr) + k^2 r^2 \sin^2\theta\} e^{-kr}, \quad (6.119)$$

$$\begin{aligned} \frac{U_{dQ}}{4\pi K} = (pc' - cp') \frac{\cos\theta}{r^4} \{ & (15\cos^2\theta - 9)(1 + kr) + \\ & + k^2 r^2 (6\cos^2\theta - 4) - k^3 r^3 \sin^2\theta \} e^{-kr}, \end{aligned} \quad (6.120)$$

$$\begin{aligned} \frac{U_{QQ}}{4\pi K} = \frac{cc'}{r^5} \{ & (9 - 90\cos^2\theta + 105\cos^4\theta)(1 + kr) + k^2 r^2 (4 - 39\cos^2\theta + 45\cos^4\theta) + \\ & + k^3 r^3 (1 - 9\cos^2\theta + 10\cos^4\theta) - k^4 r^4 \sin^2\theta \cos^2\theta \} e^{-kr}. \end{aligned} \quad (6.121)$$

Тут $r = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ — відстань між частинками, θ — кут між \mathbf{r} і z . Таке екранування квадруполь-квадрупольної взаємодії було передбачене в [107]. Відповідні карти зон притягання і відштовхування наведено на рис. 6.37.

Загалом, ці карти дуже схожі на відповідні карти взаємодії частинок, поміщених усередину планарної комірки без поля [199] (див. також тонкі лінії на рис. 6.43, 6.44, 6.49, де вони відповідають випадку нульового поля). На таку подібність між впливом поля та стінками комірки раніше вказувалося в [192].

За відсутності поля $E = 0$, $k = 0$, і вирази (6.119)–(6.121) набувають добре відомого вигляду [55]:

$$\frac{U_{dd}}{4\pi K} = \frac{pp'}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta), \quad (6.122)$$

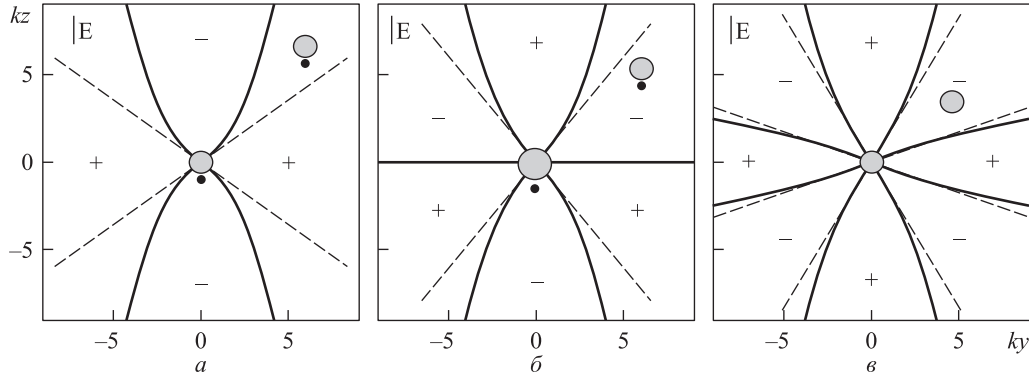


Рис. 6.37. Карти притягання (-) і відштовхування (+) для диполь-дипольної (а), диполь-квадрупольної (б) і квадруполь-квадрупольної (в) взаємодій у необмеженому немагнітному полі за присутності поля $\mathbf{E}||z$, $\Delta\varepsilon \gg 0$; штрихові лінії — границі зон у нульовому полі; $pp' > 0$, $pc' > cp'$, $cc' > 0$

$$\frac{U_{dQ}}{4\pi K} = (pc' - cp') \frac{\cos \theta}{r^4} (15 \cos^2 \theta - 9), \quad (6.123)$$

$$\frac{U_{QQ}}{4\pi K} = \frac{cc'}{r^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta). \quad (6.124)$$

Фактично, ці результати вказують на асимптотичну поведінку (6.119)–(6.121) на малих відстанях $2a < r < \xi = 1/k$ за довільних значень E . Справді, бачимо, що на рис. 6.37 суцільні ($E \neq 0$) і штриховані ($E = 0$) лінії збігаються 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, доти 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 експериментальними результатами [260]. Ця праця присвячена диполь-дипольній взаємодії в планарній комірці. Незважаючи на те, що товщина комірки змінювалась від 6 до 38 мкм, для теоретичного опису 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 мультіпольних 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 [198] для знаходження $\beta = 0.28$ для сферичних частинок з експерименту [184].

Взаємодії в гомеотропній комірці, поміщеній у 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. 6.30, a , не зважаючи на форму частинок). При цьому можливими є дві орієнтації поля: перпендикулярно до стінок комірки, $\mathbf{e} = (0, 0, 1)$, або паралельно до них, $\mathbf{e} = (1, 0, 0) = (0, 1, 0)$ унаслідок симетрії задачі.

Поле, перпендикулярне до стінок комірки

У 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:

$$\Delta n_{\mu} - k^2 n_{\mu} = 4\pi[\partial_{\mu}P(\mathbf{x}) - \partial_{\mu}\partial_z C(\mathbf{x})] \quad (6.125)$$

з крайовими умовами $n_{\mu}(z = 0) = n_{\mu}(z = L) = 0$, де $\mu = x, y$. Функції Гріна для такої задачі можна легко одержати узагальненням функції (6.88):

$$G_{\mu}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')} \sin \frac{n\pi z}{L} \times \\ \times \sin \frac{n\pi z'}{L} I_m(\lambda_n \rho_{<}) K_m(\lambda_n \rho_{>}). \quad (6.126)$$

Тут $\lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} + k^2}$. Підставляючи (6.126) у (6.115), знаходимо диполь-дипольну взаємодію:

$$\frac{U_{dd}}{16\pi K} = \frac{pp'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} K_0(\lambda_n \rho), \quad (6.127)$$

диполь-квадрупольну взаємодію:

$$\frac{U_{dQ}}{16\pi K} = \frac{1}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n\pi K_0(\lambda_n \rho) \times \\ \times \left[pc' \sin \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} + cp' \cos \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} \right] \quad (6.128)$$

і квадруполь-квадрупольну взаємодію:

$$\frac{U_{\text{QQ}}}{16\pi K} = \frac{cc'}{L^3} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n^2 \pi^2 \cos \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} K_0(\lambda_n \rho) \quad (6.129)$$

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

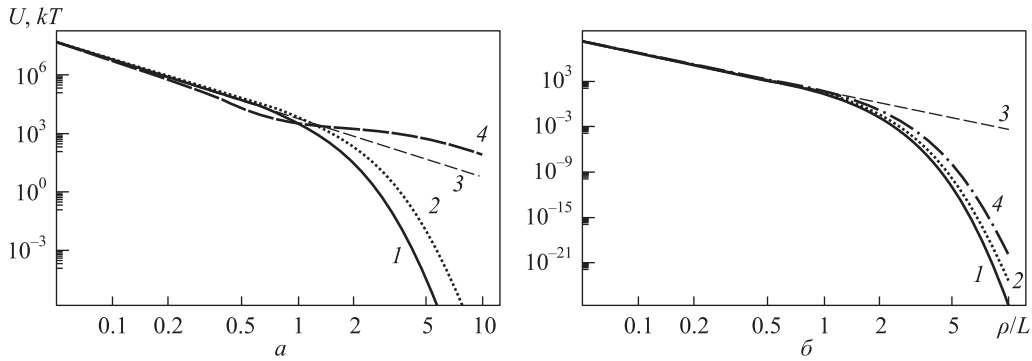


Рис. 6.38. Залежність енергії відштовхування в гомеотропній комірці, поміщеній в поле, перпендикулярне до її стінок $\mathbf{E}||z$, від відстані між частинками: a — диполь-дипольна взаємодія; b — квадруполь-квадрупольна взаємодія; 1 — $\Delta\varepsilon > 0$ і $E = 0.99E_t$; 2 — $E = 0$; 3 — необмежений нематик; 4 — $\Delta\varepsilon < 0$ і $E = 0.99E_t$ ($a = 2.2$ мкм, $L = 7$ мкм, $K = 7$ пН, $p = p' = 2.04a^2$, $c = c' = 0.2a^3$)

Залежність U_{dd} від відстані ρ між частинками, розташованими посередині комірки $z = z' = \frac{L}{2}$, показана на рис. 6.38, a . Вже очікувано, що при $\rho \ll L$ на частинки не впливають ані стінки, ані поле: $U_{\text{dd}} \rightarrow \frac{4\pi Kpp'}{\rho^3}$. Зі збільшенням відстані в нульовому полі спостерігається експоненційне екранування взаємодії при $\rho > 1.2L$ (лінія 2 на рис. 6.38, a) [198].

Розглянемо детальніше величину $\lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} + k^2}$. Для подальшого аналізу її зручно записати у вигляді

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{L} \sqrt{1 + \frac{\text{sgn}(\Delta\varepsilon)}{n^2} \left(\frac{E}{E_t}\right)^2}, \quad (6.130)$$

позначивши E_t — порогове значення напруженості для переходу Фредерікса, $E_t = \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{4\pi K}{|\Delta\varepsilon|}}$. Порівнюючи вирази (6.127)—(6.129) з результа-

тами [198], можна дійти висновку, що зовнішнє поле породжує послідовність ефективних товщин комірки:

$$L_n^{\text{eff}} = L \sqrt{\frac{n^2 E_t^2}{n^2 E_t^2 + \text{sgn}(\Delta\varepsilon) E^2}} \quad (6.131)$$

і таким чином впливає на взаємодію. У 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, $L_n^{\text{eff}} \rightarrow 0$ при $E \rightarrow \infty$), а тому і ефекти екранування в такому рідкому кристалі посилюються полем (лінія 1 на рис. 6.38, а). Протилежну картину спостерігаємо в нематиках з негативною анізотропією $\Delta\varepsilon < 0$. Напруженість поля в них не може перевищувати порогове значення E_t , за якого відбувається перехід Фредерікса і руйнується початковий основний стан $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. Поле в таких рідких кристалах посилює збудження, які пов'язані з головною синусоїдальною модою (рис. 6.39, а). Її симетрія відтворює дипольний розподіл директора (рис. 6.39, б), в той час як квадрупольна симетрія відповідає косинусоїдальній моді, яка пригнічується полем (рис. 6.39, в). Тому

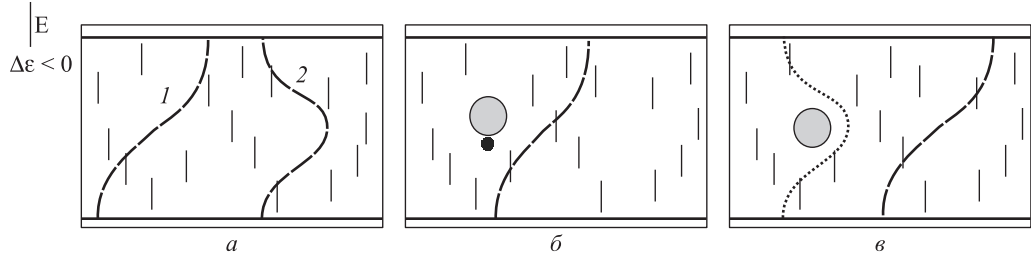


Рис. 6.39. Якісне пояснення ефекту деконфайнменту: а — можливі моди (1 і 2) деформацій у комірці; б — симетрія дипольних деформацій збігається з симетрією першої і головної \sin -моди; в — симетрія квадрупольних деформацій збігається з симетрією другої \cos -моди

можна очікувати, що дипольні частинки будуть чутливішими до впливу зовнішнього поля. Справді, як випливає з (6.144), при $\Delta\varepsilon < 0$ ефективні товщини комірки перевищують реальну, а $L_1^{\text{eff}} \rightarrow \infty$ при $E \rightarrow E_t$. Це приводить до того, що в діапазоні $0.7L < \rho < 8L$ енергія диполь-дипольної взаємодії спадає навіть повільніше, ніж ρ^{-3} , тобто спостерігається *деконфайнмент* — поблизу переходу Фредерікса поле повністю

нівелює вплив стінок комірки на дипольну взаємодію. Натомість у виразі (6.129) для квадрупольної взаємодії підсумовування здійснюється за $n \geq 2$. Оскільки при цьому всі L_n^{eff} є скінченними, ефект деконфайнменту у випадку пружних квадруполів відсутній (лінія 4 на рис. 6.38).

Далі побачимо, що в планарній комірці за певних орієнтацій поля деконфайнмент має місце як для дипольних, так і для квадрупольних частинок.

Поле, паралельне стінкам комірки

Розглянемо $\mathbf{E} \parallel x$. Тоді $(\mathbf{en})^2 = n_x^2$, і відхилення n_x і n_y описуються різними рівняннями:

$$\begin{aligned} \Delta n_x + k^2 n_x &= 4\pi[\partial_x P(\mathbf{x}) - \partial_x \partial_z C(\mathbf{x})], \\ \Delta n_y &= 4\pi[\partial_y P(\mathbf{x}) - \partial_y \partial_z C(\mathbf{x})] \end{aligned} \quad (6.132)$$

з однаковими крайовими умовами $n_\mu(z=0) = n_\mu(z=L) = 0$, $\mu = x, y$. Відповідні функції Гріна можна одержати з (6.126), якщо замінити k^2 на $-k^2$ у G_x і покласти $k^2 = 0$ у G_y . Підставивши знайдені функції в загальний вираз (6.115), знаходимо диполь-дипольну взаємодію у вигляді

$$\frac{U_{\text{dd}}}{8\pi K} = \frac{pp'}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} (A_n + B_n \cos 2\varphi), \quad (6.133)$$

де φ — азимутальний кут між $\boldsymbol{\rho}$ та віссю x ,

$$\begin{aligned} A_n &= \lambda_n^2 K_0(\lambda_n \rho) + \mu_n^2 K_0(\mu_n \rho), \\ B_n &= \lambda_n^2 K_2(\lambda_n \rho) - \mu_n^2 K_2(\mu_n \rho). \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \frac{U_{\text{dQ}}}{8\pi K} &= \frac{1}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} n\pi (A_n + B_n \cos 2\varphi) \times \\ &\times \left(pc' \sin \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} + p'c \cos \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} \right) \end{aligned} \quad (6.134)$$

і

$$\frac{U_{\text{QQ}}}{8\pi K} = \frac{cc'}{L^3} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \pi^2 \cos \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} (A_n + B_n \cos 2\varphi). \quad (6.135)$$

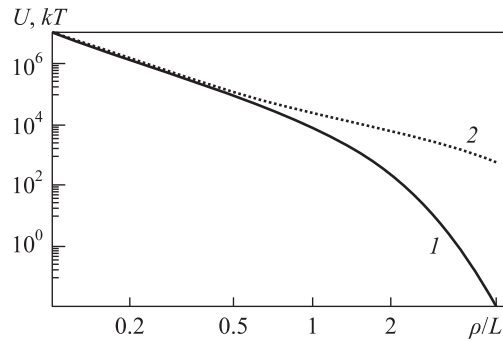


Рис. 6.40. Залежність енергії дипольного відштовхування в гомеотропній комірці за присутності поля $\mathbf{E}||x$ (див. рис. 6.30, *a*) і $\Delta\epsilon > 0$ (див. (6.133) з $\varphi = 0$) від відстані між частинками: 1 — $E = 0$; 2 — $E = 0.99E_t$ — *деконфайнмент* ($a = 2.2$ мкм, $L = 7$ мкм, $K = 7$ пН, $p = p' = 2.04a^2$)

Нехай маємо справу з $\Delta\epsilon > 0$, $k^2 > 0$. 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, $\lambda_1 \rightarrow 0$ при $E \rightarrow E_t$. Це означає, що за даної конфігурації поля деконфайнмент дипольної взаємодії спостерігається в нематиках з позитивною анізотропією діелектричної проникності $\Delta\epsilon > 0$ (рис. 6.40). Сума в рівнянні (6.135) починається з $n = 2$, і, відповідно, для квадрупольних частинок деконфайнмент знову відсутній.

Згідно з викладеним у параграфі 6.10 взаємодія між ідентичними частинками ($pp' > 0$, $cc' > 0$), розташованими посередині гомеотропної комірки $z = z' = \frac{L}{2}$, є ізотропною і відштовхувальною. Вирази (6.133) і (6.135) показують, що зовнішнє поле, прикладене паралельно стінкам, порушує симетрію взаємодії та індукує зони притягання. Ці зони можуть бути локалізовані або вздовж поля, якщо $\Delta\epsilon < 0$, або перпендикулярно до нього, якщо $\Delta\epsilon > 0$ (рис. 6.41, *a*, *б*). Енергія взаємодії має мінімуми в точках перетину координатних осей з границями зон (рис. 6.41, *в*, *г*). 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 дає змогу керувати рівноважними положеннями частинок за допомогою поля. На рис. 6.42 показано, що в нематіку з негативною анізотропією діелектричної проникності $\rho_0(E)$ може бути як завгодно малою (звичайно, слід враховувати природне обмеження $\rho_0(E) > 2a$, де

a — радіус частинки, а також можливий вплив нелінійних ефектів на малих міжчастинкових відстанях). Якщо $\Delta\varepsilon > 0$, напруженість поля не може перевищувати порогового значення E_t . Інакше перехід Фредерікса зруйнує основний стан, і все викладене 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.

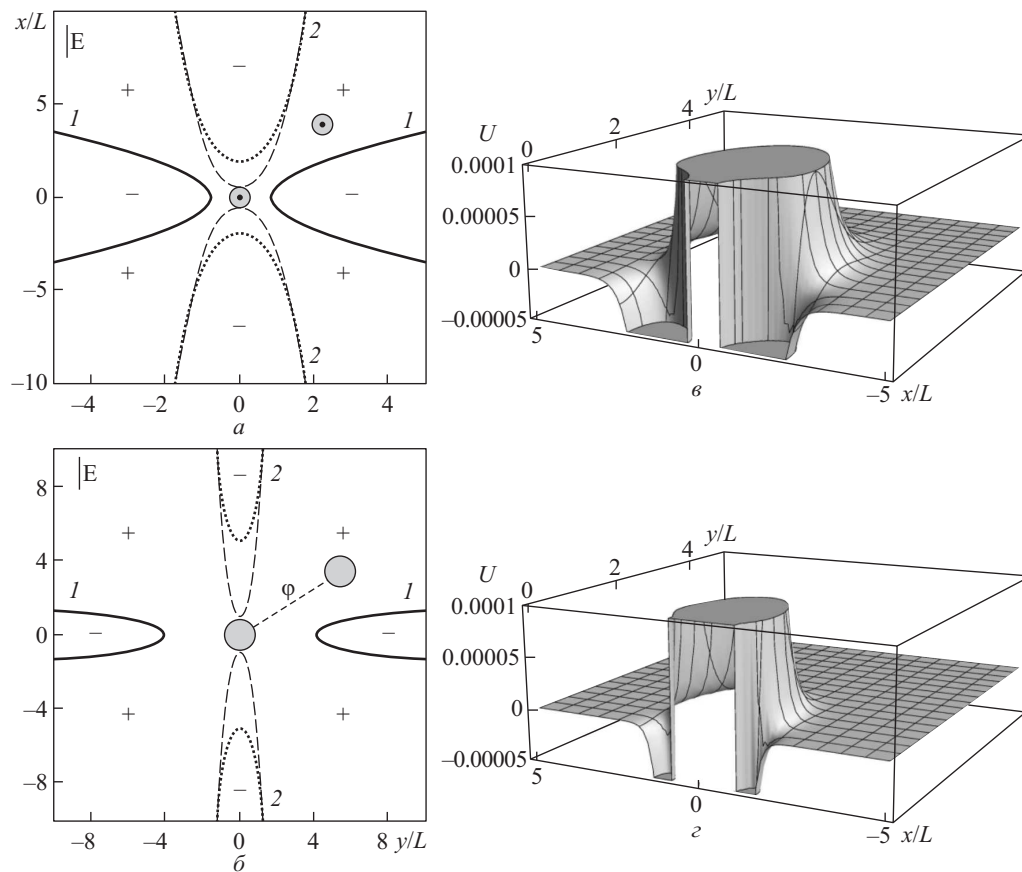


Рис. 6.41. Зони притягання (+) та відштовхування (-) між двома частинками, що знаходяться посередині гомеотропної комірки, поміщеної в зовнішнє поле, яке паралельне її стінкам, $\mathbf{E} \parallel x$ (див. рис. 6.30, a), $E = 0.99E_t$: a — диполь-дипольна взаємодія, $pp' > 0$; b — квадруполь-квадрупольна взаємодія, $cc' > 0$; ϵ — безрозмірна енергія дипольної взаємодії при $E = 2E_t$ і $\Delta\varepsilon < 0$; ϵ — те саме для квадрупольної взаємодії; 1 — позитивна $\Delta\varepsilon$; 2 — негативна $\Delta\varepsilon$; штрихові лінії — границі зон при $E = 2E_t$ і $\Delta\varepsilon < 0$

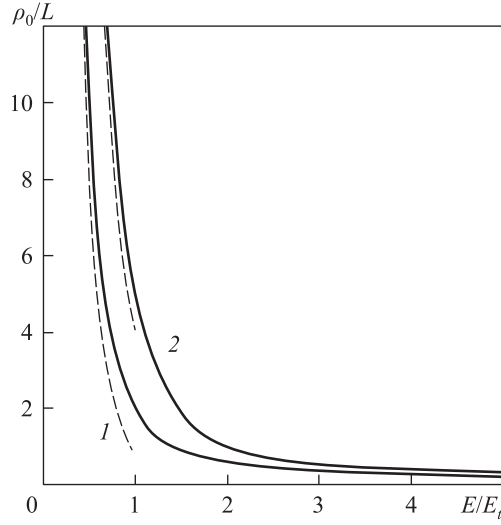


Рис. 6.42. Залежність рівноважної відстані між диполями (1) і квадрупольми (2) від напруженості поля, паралельного стінкам гомеотропної комірки, $\mathbf{E}||x$ (див. рис. 6.30, а); суцільні лінії — $\Delta\varepsilon < 0$ вздовж $\Theta = 0$, пунктирні лінії — $\Delta\varepsilon > 0$ вздовж $\Theta = \pi/2$

Взаємодії в планарній комірниці, поміщеній в зовнішнє поле. Система координат для планарної комірки зображена на рис. 6.30, б. Тут маємо три можливі орієнтації поля: перпендикулярно до стінок комірки, $\mathbf{e} = (1, 0, 0)$; паралельно стінкам, але перпендикулярно до \mathbf{n}_0 , $\mathbf{e} = (0, 1, 0)$; вздовж основного стану директора \mathbf{n}_0 , $\mathbf{e} = (0, 0, 1)$.

Поле, перпендикулярне до стінок комірки

Нехай $\mathbf{E}||x$, $(\mathbf{en})^2 = n_x^2$. Тоді відповідні рівняння Ейлера—Лагранжа збігаються з (6.132). 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 (6.126), замінивши (x, y, z) на (y, z, x) , а також $k^2 \rightarrow -k^2$ у G_x і поклавши $k^2 = 0$ у G_y :

$$G_x(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')} \sin \frac{n\pi x}{L} \times \\ \times \sin \frac{n\pi x'}{L} I_m(\lambda_n \rho_{<}) K_m(\lambda_n \rho_{>}), \quad (6.136)$$

$$G_y(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')} \sin \frac{n\pi x}{L} \times \\ \times \sin \frac{n\pi x'}{L} I_m(\mu_n \rho_{<}) K_m(\mu_n \rho_{>}). \quad (6.137)$$

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 (6.115) дають нам явний вигляд шуканих взаємодій у планарній комірці. Зокрема, для диполь-дипольної взаємодії маємо

$$U_{\text{dd}} = \frac{16\pi K p p'}{L^3} (F_1 - F_2 \cos^2 \theta), \quad (6.138)$$

де

$$F_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{L^2 \mu_n^2}{2} \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x'}{L} [K_0(\mu_n \rho) + K_2(\mu_n \rho)] - \\ - n^2 \pi^2 \cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x'}{L} K_0(\lambda_n \rho) \quad (6.139)$$

і

$$F_2 = \sum_{n=1}^{\infty} L^2 \mu_n^2 \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x'}{L} K_2(\mu_n \rho). \quad (6.140)$$

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

$$U_{\text{dq}} = \frac{16\pi K}{L^4} (p c' - c p') \cos \theta (C_1 + C_2 \cos^2 \theta), \quad (6.141)$$

де

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

Для квадруполь-квадрупольної взаємодії отримуємо

$$U_{\text{QQ}} = \frac{16\pi K c c'}{L^5} (D_1 + D_2 \cos^2 \theta + D_3 \cos^4 \theta), \quad (6.142)$$

де

$$D_1 = L^2 \left(\frac{2F_2}{\rho^2} - \frac{F'_{1\rho}}{\rho} \right),$$

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

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

Тут $F'_{1\rho}$, $F'_{2\rho}$, $F''_{1\rho\rho}$, $F''_{2\rho\rho}$ позначають відповідні похідні від F_1, F_2 по ρ .

Карти зон притягання (+) і відштовхування (-) між частинками, розташованими посередині комірки ($x = x' = \frac{L}{2}$), зображено на рис. 6.43, де 1 — позитивна анізотропія діелектричної проникності кристала $\Delta\varepsilon > 0$, 2 — негативна $\Delta\varepsilon < 0$. Випадок відсутності поля $E = 0$ показано тонкими суцільними лініями.

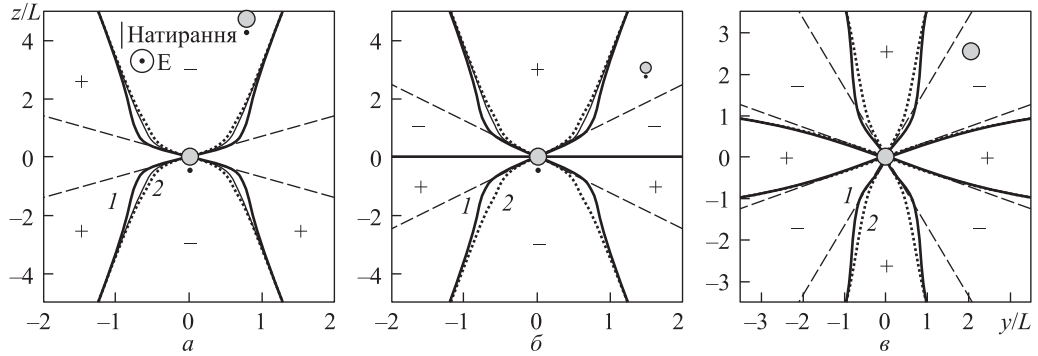


Рис. 6.43. Карти взаємодії між двома частинками, що знаходяться посередині планарної комірки, поміщеної в поле, перпендикулярне до її стінок, $\mathbf{E} \parallel x$ (див. рис. 6.30, б), $E = 0.99E_t$: а — диполь-дипольна, $pp' > 0$; б — диполь-квадрупольна, де більша частинка в центрі, $pc' > cp'$; в — квадруполь-квадрупольна, $cc' > 0$, взаємодії; штрихові лінії — необмежений нематик; 1 — позитивна $\Delta\varepsilon$; 2 — негативна $\Delta\varepsilon$

Як бачимо, при $\rho \ll L$ всі ці лінії асимптотично наближаються до границь зон у необмеженому нематикі (штрихові лінії). Тобто $U_{dd} \rightarrow \frac{4\pi K pp'}{\rho^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$, $U_{dq} \rightarrow \frac{4\pi K}{\rho^4} (pc' - cp') (15 \cos^2 \theta - 9)$, $U_{qq} \rightarrow \frac{4\pi K cc'}{\rho^5} \times (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta)$.

На проміжних відстанях $\rho \sim L$ спостерігається деяке зміщення границь зон. Проте зі зростанням ρ відмінності зникають: лінії 1 і 2 асимптотично переходять у випадок нульового поля. Тобто на великих ($\rho >$

$> L$) відстанях між частинками поле $\mathbf{E}||x$ практично не впливає на взаємодію між ними. Тому у такій конфігурації деконфайнмент відсутній як для дипольних, так і для квадрупольних частинок незалежно від знака $\Delta\varepsilon$.

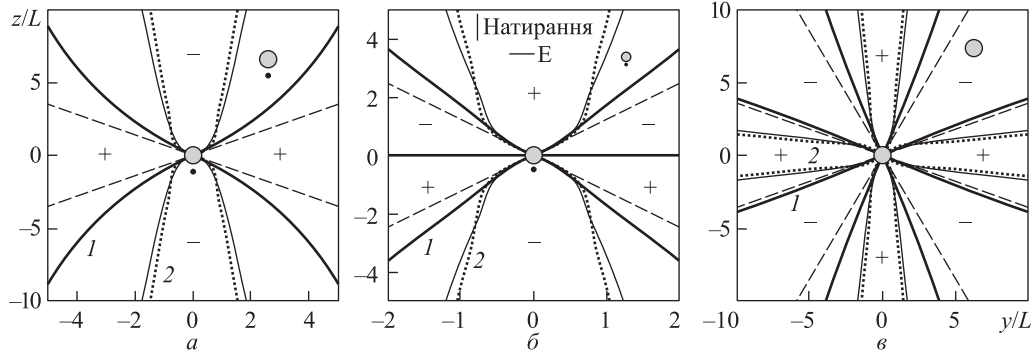


Рис. 6.44. Карти взаємодії між двома частинками, що знаходяться посередині планарної комірки, поміщеної в поле, яке паралельне осі y , $\mathbf{E}||y$ (див. рис. 6.30, б), $E = 0.99E_t$: a — диполь-дипольна, $pp' > 0$; b — диполь-квадрупольна, де більша частинка в центрі, $pc' > cp'$; v — квадруполь-квадрупольна, $cc' > 0$, взаємодії; 1 — позитивна $\Delta\varepsilon$; 2 — негативна $\Delta\varepsilon$; тонкі суцільні лінії — нульове поле; штрихові лінії — необмежений нематик

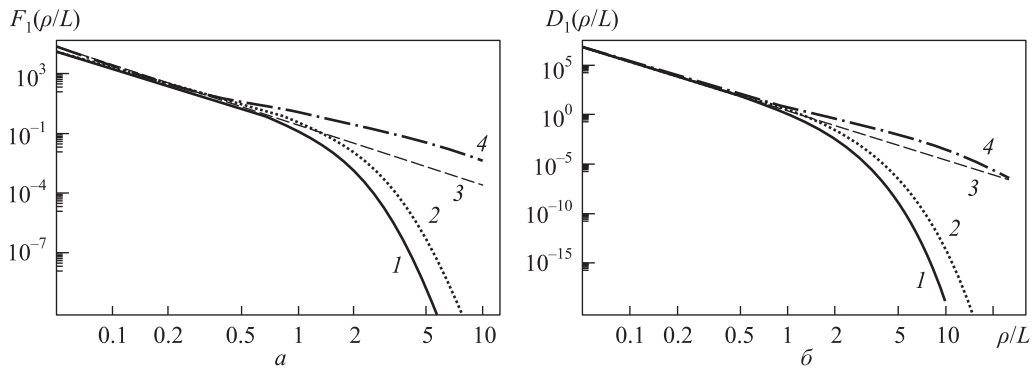


Рис. 6.45. Залежність сили відштовхування частинок уздовж поля, за якого частинки знаходяться посередині планарної комірки, а поле направлено вздовж осі y (див. рис. 6.44), від відстані між ними: a — диполь-дипольна взаємодія (функція F_1); b — квадруполь-квадрупольна взаємодія (функція D_1); 1 — $E = 0.99E_t$ і $\Delta\varepsilon < 0$; 2 — $E = 0$; 3а — асимптотика $\frac{1}{4}(\frac{L}{\rho})^3$; 3б — $\frac{9}{4}(\frac{L}{\rho})^5$; 4 — $E = 0.99E_t$ і $\Delta\varepsilon > 0$ — деконфайнмент дипольної та квадрупольної взаємодій

Поле, паралельне стінкам і перпендикулярне до основного стану дивектора

Розглянемо $\mathbf{E} \parallel y$. Легко бачити, що для опису такої конфігурації достатньо поміняти місцями нижні індекси $x \leftrightarrow y$ у функцій Гріна (6.137). 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 (6.140). Після таких маніпуляцій усі взаємодії знову описуються виразами (6.138), (6.141), (6.142). Для ілюстрації розглянемо випадок $x = x' = \frac{L}{2}$ (рис. 6.44). 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. Наприклад, у нематиках з позитивною анізотропією діелектричної про-

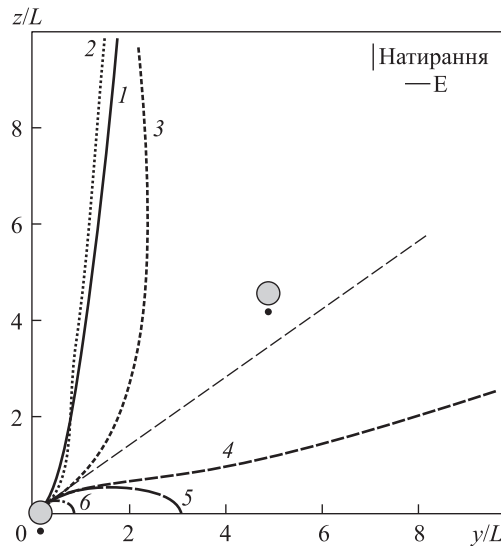


Рис. 6.46. Зміна зон дипольного притягання-відштовхування зі зростанням напруженості поля E , за якої частинки, $pp' > 0$, знаходяться посередині планарної комірки з $\Delta\varepsilon < 0$, а поле прикладене вздовж осі y (див. рис. 6.30, б). Показано перший квадрат карти. Штрихові лінії ілюструють випадок необмеженого кристала; 1 — $E = 0$; 2 — $E = 0.99E_t$; 3 — $E = 1.6E_t$; 4 — $E = 1.73E_t$; 5 — $E = 1.74E_t$; 6 — $E = 2E_t$. Зона притягання знаходиться над, а відштовхування — під кожною лінією (див. також рис. 6.47)

никності $\Delta\varepsilon > 0$ зовнішнє поле відчутно зміщує границі між зонами притягання і відштовхування в бік їхніх аналогів у необмеженому рідкому кристалі (лінія 1 на рис. 6.44). Крім того, в цьому випадку при

$E \rightarrow E_t$ деконфайнмент спостерігається не лише для дипольної, а й для квадрупольної взаємодії (рис. 6.45).

Деяко іншим є вплив поля $\mathbf{E}||y$ у нематиках з $\Delta\varepsilon < 0$. За даної конфігурації поля перехід Фредерікса в них неможливий, а отже, жодних обмежень на величину E немає. У достатньо сильних полях картина взаємодії суттєво змінюється (рис. 6.46). Існує, наприклад, деяке критичне значення E_{col} , за якого зони відштовхування між паралельними диполями замикаються (порівняємо карти на рис. 6.47). Справді,

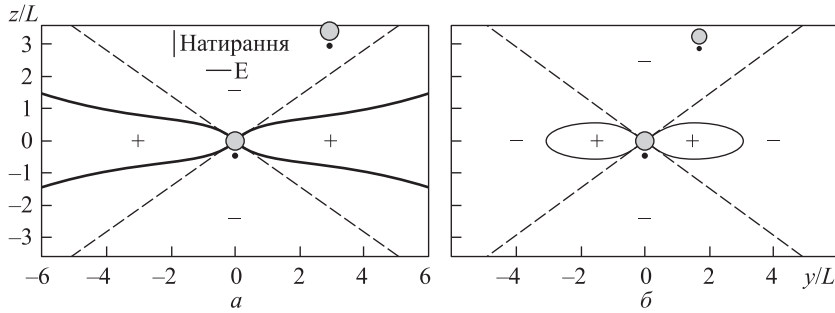


Рис. 6.47. Зони дипольного, $pp' > 0$, притягання (+) і відштовхування (-) посередині планарної комірки з $\Delta\varepsilon < 0$ в полі, паралельному осі y (див. рис. 6.30, б): а — $E = 1.73E_t$; б — $E = 1.74E_t$; штрихові лінії позначають границі зон в необмеженому нематіку

вздовж осі y $\theta = \pi/2$, і $U_{dd} = \frac{16\pi Kpp'}{L^3} F_1(\rho/L)$ (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 (6.140)). Враховуючи, що $\Delta\varepsilon < 0$, записуємо: $k^2 = \frac{\Delta\varepsilon E^2}{4\pi K} = -\delta^2\pi^2/L^2$, де $\delta = \frac{E}{E_t}$. На великих відстанях ($\rho \gg L$) основний внесок у F_1 дає перший доданок суми:

$$F_1 \approx \frac{\pi^2(1 + \delta^2)}{2} [K_0(\pi\sqrt{1 + \delta^2}\rho/L) + K_2(\pi\sqrt{1 + \delta^2}\rho/L)] - 4\pi^2 K_0(2\pi\rho/L). \quad (6.143)$$

Модифіковані функції Бесселя $K_0(x)$ і $K_2(x)$ мають однакову асимптотику при $x \gg 1$: $K_0(x) \approx K_2(x) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x}$. Отже, відштовхування між паралельними диполями ($F_1 \geq 0$) маємо за умови $\delta \leq \sqrt{3}$. Якщо $\delta > \sqrt{3}$, то F_1 на великих ($\rho/L \gg 1$) відстанях стає від'ємним, що відповідає появі притягання в цій зоні. 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

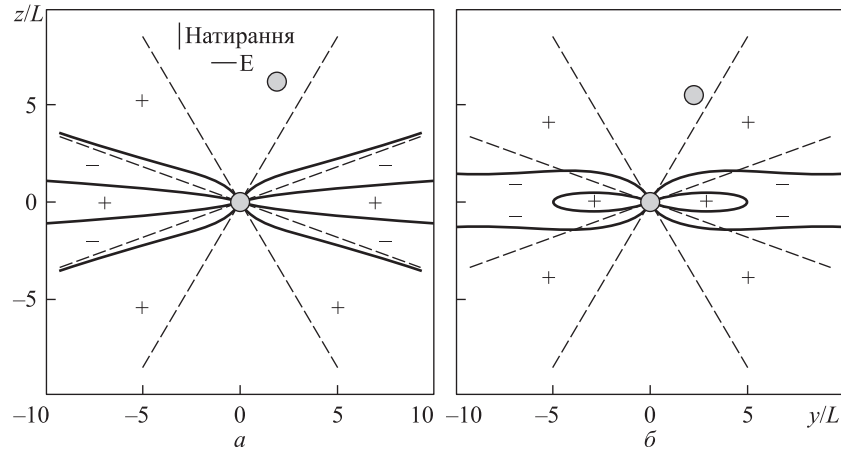


Рис. 6.48. Зони квадрупольного, $cc' > 0$, притягання (+) і відштовхування (-) посередині планарної комірки з $\Delta\epsilon < 0$ в полі, паралельному осі y (див. рис. 6.30, б): а — $E = 1.73E_t$; б — $E = 1.74E_t$; штрихові лінії позначають границі зон у необмеженому немагнітуму

відштовхуються всередині деякої 8-подібної зони, яка зі збільшенням E стискається, але не стягується в точку (див. рис. 6.46 і 6.47). Подібний сценарій реалізується і для квадруполь-квадрупольної взаємодії: зі зростанням напруженості поля зони, бічні відносно нього, розширюються з подальшим замиканням внутрішніх границь (рис. 6.48).

Поле, паралельне незбуреному директору \mathbf{n}_0

Розглянемо випадок $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}_0$. Відхилення n_x і n_y тепер описуються однаковими рівняннями (рівняннями Гельмгольца). Функції Гріна $G_x = G_y$ можна знайти з (6.137), поклавши $\mu_n = \lambda_n = \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{L^2} + k^2}$. Тоді всі взаємодії описуються виразами (6.138), (6.141), (6.142). Карти взаємодії частинок з $x = x' = L/2$ показано на рис. 6.49. У випадку рідкого кристала з негативною анізотропією діелектричної проникності $\Delta\epsilon < 0$ поле зміщує границі зон притягання/відштовхування в бік відповідних границь у необмеженому середовищі. І навпаки, якщо $\Delta\epsilon > 0$. Як і в параграфі 6.10, можемо вважати, що поле генерує послідовність ефективних товщин комірки:

$$L_n^{\text{eff}} = L \sqrt{\frac{n^2 E_t^2}{n^2 E_t^2 + \text{sgn}(\Delta\epsilon) E^2}}. \quad (6.144)$$

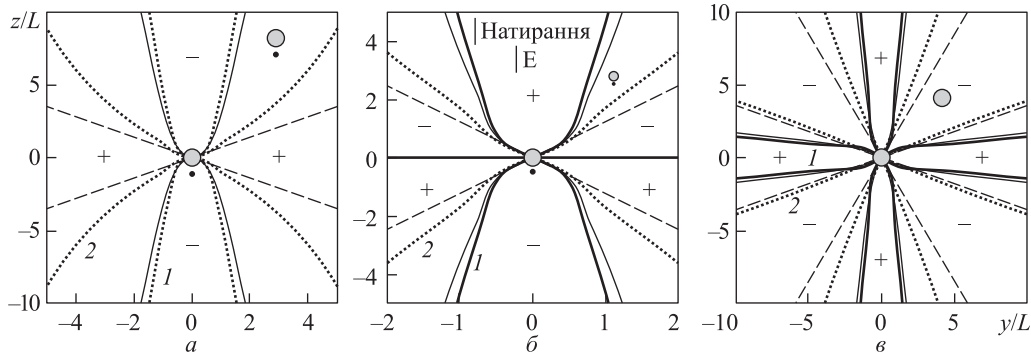


Рис. 6.49. Карти взаємодії між двома частинками, що знаходяться посередині планарної комірки, поміщеної в поле, паралельне осі z , $\mathbf{E}||z$ (див. рис. 6.30, б), $E = 0.99E_t$: а — диполь-дипольна, $pp' > 0$; б — диполь-квадрупольна, де більша частинка в центрі, $pc' > cp'$; в — квадруполь-квадрупольна, $cc' > 0$, взаємодії; штрихові лінії — необмежений нематик; 1 — позитивна $\Delta\epsilon$; 2 — негативна $\Delta\epsilon$; тонкі суцільні лінії — нульове поле

Зрозуміло, що при $\Delta\epsilon > 0$ ефективні товщини зменшуються зі зростанням поля. А це в свою чергу зумовлює посилення ефектів екранування. І навпаки: в нематиках з $\Delta\epsilon < 0$ ефективні товщини є більшими за реальну товщину комірки, а L_1^{eff} при $E \rightarrow E_t$ 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.

Отже, ми розвинули метод, запропонований у розділі 6, на випадок присутності зовнішнього електричного або магнітного поля. Це дало змогу знайти вирази для диполь-дипольної, диполь-квадрупольної та квадруполь-квадрупольної взаємодій між аксіально-симетричними частинками в гомеотропній і планарній комірках, поміщених в паралельне або перпендикулярне до їхніх стінок поле. З цих виразів випливають теоретичні передбачення:

- деконфайнмент (антиекранування) взаємодії при наближенні електричного поля до порогового значення для переходу Фредерікса $E \rightarrow E_t$. За певних умов поле може нівелювати вплив стінок комірки і призводити до зникнення конфайнменту (екранування) взаємодії, описаного в [184]. Ефект залежить від геометрії комірки, симетрії розподілу директора (дипольна чи квадрупольна), орієнтації поля та знака анізотропії діелектричної проникності $\Delta\epsilon$ рідкого кристала.

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

У комірни з планарними умовами: а) деконафайнмент повністю і завжди відсутній, якщо поле \mathbf{E} є перпендикулярним до стінок комірки; б) деконафайнмент спостерігається для всіх взаємодій у кристалі з $\Delta\epsilon > 0$, якщо поле \mathbf{E} є паралельним стінкам комірки і перпендикулярним до \mathbf{n}_0 ; в) такий самий результат маємо при $\Delta\epsilon < 0$ і електричному полі $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}_0$;

- ефект керованого притягання частинок у гомеотропній комірни, поміщеній в поле, яке паралельне її стінкам. 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 $\Delta\epsilon > 0$ напруженість поля в такій конфігурації не може перевищувати напруженість Фредерікса $E < E_t$. Відтак, $\rho_0(E)$ є обмеженою знизу. Якщо маємо нематик з $\Delta\epsilon < 0$, 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 комірни. Особливо чутливими до величини поля вони є в нематиках з $\Delta\epsilon < 0$, якщо \mathbf{E} при цьому паралельне стінкам, але перпендикулярне до \mathbf{n}_0 . Існує, наприклад, деяке критичне значення $E_{col} = \sqrt{3}E_t$, за якого 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 збільшенням поля бічні відносно нього зони розширюються з подальшим замиканням внутрішніх границь.

Розділ 7

Пружні взаємодії в холестеричних та смектичних рідких кристалах

Як ми переконалися, граничні умови на поверхні обмеженого зразка впливають безпосередньо на розподіл директора в об'ємі, а тим самим і на можливі деформації директора, спричинені чужорідними включеннями. Очевидно, що рівноважний розподіл директора і його симетрія також будуть впливати на характер взаємодії між колоїдними частинками. Спробуємо це довести.

7.1 Взаємодія в холестеричному рідкому кристалі

Теоретичний опис поведінки колоїдних частинок у нематичному рідкому кристалі базується на використанні аналогії з класичною електростатикою. Колоїдні частинки, внесені в об'єм нематичного рідкого кристала, порушують симетрію основного стану директора, що в більшості супроводжується появою топологічних дефектів. Наявність точкових або лінійних дефектів поблизу виділеного включення зумовлює відповідну конфігурацію директора, яку можна розглядати як суму деформацій мультипольної природи [242]. У холестериках топологічні дефекти навіть навколо сферичних частинок мають зовсім іншу симетрію і форму, ніж у нематика. Умовно спіральна структура основного стану закручує

дисклінаційну петлю навколо частинки. Тому можна очікувати, що специфічний тип впорядкування в холестеричних рідких кристалах призводить до суттєво інших потенціалів взаємодії між частинками, а відтак, і до колоїдних структур з іншими характеристиками. Наприклад, у [213] описано спостережувану структуру з пружними властивостями твердого тіла, утвореною холестеричною спіраллю завдяки додатковій стабілізації топологічних дефектів.

Теоретично взаємодія колоїдних частинок у холестериках досліджувалася не так активно, як у нематиках. Одну зі спроб було розглянуто в [234], де описано взаємодію малих сферичних частинок у необмеженому холестеричному середовищі. У працях [57, 231, 232] чисельно та експериментально показано нетривіальну поведінку директора в околі частинок, що знаходяться в твістованій нематичній або холестеричній комірці. Взаємодія між такими частинками залежить як від їхнього розміру, так і від товщини комірки. При цьому додатковим параметром є довжина кроку спіралі холестерика. Для опису впливу всіх цих параметрів застосуємо метод, розвинений у [192, 198] для нематиків, і знайдемо загальні вирази для взаємодії малих сферичних частинок у холестеричній комірці, спираючись на матеріал, викладений у праці [235].

Об'ємна вільна енергія. Енергію об'єму холестеричного рідкого кристала в рамках одноконстантного наближення можна записати так:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{r} [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q)^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2], \quad (7.1)$$

де K — пружна стала, а q — хвильове число холестеричної спіралі. Цей функціонал мінімізується наступним розподілом директора: $\mathbf{n}_0(\mathbf{r}) = (\cos qz, \sin qz, 0)$. Вісь спіралі збігається з віссю z , а q може бути і додатним, 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 $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\cos(qz + u) \cos v, \sin(qz + u) \times \cos v, \sin v)$. Тоді F_{bulk} може бути записана в термінах $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{r} \{(\nabla v)^2 + \cos^2 v ((\nabla u)^2 - q^2) +$$

$$+ q \left[\frac{\partial v}{\partial y} \cos(qz + u) - \frac{\partial v}{\partial x} \sin(qz + u) + \right. \\ \left. + \cos v \sin v \left(\frac{\partial u}{\partial x} \cos(qz + u) + \frac{\partial u}{\partial y} \sin(qz + u) \right) \right] \}. \quad (7.2)$$

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

$$F_{\text{bulk}} \approx \frac{K}{2} \int d\mathbf{r} [(\nabla v)^2 + (\nabla u)^2 + q^2 v^2 + \\ + q \left(\frac{\partial u}{\partial x} v - \frac{\partial v}{\partial x} u \right) \cos qz + q \left(\frac{\partial u}{\partial y} v - \frac{\partial v}{\partial y} u \right) \sin qz]. \quad (7.3)$$

Цей вираз збігається з формулами, наведеними у працях [192, 194], однак тут він представлений у 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 (7.3) повністю відтворює об'ємну енергію нематичного рідкого кристала [198, 199].

Поверхнева енергія як джерело деформацій. Енергія колоїдної системи не вичерпується лише енергією об'єму. Також має бути врахована взаємодія між молекулами рідкого кристала та поверхнями частинок. Як і в нематиках,

$$F_{\text{surf}} = \sum_p \oint ds W(\mathbf{s}) [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s})]^2, \quad (7.4)$$

де $\boldsymbol{\nu}$ — зовнішня нормаль у точці \mathbf{s} на поверхні p -ї частинки (в цьому і наступному розділах використовуємо p і p' для нумерації частинок; не слід плутати їх з дипольними моментами). У випадку гомеотропного (нормального) анкорінгу стала зчеплення $W(\mathbf{s})$ є від'ємною і навпаки у разі планарного (тангенціального) зчеплення. Завдяки таким поверхневим взаємодіям кожна частинка деформує рідкий кристал. Нижче обмежимося випадком малих деформацій, що є цілком виправданим за умови слабого анкорінгу. У більшості холестериків $W \sim 10^{-5}$ Дж/м², $K \sim 10^{-11}$ Дж/м². Відтак, умова слабкості $\frac{WR}{K} \ll 1$, де R — характерний розмір частинки, виконується для $R \lesssim 1/q \approx 10^{-7}$ м, що збігається

з типовим кроком холестеричної спіралі. Для спрощення додатково вимагаємо, щоб $R \ll 1/q$. Поблизу великих частинок ($R > 1/q$) деформації поля директора не є малими і описуються нелінійними рівняннями. У такому разі можна, за аналогією з нематиками, скористатися наближенням шуби — деякої замкненої зони, що оточує частинку, і містить всередині всі нелінійні деформації [193, 194, 198, 199]. 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 внесок у поверхневу енергію F_{surf} дають доданки, лінійні по $\delta\mathbf{n}$. Не забуваючи водночас про малість частинок, розкладаємо поле директора в ряд навколо центра мас \mathbf{r}_p p -ї частинки і отримуємо

$$\begin{aligned} F_{\text{surf}} &\simeq 2 \sum_p \oint ds W(\mathbf{s}) \{ \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}_0(\mathbf{s}) \} \{ \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{s}) \} = \\ &= 2 \sum_p \oint ds W(\mathbf{s}) \{ \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot [\mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) \mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + (1/2)(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) \mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + \dots] \} \times \\ &\quad \times \{ \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot [\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) + (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) + (1/2)(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) + \dots] \}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

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

$$F_{\text{surf}} = \sum_p \widehat{A}_p^i \delta\mathbf{n}_i(\mathbf{r}_p), \quad (7.6)$$

де оператор \widehat{A}_p^i визначається формою p -ї частинки [68, 193, 194, 234] та основним станом директора:

$$\begin{aligned} \widehat{A}_p^i &= \alpha^{ik} (\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{n}_0) + \beta^{ikl} \mathbf{k}_k (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) \mathbf{n}_0 + \gamma^{iklm} \mathbf{k}_k (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) (\mathbf{k}_m \cdot \nabla) \mathbf{n}_0 + \\ &\quad + \beta^{ikl} (\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{n}_0) (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) + 2\gamma^{iklm} \mathbf{k}_k (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) \mathbf{n}_0 (\mathbf{k}_m \cdot \nabla) + \\ &\quad + \gamma^{iklm} (\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{n}_0) (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) (\mathbf{k}_m \cdot \nabla). \end{aligned} \quad (7.7)$$

Тут \mathbf{k}_i — орти координатної системи, пов'язаної з центром кожної частинки; $\alpha_{il}, \beta_{ilm}, \gamma_{ilmn}$ — тензорні характеристики поверхні частинки, які містять всю інформацію про симетрію розподілу директора навколо неї; $\alpha_{kl} = 2 \oint ds W_c(\mathbf{s}) \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}), \beta_{klm} = 2 \oint ds W_c(\mathbf{s}) \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \rho_m(\mathbf{s})$ і

$\gamma_{klmn} = \oint ds W_c(\mathbf{s}) \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \rho_m(\mathbf{s}) \rho_n(\mathbf{s})$, де вектор $\boldsymbol{\rho}$ проведено з центра мас частинки до точки \mathbf{s} на поверхні.

У більш розгорнутому вигляді

$$F_{\text{surf}} = F_{\text{source}} = \sum_p \left\{ \widehat{A}_p^1 \delta \mathbf{n}_1 + \widehat{A}_p^2 \delta \mathbf{n}_2 + \widehat{A}_p^3 \delta \mathbf{n}_3 \right\} = \\ = \sum_p \left\{ -\widehat{A}_p^1 u \sin qz + \widehat{A}_p^2 u \cos qz + \widehat{A}_p^3 v \right\}. \quad (7.8)$$

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

$$F_{\text{surf}} = F_{\text{source}} = \sum_p \left\{ \widehat{B}_p u(\mathbf{r}_p) + \widehat{C}_p v(\mathbf{r}_p) \right\}. \quad (7.9)$$

Скориставшись методом, описаним у [68, 193, 194, 198, 199], легко отримати енергію взаємодії колоїдних частинок в обмеженому холестеричному рідкому кристалі.

Енергія парних взаємодій. Поля $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$, що мінімізують вільну енергію системи, задовольняють рівняння Ейлера—Лагранжа:

$$\frac{\delta (F_{\text{bulk}} + F_{\text{surf}})}{\delta u(\mathbf{r})} = \frac{\delta (F_{\text{bulk}} + F_{\text{surf}})}{\delta v(\mathbf{r})} = 0. \quad (7.10)$$

На відміну від нематиків, де змінні n_x і n_y є незалежними, вільна енергія холестериків містить доданки типу $\frac{\partial u}{\partial x} v$, $\frac{\partial v}{\partial x} u$ тощо. Тому строгий розгляд F_{bulk} є досить складним. Використаємо підхід, який запропоновано у [234]. Відкинемо недиагональні доданки і знайдемо потенціал міжчастинкової взаємодії. Покажемо, за яких умов цей потенціал є коректним (див. параграф 7.1). Після такого розподілу змінних у (7.10) матимемо два незалежних лінійних рівняння для знаходження $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$. Їхні розв'язки знаходимо за допомогою відповідних функцій Гріна:

$$u(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi K} \sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{B}_p \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') G_u(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ v(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi K} \sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{C}_p \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') G_v(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (7.11)$$

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 обмежувальних поверхнях. Вираз (7.11) відіграє, фактично, роль принципу суперпозиції: деформація, яка створена системою частинок, є сумою деформацій, створених кожною частинкою окремо. Підставляючи (7.11) у вільну енергію системи, отримуємо її у вигляді $F_{\text{bulk}} + F_{\text{surf}} = \sum_{p>p'} U_{p,p'} + \sum_p U_p$, де U_p — власна енергія p -ї частинки, а $U_{p,p'}$ — енергія взаємодії між частинками p і p' [193, 194, 198, 199]. Власні енергії, як і в нематрику, зручно записати у вигляді

$$U_p = -\frac{1}{8\pi K} \left[\widehat{B}_p \widehat{B}_p H_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_p) + \widehat{C}_p \widehat{C}_p H_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_p) \right], \quad (7.12)$$

що дає змогу вилучити 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 вираз

$$U_{p,p'} = -\frac{1}{4\pi K} \left[\widehat{B}_p \widehat{B}_{p'} G_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) + \widehat{C}_p \widehat{C}_{p'} G_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) \right]. \quad (7.13)$$

У рамках зроблених припущень вираз (7.13) описує взаємодію двох малих (менших за крок спіралі) колоїдних частинок довільної форми в довільним чином обмеженому холестеричу.

Сферичні частинки в холестеричній комірці. На практиці зазвичай мають справу з рідкими кристалами, обмеженими двома паралельними площинами (рис. 7.1). Уведемо прямокутну систему координат так, щоб ці площини були ортогональними до осі z і розміщеними в $z = 0$ і $z = L$, де L — товщина комірки. Для такої геометрії функції Гріна добре відомі [198, 199, 221]:

$$G_u = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')} \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} I_m\left(\frac{n\pi}{L} \rho_{<}\right) K_m\left(\frac{n\pi}{L} \rho_{>}\right), \quad (7.14)$$

$$G_v = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')} \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} \times \\ \times I_m\left(\frac{\pi}{L} \sqrt{n^2 + N^2} \rho_{<}\right) K_m\left(\frac{\pi}{L} \sqrt{n^2 + N^2} \rho_{>}\right). \quad (7.15)$$

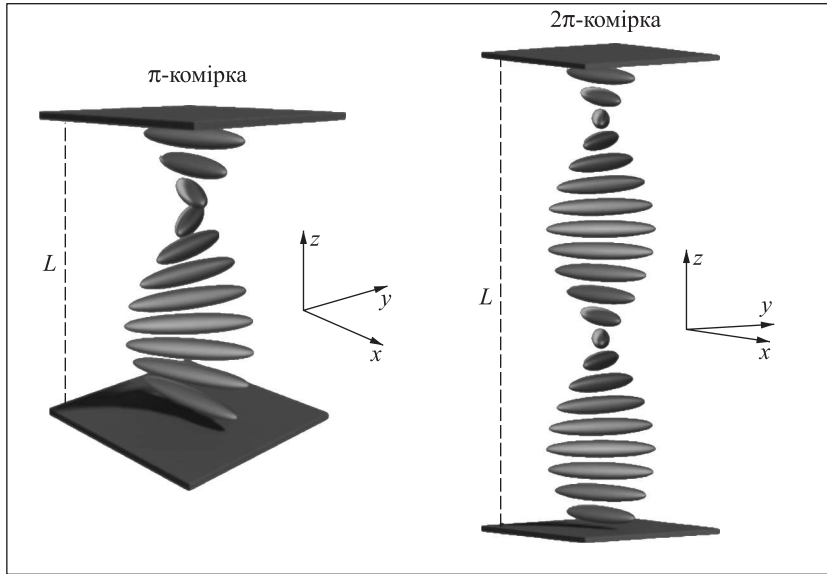


Рис. 7.1. Приклади холестеричних комірок

Тут $I_m(x)$ і $K_m(x)$ — модифіковані функції 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 — натуральне число. Тоді $N\pi$ задає кут повороту директора \mathbf{n} у разі проходження всієї товщини L . Далі називатимемо таку конфігурацію поверхонь $N\pi$ -коміркою.

Нехай у комірку поміщені сферичні частинки однакового радіуса і з однорідним анкорінгом на поверхні, $W(\mathbf{s}) = \text{const}$. Як ми бачили раніше, для таких частинок $\alpha_{kl} = \alpha\delta_{kl}$, $\beta_{klm} = 0$ і $\gamma_{klmn} = \gamma(\delta_{kl}\delta_{mn} + \delta_{km}\delta_{ln} + \delta_{kn}\delta_{lm})$. У нематиках величину $\gamma = -4\pi KQ$ можна вважати відповідною пружному квадрупольному моменту Q . Тому, відкидаючи в (7.5) доданки $\mathcal{O}(\nu^2\rho^3)$, тим самим вилучаємо з розгляду моменти вищих порядків (октупольний, 16-польний і т.д.). Таким чином,

$$\begin{aligned} \widehat{A}_p^1 = & \alpha \cos qz - \gamma q^2 \cos qz - 2\gamma q \sin qz \frac{\partial}{\partial z} + \\ & + \gamma \cos qz \left(3 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \gamma \sin qz \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}, \quad (7.16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\widehat{A}_p^2 = & \alpha \sin qz - \gamma q^2 \sin qz + 2\gamma q \cos qz \frac{\partial}{\partial z} + \\ & + \gamma \sin qz \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 3 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \gamma \cos qz \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}, \quad (7.17)\end{aligned}$$

$$\widehat{A}_p^3 = -2\gamma q \sin qz \frac{\partial}{\partial x} + 2\gamma q \cos qz \frac{\partial}{\partial y} + \gamma \cos qz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + \gamma \sin qz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z}. \quad (7.18)$$

Після нескладних, але громіздких розрахунків отримуємо

$$\begin{aligned}\widehat{B}_p = & \gamma \left(\sin 2qz \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + \cos 2qz \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \right), \\ \widehat{C}_p = & \gamma \left(-2q \sin qz \frac{\partial}{\partial x} + 2q \cos qz \frac{\partial}{\partial y} + \cos qz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + \sin qz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right).\end{aligned}$$

Зауважимо, що хоча коефіцієнт α не є нульовим для сфер, він не входить в оператори \widehat{B}_p і \widehat{C}_p , а відтак, не дає внесок у взаємодію. Отже, у випадку квадрупольних частинок джерело деформацій можна записати у вигляді

$$\begin{aligned}F_{\text{source}}^Q = & \sum_p \gamma_p \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) \times \\ & \times \left\{ -2q \sin qz \frac{\partial v}{\partial x} + 2q \cos qz \frac{\partial v}{\partial y} + \cos qz \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial z} + \sin qz \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} + \right. \\ & \left. + \cos 2qz \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \sin 2qz \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) \right\}. \quad (7.19)\end{aligned}$$

На підставі цього отримуємо вираз для енергії взаємодії між частинками:

$$\begin{aligned}-\frac{U_{QQ}}{4\pi KQQ'} = & \cos 2qz \cos 2qz' \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial y \partial y'} + \\ & + \cos 2qz \sin 2qz' \left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial y \partial y' \partial y'} - \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial x' \partial y} \right) + \\ & + \sin 2qz \cos 2qz' \left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x' \partial y \partial y \partial y'} - \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x \partial x' \partial y'} \right) +\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sin 2qz \sin 2qz' \left(\frac{\partial^2}{\partial y \partial y'} \left(\frac{\partial^2 G_u}{\partial y' \partial y'} - \frac{\partial^2 G_u}{\partial x' \partial x'} \right) - \frac{\partial^2}{\partial x \partial x} \left(\frac{\partial^2 G_u}{\partial y' \partial y'} - \frac{\partial^2 G_u}{\partial x' \partial x'} \right) \right) + \\
& + \cos qz \cos qz' \frac{\partial^4 G_v}{\partial x \partial x' \partial z \partial z'} + \sin qz \sin qz' \frac{\partial^4 G_v}{\partial y \partial y' \partial z \partial z'} + \\
& + \cos qz \sin qz' \frac{\partial^4 G_v}{\partial x \partial y' \partial z \partial z'} + \sin qz \cos qz' \frac{\partial^4 G_v}{\partial x' \partial y \partial z \partial z'} + \\
& + 2q \cos qz \cos qz' \frac{\partial^3 G_v}{\partial x' \partial y \partial z'} + 2q \cos qz \cos qz' \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial y' \partial z} + \\
& + 2q \cos qz \sin qz' \frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z'} + 2q \sin qz \cos qz' \frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z} - \\
& - 2q \sin qz \cos qz' \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z'} - 2q \cos qz \sin qz' \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z} - \\
& - 2q \sin qz \sin qz' \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial y' \partial z'} - 2q \sin qz \sin qz' \frac{\partial^3 G_v}{\partial x' \partial y \partial z} + \\
& + 4q^2 \cos qz \cos qz' \frac{\partial^2 G_v}{\partial y \partial y'} + 4q^2 \sin qz \sin qz' \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial x'} - \\
& - 4q^2 \cos qz \sin qz' \frac{\partial^2 G_v}{\partial x' \partial y} - 4q^2 \sin qz \cos qz' \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial y'}. \quad (7.20)
\end{aligned}$$

У додатку 1 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 напрямком легкого орієнтування на стінках. Отже, для визначеності вважатимемо, що p -та частинка розташована в точці (x, y, z) , а p' -та — в $(0, 0, z')$. Однак загальний вираз (7.20) аналізувати важко. Тому перейдемо до деяких спеціальних випадків. Але спершу зауважимо, що хоча функції (7.14) і (7.15) є добре визначеними і для однакових $\rho_>$ і $\rho_<$, вони дають розбіжні значення енергії в такому випадку. Якщо $\rho_> = \rho_<$, то $\boldsymbol{\rho} = 0$ і, як наслідок, $U \rightarrow \infty$ (див. додаток 1 для явного вигляду похідних). Тому для дослідження взаємодії вздовж осі спіралі (вісь z) варто скористатися іншою формою функцій Гріна [203]. Тут цього робити не будемо.

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 (7.20), квадруполь-квадрупольна взаємодія має форму

$$U_{\text{QQ}}^{2k-1} = -4\pi KQQ' \left\{ \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial y \partial y'} + \frac{\partial^4 G_v}{\partial y \partial y' \partial z \partial z'} + 4q^2 \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial x'} \right\} \quad (7.21)$$

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

$$U_{\text{QQ}}^{2k} = -4\pi KQQ' \left\{ \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial y \partial y'} + \frac{\partial^4 G_v}{\partial x \partial x' \partial z \partial z'} + 4q^2 \frac{\partial^2 G_v}{\partial y \partial y'} \right\} \quad (7.22)$$

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

З рис. 7.2 бачимо, що в сенсі симетрії така взаємодія досить схожа на взаємодію в планарній нематичній комірці. Там теж сферичні частинки відштовхуються всюди вздовж і впоперек напрямку легкого орієнтування. Однак у холестериках границі зон, особливо на малих відстанях, є іншими. Варто додати, що карти, зображені на рис. 7.2, суттєво відрізняються від отриманих чисельно в [232]. Там, щоправда, досліджувались великі частинки, оточені до того ж специфічними топологічними дефектами [57, 231]. Аналітичний опис взаємодії між ними вимагає подальших зусиль, спрямованих на пошуки правильного представлення джерела деформацій для такого випадку.

U_{QQ} як функцію відстані між частинками в площині xy показано на рис. 7.3. З нього чітко бачимо, що ефект екранування (конфайнмент) спостерігається і в холестериках. Екранування взаємодії при $\rho \gtrsim L$ пов'язане з асимптотичною поведінкою модифікованих функцій Бесселя: за великих значень аргументу $K_m(x) \propto \exp[-x]/\sqrt{x}$. Оскільки явний вигляд функцій Гріна визначається лише геометрією обмежувальних стінок, то ефект екранування не залежить не тільки від форми частинок, а й від типу рідкого кристала. Він є невід'ємним наслідком обмеженості системи. Водночас варто зазначити, що в холестериках екранування проявляється на дещо більших відстанях. На рис. 7.3 показано 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.

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

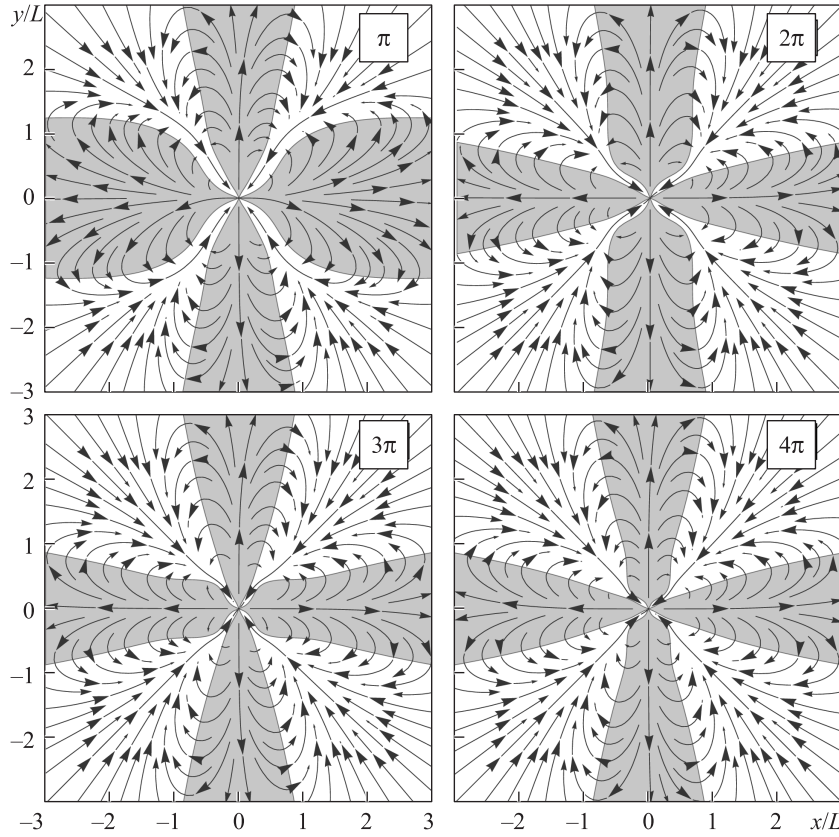


Рис. 7.2. Карти квадруполь-квадрупольної взаємодії між частинками, розташованими в точках $(x, y, L/2)$ і $(0, 0, L/2)$. Стрілки показують напрямок сили $\mathbf{F} = -\nabla U_{\text{QQ}}$; зафарбовані ділянки — зони відштовхування, $\frac{U_{\text{QQ}}}{\partial \rho} < 0$

$z' = \frac{L}{4}$. Тоді у випадку $(2k - 1)\pi$ -комірки матимемо

$$\begin{aligned}
 -\frac{U_{\text{QQ}}}{4\pi K Q Q'} &= \cos(2k - 1)\pi \sin \frac{(2k - 1)\pi}{2} \left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial y \partial y' \partial y'} - \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial x' \partial y} \right) + \\
 &+ \sin \frac{(2k - 1)\pi}{2} \sin \frac{(2k - 1)\pi}{4} \frac{\partial^4 G_v}{\partial y \partial y' \partial z \partial z'} + \\
 &+ \sin \frac{(2k - 1)\pi}{2} \cos \frac{(2k - 1)\pi}{4} \frac{\partial^4 G_v}{\partial x' \partial y \partial z \partial z'} +
 \end{aligned}$$

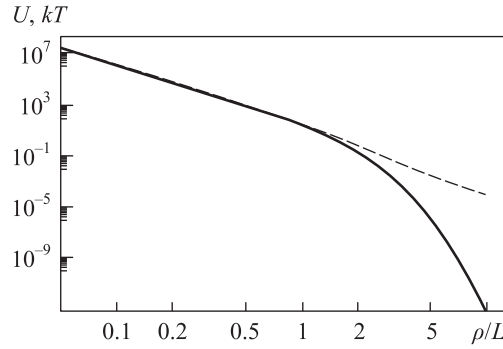


Рис. 7.3. Залежність взаємодії між частинками від напрямку натирання стінок π -комірки; $U = -U_{QQ}/(4\pi KQQ')$, $z = z' = \frac{L}{2}$; штрихова лінія — відповідна асимптотика у необмеженому холестеріку $U \simeq 9(L/\rho)^5 + 4\pi^2 L^3 (2q\pi/\rho^2 + 2/\rho^3 + q^2\pi^2/\rho) \exp[-\pi\rho/L]$, яка виникає з відомих функцій Гріна $G_u = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ і $G_v = \frac{\exp[-q(\mathbf{r}-\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$

$$\begin{aligned}
& + 2q \sin \frac{(2k-1)\pi}{2} \cos \frac{(2k-1)\pi}{4} \frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z} - \\
& - 2q \sin \frac{(2k-1)\pi}{2} \cos \frac{(2k-1)\pi}{4} \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z'} - \\
& - 2q \sin \frac{(2k-1)\pi}{2} \sin \frac{(2k-1)\pi}{4} \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial y' \partial z'} - \\
& - 2q \sin \frac{(2k-1)\pi}{2} \sin \frac{(2k-1)\pi}{4} \frac{\partial^3 G_v}{\partial x' \partial y \partial z} + \\
& + 4q^2 \sin \frac{(2k-1)\pi}{2} \sin \frac{(2k-1)\pi}{4} \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial x'} - \\
& - 4q^2 \sin \frac{(2k-1)\pi}{2} \cos \frac{(2k-1)\pi}{4} \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial y'}. \quad (7.23)
\end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned}
& + 2q \cos k\pi \sin \frac{k\pi}{2} \frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z'} - 2q \cos k\pi \sin \frac{k\pi}{2} \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z} + \\
& + 4q^2 \cos k\pi \cos \frac{k\pi}{2} \frac{\partial^2 G_v}{\partial y \partial y'} - 4q^2 \cos k\pi \sin \frac{k\pi}{2} \frac{\partial^2 G_v}{\partial x' \partial y}. \quad (7.24)
\end{aligned}$$

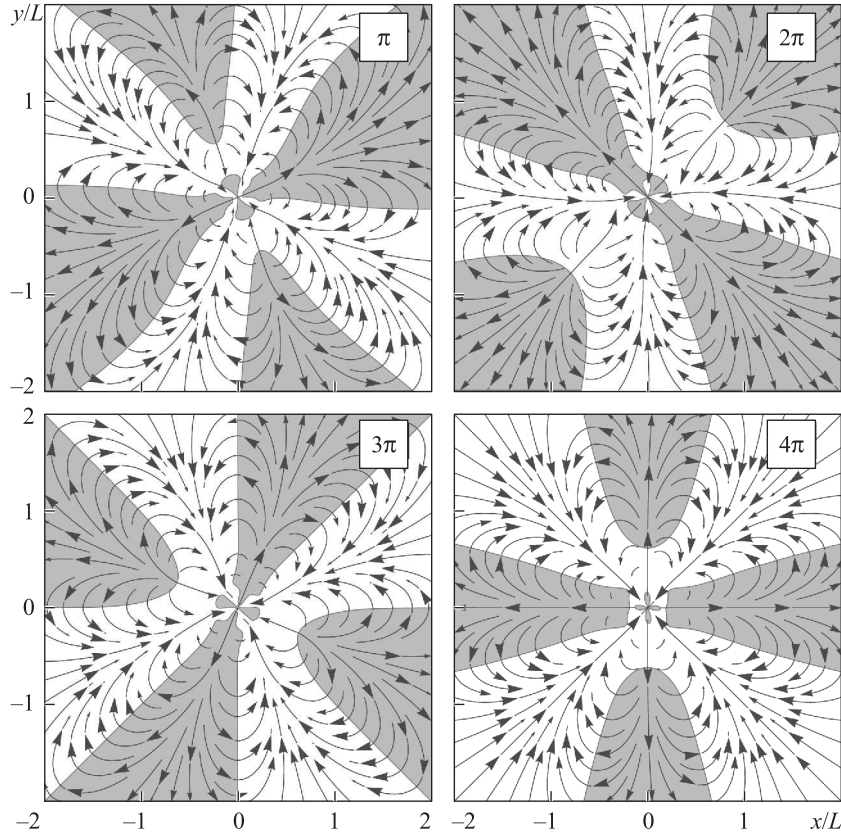


Рис. 7.4. Карти квадруполь-квадрупольної взаємодії між частинками з координатами $(x, y, L/2)$ і $(0, 0, L/4)$. Стрілками показано напрямок сили $\mathbf{F} = -\nabla U_{QQ}$; зафарбовані ділянки — зони відштовхування, $\frac{U_{QQ}}{\partial \rho} < 0$

Карти взаємодії (рис. 7.4) для такої конфігурації є значно цікавішими, ніж для попередньої. Хоча їхній явний вигляд залежить від q , спільною рисою є присутність кількох відокремлених зон відштовхування. Це означає, що вздовж деяких напрямків потенціал взаємодії є немонотонним. Проте U_{QQ} як функція двох змінних (x, y) не має ло-

кальних мінімумів. Відповідно, метастабільних конфігурацій частинок теж немає.

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

$$\begin{aligned}
-\frac{U_{QQ}}{4\pi KQQ'} &= -\cos 2qz \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial y \partial y'} - \\
&- \sin 2qz \left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x' \partial y \partial y \partial y'} - \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x \partial x' \partial y'} \right) + \\
&+ \sin qz \frac{\partial^4 G_v}{\partial y \partial y' \partial z \partial z'} + \cos qz \frac{\partial^4 G_v}{\partial x \partial y' \partial z \partial z'} + \\
&+ 2q \cos qz \frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z'} - 2q \cos qz \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z} - \\
&- 2q \sin qz \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial y' \partial z'} - 2q \sin qz \frac{\partial^3 G_v}{\partial x' \partial y \partial z} + \\
&+ 4q^2 \sin qz \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial x'} - 4q^2 \cos qz \frac{\partial^2 G_v}{\partial x' \partial y}, \quad (7.25)
\end{aligned}$$

а якщо у 2π -комірці — виразом

$$\begin{aligned}
-\frac{U_{QQ}}{4\pi KQQ'} &= \cos 2qz \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial y \partial y'} + \sin 2qz \left(\frac{\partial^4 G_u}{\partial x' \partial y \partial y \partial y'} - \frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x \partial x' \partial y'} \right) - \\
&- \cos qz \frac{\partial^4 G_v}{\partial x \partial x' \partial z \partial z'} - \sin qz \frac{\partial^4 G_v}{\partial x' \partial y \partial z \partial z'} - \\
&- 2q \cos qz \frac{\partial^3 G_v}{\partial x' \partial y \partial z'} - 2q \cos qz \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial y' \partial z} - \\
&- 2q \sin qz \frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z} + 2q \sin qz \frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z'} - \\
&- 4q^2 \cos qz \frac{\partial^2 G_v}{\partial y \partial y'} + 4q^2 \sin qz \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial y'}. \quad (7.26)
\end{aligned}$$

На жаль, проілюструвати тут поведінку функції трьох змінних неможливо. Тому зупинимося лише на взаємодіях у площинах xz і yz . Як

і раніше, карти взаємодії суттєво залежать від типу комірки, і складаються з кількох відокремлених зон притягання-відштовхування (рис. 7.5). Це, в свою чергу, вказує на існування стаціонарних точок на енергетич-

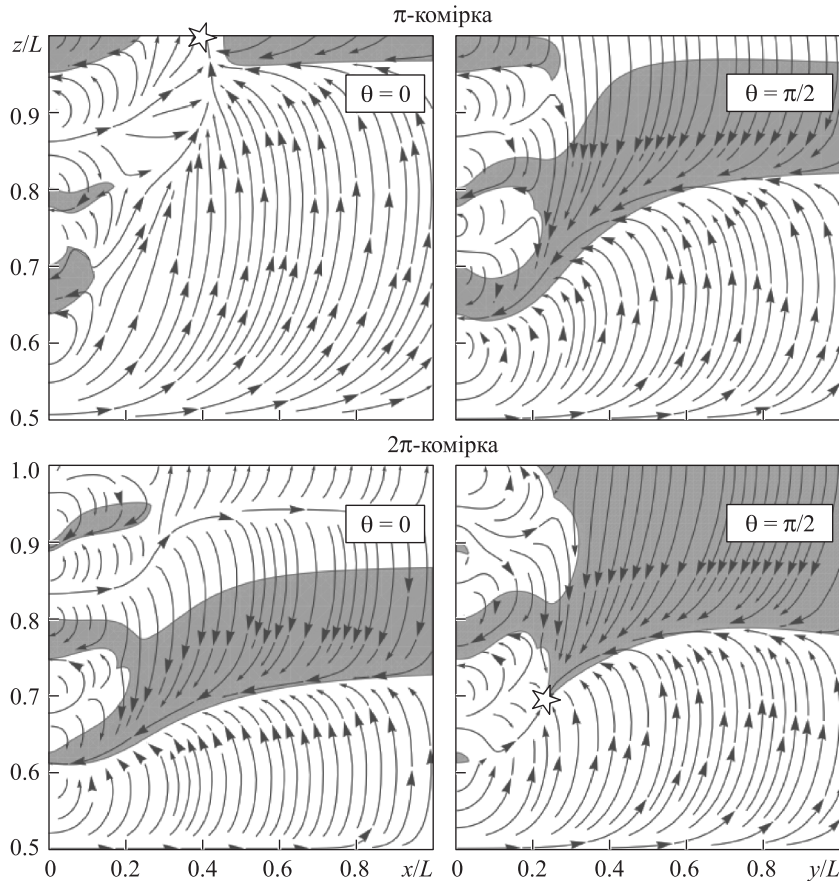


Рис. 7.5. Карти квадруполь-квадрупольної взаємодії в площинах xz ($\theta = 0$, вздовж напрямку натирання) і yz ($\theta = \pi/2$, перпендикулярно до натирання). Одна частинка знаходиться в точці $(0, 0, L/2)$, а інша — в точці (x, y, z) [рухається вільно]. Стрілками показано напрямок сили $\mathbf{F} = -\nabla U_{QQ}$. У зафарбованих зонах $\frac{\partial U_{QQ}}{\partial \rho}$ і $\frac{\partial U_{QQ}}{\partial z}$ є додатними. Всі карти симетричні відносно площини $z = L/2$. Ліві, крім того, симетричні відносно площини yz , а праві — відносно площини xz

ній поверхні. Важлива відмінність цього випадку полягає в тому, що деякі з цих точок (позначені зірочками на рис. 7.5) відповідають мінімумам енергії як функції змінних (x, z) і (y, z) . Такий профіль енергії може бути причиною складної динаміки колоїдних частинок у холесте-

ричній комірці. Так, у [232] описано експериментальні спостереження осцилюючого руху великих частинок у комірках з $N \geq 2$.

Роль перехресних доданків. Повернемося до ролі перехресних доданків ($\frac{\partial u}{\partial x}v$, $\frac{\partial v}{\partial x}u$ і т.д.) в об'ємній енергії (7.1). У 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:

$$F_{\text{source}}^{(2)} = Kq \sum_p \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}v - \frac{\partial v}{\partial x}u \right) \cos qz + \left(\frac{\partial u}{\partial y}v - \frac{\partial v}{\partial y}u \right) \sin qz \right]. \quad (7.27)$$

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 (7.14) і (7.15) відповідно, у вираз (7.27), бачимо, що недіагональна частина вільної енергії дає поправку до U_{QQ} :

$$U_{\text{QQ}}^{(2)} = \frac{q}{8\pi^2 K} \left\{ \cos qz_p \left[\widehat{B}_{p'} \frac{\partial G_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'})}{\partial x_p} \right] \left[\widehat{C}_{p'} G_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) \right] + \right. \\ \left. + \sin qz_p \left[\widehat{B}_{p'} \frac{\partial G_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'})}{\partial y_p} \right] \left[\widehat{C}_{p'} G_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) \right] \right\}. \quad (7.28)$$

Враховуючи асимптотику $K_m(x) \propto \exp[-x]/\sqrt{x}$ при $x \rightarrow \infty$, отримуємо

$$\left| \frac{U_{\text{QQ}}^{(2)}}{U_{\text{QQ}}} \right| \propto \frac{\sum_{n,m} \exp[-(n+m)\pi\rho/L] / (\sqrt{nm}\pi\rho/L)}{\sum_n \exp[-n\pi\rho/L] / \sqrt{n\pi\rho/L}} \rightarrow 0, \quad \frac{\rho}{L} \rightarrow \infty. \quad (7.29)$$

Отже, перехресні доданки практично не впливають на взаємодію, якщо відстань між частинками перевищує товщину комірки. Щоб трохи висвітлити випадок малих відстаней, помістимо частинки всередину π -комірки, $z = z' = L/2$. Аналізуючи рис. 7.6, робимо висновок, що у такому випадку недіагональні доданки можуть бути важливими. Їхній внесок, щоправда, залежить від взаємного розташування частинок і за певних умов може бути строго нульовим. Зокрема, для такої конфігурації $U_{\text{QQ}}^{(2)} = 0$ уздовж осей x та y .

Таким чином, за малих відстаней між частинками енергія взаємодії має складніший вигляд, ніж у нематичному середовищі. Відсутність

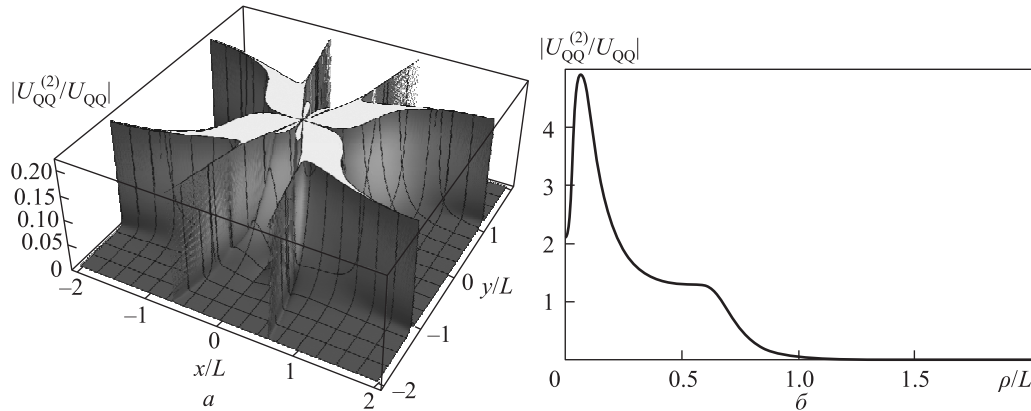


Рис. 7.6. Внесок перехресних доданків у взаємодію в π -комірці, за якого частинки розташовані в точках $(x, y, L/2)$ і $(0, 0, L/2)$: a — $|U_{\text{QQ}}^{(2)}/U_{\text{QQ}}|$ як функція положення частинки в площині xy ; b — залежність перетину поверхні $|U_{\text{QQ}}^{(2)}/U_{\text{QQ}}|$ площиною $x = y$ ($\theta = \pi/4$) від відстані між частинками

трансляційної симетрії, яка пов'язана зі спіральною періодичністю, та локальне нематичне впорядкування холестериків зумовлюють складний характер 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 напрямку спіралі) чітко вказують на нетривіальну динаміку руху колоїдних частинок у холестеричному середовищі.

Спільною особливістю колоїдних взаємодій в обмежених холестериках і нематиках є конфайнмент (ефект екранування). В обох випадках екранування взаємодії на відстанях, більших за товщину комірки L , не залежить від форми частинок. Природа цього ефекту цілком визначається геометрією обмежувальних поверхонь. У 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 поведуться як $1/\rho^5$ при $\rho \rightarrow 0$) в потенціалі взаємодії частинок квадрупольної симетрії. Цей ефект є відображенням порушення симетрії розподілу директора навколо частинки у разі спірального основного стану.

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

7.2 Пружна взаємодія в смектиках

У параграфі 7.1 було показано, як зміна основного стану директора з однорідного на спіралеподібний зумовлює багатшу палітру ефективних пружних взаємодій між частинками. У смектиках орієнтаційний порядок загалом не відрізняється від нематичного, проте вони мають шарувату структуру (рис. 7.7). При цьому в межах одного шару молекули розташовані хаотично. Однак їхня орієнтація в середньому зберігається і є перпендикулярною до площини шару (для спрощення розглядаємо лише смектики А). Певний позиційний порядок, присутній у таких середовищах, накладає обмеження на деформації, що можуть в них існувати. Далі покажемо, що послідовне врахування таких обмежень у рамках континуального наближення приводить до суттєво інших, немонотонних потенціалів взаємодії між малими (співвимірними з товщиною смектичного шару) колоїдними частинками.

Енергія парних взаємодій. Якщо деформації, які створені частинками, є малими (розглядаємо випадок слабкого зчеплення), то смектичний рідкий кристал може бути повністю описаний у термінах скалярного поля $u(\mathbf{r})$, яке в кожній точці задає відхилення шару вздовж нормалі до нього (див. рис. 7.7). Феноменологічно в рамках такого континуального наближення об'ємну вільну енергію кристала можна записати у гармонічному вигляді:

$$F_b = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [B(\nabla_z u)^2 + K(\nabla_{\perp}^2 u)^2], \quad (7.30)$$

де B — модуль стиснення, K — пружна стала, ∇_{\perp} — оператор градієнта в площині xy (вісь z вважаємо нормальною до площини шарів). Оскільки F_b має бути інваріантом відносно довільних поворотів системи, $\nabla_z u$ в (7.30) можна замінити на $\nabla_z u - (\nabla u)^2/2$. Неквадратичні (у такому випадку їх часто називають нелінійними) доданки, що з'являються після такої заміни, можуть суттєво впливати на поведінку системи.

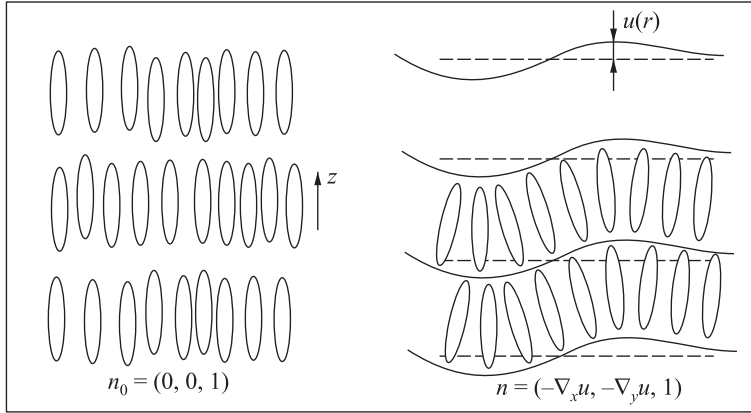


Рис. 7.7. Основний і деформований стани смектиків А

Якщо, наприклад, в упорядкуванні шарів виникають дислокації, то лінійна і нелінійна теорії дають істотно різні профілі зміщень [216, 217]. При цьому експериментально підтверджуються лише результати нелінійної теорії [230]. Незважаючи на це, величина взаємодії між двома дислокаціями є однаковою в обох підходах [217]. Ми позбавлені таких труднощів, оскільки у випадку слабого зчеплення $u(\mathbf{r})$ є всюди малими і гладкими, $\nabla u \ll 1$. Тому нелінійною частиною вільної енергії можна знехтувати. Вперше пружну взаємодію між частинками в смектиках було обчислено в [52].

Увівши деяку характеристичну довжину $\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$ порядку товщини шару, трохи спростимо вираз (7.30):

$$F_b = \frac{B}{2} \int d\mathbf{r} [(\nabla_z u)^2 + \lambda^2 (\nabla_{\perp}^2 u)^2]. \quad (7.31)$$

Для подальшого аналізу зручно записати $u(\mathbf{r})$ 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

$$F_b = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{B}{2} [q_z^2 |u(\mathbf{q})|^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4 |u(\mathbf{q})|^2], \quad (7.32)$$

де $\mathbf{q} = (q_{\perp}, q_z)$ — хвильовий вектор зміщень.

Як і в нематиках, і в холестериках, молекули смектика взаємодіють з поверхнею колоїдної частинки. Власне, така взаємодія і є джерелом

деформацій рідкого кристала. Її енергія є універсальною в усіх рідкокристалічних фазах і може бути представлена у вигляді суми інтегралів по поверхнях колоїдних частинок:

$$F_s = \sum_p \oint ds W(\mathbf{s}) [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s})]^2. \quad (7.33)$$

Тут, як і раніше, $\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})$ — вектор-нормаль, $W(\mathbf{s})$ — стала зчеплення, а $\mathbf{n}(\mathbf{s})$ — директор у 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, $WR/K \ll \ll 1$, де R — характерний розмір частинки. Зазвичай, $W \sim 10^{-5}$ Дж/м² і $K \sim 10^{-11}$ Дж/м². Очевидно, для частинок, співмірних з товщиною шару ($\sim 10^{-9}$ м), умова малості зчеплення виконується добре. У такому разі запропонований нижче підхід дозволяє визначити, принаймні якісно, всі можливі деформації, створені частинкою довільної форми. У випадку сильного зчеплення така задача є нелінійною. У нематиках на допомогу приходить наближення шуби (див. розділ 5). Нагадаємо, що шуба є замкненою зоною, яка оточує частинку і містить усередині всі нелінійні деформації. А її симетрія збігається з реальною симетрією розподілу директора. Таким чином, усюди за межами шуби деформації можуть вважатися малими. Сподіваємося, що таке наближення буде 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 А, оскільки в них зв'язок між \mathbf{n} та u є найпростішим: $\delta\mathbf{n} = -\nabla_{\perp} u$. Тобто $\delta n_x = -\frac{\partial u}{\partial x}$, $\delta n_y = -\frac{\partial u}{\partial y}$.

Запишемо поверхневу енергію (7.33) у термінах $u(\mathbf{r})$:

$$F_s = \sum_p \hat{A}_p(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}_p), \quad (7.34)$$

де оператор $\hat{A}_p(\mathbf{r})$ визначається формою p -ї частинки. В явному вигляді $F_s = -\sum_p \sum_{l=x,y} \left\{ \alpha_{zl} + \sum_m \beta_{zlm}(\mathbf{k}_m \cdot \nabla) + \sum_{m,n} \gamma_{zlmn}(\mathbf{k}_m \cdot \nabla)(\mathbf{k}_n \cdot \nabla) \right\} \times \nabla_l u$ [193, 194, 198, 199]. Тут α_{kl} , β_{klm} , γ_{klmn} — тензорні характеристики, поверхні частинки (шуби), які містять всю інформацію про симетрію розподілу директора, $\alpha_{kl} = 2 \oint ds W_c(\mathbf{s}) \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s})$, $\beta_{klm} = 2 \oint ds W_c(\mathbf{s}) \nu_k(\mathbf{s}) \times \nu_l(\mathbf{s}) \rho_m(\mathbf{s})$ і $\gamma_{klmn} = \oint ds W_c(\mathbf{s}) \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \rho_m(\mathbf{s}) \rho_n(\mathbf{s})$, де $\boldsymbol{\rho}$ — вектор, про-

ведений з центра мас частинки в точку \mathbf{s} на поверхні. Далі пам'ятати- мемо, що

$$\widehat{A}_p(\mathbf{r}) = -\widehat{a}_p \nabla_{\perp}, \quad (7.35)$$

де \widehat{a}_p побудовані з певних, залежних від симетрії частинки (шуби), комбінацій тензорних коефіцієнтів α , β , γ і операторів градієнта. У працях [236, 237] 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 (7.35) є більш доречним, оскільки він природно виникає внаслідок представлення поверхневої енергії у вигляді точкового джерела деформацій.

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

$$\frac{\delta F}{\delta u(\mathbf{r})} = \frac{\delta (F_b + F_s)}{\delta u(\mathbf{r})} = 0. \quad (7.36)$$

Для фур'є-образу $u(\mathbf{q})$ вираз (7.36) є лінійним алгебраїчним рівнянням:

$$\frac{B}{2} [q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4] u^*(\mathbf{q}) = - \sum_p \widehat{A}_p(\mathbf{q}), \quad (7.37)$$

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

$$u(\mathbf{q}) = -\frac{2}{B} \sum_p \frac{A_p^*(\mathbf{q})}{[q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4]} \quad (7.38)$$

у вільну енергію системи і знаходимо, що $F = \sum_{p>p'} U_{pp'} + \sum_p U_p$, де U_p — власна енергія p -ї частинки, а $U_{pp'}$ описує взаємодію між частинками p і p' (рис. 7.8):

$$U_{pp'}^0 = \frac{1}{\pi^3 B} \widehat{a}_p \widehat{a}_{p'} \partial_{\perp} \partial'_{\perp} \int d\mathbf{q} \frac{e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}}{q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4} = \quad (7.39)$$

$$= \frac{2}{\pi^2 B} \widehat{a}_p \widehat{a}_{p'} \int_0^{\infty} q_{\perp}^3 dq_{\perp} \int_{-\infty}^{+\infty} dq_z \frac{\exp(-iq_z z) J_0(q_{\perp} r_{\perp})}{q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4}. \quad (7.40)$$

Тут $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}$. Верхній індекс «0» використано для позначення вже відомих результатів. Після інтегрування за всіма хвильовими векторами

отримуємо вираз, знайдений раніше в [236, 237]:

$$U_{pp'}^0 = \frac{\widehat{a}_p \widehat{a}_{p'}}{\pi \lambda^2 B z} \exp\left(-\frac{r_{\perp}^2}{4\lambda z}\right). \quad (7.41)$$

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

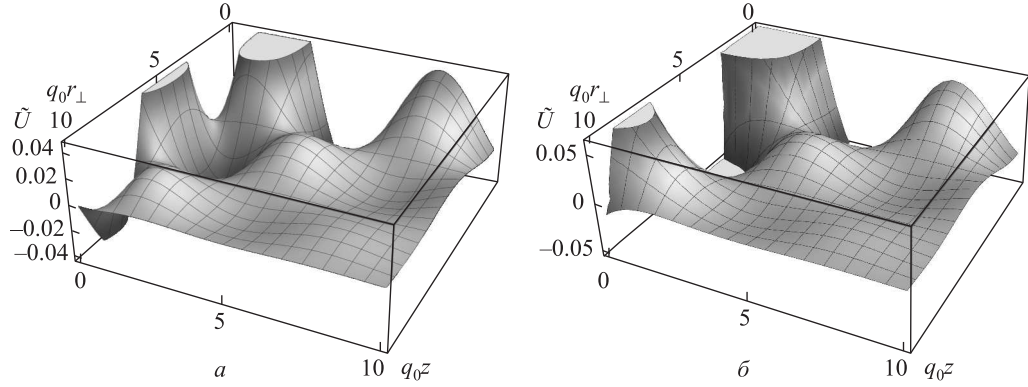


Рис. 7.8. Результати чисельного¹ знаходження енергії взаємодії між асиметричними (а) та аксіально-симетричними (б) частинками як функції двох змінних: а — $\tilde{U} = U_{pp'} \pi^2 B / (2\alpha^2 q_0^3)$; б — $\tilde{U} = U_{pp'} \pi^2 B / (2\beta^2 q_0^5)$

Обрізання хвильових векторів деформацій. У наведених вище розрахунках не враховано шарувату структуру смектичного кристала. А така структура накладає обмеження на хвильові вектори деформацій поля директора. Суть у тому, що деформації з $|\mathbf{q}| \geq q_0$, де q_0 порядку $1/\lambda$, не можуть давати внесок 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 Казіміра в смектичних шарах для усунення нескінченних значень енергії [227, 228]. Параметр обрізання відповідає найбільш короткохвильовим флуктуаціям і має порядок оберненої молекулярної довжини. Це природне обмеження для смектиків. Тому ми не можемо інтегрувати за всіма хвильовими векторами у виразі (7.39).

¹ Аналітичні результати практично ідентичні чисельним, а тому тут не показані.

Строга умова $|\mathbf{q}| \geq q_0$, щоправда, дуже ускладнює подальший розгляд. Щоб цього уникнути, її трохи послабимо і вимагатимемо, щоб $|q_z| \leq q_0$ і $q_\perp \leq q_0$. Тоді енергія парної взаємодії між частинками визначається таким інтегралом:

$$U_{pp'} = \frac{2}{\pi^2 B} \widehat{a}_\perp^p \widehat{a}_\perp^{p'} \int_0^{q_0} q_\perp^3 dq_\perp \int_{-q_0}^{+q_0} dq_z \frac{\exp(-iq_z z) J_0(q_\perp r_\perp)}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4}. \quad (7.42)$$

Обчисливши його за q_z , отримуємо, що

$$U_{pp'} = \frac{2}{\pi^2 B} \widehat{a}_\perp^p \widehat{a}_\perp^{p'} \int_0^{q_0} W(q_\perp, z) J_0(q_\perp r_\perp) q_\perp^3 dq_\perp, \quad (7.43)$$

де

$$W(q_\perp, z) = \int_{-q_0}^{+q_0} dq_z \frac{\exp(-iq_z z)}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4} = -\frac{iz}{2a} \{ \exp(-a) E_1(-a + ib) - \exp(a) E_1(a + ib) - \exp(-a) E_1(-a - ib) + \exp(a) E_1(a - ib) \}. \quad (7.44)$$

Тут $E_1(x)$ — інтегральна показникова функція $E_1(x) = \int_x^\infty dt e^{-t}/t$, $a = \lambda q_\perp^2 z$ і $b = q_0 z$. Строгий аналітичний розрахунок інтеграла (7.43) є досить складним, але інтегрування легко виконується чисельно. Результати розрахунків для деяких спеціальних випадків (див. нижче) наведено на рис. 8.7.

Для подальшого аналітичного описання досліджуваної системи скористаємося тим, що $W(q_\perp, z)$ як функція q_\perp змінюється значно повільніше, ніж $q_\perp^3 J_0(q_\perp r_\perp)$ (рис. 7.9). Тому в (7.43) функцію $W(q_\perp, z)$ можна замінити її асимптотикою для малих q_\perp ($a \ll 1$):

$$W(q_\perp, z) = -iz \left(-\frac{ie^{-ib}}{b} - \frac{ie^{ib}}{b} + E_1(-ib) - E_1(ib) \right) + \mathcal{O}(a^2). \quad (7.45)$$

Тоді після нескладних розрахунків отримуємо

$$U_{pp'} = \frac{2}{\pi^2 B} \widehat{a}_\perp^p \widehat{a}_\perp^{p'} \left[-\frac{2}{q_0} \cos q_0 z + iz E_1(i q_0 z) - iz E_1(-i q_0 z) \right] \times \left[2 \frac{q_0^2}{r_\perp^2} J_2(q_0 r_\perp) - \frac{q_0^3}{r_\perp} J_3(q_0 r_\perp) \right]. \quad (7.46)$$

Оскільки $W(q_\perp, z)$ є повільною на всьому проміжку $q_\perp \in [0, \infty]$, то вираз (7.46) є справедливим для довільних відстаней між частинками. Щоб проілюструвати особливості взаємодії, які впливають з цього загального представлення, розглянемо нижче два спеціальні випадки.

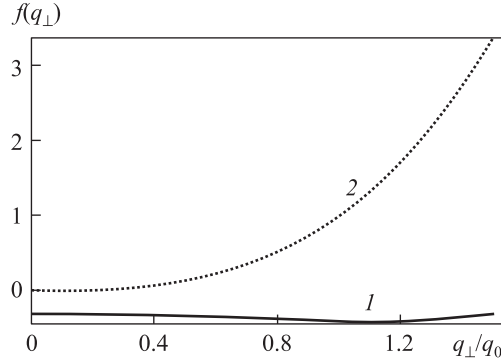


Рис. 7.9. Залежність енергії взаємодії між частинками від відстані між ними: 1 — $W(q_{\perp}, z)$; 2 — $q_{\perp}^3 J_0(q_{\perp} r_{\perp})$ ($r_{\perp} = z = \lambda = 1/q_0$, $f(q_{\perp}) = W(q_{\perp}, z)/q_0^3$ і $f(q_{\perp}) = q_{\perp}^3 J_0(q_{\perp} r_{\perp})/q_0^3$)

Асиметричні частинки. Для них першим ненульовим коефіцієнтом в розкладі оператора $\widehat{A}_p \in \alpha_{z\perp} = \alpha$. Отже, головний внесок у взаємодію дає

$$U_{pp'} = \frac{2\alpha^2}{\pi^2 B} \left[-\frac{2}{q_0} \cos q_0 z + iz E_1(iq_0 z) - iz E_1(-iq_0 z) \right] \times \\ \times \left[2 \frac{q_0^2}{r_{\perp}^2} J_2(q_0 r_{\perp}) - \frac{q_0^3}{r_{\perp}} J_3(q_0 r_{\perp}) \right]. \quad (7.47)$$

Легко бачити, що цей потенціал, на відміну від $U_{pp'}^0$, не є нульовим при $z = 0$, і не має сингулярності в початку координат. Якщо $z \rightarrow 0$, то $U_{pp'} \rightarrow -\frac{4\alpha^2}{\pi^2 B} [2q_0 J_2(q_0 r_{\perp})/r_{\perp}^2 - q_0^2 J_3(q_0 r_{\perp})/r_{\perp}]$. Зі збільшенням відстані енергія зменшується, повільно осцилюючи (рис. 7.10, а). Крім того, (7.47) вказує на принципово іншу залежність $U_{pp'}(r_{\perp})$, ніж знайдену в [236, 237]. Там, наприклад, показано, що при $r_{\perp} = 0$ (частинки знаходяться одна над одною) взаємодія є повністю відштовхувальною і монотонно спадає з відстанню, $U_{pp'}^0 = \frac{\alpha^2}{\pi \lambda^2 B z}$. Водночас з виразу (7.47) бачимо, що енергія має немонотонну природу, $U_{pp'} = \frac{\alpha^2 q_0^3}{2\pi^2 B} [-2 \cos q_0 z + iq_0 z E_1(iq_0 z) - iq_0 z E_1(-iq_0 z)]$. А отже, вздовж осі z зони притягання і відштовхування змінюють одна одну (рис. 7.11, а). $U_{pp'}$ як функцію двох змінних наведено на рис. 8.8, а. Зображений на ньому графік отримано шляхом чисельного обчислення інтеграла (7.43), на підставі чого можна очікувати формування різноманітних структур у системах таких частинок.

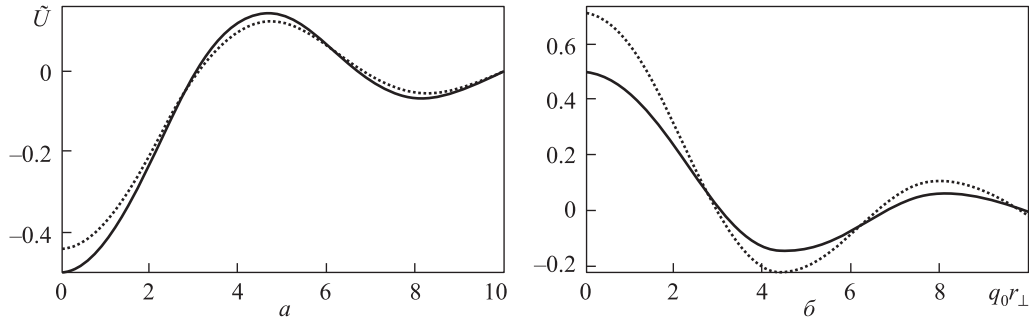


Рис. 7.10. Залежність безрозмірної енергії взаємодії між двома частинками, розташованими в одному смектичному шарі, $z = 0$, від відстані між ними: a — $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\alpha^2 q_0^3)$; b — $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\beta^2 q_0^5)$; суцільні лінії — аналітичні результати для α - і β -частинок; штрихові лінії — результати чисельних розрахунків

Аксіально-симетричні частинки. У випадку малих аксіально-симетричних частинок з дипольною симетрією (наприклад конуси) першим ненульовим коефіцієнтом у поверхневій енергії є $\beta_{zz\perp} = \beta$. Тоді

$$U_{pp'} = -\frac{2\beta^2}{\pi^2 B} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[-\frac{2}{q_0} \cos q_0 z + iz E_1(iq_0 z) - iz E_1(-iq_0 z) \right] \times \\ \times \left[2\frac{q_0^2}{r_\perp^2} J_2(q_0 r_\perp) - \frac{q_0^3}{r_\perp} J_3(q_0 r_\perp) \right]. \quad (7.48)$$

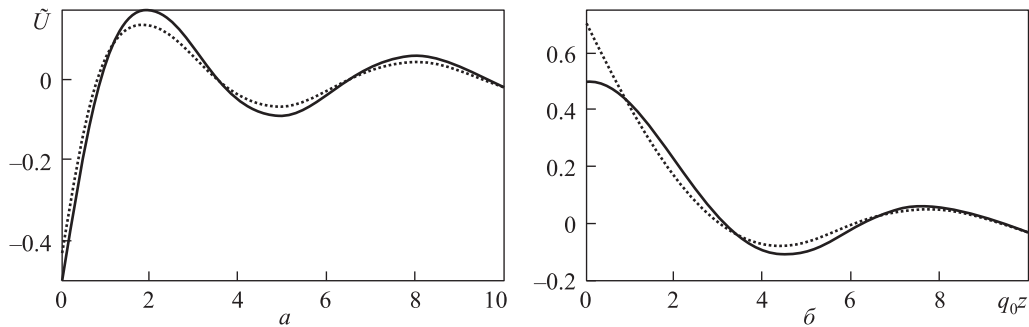


Рис. 7.11. Залежність безрозмірної енергії взаємодії між двома частинками, розташованими на осі z , $r_\perp = 0$: a — $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\alpha^2 q_0^3)$; b — $\tilde{U} = U_{pp'}\pi^2 B/(2\beta^2 q_0^5)$; суцільні лінії — аналітичні результати для α - і β -частинок; штрихові лінії — результати чисельних розрахунків

Попри різну симетрію взаємодія таких частинок дещо нагадує взаємодію α -частинок. Зокрема, обидва потенціали осцилюють з майже однаковими періодами. Цікаво, що подібні осциляції інтенсивності світла, які виникають у результаті інтегрування за хвильовими векторами в скінченних межах, спостерігаються також при дифракції Фраунгофера на щілині скінченної ширини [222] .

У межах одного смектичного шару, коли $z = 0$, маємо

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

(див. рис. 7.10, б). Як і в попередньому випадку, енергія взаємодії між частинками, розташованими на осі z ($r_\perp = 0$), осцилює зі збільшенням відстані: $U_{pp'} = -\frac{\beta^2 q_0^3}{2\pi^2 B} \frac{\partial^2}{\partial z^2} [-2 \cos q_0 z + i q_0 z E_1(i q_0 z) - i q_0 z E_1(-i q_0 z)]$ (див. рис. 7.11, б). Звертаємо увагу, що $U_{pp'}^0 = -\frac{2\beta^2}{\pi\lambda^2 B} \frac{1}{z^3}$ передбачає лише притягання між такими частинками [236, 237]. $U_{pp'}$ як функцію двох змінних показано на рис. 8.8, б.

Зазначимо, що схожу немонотонну, але не осцилюючу залежність енергії від відстані отримано в [237]. 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.

Очевидно, якщо в (7.47) і (7.48) покласти $z = r_\perp = 0$, 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 зі збільшенням q_0 їхні абсолютні значення зростають, $U_{pp'}$ як функція q_0 не є монотонною. Її поведінку показано на рис. 7.12.

Як впливає з (7.47) і (7.48), величину взаємодії між частинками, співмірними з товщиною шару λ , можна оцінити як $U_{pp'} \sim 8a^2 (\frac{R}{\lambda})^4 \times K^2 / \lambda B$, де використано позначення: $\beta = -4\pi K d$, а дипольний момент $d = aR^2$ [55]. У більшості випадків $B \sim 10^7$ Дж/м³, $K \sim 10^{-11}$ Дж/м. Тоді для $a \sim 2$ [55] і $R \sim 2\lambda$ енергія колоїдних взаємодій у смектичному рідкому кристалі становить порядку $10^2 kT$. Якщо частинки є більшими за λ і при цьому не руйнують шарувату структуру, то в нагоді може стати наближення шуби, описане вище. Тоді можемо отримати значення енергії, які узгоджуються з експериментальними даними [168]. За порядком величини ($\sim 10^3 kT$) вони збігаються з типовими енергіями в нематичних рідкокристалічних колоїдах.

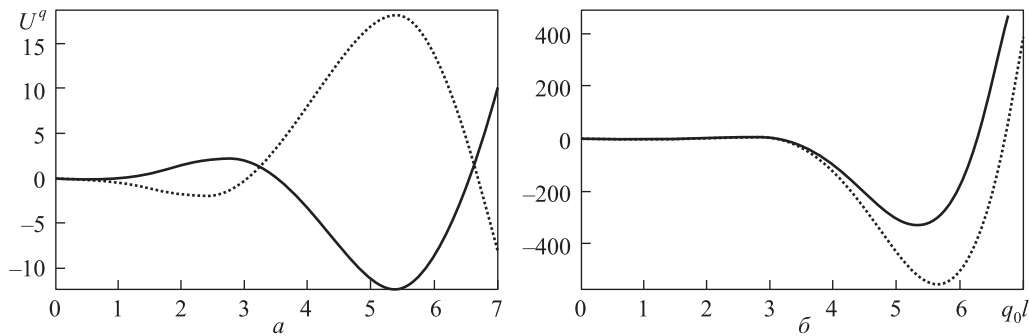


Рис. 7.12. Залежність енергії взаємодії між частинками від параметра обрізання q_0 при $r_{\perp} = 0, z = l$ (суцільні лінії) і при $r_{\perp} = l, z = 0$ (штрихові лінії): $a - U^q = U_{pp'}\pi^2 Bl^3/(2\alpha^2)$; $b - U^q = U_{pp'}\pi^2 Bl^5/(2\beta^2)$

Отже, колоїдні частинки в рідкому кристалі притягуються або відштовхуються, оскільки створені ними деформації пружного поля директора перекриваються. У рамках континуального опису 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 Казіміра 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 напрямках. Жодну з цих властивостей не було описано у попередніх дослідженнях, які враховували деформації з як завгодно малими довжинами хвиль. Такий потенціал має спричинювати осциляційний характер руху малих частинок у смектичному середовищі. Справді, якщо частинка досягає мінімуму енергії, показаного на рис. 8.7, її рух припиняється, поки вона не подолає потенціальний бар'єр. Крім того, немонотонна природа потенціала взаємодії забезпечує широкі можливості для утворення різноманітних колоїдних структур у смектичних рідкокристалічних колоїдах.

Розділ 8

Структури в системі колоїдних частинок

Характерною особливістю рідкокристалічних колоїдів є існування в них ефективних далекодіючих взаємодій між частинками через порушення орієнтаційного порядку в середовищі. Ці взаємодії є суттєво анізотропними та достатньо сильними для того, щоб забезпечувати появу у цих системах термодинамічно стабільних структур з колоїдних частинок. Таких структур експериментально спостережено доволі багато. Наприклад, частинки з дипольною конфігурацією директора формують лінійні ланцюжки вздовж основного стану директора \mathbf{n}_0 [4, 166]. Частинки з квадрупольним розподілом директора агрегують в скошені ланцюжки, розміщені під кутом $\sim 30^\circ$ до \mathbf{n}_0 [167–170] (рис.8.1).

Краплини гліцерину на межі розділу рідкого кристала та повітря формують двовимірну (2D) гексагональну структуру з різними сталими ґратки [58, 149]. Причому за однакових термодинамічних умов можна спостерігати як звичайну, так і щільноупаковану ґратку (рис.8.2).

Якщо до рідкого кристала додати оптично активні речовини, то за допомогою лазерного світла різної довжини хвилі сталу ґратку можна змінювати, і таким чином формувати фотонні кристали з забороненими зонами в мікрохвильовому діапазоні [178]. Різноманітні 2D кристалічні структури спостерігали в тонких нематичних зразках. Наприклад, автори [179] отримали стабільну 2D гексагональну ґратку з квадрупольних частинок та антиферромагнітну двовимірну ґратку з дипольних. В обмежених зразках можливе також утворення бінарного 2D кристала з дипольних і квадрупольних частинок [182]. Двовимірні колоїдні структури з хіральных димерів спостерігали в нематичній твіст-комірці [183].

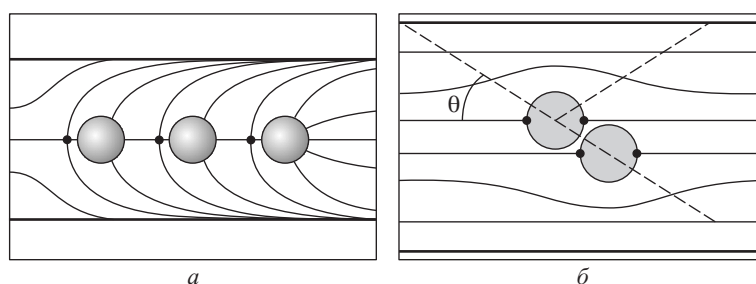


Рис. 8.1. Ланцюгові структури з дипольних (а) і квадрупольних (б) частинок

Автори [180] виявили, що в суміші малих і великих колоїдних частинок малі частинки попадають у зони сильних деформацій, які створені великими частинками. Таким чином у подібних системах формуються вкладені ґратки. Делокалізація топологічних дефектів у системі близько розташованих частинок приводить до формування так званих колоїдних ниток [181]. Колоїдні нитки незаперечно можуть бути використані на практиці. Не так давно авторами [58] було побудовано тривимірний (3D) колоїдний кристал з дипольних частинок. Отже, експериментально спостережено і теоретично передбачено можливі причини та досліджено властивості таких структур, що має непересічне значення для фізики конденсованих середовищ, особливо для фізики м'якої матерії.

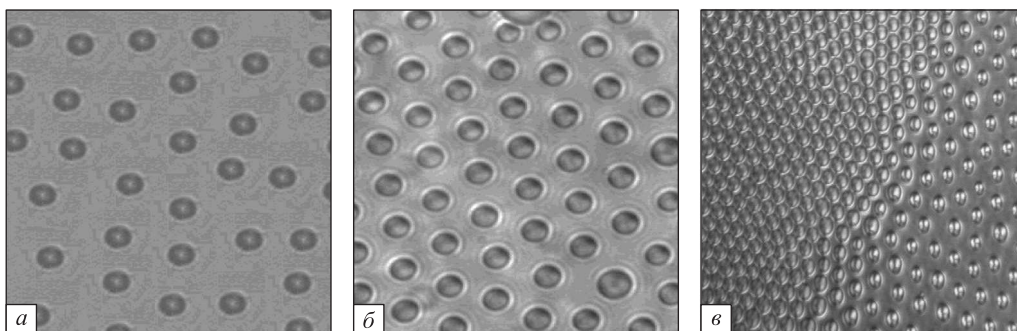


Рис. 8.2. Гексагональна структура в системі гліцеринових крапель на межі поділу рідкий кристал — повітря: а — відсутність структури в ізотропній фазі рідкого кристала; б — звичайна гексагональна структура; в — співіснування звичайної та щільноупакованої гексагональних структур

Більшість експериментальних результатів було пояснено на основі чисельної мінімізації вільної енергії Ландау—де Жена [179, 184], а також методами молекулярної динаміки [195—197]. Однак деякі властивості подібних структур можна описати за допомогою аналітичних методів, розглянутих у попередніх розділах.

8.1 Колоїдні кристали в нематиках

Розглянемо колоїдні 1D, 2D та 3D кристали, які формують мікронні колоїдні частинки в об'ємному нематичному рідкому кристалі. Регулярні структури з колоїдних частинок в об'ємі рідкого кристала вперше спостерігалися в праці [248], а детально розглянуто в [4]. Такими структурами були ланцюжки краплин води, що знаходяться у великій краплі нематика (рис. 8.3, *a*) [4].

У воді знаходилася крапля нематика, в якій, в свою чергу, були менші крапельки води, розмірами у кілька мікрометрів. Пізніше автори [4] отримали 1D ланцюгові структури і 2D дипольний колоїдний кристал у зразку рідкого кристала, що знаходиться між паралельними поверхнями (рис. 8.3, *b*). При цьому відстань між поверхнями була лише трохи більша за розміри сферичних колоїдних кремнієвих частинок. У праці [167] визначено, що енергія взаємодії між краплями має дипольний характер. У той час зробити це можна було лише непрямыми методами. Справді, якщо краплі залишити на довільній відстані і відпустити, то взаємодія між ними спричинюватиме взаємний рух. Оскільки рідкий кристал є в'язким середовищем, то крім сил взаємодії присутня і сила тертя. Якщо прирівняти останню, яка в даному випадку є силою Стокса, до сили, що виникає в результаті взаємодії, то за зміною швидкості взаємного руху частинок можна визначити характер і величину взаємодії між ними. У загальному випадку співвідношення між силою тертя та силою взаємодії має вигляд

$$6\pi\eta R_0 \frac{dr}{dt} = F(r), \quad (8.1)$$

де η — ефективний коефіцієнт тертя, r — відстань між включеннями. Визначивши швидкість, можна встановити і характер залежності сили взаємодії від відстані. Звичайно, цей метод не є особливо точним, проте експериментальні дані відтворили закон зміни сили $F \propto r^{-4}$, що відповідає дипольному характеру взаємодії.

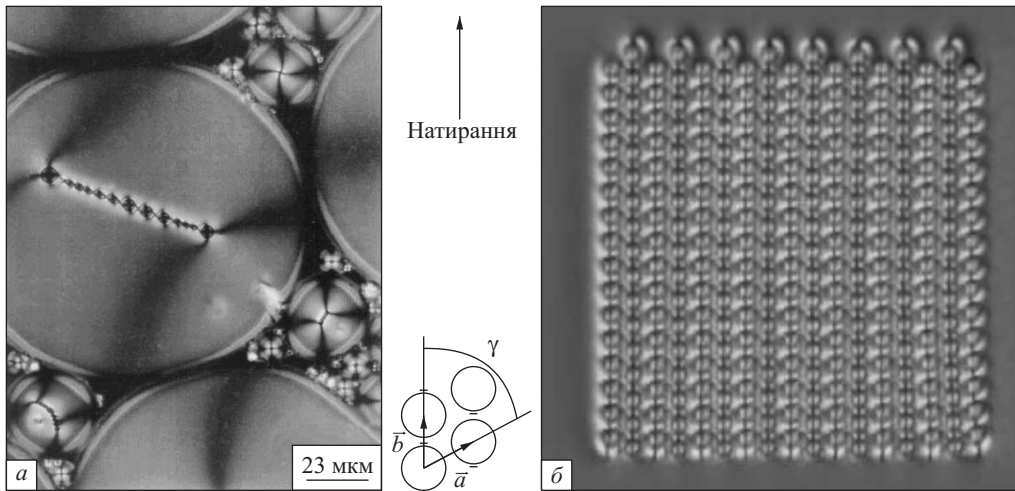


Рис. 8.3. Ланцюжок краплин води, що знаходяться у великій краплі нематика (а), і 2D дипольний колоїдний кристал, утворений з антипаралельних дипольних ланцюжків (б)

Такі ланцюжки виявляються чутливими до зовнішнього електричного поля. Якщо прикласти поле вздовж ланцюжка, то між частинками виникне додаткова електростатична диполь-дипольна взаємодія. Остання виникає за умови різних діелектричних проникностей частинок і середовища, де вони знаходяться, та має вигляд

$$U_{dd} = 12\pi\epsilon_0\epsilon_{LC} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{LC}}{\epsilon + \epsilon_{LC}} \right)^2 \frac{R_0^6 E^2}{r^3}, \quad (8.2)$$

де ϵ — діелектрична стала води, ϵ_{LC} — діелектрична стала рідкого кристала, E — напруженість прикладеного електричного поля. Така додаткова дипольна взаємодія приводить до того, що крапельки води у разі збільшення напруженості поля наближаються одна до одної і утворюють ланцюжок меншої довжини. При цьому кількість крапельок у ланцюжку не змінюється. Якщо ж електричне поле прикласти перпендикулярно до ланцюжка, то можна отримати звичайне електростатичне диполь-дипольне відштовхування, яке призводить до посилення відштовхування крапель.

Взаємодію твердих сферичних частинок з розмірами кілька мкм і нормальними граничними умовами на поверхні вивчали експеримен-

тально в [103,167,171,179,212]. Для таких параметрів реалізуються умови сильного зчеплення і розподіл директора навколо включення має дипольну конфігурацію з топологічним дефектом типу гіперболічний їжак. Пружна дипольна взаємодія, що виникає, зумовлює утворення лінійних ланцюжків уздовж основного стану директора.

У випадку тангенціальних крайових умов за формування ланцюжків відповідає квадрупольна взаємодія. Мінімум її енергії досягається, коли вектор відстані між частинками утворює кут 49° з напрямком директора. Однак на практиці цей кут близький до 30° . Як було показано в параграфі 5.5 на прикладі частинок з буджунами, причиною цього є пружні мультиполі високих порядків. Взагалі, з міркувань симетрії будь-який грушоподібний об'єкт, як от частинка з гіперболічним їжаком, може мати ненульовий октупольний момент. Далі покажемо, що це дійсно так: для коректного опису структур з дипольних колоїдних частинок потрібно враховувати і їхній октупольний момент.

Розглянемо аксіально-симетричну колоїдну частинку в необмеженому нематичному рідкому кристалі. Вкотре нагадаємо, що взаємодія молекул останнього з поверхнею частинки породжує відхилення n_μ , $\mu = x, y$, директора від його основного стану $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. Достатньо далеко від частинки $n_\mu \ll 1$, так що $\mathbf{n} \approx (n_x, n_y, 1)$. При цьому енергію деформацій можна записати в гармонічній формі:

$$F_{\text{har}} = \frac{K}{2} \int d\mathbf{x} (\nabla n_\mu)^2, \quad (8.3)$$

згідно з якою

$$\Delta n_\mu = 0. \quad (8.4)$$

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

$$\Delta n_\mu + \frac{1}{2} n_\mu \Delta n_\perp^2 = 0. \quad (8.5)$$

Тобто якщо основний внесок у 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.

У загальному випадку для аксіально-симетричних частинок розв'язки рівнянь Лапласа (8.4) можна знайти у вигляді

$$n_\mu = \sum_{l=1}^N a_l (-1)^l \partial_\mu \partial_z^{l-1} \frac{1}{r}, \quad (8.6)$$

де a_l — мультипольний момент порядку l , а 2^l — його мультипольність; N — максимальний порядок у 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 (попередньо зазначимо, що $a_4 = 0$).

Узагальнення ефективного функціонала (5.94) на випадок вищих моментів є достатньо простим і очевидним (до того ж наведене в параграфі 5.5), тому деталі цього процесу тут опускаємо. Натомість перейдемо до потенціала парної взаємодії U_{ij} між частинками i (нештриховані величини) та j (штриховані величини):

$$U_{ij} = 4\pi K \sum_{l,l'=1}^N a_l a_{l'} (-1)^{l'} \frac{(l+l')!}{r^{l+l'+1}} P_{l+l'}(\cos\theta). \quad (8.7)$$

Тут $r = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$, θ — кут між \mathbf{r} і z , а $P_l(\cos\theta) = (-1)^l \frac{r^{l+1}}{l!} \partial_z^l \frac{1}{r}$ позначає поліноми Лежандра P_l . Якщо покласти $N = 2$, то U_{ij} буде сумою вже відомих диполь-дипольної, диполь-квадрупольної і квадруполь-квадрупольної взаємодій.

Аналогічний вираз уперше було отримано в [265] при дослідженні взаємодії сферичних частинок з планарними умовами на поверхнях. На полюсах таких частинок виникають точкові топологічні дефекти — буджуми. При цьому розподіл директора має квадрупольну симетрію ($N = 6$).

У параграфі 5.7 було показано, що з урахуванням крім a_2 ще й моментів a_4 і a_6 отримуємо рівноважний кут між двома квадрупольними частинками в ланцюжку $\theta_{min} = 34.5^\circ$ для тріади $(b_2, b_4, b_6) = (-0.36, -0.023, -0.00018)$ (нагадаємо, що $a_l = a^{l+1} b_l$, де a — радіус частинки). Це узгоджується з експериментальним значенням $\theta_{min} = 30^\circ$ [167]. Звичайно, вираз (8.7) є незастосовним у зоні шуби, де поле директора сильно деформоване і важливими є ангармонічні поправки [265].

Середня рівноважна відстань b між центрами дипольних частинок у ланцюжку, яка отримана в різних експериментах і чисельних розрахунках [171, 179], становить $b = 2.44r_0$. Відтак, будемо вважати шубу

жорсткою сферою радіуса $r_c = 1.22r_0$. Однак результати згаданих експериментів не дають змогу однозначно встановити положення центра шуби. Зрозуміло, що він має знаходитися 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* (рис. 8.4). Таким чином, повний потенціал міжчастинкової взаємодії має вигляд

$$\frac{U}{4\pi K} = \begin{cases} \sum_{l,l'=1}^3 a_l a_{l'} (-1)^{l'} \frac{(l+l')!}{r^{l+l'+1}} P_{l+l'}(\cos \theta), & r > 2r_c, \\ \infty, & r \leq 2r_c, \end{cases} \quad (8.8)$$

де $a_1 = \alpha r_0^2$, $a_2 = -\beta r_0^3$, $a_3 = \gamma r_0^4$ — пружні дипольний, квадрупольний і октупольний момент.

Припустимо, що октупольний момент нульовий: $a_3 = 0$. У праці [171] використано сферичні залізні частинки з дипольною конфігурацією директора і виконано достатньо точні прямі вимірювання пружних сил, зрівноважуючи їх зовнішнім магнітним полем. Автори [171] знайшли, що $\alpha_{exp} = 2.05$ і $\beta_{exp} = 0.2 \pm 0.1$.

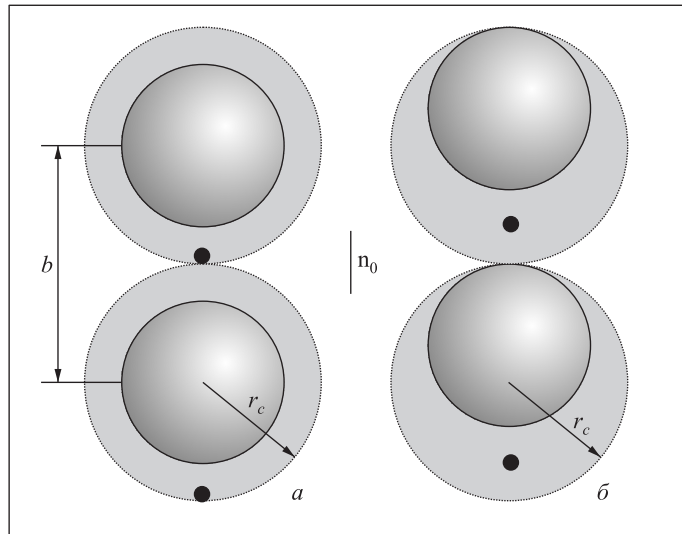


Рис. 8.4. Одновимірні колоїдні структури, в яких частинки з паралельними дипольними моментами утворюють лінійні ланцюги вздовж \mathbf{n}_0 , $b \approx 2.4r_0$ [171, 179]: a — симетрична шуба; b — асиметрична шуба

Водночас, у [55] на основі спеціального дипольного анзацу показано, що $\alpha_{theor} = 2.04$ і $\beta_{theor} = 0.72$. Поряд з хорошим збігом дипольних моментів бачимо значну різницю між квадрупольними, хоча значення $\beta_{theor} = 0.72$ отримано з двох різних анзаців [55]. У чому ж причина?

А причина криється в октупольному моменті. Справді, функціонально диполь-октупольна взаємодія збігається з квадруполь-квадрупольною $U_{QQ} + U_{dO} = (a_2 a'_2 - a_1 a'_3 - a_3 a'_1) \frac{24 P_4(\cos \theta)}{r^5}$ для аксіально-симетричних частинок. Якщо знайдений у [55] квадрупольний момент $\beta = 0.72$ відповідає реальному значенню, то октупольний момент можна оцінити 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, наведених у [171], виразом (8.8). 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.

Розглянемо антипаралельні диполі в гомеотропній комірці ($a_1 = -a'_1$ і $a_2 = a'_2$, рис. 8.5). Такі частинки утворюють квазідвовимірний колоїдний кристал [212]. Його вертикальний переріз має зигзагоподібну форму з рівноважною відстанню між частинками $a \approx 2.3r_0$ та кутом $\theta_{min} \approx 60^\circ$ (див. рис. 8.5, *a*). Щоб пояснити існування такої структури, маємо мінімізувати енергію (8.8) за двома змінними: r і θ . Після нескла-

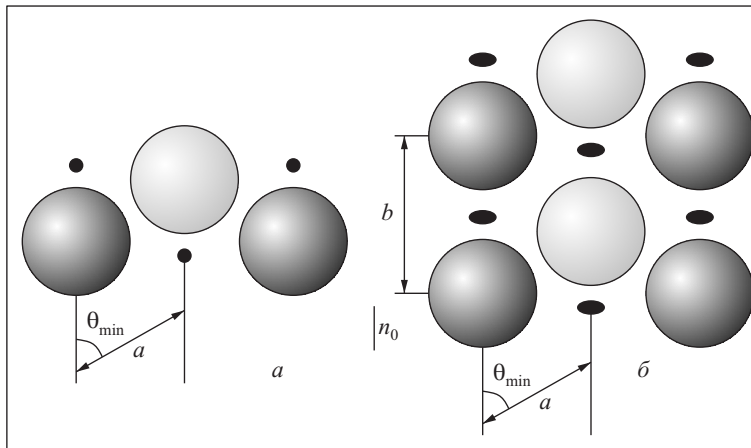


Рис. 8.5. Зигзагоподібний вертикальний переріз квазідвовимірної шахівниці, сформованої окремими антипаралельними диполями в гомеотропній комірці (*a*), і двовимірної структури, утвореної антипаралельними ланцюжками диполів у планарній комірці (*б*), в якій точкові дефекти трансформуються в маленькі кільця

дних розрахунків з $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.05, 0.2, 0)$ отримуємо для симетричної шуби $\theta_{\min} = 83.3^\circ$, а для асиметричної $\theta_{\min} = 85.8^\circ$, що, очевидно, не відповідає реальності.

Якщо 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 $\theta_{\min} = 66.2^\circ$ для асиметричної і $\theta_{\min} = 63^\circ$ для симетричної шуб. Ці значення є значно ближчими до спостережуваних 60° [212] (табл. 8.1). Варто зауважити, що врахування 16-польного пружного моменту посилює розбіжності між теоретичними і експериментальними величинами, а тому вважаємо, що $a_4 = 0$.

Подібну двовимірну структуру утворюють і ланцюжки антипаралельних диполів у планарній комірці [179]. Елементарна комірка такого гексагонального кристала є паралелограмом зі сторонами $a = 2.54r_0$, $b = 2.46r_0$ і кутом $\theta_{\min} = 61^\circ$ між ними (рис. 8.5, б). Вважаючи енергію такої системи сумою енергій парних взаємодій (8.8) з $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.04, 0.72, 0.157)$, легко знаходимо, що $a = b = 2.44r_0$ і $\theta_{\min} = 64.2^\circ$ для симетричної шуби. Якщо шуба асиметрична, то $a = 2.52r_0$, $b = 2.44r_0$ і $\theta_{\min} = 67^\circ$ (див. табл. 8.1).

Таблиця 8.1. Експериментальні та теоретичні параметри колоїдних структур

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

У праці [212] уперше наведено експериментальні результати з отримання тривимірного колоїдного кристала тетрагональної симетрії (рис. 8.6–8.8). Сталі ґратки було знайдено за допомогою флуоресцентної конфокальної поляризаційної мікроскопії: $A_{exp} = (3.2 \pm 0.1)r_0$, $B_{exp} = (2.3 \pm 0.2)r_0$ 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 кристала, у випадку симетричної шуби і $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.04, 0.72, 0.157)$ отримуємо: $A_{theor} = 3.07r_0$, $B_{theor} = 2.44r_0$ і $\Psi_{theor} = 1.1r_0$. Для тих самих (α, β, γ) і асиметричної шуби маємо: $A_{theor} = 3.22r_0$, $B_{theor} = 2.44r_0$ і $\Psi_{theor} = 1.09r_0$ (див. табл. 8.1). 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 нашої монографії, можемо стверджувати, що параметри структур слабо залежать від малих змін α , β і γ .

Гігантська електрострикція. У нематиках з позитивною анізотропією діелектричної проникності тривимірні колоїдні кристали проявляють *ефект гігантської електрострикції* — під дією електричного поля, паралельного \mathbf{n}_0 , їхні бічні розміри зменшуються [212]. Зменшення може досягати 30% (тому, власне, така електрострикція і є гігантською). У присутності поля колоїдні частинки взаємодіють за законом

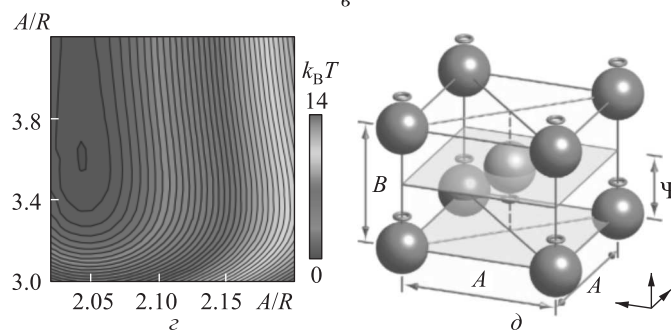
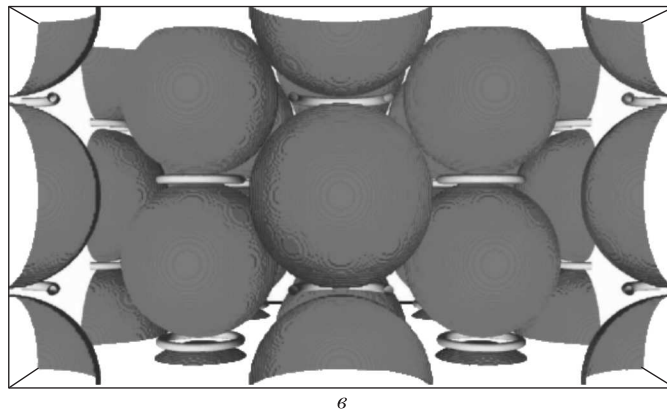
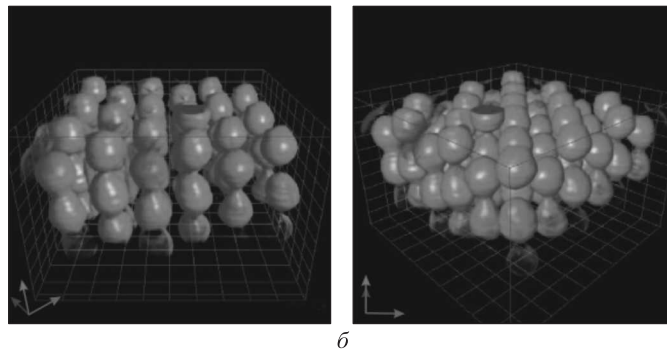
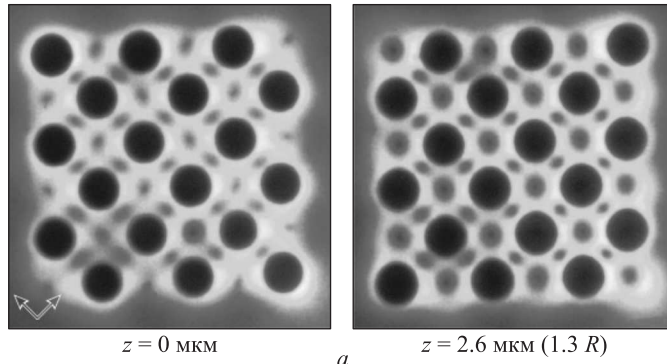
$$\frac{U}{4\pi K} = \begin{cases} -\sum_{l,l'=1}^3 a_l a_{l'} \partial_\mu \partial'_\mu \partial_z^{l-1} \partial_z^{l'-1} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') , & r > 2r_c, \\ \infty , & r \leq 2r_c, \end{cases} \quad (8.9)$$

де $\partial_\mu \partial'_\mu = \partial_x \partial'_x + \partial_y \partial'_y$, $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \exp[-|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|/\xi] / |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ — функція Гріна для необмеженого нематика в зовнішньому полі, $\xi = \frac{1}{E} \sqrt{\frac{K}{4\pi\epsilon_0\Delta\epsilon}}$ — електрична довжина когерентності (див. параграфи 5.5 і 6.10). Очевидно, певним чином поле має впливати і на шуби частинок, так що $r_c = r_c(E)$. Якщо $\Delta\epsilon > 0$, то для молекул нематика енергетично вигідною є орієнтація за полем (нагадуємо, що $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}_0$). Поверхня частинки цьому протидіє. Зрозуміло, що чим далі від поверхні ми знаходимося і чим меншою є пружна стала K , тим легше молекули можуть бути переорієнтовані. Тобто

$$-\frac{dx}{dE} \propto \frac{x}{K}, \quad (8.10)$$

де $x = r_c - r_0$. З міркувань розмірності випливає, що (8.10) можна записати у вигляді

$$-\frac{dx}{x(E)} = \eta r_0 \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0\Delta\epsilon}{K}} dE \quad (8.11)$$



← Рис. 8.6. Структура 3D колоїдного дипольного кристала в нематичному рідкому кристалі: *a* — зображення з флуоресцентного конфокального поляризаційного мікроскопа горизонтальних поперечних перерізів 3D кристала $6 \times 6 \times 3$, зібраного з колоїдних частинок діаметром 4 мкм у нематичному рідкому кристалі ZLI 2806; *b* — 3D зображення; *в* — комп'ютерне моделювання, при якому точкові гіперболічні їжаки відкриваються в маленькі дисклінаційні кільця; *г* — вільна енергія елементарної комірки 3D кристала як функція сталих ґраток *A* і *B*; *д* — схема квазіоб'ємно-центрованої ґратки Браве

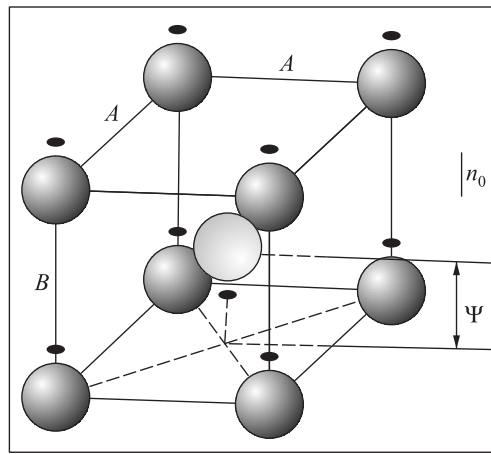
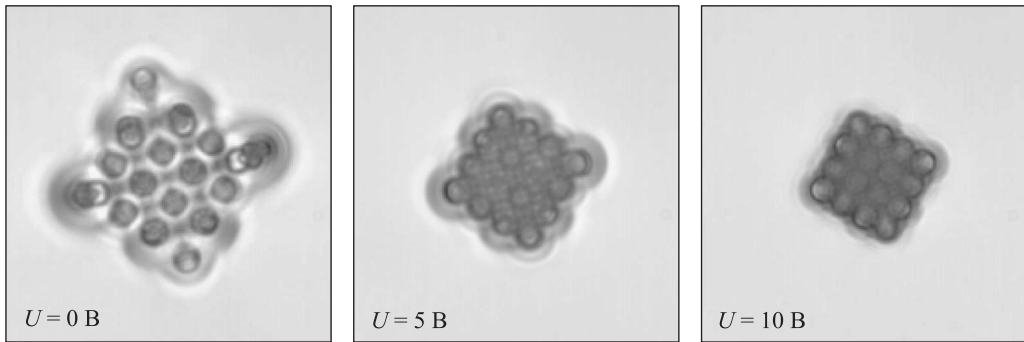


Рис. 8.7. Схематичне зображення квазіоб'ємно-центрованої ґратки Браве 3D колоїдного кристала з $A = (3.2 \pm 0.1)r_0$, $B = (2.3 \pm 0.2)r_0$ і $\Psi = (1.3 \pm 0.1)r_0$

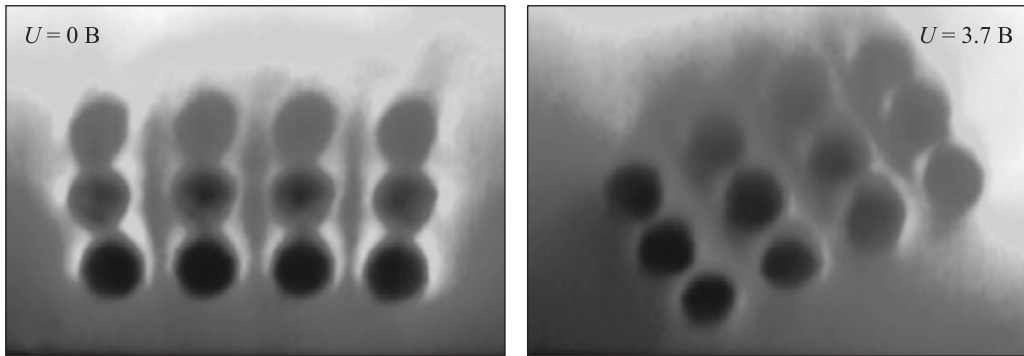
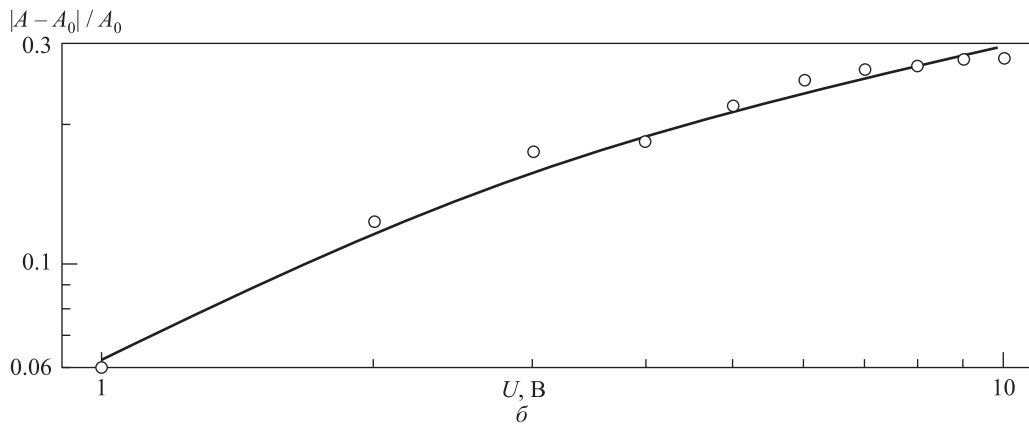
з деяким безрозмірним параметром η . Беручи до уваги, що $x(E = 0) = 0.22r_0$, маємо

$$r_c = r_0 \left(1 + 0.22e^{-\frac{\eta r_0}{\xi}} \right). \quad (8.12)$$

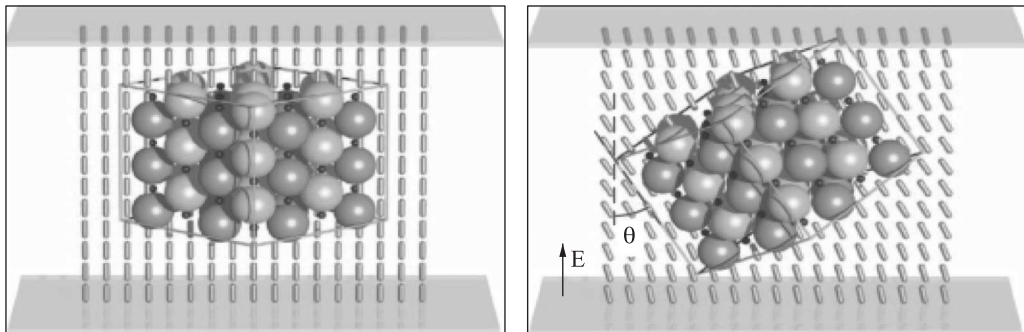
Добре відомо, що при $r_0/\xi = 3.3$ відбувається перехід від конфігурації гіперболічного їжака до кільця Сатурна [264]. В експериментах з електрострикцією $r_0/\xi < 3.3$, і симетрія директора залишається дипольною. Отже, можемо вважати, що шуби частинок не скорочуються вздовж осі дефектів (уздовж \mathbf{n}_0). Тобто в ненульовому полі шуби ϵ , фактично, не сферами, а видовженими сфероїдами. Тому висота елементарної комірки B практично не залежить від E . Враховуючи це та мінімізуючи енергію комірки за A і Ψ , можемо знайти її ширину A як функцію прикладеного поля. Результати таких розрахунків показано



a



b



c

← Рис. 8.8. 3D колоїдний дипольний кристал у нематичному рідкому кристалі: *a* — стиснення $4 \times 4 \times 3$ 3D кристала, зібраного з 4.32 мкм колоїдних частинок у нематичному рідкому кристалі E7 у прикладеному електричному полі, $\Delta\epsilon > 0$; *b* — залежність відносного бокового стиснення від прикладеної напруги; *в* — обертання 3D кристала $6 \times 6 \times 3$, зібраного з колоїдних частинок у нематичному рідкому кристалі ZLI 2806 з $\Delta\epsilon < 0$; *г* — схематичне представлення 3D колоїдного кристала в нематичному рідкому кристалі ZLI 2806 з $\Delta\epsilon < 0$ без поля і в присутності поля

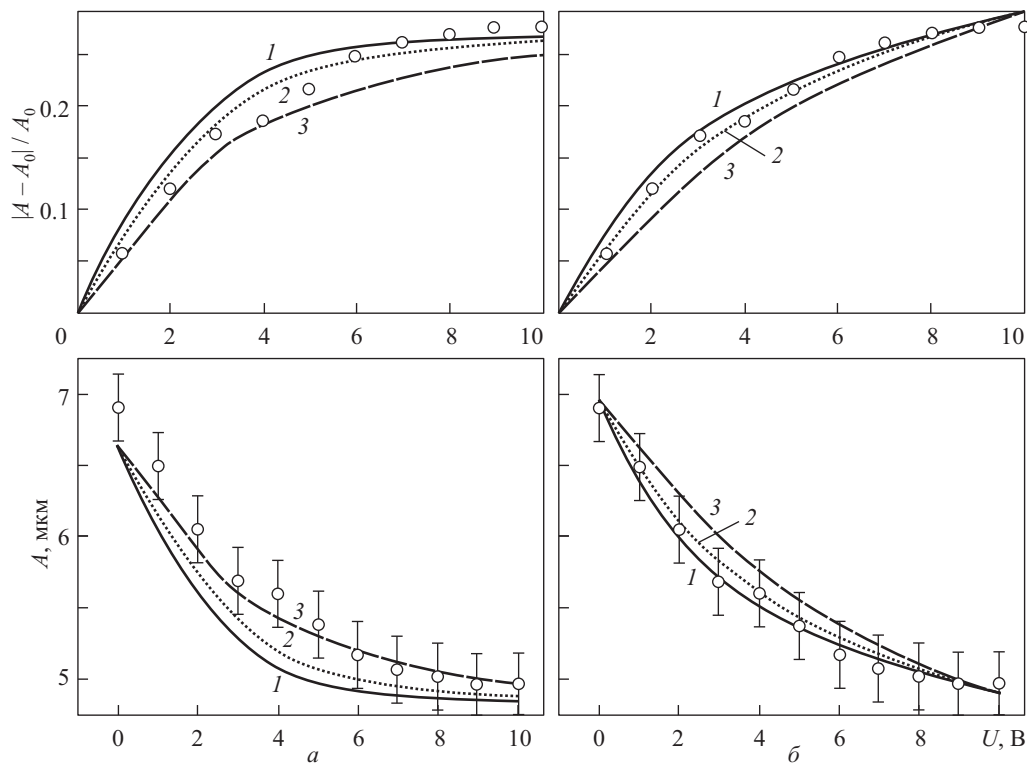


Рис. 8.9. Стиснення 3D колоїдного кристала в електричному полі, прикладеному вздовж \mathbf{n}_0 : *a* — симетрична шуба; *b* — асиметрична шуба; 1 — $n = 2, 0$; 2 — 1,5; 3 — 1,0; суцільні лінії — теоретичні розрахунки з такими параметрами рідкого кристала E7: $\Delta\epsilon = 13.8$, $K = 13.7$ пН, $L = 25$ мкм, $r_0 = 2.16$ мкм; кружечки — експериментальні результати

на рис. 8.9 [213]. 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 зазначити,

що гігантська електрострикція не є наслідком лише стиснення шуби. Справді, якщо припустити протилежне, у цьому легко переконатися: $|A - A_0|/A_0$ не перевищує 21%. Таким чином, внесок в ефект гігантської електрострикції дає і зміна потенціалу пружної взаємодії між частинками в зовнішньому полі.

8.2 Структури на поверхні рідкого кристала

8.2.1 Одна гексагональна структура

Розглянемо систему частинок мікронного розміру, які знаходяться на поверхні довільної рідини. Унаслідок капілярних взаємодій вони можуть утворювати кластери з кристалічною структурою. Оскільки енергія таких взаємодій за абсолютною величиною не перевищує декілька теплових енергій, то можна зазначити, що подібні структури досить стійкі, але мало пружні, бо енергія, яка їх об'єднує, не дуже велика. Як ми бачили раніше, енергія взаємодії між включеннями в рідкому кристалі за рахунок деформації пружного поля директора значно більша, тому на поверхні рідкого кристала слід очікувати формування структур, більш стійких до зовнішньої дії. Вперше таку структуру спостерігали в системі гліцеринових крапель на поверхні рідкого кристала, що межує з повітрям [58, 59]. Експеримент проводили у такій постановці: на поверхню гліцерину наносили краплю рідкого кристала товщиною 20–200 мкм. На межі поділу рідкий кристал–повітря директор був перпендикулярний до поверхні, а оскільки на гліцерині зчеплення тангенційне, то директор був паралельний поверхні поділу рідкий кристал–гліцерин. Таким чином створювалися умови гібридності зразка. Всю систему нагрівали, і молекули гліцерину дифундували в рідкий кристал. Зі зниженням температури частина крапель залишалася на межі контакту рідкого кристала з повітрям, а інша — падала до межі поділу рідкого кристала та гліцерину. Розмір крапель залежить від режиму охолодження, але за сталих умов є майже однаковим.

Таким чином можна було організувати систему крапель гліцерину майже однакових розмірів від 1 до 20 мкм. При цьому на поверхні поділу рідкий кристал–повітря спостерігали майже ідеальну двовимірну

гексагональну структуру в системі крапель, а на межі поділу рідкий кристал—гліцерин — лінійні ланцюжки крапель (рис.8.10).

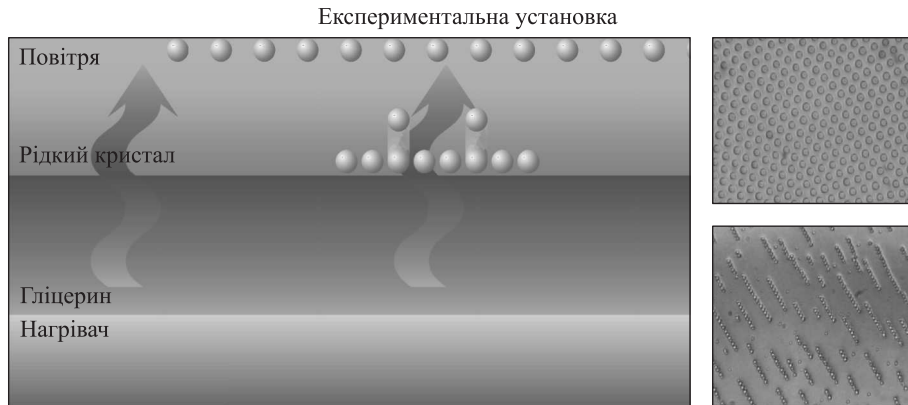


Рис. 8.10. Спостережувані структури в системі гліцеринових крапель на поверхні поділу рідкий кристал—повітря та рідкий кристал—гліцерин

Саме по собі двовимірне впорядкування колоїдних частинок мікрометрового розміру викликає науковий інтерес, що підтверджується великою кількістю публікацій [149, 150]. Як ми знаємо, пружна взаємодія між частинками є анізотропною і сама по собі не може приводити до ізотропного впорядкування, виявом якого є гексагональна структура. Більш того, за однакових термодинамічних умов поряд зі звичайною гексагональною структурою можна спостерігати і щільноупаковану (рис.8.11). Щоб зрозуміти такий феномен, слід спочатку з'ясувати, де саме знаходяться краплі гліцерину, повністю чи частково вони занурені в рідкий кристал, а також природу всіх можливих взаємодій у такій системі.

Умови існування контакту трьох фаз, якими в нашому випадку є повітря, рідкий кристал і гліцерин, визначаються співвідношенням відповідних поверхневих натягів. З [151, 152, 154] відомо, що на межі поділу рідкий кристал—повітря $\sigma_{LCA} = 3.9 \cdot 10^{-2}$ Дж/м², рідкий кристал—гліцерин $\sigma_{LCG} = 1.9 \cdot 10^{-2}$ Дж/м²) та повітря—гліцерин $\sigma_{GA} = 5.5 \times 10^{-2}$ Дж/м². У разі часткового занурення краплі гліцерину з радіусом R_0 та з відстанню між її центром і поверхнею поділу повітря—рідкий

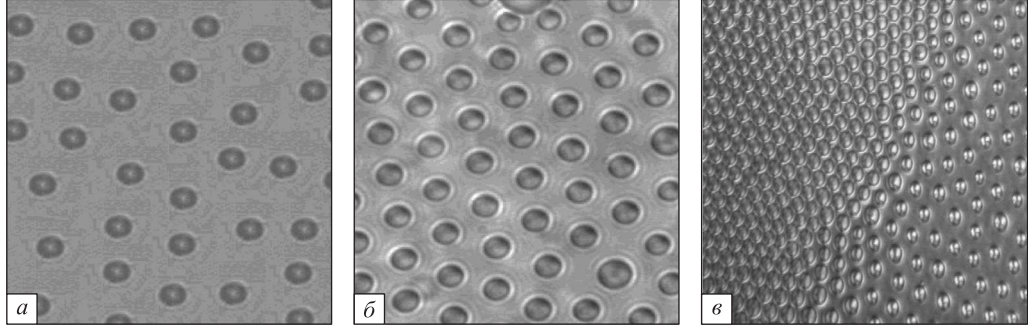


Рис. 8.11. Спостережувані звичайна (а, б) та щільноупакована (в) гексагональні структури в системі гліцеринових крапель на межі поділу рідкий кристал—повітря

кристал h можна записати зміни поверхневих енергій гліцерин—повітря:

$$U_{GA} = \sigma_{GA} 2\pi R_0^2 \left(1 - \frac{h}{R_0}\right), \quad (8.13)$$

гліцерин—рідкий кристал:

$$U_{GLC} = \sigma_{GLC} 2\pi R_0^2 \left(1 + \frac{h}{R_0}\right), \quad (8.14)$$

рідкий кристал—повітря:

$$U_{LCA} = -\sigma_{LCA} \pi R_0^2 \left(1 - \frac{h^2}{R_0^2}\right). \quad (8.15)$$

Нехай $U_g = -\Delta m g (R_0 - h)$ є зміною гравітаційної енергії при зміні положення краплі гліцерину. Мінімум суми всіх енергій $\frac{\partial(U_{GA} + U_{GLC} + U_{LCA} + U_g)}{\partial h} = 0$

$$-2\sigma_{GA} R_0 + 2\sigma_{GLC} R_0 + 2\sigma_{LCA} h + \Delta m g = 0 \quad (8.16)$$

дає рівноважну відстань центра краплі відносно поверхні поділу рідкий кристал—повітря:

$$\frac{h}{R_0} = \frac{\sigma_{GA} - \sigma_{GLC}}{\sigma_{LCA}} - \frac{\Delta m g}{\sigma_{LCA} R_0}. \quad (8.17)$$

Враховуючи, що $\Delta m = \Delta \rho \frac{4\pi}{3} R_0^3$, і експериментальні значення поверхневих натягів та нехтуючи гравітаційною частиною енергії, отримуємо

$h = 0,89R_0$. Звідси випливає, що краплі гліцерину не повністю занурені в рідкий кристал і зависають на поверхні поділу з повітрям (рис.8.12).

Тому на перший план виступає проблема знаходження взаємодії частинок через деформації поверхні поділу. Звичайно, перше, що спадає на думку, — капілярна взаємодія, парний потенціал якої можна записати так:

$$U_g(r) \approx \frac{2\pi R^6}{\sigma_{LCA}} g^2 \rho_{LC}^2 \ln\left(\frac{r}{\lambda}\right), \quad (8.18)$$

та вандерваальсівська взаємодія:

$$U_{vdW}(r) \approx -\frac{AR}{12(r-2R)}. \quad (8.19)$$

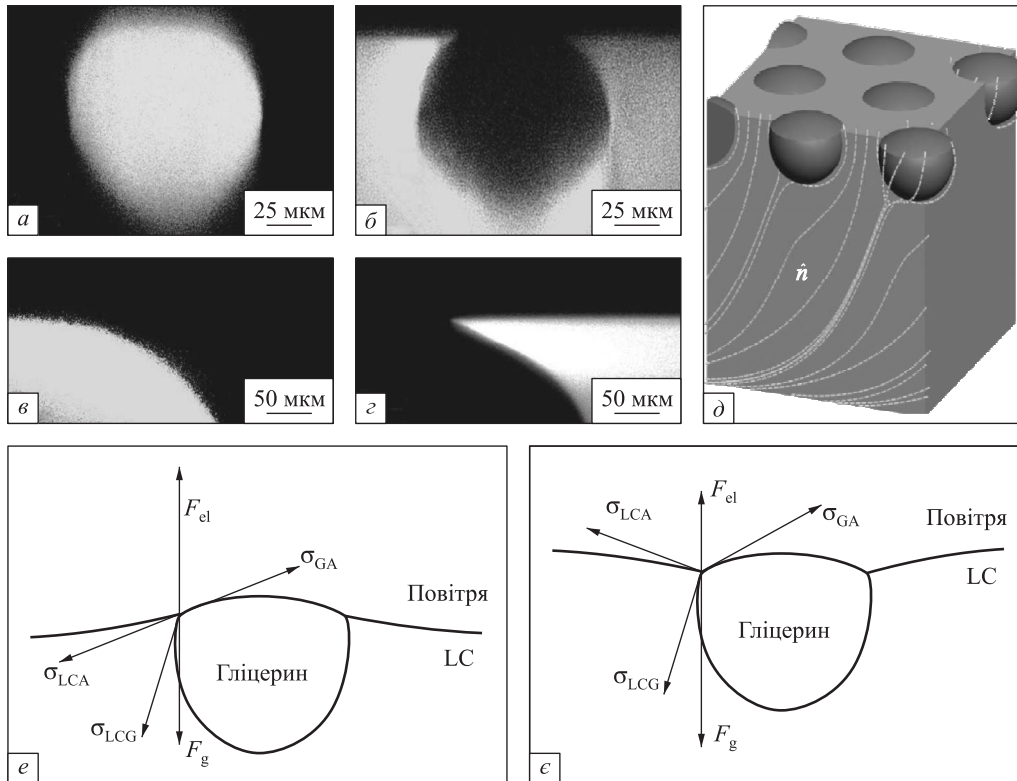


Рис. 8.12. Положення крапель гліцерину на межі поділу рідкий кристал—повітря: *a, б* — масштаб 25 мкм; *в, г* — 50 мкм; *д* — схематичне зображення кристала; *е, е'* — схема прикладення сили

Тут $\lambda = \sqrt{\sigma_{LCA} / (g\rho_{LC} - \frac{\partial \Pi}{\partial h})}$ — капілярна довжина; $\Pi \approx K/h^2$ — пружна частина тиску; $K \sim 10^{-11}$ Н — пружна стала Франка; $A \sim 10^{-19}$ Дж — стала Гамакера. У загальному випадку $\lambda \gg r$ і $\lambda \approx 2$ мм, коли $h \rightarrow \infty$, та $\lambda \approx 0.5$ мм, коли $h = 5$ мкм. З оцінок випливає, що обидві енергії взаємодії порядку $kT \approx 4 \times 10^{-21}$ Дж, коли r має порядок декілька мкм. Така взаємодія на порядки менша за деформаційну і не може бути причиною утворення просторових структур.

Тож виникає природне запитання: яке додаткове притягання, відсутнє в ізотропній фазі, може виникати в рідкому кристалі? Як показав де Жен [154], при зміні профілю поверхні рідкий кристал—повітря всередині нематика поле директора деформується. У нашому випадку деформація директора, яка зумовлена краплею гліцерину, приводить до появи додаткової виштовхувальної сили, аналогічної силі Архімеда, але обумовленої природою рідкого кристала:

$$f_{el} = \frac{\partial}{\partial z} E_{el}(z) \sim \frac{\partial}{\partial z} \oint_{\Omega(z)} W(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\nu})^2 ds, \quad (8.20)$$

де $E_{el}(z)$ — загальна пружна енергія, внесена окремою частинкою, $\Omega(z)$ — частина поверхні краплі, що знаходиться в рідкому кристалі, W — енергія зчеплення з поверхнею краплі, $\hat{\nu}$ — нормаль до поверхні краплі, а z — вертикальна координата в фіксованій точці. Для $f_{el} \approx 4\pi WR$ при $W = 10^{-5}$ Дж/м² можна знайти, що $f_{el} \sim 10^{-10}$ Н $\sim 10K$, коли $R = 1$ мкм. Сила f_{el} є причиною додаткової деформації поверхні поділу рідкий кристал—повітря. Цю силу можна записати також як $f_{el} = 2\pi\sigma r_i \sin \psi$, де ψ — меніск на лінії потрійного контакту з радіусом r_i . Вертикальна складова цієї деформації $\xi(r) \approx -r_i \sin \psi \ln \frac{r}{\lambda}$. У такому випадку виникає інша капілярна взаємодія $U_{elc} = -f_{el}\xi$, або

$$U_{elc}(r) = \frac{f_{el}^2}{2\pi\sigma_{LCA}} \ln\left(\frac{r}{\lambda}\right), \quad (8.21)$$

що відповідає взаємодії, яку розглядали в [152]. Для $f_{el} \sim 10K$ можемо оцінити енергію взаємодії:

$$U_{elc} \sim 3 \times 10^{-19} \text{ Дж} \sim 80kT. \quad (8.22)$$

Енергія взаємодії $U_{elc}(R)$ відповідає притяганням і значно слабше залежить від розміру краплі, ніж $U_g(R) \propto R^6$ при гравітаційному механізмі капілярної взаємодії. $E_{el}(R) \sim WR^2$ для $R \ll K/W$ та $E_{el}(R) \sim$

$\sim KR$ для $R \gg K/W$. Звичайно, загальна енергія взаємодії $U(r)$ повинна складатися з двох частин $U_{elc}(r)$, з яких перша описує пружно-капілярну взаємодію, а друга $U_{elb}(r)$ — чисто пружну взаємодію [152].

Повернемося до об'ємної пружної взаємодії. В гібридній комірі розподіл директора визначається балансом між енергією зчеплення та пружною енергією деформацій. Об'ємну енергію взаємодії для нашого випадку можна апроксимувати тільки одним членом — диполь-дипольним відштовхуванням:

$$U_{elb,thick}(r) = K \frac{\alpha_z^2 R^4}{r^3}. \quad (8.23)$$

Парний потенціал взаємодії $U_{total} = U_{elc} + U_{elb,thick}$ має мінімум:

$$r_{eq}^{pair} = \left(\frac{6\pi\alpha_z^2 \sigma_{LCA} R^4 K}{f_{el}^2} \right)^{1/3}, \quad (8.24)$$

що відповідає рівноважному положенню крапель в гексагональній ґратці $r_{eq}^{pair} = 13$ мкм при $f_{el} = 10^{-10}$ Н, $\alpha_z = 0.2$ і $R = 3$ мкм. Для $f_{el} \propto 4\pi WR$ $r_{eq}^{pair} \propto R^{2/3}$, або

$$r_{eq}^{pair} = \gamma (\sigma_{LCA} R^2 K / W^2)^{1/3}, \quad (8.25)$$

де γ — безрозмірна стала. Як бачимо, залежність від розміру крапель нелінійна, і це повністю узгоджується з експериментальними даними. У загальному випадку несиметричного розміщення буджумів між краплями може виникати дипольна взаємодія:

$$U_{elb,thin}(r, \theta) = K \frac{\alpha_x^2 R^4}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (8.26)$$

яка залежить від кута θ між радіусом-вектором відстані та директором. На межі поділу рідкий кристал—гліцерин $\theta = 0$; маємо дипольне притягання, що формує ланцюжки, які теж спостерігали експериментально.

Також спостерігали перетворення гексагональної структури на ланцюжкову при зменшенні товщини рідкого кристала. Рівноважний розподіл директора в місцях знаходження крапель визначається граничними умовами на нижній поверхні, де він паралельний поверхні. Зменшення товщини зразка змінює співвідношення між напрямком радіуса-вектора відстані між краплями і рівноважним розподілом директора. При цьому дипольне відштовхування перетворюється на притягання, яке і

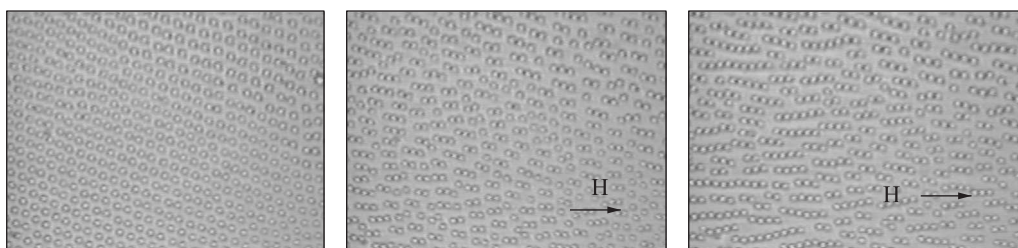


Рис. 8.13. Трансформація гексагональної структури в ланцюгову за наявності зовнішнього магнітного поля

формує ланцюжки. Зміна розміщення буджума може відбуватися і флукувативно, що приводить до зміни величини дипольного притягання, а при деяких кутах відхилення — і до притягання, що і пояснює наявність щільноупакованої структури. Перетворення гексагональної структури на ланцюжкову спостерігали також і тоді, коли вздовж поверхні прикладали магнітне поле (рис.8.13). Дія магнітного поля аналогічна дії поверхні з тангенційними граничними умовами. Прикладене поле вимагає переорієнтування директора на відстані кореляційної довжини від поверхні в напрямку поля. Це знову змінює характер дипольної взаємодії з відштовхувального на притягальний, і в результаті приводить до формування ланцюжків. З посиленням поля довжина ланцюжків зростає, і в їхній системі з'являється періодична структура.

В іншому експерименті [150] вдалося змінювати постійну ґратки сформованої гексагональної структури. Для цього в рідкий кристал вносили оптично чутливі домішки, які при опроміненні світлом з довжиною хвилі 365 нм переходили в цис-стан¹, а при опроміненні світлом 435 нм поверталися в незбуджений транс-стан. Оскільки при цьому змінювалася поверхнева енергія та зчеплення молекул нематика з поверхнями гліцеринових крапель, то змінювалася і рівноважна відстань між останніми на поверхні поділу рідкий кристал—повітря. Змінюючи періодично освітлення зразка, можна спостерігати часову модуляцію гексагональної структури зі зміною сталої ґратки (рис.8.14). За допомогою цього механізму вдалося побудувати фотонні кристали з двома та трьома забороненими зонами в мікрохвильовому діапазоні (рис.8.15).

¹Йдеться про відому в хімії цис-транс ізометрію.

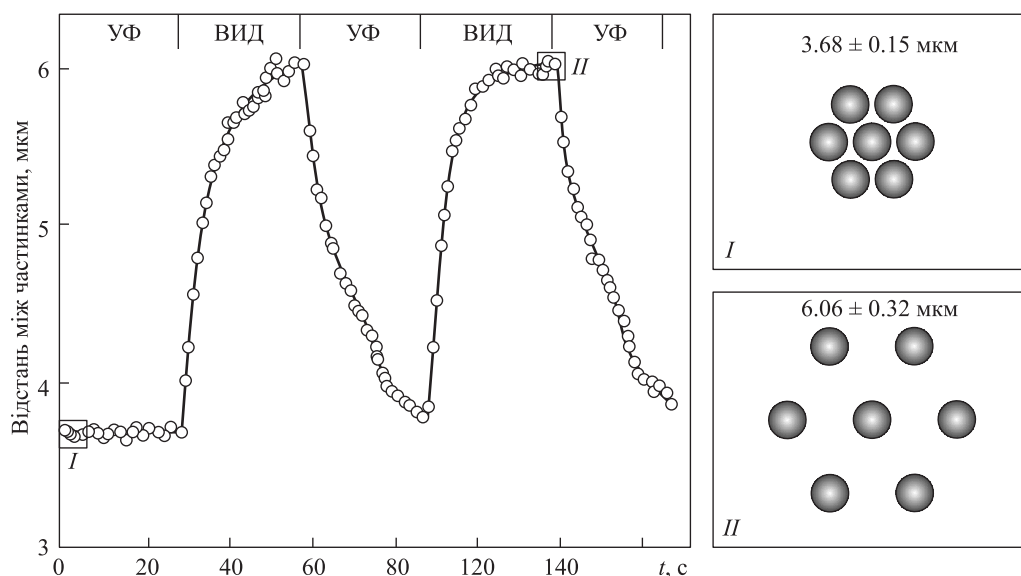


Рис. 8.14. Модуляція постійної ґратки гексагональної структури під дією лазерного випромінювання

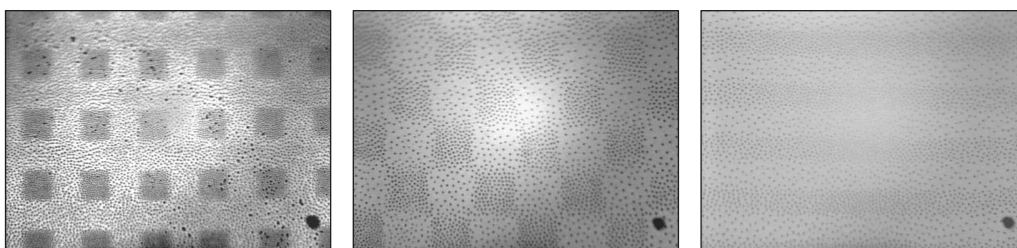


Рис. 8.15. Побудовані за допомогою рідкокристалічної емульсії квазіфотонні кристали

8.2.2 Співіснування двох структур

У працях [59, 60] було продемонстровано рівноважне співіснування двох структур гліцеринових крапель на поверхні нематичного кристала 5СВ: гексагональної та щільної квазігексагональної. На межі поділу рідкого кристала з повітрям спостерігали дві рівноважні майже гексагональні структури з різними сталими ґратки (рис.8.16).

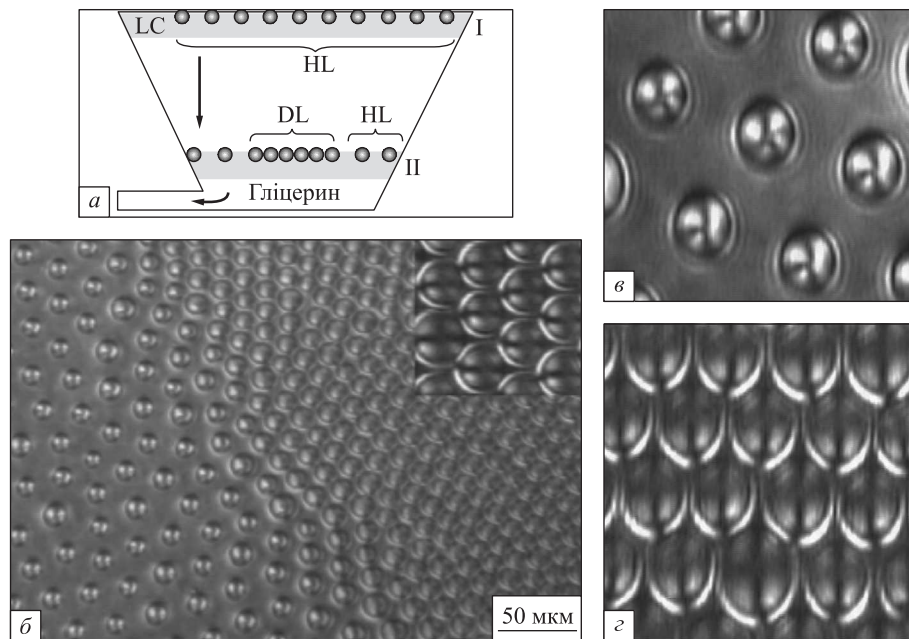


Рис. 8.16. Дві рівноважні гексагональні структури на межі поділу рідкий кристал—повітря: *a*, *б* — звичайна гексагональна (HL); *б*, *г* — щільна гексагональна (DL) [60]

Перше, що привертає увагу в щільній структурі — це поворот нижнього буджума на деякий кут від вертикалі. Справді, на рис. 8.16, *в* у схрещених поляризаторах бачимо, що в звичайній структурі буджум знаходиться внизу посередині. Водночас на рис. 8.16, *б*, *г* бачимо, що буджуми повернуті в один бік у всіх частинках. У параграфі 5.4 на різних прикладах було показано, що між повернутими на кут θ частинками виникає кулонівське притягання, пропорційне $U_{qq} \propto -b^2 \sin^2(2\theta)/r < 0$. Водночас власна поверхнева енергія частинки пропорційна $U_{self} \propto a \sin^2(\theta) > 0$. Оскільки кулонівське притягання пропорційне кількості частинок навколо і обернено пропорційне відстані, то зрозуміло, що за певної критичної відстані ці доданки можуть зрівнятися за модулем і за подальшого стиснення притягання стане більшим за власну додатну енергію повороту і почнеться колапс до щільної структури. Але диполь-дипольне відштовхування $U_{elb,thick}(r) = K \frac{a^2 R^4}{r^3}$ (8.23) залишається, і воно зупинить цей колапс на деякій відстані, що дорівнює періоду щільної структури. Ми вважаємо, що поява другої

структури пов'язана зі спонтанним поворотом нижнього буджума і зі спонтанним народженням пружного заряду і кулонівського притягання.

Продемонструємо це на формулах. Повна енергія системи має вигляд

$$U_{total} = \sum_i \left(U_{i,self} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U_{ij} \right) = \sum_i F_i, \quad (8.27)$$

де середня енергія на одну частинку дорівнює $F_i = U_{i,self} + \frac{1}{2} \sum_{neighbors} U_{ij}$. Для спрощення візьмемо лише першу координаційну сферу з 6 найближчих сусідів. Тоді середня енергія на одну частинку набуває вигляду

$$F(r, \theta) = aKR \sin^2(\theta) - 3Kb^2 R^2 \sin^2(2\theta) G(r) + \frac{3K\alpha^2 R^4}{r^3} + \frac{3f_{el}^2}{2\pi\sigma_{LCA}} \ln\left(\frac{r}{\lambda}\right), \quad (8.28)$$

де $G(r) = \frac{1}{r} - \frac{1}{\sqrt{r^2+4h^2}}$ — функція Гріна (6.8) для частинки, що знаходиться на відстані h від площини з гомеотропними граничними умовами (це поверхня нематик—повітря). У першому наближенні можна вважати, що ця функція дорівнює просто закону Кулона $G_0(r) \approx \frac{1}{r}$. Виконаємо розрахунки для обох випадків. Оскільки буджум, що повертається, знаходиться внизу частинки (див. рис. 8.12, *б*), вважатимемо, що $h \approx 2R$. Тоді умова $\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0$ призводить до

$$\cos(2\theta) = \begin{cases} 1, & r > r_b, \\ \frac{a}{12b^2 R G(r)} = \frac{G(r_b)}{G(r)}, & r \leq r_b, \end{cases} \quad (8.29)$$

і r_b — перша критична відстань, з якої починається поворот буджума. Тобто буджум залишається внизу і $\theta = 0$ для $r > r_b$, а r_b знаходимо з умови $\frac{a}{12b^2 R G(r_b)} = 1$. Підставляючи це значення кута повороту в формулу для енергії (8.28), знаходимо середню енергію як функцію тільки відстані r між частинками:

$$F(r) = F_1(r) + \frac{3K\alpha^2 R^4}{r^3} + \frac{3f_{el}^2}{2\pi\sigma_{LCA}} \ln\left(\frac{r}{\lambda}\right), \quad (8.30)$$

$$F_1(r) = \begin{cases} 0, & r > r_b, \\ 6Kb^2 R^2 G(r_b) - 3Kb^2 R^2 \left[G(r) + \frac{G^2(r_b)}{G(r)} \right], & r \leq r_b. \end{cases} \quad (8.31)$$

Нам треба дослідити, за яких умов ця функція матиме два мінімуми і максимум між ними. У праці [60] було досліджено гліцеринові частинки з радіусом $R = 2.5$ мкм у чашці Петрі конусовидної форми (рис. 8.16, а), з якої гліцерин повільно витікав, і таким чином пляма з 2D структурою повільно стискалася. Спочатку рівноважна відстань у звичайній структурі становила $r_3 = 10$ мкм. Коли відстань стала приблизно $r = r_c = \frac{\sqrt{3}r_3}{2} \approx 8.66$, то почала з'являтися друга структура з середньою відстанню між частинками $r_1 = 6$ мкм. Якщо ми візьмемо похідну від функції (8.30) і перейдемо до безрозмірних змінних $x = r/R$, то умова $\frac{\partial F}{\partial r} = 0$ призведе до рівняння $f(x) = 0$, де

$$f(x) = f_1(x) + 3\alpha^2 \left(\frac{1}{x \cdot x_3^3} - \frac{1}{x^4} \right) = 0, \quad (8.32)$$

$$f_1(x) = \begin{cases} 0, & x > x_b, \\ b^2 G'(x) \cdot \left[\frac{G^2(x_b)}{G^2(x)} - 1 \right], & x \leq x_b. \end{cases} \quad (8.33)$$

З результатів експерименту [59, 60] відомо, що $x_1 = \frac{r_1}{R} = 2,4$, $x_2 = x_c = \frac{r_c}{R} = 3.46$, $x_3 = \frac{r_3}{R} = 4$ для частинок з радіусом $R = 2.5$ мкм, $\alpha = 0.2$. Тобто треба знайти такі значення b і x_b , щоб $f(x_1) = 0$ і $f(x_2) = 0$. Тоді знайдемо, що для чисто кулонівської взаємодії $G_0(x) = 1/x$ маємо $b_{Coul}^2 = 0.028$, $x_{c,Coul} = 3.7$, а для функції Гріна, яка враховує поверхню $G(x) = \frac{1}{x} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + 4\xi^2}}$ ($\xi = \frac{h}{R} = 2$), $b^2 = 0.023$, $x_c = 3.66$.

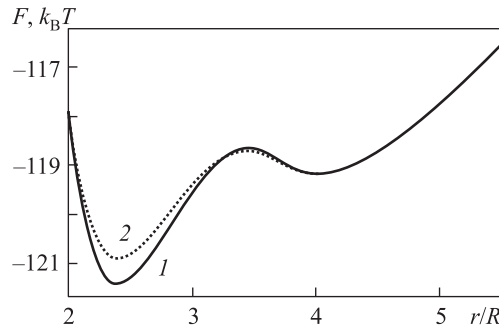


Рис. 8.17. Розрахована для експерименту залежність середньої енергії (8.30) на одну частинку $F(r)$ від відстані ($R = 2.5$ мкм, $K = 7$ пН, $\sigma_{LCA} = 3.8 \cdot 10^{-2}$ Дж/м², $\alpha = 0.2$, $f_{el} = 88.4$ пН, $\lambda = 2$ мм): 1 — функція Гріна ($b^2 = 0.023$, $x_C = 3.66$); 2 — закон Кулона ($b^2 = 0.028$, $x_C = 3.7$)

Розраховану для експерименту залежність середньої енергії (8.30) на одну частинку $F(r)$ від відстані [60] наведено на рис. 8.17. Бачимо, що ця енергія має два мінімуми з бар'єром між ними порядку kT , що дозволяє співіснувати цим двом різним структурам. Саме такі спостереження і описано в працях [59, 60]. Таким чином ми вважаємо, що в працях [59, 60] уперше наведено результати експериментальних спостережень щільної 2D структури, яка спричинена кулонівським пружним притяганням між колоїдними частинками в нематичному рідкому кристалі.

8.3 Структури в нематику з неоднорідними граничними умовами

У попередніх параграфах ми розглядали 1D, 2D та 3D колоїдні структури, стабільність яких забезпечується пружною взаємодією між частинками через об'єм нематичного рідкого кристала. Відтак, і їхні ґратки є відображеннями симетрії такої взаємодії. Більшість подібних структур (особливо дво- та тривимірні) на практиці формуються за допомогою лазерних пінцетів. Через це отримати ґратки значних розмірів (з великої кількості частинок) складно. Крім того, всі такі структури спостерігали 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 кристала може бути задана поляризованим світлом [61]. Пізніше цей метод активно розвивався в [62—64]. Поєднуючи його з використанням різних масок, можна порівняно легко отримувати поверхні з наперед заданим розподілом директора на них [65].

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

Отже, розглянемо систему аксіально-симетричних колоїдних частинок, поміщених в нематичну комірку з неоднорідними крайовими умовами на обмежувальних площинах. Йдеться про те, що в деяких зонах обмежувальної поверхні Σ відхилення директора n_μ , де $\mu = x, y$, від

його основного стану $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$ є ненульовими. Якщо при цьому n_μ зберігають свою малість, то ефективний функціонал вільної енергії не змінюється і збігається з наведеним у [55] або (6.108):

$$F = K \sum_{\mu=x,y} \int d\mathbf{x} \left\{ \frac{(\nabla n_\mu \cdot \nabla n_\mu)}{2} - 4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right\}, \quad (8.34)$$

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

$$\Delta n_\mu = 4\pi [\partial_\mu P(\mathbf{x}) - \partial_z \partial_\mu C(\mathbf{x})]. \quad (8.35)$$

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

Розв'язки рівнянь (8.35) при цьому знову можна знайти за допомогою функцій Гріна $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$:

$$n_\mu(\mathbf{x}) = \int_V d\mathbf{x}' G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') [-\partial'_\mu P(\mathbf{x}') + \partial'_z \partial'_\mu C(\mathbf{x}')] - \frac{1}{4\pi} \oint_\Sigma ds' n_\mu(\mathbf{s}') \frac{\partial G_\mu}{\partial \mathbf{n}'}(\mathbf{x}, \mathbf{s}'). \quad (8.36)$$

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}' — зовнішня нормаль до Σ [203]. Підставивши (8.36) у (8.34) 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 рівність: енергія системи є сумою власних енергій частинок $U_i^{\text{self}} = U_i + U_i^{\text{pattern}}$ та енергій їхніх парних взаємодій U_{ij} :

$$F = \sum_{i < j} U_{ij} + \sum_{i=1}^N [U_i + U_i^{\text{pattern}}]. \quad (8.37)$$

При цьому U_{ij} та U_i повністю ідентичні відповідним енергіям у комірці з однорідними нульовими крайовими умовами (див. параграф 6.4). Останній доданок — U_i^{pattern} виникає із зон на поверхні Σ , в яких $n_\mu \neq 0$:

$$U_i^{\text{pattern}} = \frac{K}{2} p_i \sum_{\mu=x,y} \oint_\Sigma ds' n_\mu(\mathbf{s}') \partial_\mu \partial'_\mathbf{n} G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{s}') + \frac{K}{2} c_i \sum_{\mu=x,y} \oint_\Sigma ds' n_\mu(\mathbf{s}') \partial_z \partial_\mu \partial'_\mathbf{n} G_\mu(\mathbf{x}_i, \mathbf{s}'). \quad (8.38)$$

Окремий квадрат на кожній з підкладок. Щоб трохи пояснити ці досить абстрактні міркування, розгляньмо сферичну частинку радіуса r_0 , поміщену в планарну комірку (рис. 8.18), на стінках якої є дві квадратні зони з $n_y \neq 0$. Тобто крайові умови мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} n_x &= 0, \\ n_y &= \begin{cases} u, & |z| \leq a \text{ і } |y| \leq a, \\ 0, & |z| > a \text{ і } |y| > a, \end{cases} \end{aligned} \quad (8.39)$$

де u — мала додатна стала. Пригадаємо функцію Гріна для планарної комірки [198, 199]:

$$G_x = G_y = \frac{4}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')} \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x'}{L} I_m(\lambda_n \rho_{<}) K_m(\lambda_n \rho_{>}). \quad (8.40)$$

Тут I_m , K_m — модифіковані функції Бесселя, $\tan \varphi = \frac{y}{z}$, $\tan \varphi' = \frac{y'}{z'}$, $\rho_{>}/\rho_{<}$ 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 $c \sim r_0^3$. За аналогією з електростатикою взає-

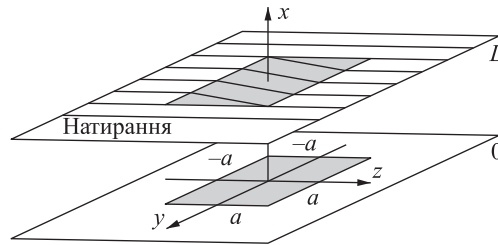


Рис. 8.18. Схематичне зображення планарної нематичної комірки з двома однаковими квадратами, в межах яких $n_y > 0$, на поверхнях $x = 0$ та $x = L$. Всюди за межами квадратів $\mathbf{n} \parallel z$

модія 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^{square} як функція x також є мінімальною при $x = L/2$. Але згідно з (8.38) і (8.40)

U_i^{square} залежить і від положення частинки в площині yz :

$$U_i^{\text{square}}\left(\frac{L}{2}, y, z\right) = -\frac{4\pi Kcu}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} n \sin \frac{n\pi}{2} \times \\ \times \left[K_0\left(\frac{n\pi}{L} \sqrt{(y-a)^2 + (z-a)^2}\right) + K_0\left(\frac{n\pi}{L} \sqrt{(y+a)^2 + (z+a)^2}\right) - \right. \\ \left. - K_0\left(\frac{n\pi}{L} \sqrt{(y+a)^2 + (z-a)^2}\right) - K_0\left(\frac{n\pi}{L} \sqrt{(y-a)^2 + (z+a)^2}\right) \right]. \quad (8.41)$$

На рис. 8.19 чітко показано, що через таку залежність частинки з додатнім квадрупольним моментом $c > 0$ (наприклад, сфери з кільцем Сатурна) займатимуть точки $(L/2, \pm a, \pm a)$. Водночас від'ємні квадруполі $c < 0$ (наприклад, сфери з буджумами) будуть локалізовані в точках $(L/2, \pm a, \mp a)$. Оскільки функція $K_0(r)$ спадає експоненцій-

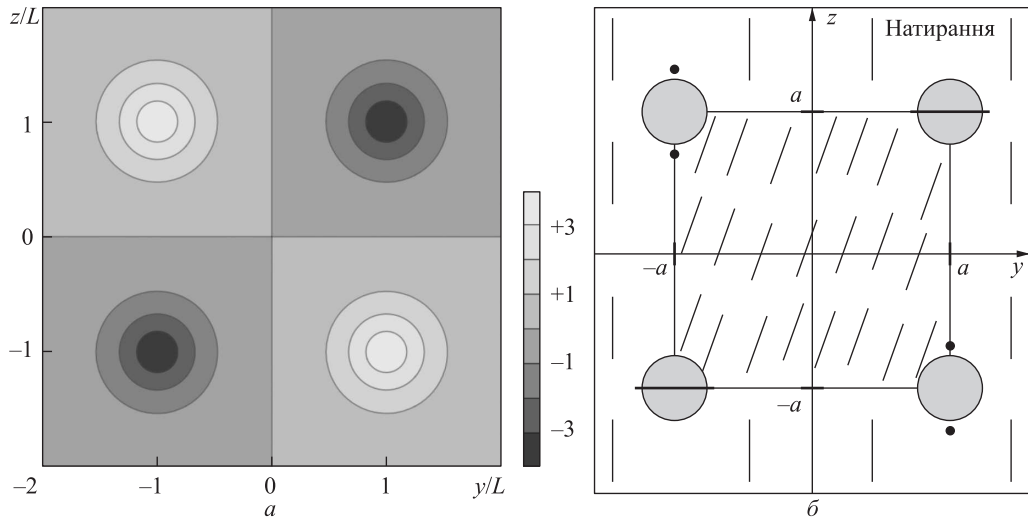


Рис. 8.19. Безрозмірна одночастинкова енергія $(2K|c|u)^{-1}L^2 \times U_i^{\text{square}}(L/2, y, z)$ як функція положення частинки в площині yz при $a = L$ (а) і схематичне зображення рівноважних положень частинок з кільцем Сатурна або з буджумами (б), при якому частинки знаходяться посередині комірки (див. рис. 8.18), $x = L/2$; відрізками показано напрямки директорів на стінках комірки

но при $r \gg 1$, екстремальні значення одночастинкової енергії практично не залежать від розмірів квадрата, якщо останні достатньо великі

(рис. 8.20). Таким чином, при $a \gg L$ максимальну глибину потенціальної ями (висоту бар'єра) можна знайти так: $|U_{i,\min}^{\text{square}}| = U_{i,\max}^{\text{square}} = \frac{4K|c|u}{L^2} \lim_{r \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} n\pi \sin \frac{n\pi}{2} K_0 \left(\frac{n\pi r}{L} \right) = \frac{8K|c|u}{L^2} \beta(2)$, де $\beta(r)$ — бета-функція Діріхле.

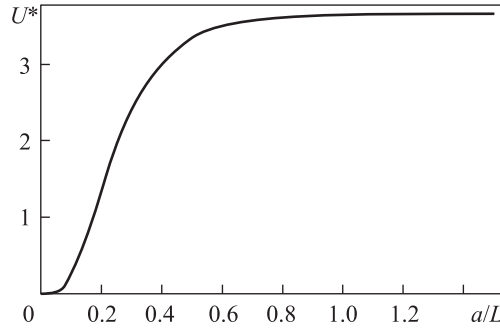


Рис. 8.20. Залежність глибини потенціальної ями в одночастинковій енергії від півдовжини a сторони квадрата (див. рис. 8.18), $U^* = (2K|c|u)^{-1} L^2 U_i^{\text{square}}(L/2, a, a)$; максимальне значення U^* дорівнює $4\beta(2) \approx 3.67$

Тепер пригадаємо, що в утворенні звичайних колоїдних структур важливу роль відіграють пружні моменти вищих порядків. Для квадрупольних частинок усі непарні моменти $a_l = 0$, всі парні $a_l = b_l r_0^{l+1}$, зокрема, $c = a_2 = b_2 r_0^3$. Наприклад, $b_2 \approx -0.3$, $b_4 \approx -0.02$, $b_6 \approx -0.0002$ для частинок з буджунами [265]. При цьому $U_i^{\text{square}}(L/2, y, z)$ теж змінюється, а глибина її локальних мінімумів становить

$$|U_{i,\min}^{\text{square}}| = \frac{2K u r_0^3}{L^2} \left\{ 4|b_2| \beta(2) - \frac{3|b_4| r_0^2}{16L^2} \left[\zeta \left(4, \frac{1}{4} \right) - \zeta \left(4, \frac{3}{4} \right) \right] + \frac{45|b_6| r_0^4}{64L^4} \left[\zeta \left(6, \frac{1}{4} \right) - \zeta \left(6, \frac{3}{4} \right) \right] \right\}, \quad (8.42)$$

де $\zeta(r, s)$ — узагальнена дзета-функція Рімана. За допомогою цього виразу легко встановити, що внесок вищих моментів в одночастинкову енергію не перевищує 20%.

Шахівниця на обох підкладках. Нехай маємо N однакових квадрупольних частинок, а граничні умови (8.39) повторені періодично вздовж осей y і z з періодом $4a$. Очевидно, що значення одночастинкової енергії у вузлах ґратки при цьому подвоюються. Нехай кожна

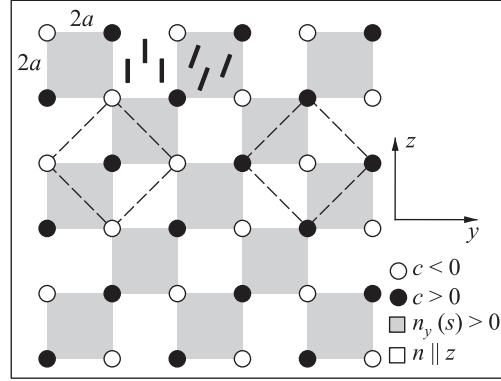


Рис. 8.21. Квадратна ґратка, сформована квадрупольними частинками (білими або чорними), в планарній нематичній комірці з шахівницями на обох підкладках; штриховими лініями показано елементарні комірки таких структур: центри всіх частинок лежать в площині $x = L/2$ (посередині комірки)

потенціальна яма $U_i^{\text{ch.board}} = -2 |U_i^{\text{square}}(L/2, a, a)|$ зайнята частинкою. Тоді елементарна комірка такої структури є квадратом зі стороною $a\sqrt{8}$ (рис. 8.21). Її енергія є сумою $U_i^{\text{ch.board}}$ і $2U_{\text{QQ}}$, де

$$U_{\text{QQ}} = -4\pi K c_i c_j \partial_{z_i} \partial_{z_j} [\partial_{x_i} \partial_{x_j} G_x(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) + \partial_{y_i} \partial_{y_j} G_y(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)] \quad (8.43)$$

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 $|U_i^{\text{ch.board}}|$ перевищує як термальні флуктуації, так і $2|U_{\text{QQ}}|$. Порівнюючи значення одно- та подвоєної двохчастинкової енергій для типових експериментальних параметрів $r_0 = 2$ мкм, $L = 6$ мкм, $K = 10$ пН, $u = 0.1$ і $c = 0.3r_0^3$, нескладно перекоонатися, що, наприклад, при $a \gtrsim 0.65L$ енергія $|U_i^{\text{ch.board}}| \approx 2 |U_{i,\text{min}}^{\text{square}}| \approx \approx 240kT$ і принаймні в 10 разів більша, ніж $2|U_{\text{QQ}}|$ (рис. 8.22). Більш того, за концентрації частинок порядку $(8La^2)^{-1}$, тобто одна частинка на елементарну комірку, можна очікувати їхню самоорганізацію в стабільну структуру, описану вище. Звернемо увагу, що в звичайній планарній комірці пружні квадруполі формують щільноупаковану ґратку, елементарна комірка якої є паралелограмом [179].

Таким чином, неоднорідний розподіл директора на стінках нематичної комірки може індукувати утворення структур в об'ємі рідкого кри-

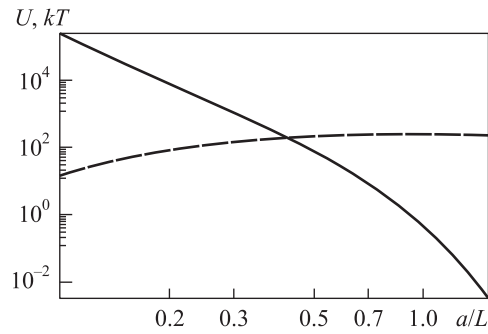


Рис. 8.22. Залежність подвоєної енергії $2|U_{\text{QQ}}|$ взаємодії між двома пружними квадрупольями, розташованими в сусідніх вершинах елементарної комірки (суцільна лінія), та одночастинкової енергії $|U_i^{\text{ch.board}}|$ (штрихова лінія) від відстані a/L ($|U_i^{\text{ch.board}}| \gtrsim 20|U_{\text{QQ}}|$ при $a \gtrsim 0.65L$)

стала. 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 комірниці з шахівницею за крайових умов на обох підкладках формуватимуть двовимірну квадратну ґратку з як завгодно великою сталою.

8.4 Розподіл наноколоїдів у деформованих нематиках

Попередні розділи було присвячено формуванню структур у нематичних колоїдах з розмірами частинок порядку одного мікрметра. У таких системах величина пружної енергії взаємодії між частинками на кілька порядків перевищує kT , і тому вплив температури зводиться до зміни пружних сталих і до броунівського руху колоїдних частинок. Фактично в таких системах ми знехтували ентропією і вільну енергію системи частинок розглядали лише як внутрішню енергію пружної взаємодії між частинками, $F \approx E_{\text{int}}$.

Розглянемо систему колоїдних частинок субмікронних розмірів (порядку 0.1 мкм) або нанорозмірів (порядку 0.01 мкм) у нематичному рідкому кристалі. Очевидно, що потенціал пружної взаємодії між ними

буде порядку або навіть менше kT залежно від концентрації, і треба враховувати ентропію, так що $F = E - TS$. Розглянемо тривимірну ґратку. Нехай $f(\mathbf{r})$ — ймовірність (або функція розподілу) знайти частинку у вузлі \mathbf{r} ґратки, $f \in (0, 1)$, $\bar{f}(r) = c(r)v_0$, де $c(r) = \frac{N}{V}$ — концентрація наночастинок, а v_0 — об'єм частинки, який збігається з елементарним об'ємом ґратки. Розглянемо випадок, коли концентрація наночастинок настільки мала, що парною взаємодією між ними можна знехтувати і залишити лише пряму взаємодію з деформаціями нематика, створеними зовнішніми чинниками. Тоді ентропія системи матиме вигляд

$$\begin{aligned} S &= - \sum_i \{f(\mathbf{r}) \ln f(\mathbf{r}) - [1 - f(\mathbf{r})] \ln[1 - f(\mathbf{r})]\} = \\ &= - \frac{1}{v_0} \int dV \{f(\mathbf{r}) \ln f(\mathbf{r}) - [1 - f(\mathbf{r})] \ln[1 - f(\mathbf{r})]\}. \end{aligned} \quad (8.44)$$

Внутрішня енергія становить лише частину взаємодії з деформаціями директора:

$$E = \frac{1}{v_0} \int dV \epsilon(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}), \quad (8.45)$$

де загальний вигляд для $\epsilon(\mathbf{r})$ наведено в (5.97). У простому випадку аксіально-симметричних наночастинок він зводиться до (5.101):

$$\epsilon(\mathbf{r}) = -4\pi K p (\mathbf{l}_{\parallel} \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n} - 4\pi K Q (\mathbf{n} \nabla) \operatorname{div} \mathbf{n} \quad (8.46)$$

з дипольним моментом частинки p і квадрупольним моментом Q . У випадку, коли наночастинки сферичні, $p = 0$. Тоді великий термодинамічний потенціал системи наночастинок в рідкому кристалі записують так:

$$\begin{aligned} \Omega_p &= \frac{1}{v_0} \int dV \{(\epsilon(\mathbf{r}) - \mu) f(\mathbf{r}) + \\ &+ \frac{kT}{v_0} \int dV \{f(\mathbf{r}) \ln f(\mathbf{r}) - [1 - f(\mathbf{r})] \ln[1 - f(\mathbf{r})]\}, \end{aligned} \quad (8.47)$$

де хімічний потенціал μ знаходять з умови $\int dV f(\mathbf{r}) = v_0 N$. Мінімізуючи потенціал (8.47), отримуємо розподіл наночастинок в рідкому кристалі:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon(\mathbf{r}) - \mu)\beta}} \approx f_0 e^{-\frac{\epsilon(\mathbf{r})}{kT}}, \quad (8.48)$$

де $\beta = \frac{1}{kT}$ і $f_0 = e^{\mu\beta}$ знаходимо з умови нормування $\int dV f(\mathbf{r}) = v_0 N$. Остання наближена рівність при переході від розподілу типу Фермі—Дірака до розподілу Больцмана справджується у більшості випадків для маленьких концентрацій наночастинок. Тому, наприклад, розподіл наночастинок навколо дисклінаційної лінії сили m матиме вигляд

$$f(\mathbf{r})_{dip} = f_0 e^{\frac{4\pi K p m \cos(m-1)\varphi}{\rho k T}} \quad (8.49)$$

для дипольних частинок (див. (5.111)) і

$$f(\mathbf{r})_{quad} = f_0 e^{-\frac{4\pi K Q m [1 - \sin^2(m-1)\varphi]}{\rho^2 k T}} \quad (8.50)$$

для квадрупольних частинок (див. (5.112)), де p — дипольний момент, а Q — квадрупольний момент наночастинок.

8.5 Комірчаста текстура феронематиків

Розглянемо колоїдні частинки, які мають магнітний або дипольний момент. Визначимо, які основні характеристики частинки необхідні для того, щоб змінити саму нематичну матрицю. Розв'язок для розподілу директора на великих відстанях від частинки довільної форми, орієнтованої вздовж директора, в одноконстантному наближенні задовольняє рівняння $\nabla^2 n_x = \nabla^2 n_y = 0$ для збуреного директора $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}$ з компонентами $\delta\mathbf{n} = (\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y, \mathbf{0})$, яке розглядали раніше. Можна ввести додатково вектор обертання $\omega(\mathbf{r})$ такий, що $\delta\mathbf{n} = \omega \times \mathbf{n}_0$, тоді $\nabla^2 \omega_x = \nabla^2 \omega_y = 0$, і оскільки ω_z — довільне, то можна вимагати і $\nabla^2 \omega_z = 0$. У цьому випадку найзагальніший вигляд вектора ω , який зникає на великих відстанях від частинки, записують так:

$$\omega = \frac{\alpha}{\mathbf{r}} + \beta \nabla \frac{1}{\mathbf{r}} + \dots, \quad (8.51)$$

де α — вектор, а β — тензор другого рангу, які залежать не від відстані, а від орієнтації частинки. Покажемо, що вектор α безпосередньо визначає момент кручення Γ_t , який діє на рідкий кристал з боку частинки. З точністю до членів першого порядку по $\delta\mathbf{n}$ внесок у момент кручення дає лише член з α . Момент кручення задаємо формулою

$$\Gamma_t = K \int_{\Sigma} d\Sigma \nabla \left(\frac{1}{r} \right) = 4\pi K \alpha. \quad (8.52)$$

Якщо до частинки прикладене зовнішнє поле, яке приводить до зміни орієнтації частинки не вздовж рівноважного розподілу директора, то вона буде відчувати дію моменту кручення. Крім того, з боку нематика також діятиме момент кручення. Обидва ці моменти мають бути врівноважені, якщо врівноважена орієнтація частинки. Тоді в рівновазі можна визначити невідомий коефіцієнт $\alpha = \frac{\Gamma_{inside}}{4\pi K}$, який залежить від зовнішньої дії. За відмінних від нуля зовнішніх сил маємо деформацію на далеких відстанях, яка спадає як $\frac{1}{r}$, що фактично і зумовлює взаємодію кулонівського типу на великих відстанях. За відсутності специфічного моменту кручення частинки $\alpha = 0$, а $\beta = -\beta_0$, оскільки ця величина має бути парною функцією від рівноважного директора і при обертанні навколо цього рівноважного розподілу нічого не змінюється. Тоді

$$\omega = -\beta_0 \nabla \left(\frac{1}{r} \right) = \beta_0 \frac{\mathbf{r}}{r^3}. \quad (8.53)$$

Оскільки ω — аксіальний вектор, а $\nabla \left(\frac{1}{r} \right)$ — від'ємний, то β_0 — псевдоскаляр, який відмінний від нуля тільки коли внесена частинка не має дзеркальної симетрії. Розглянемо сукупність таких частинок, які занурені в нематичний рідкий кристал. Для малих концентрацій частинок у нематіку можна припустити, що повний вектор обертання в довільній точці можна отримати як суперпозицію всіх деформацій, які приходять в дану точку від усіх частинок, а саме

$$\omega = - \sum_p \beta_0 \nabla \left(\frac{1}{r_p} \right), \quad (8.54)$$

де p — номер частинки. У такому вигляді величина ω ідентична електростатичному полю, створеному зарядами β_0 у довільних точках зразка. Тоді відповідно до рівняння Пуасона

$$\text{div} \omega = 4\pi c \beta_0, \quad (8.55)$$

де c — концентрація частинок, причому $\text{rot} \omega = \mathbf{0}$. Розв'язок, що задовольняє всі умови, відповідає спіральній структурі. Якщо вісь спіралі направити вздовж z , то $\omega_z = qz, \omega_x = \omega_y = 0$ з $q = 4\pi c \beta_0$. Таким чином, частинки, які не мають дзеркального відображення і внесені в нематичний рідкий кристал, зумовлюють виникнення спіральної структури в новому середовищі. Це середовище можна назвати індукованим холе-

стериком. Якщо частинки мають макроскопічні розміри, то таке закручування не важко пояснити, оскільки кожна частинка деформує пружне поле директора і зони деформацій складаються. Тому природно, що самим вигідним станом такого нового деформованого частинками середовища може бути спіральна структура. Для мікроскопічних домішок цього зрозуміти неможливо, оскільки малі частинки не зможуть закрутити директора, швидше за все, вони зорієнтуються вздовж рівноважного розподілу. Індукування спіральної структури в нематіку у разі внесення в нього макроскопічних домішок є колективним ефектом взаємодії частинок.

У 1970 році Брошар і де Жен припустили, що внесення в рідкокристалічну матрицю феромагнітних зерен-включень дають змогу переорієнтувати молекули рідкого кристала за допомогою слабких магнітних полів. Теоретичний аналіз показав, що в результаті колективних ефектів перехід Фредерікса в такому феронематіку повинен спостерігатися при $H \sim 10$ Г. Вони також передбачили ефект сегрегації: залежно від величини прикладеного поля концентрація частинок плавно змінюється в просторі і є максимальною в центрі зразка. Автори праці [251] експериментально спостерігали колективну поведінку зерен у рідкому кристалі МББА під дією слабого зовнішнього магнітного поля $H < 1$ Г. Поверхні частинок були покриті активною речовиною, яка забезпечувала нормальне (гомеотропне) зчеплення з молекулами рідкого кристала. Тому в нульовому полі магнітні зерна повинні орієнтуватися перпендикулярно до директора. При досягненні напруженості $H \sim 30$ Г спостерігається поява комірчастої структури з розмірами комірок порядку десятків мікрометрів. За деякої критичної концентрації в центрі зразка частинки злипаються. При цьому природа такої агрегації не магнітна, оскільки взаємодія між магнітними диполями на порядки слабша за взаємодію з зовнішнім полем. Справді, енергію магнітної диполь-дипольної взаємодії між частинками $E_{dd} = \mu^2/R^3$ можна оцінити за допомогою наближеного співвідношення між середньою міжчастинковою відстанню R та концентрацією: $R^{-3} \sim c \sim 10^{10}$ см³. За умов експерименту, про який йдеться, $E_{dd} \sim 4 \cdot 10^{-15}$ ерг, а енергія взаємодії з зовнішнім магнітним полем $H \sim 10$ Г на три порядки більша: $E_H = \mu H \sim 3 \cdot 10^{-12}$ ерг.

Спробуємо пояснити індуковані магнітним полем комірчасті структури, взявши до уваги пружну взаємодію між частинками через деформації поля директора. Розглянемо систему паралельних магнітних циліндрів, довгі осі яких утворюють кут θ з $\mathbf{n}_0||z$ і лежать у площині

ні yz . За відсутності поля рівновага в системі досягається при $\theta = k\pi/2$, де $k \in \mathbb{Z}$. Але під дією зовнішнього магнітного поля частинки можуть відхилятися від свого рівноважного положення. При цьому, як впливає з розділу 5, в об'ємі нематика виникають деформації монопольного типу $n_y = q_y/r$. Пружний заряд можемо оцінити як $q_y = (2\pi K)^{-1} \oint ds W \nu_z \nu_y = \frac{dL|W|}{2K} \sin \theta \cos \theta$, де d — діаметр, L — довжина циліндра, W — стала зчеплення. Тоді енергія взаємодії між двома циліндрами, які розділені відстанню R , має вигляд (див. (Д.2) у додатку і [68]):

$$U_{cyl}(R) = -4\pi K \left(\frac{dL|W|}{2K} \right)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \frac{\exp[-\xi(\theta)R]}{R}. \quad (8.56)$$

Для скорочення записів уведемо позначення $g = 4\pi K \left(\frac{dL|W|}{2K} \right)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta$. Тепер маємо систему частинок із законом взаємодії $U(r) = -g \exp(-\xi r)/r$. Густина вільної енергії для такої системи може бути записана в стандартному вигляді:

$$F = \frac{kT}{v} \int f(\mathbf{R}) \ln f(\mathbf{R}) d\mathbf{R} + \frac{1}{2v^2} \int f(\mathbf{R}) f(\mathbf{R} + \mathbf{r}) U(\mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r}, \quad (8.57)$$

де функція $f(\mathbf{R})$ описує розподіл концентрації частинок. Перший член у (8.57) враховує етронічну частину вільної енергії, а другий є вільною енергією взаємодії в наближенні середнього поля. Тепер можна знайти умови, за яких у системі настає нестійкість в однорідному розподілі частинок. Будемо шукати розподіл концентрації $f(\mathbf{R}) = f_0 + \delta f(\mathbf{R})$ у вигляді суми однорідної концентрації f_0 та доданку, який описує неоднорідний розподіл. Для довгохвильових неоднорідностей, масштаби яких значно більші за розміри самих частинок, використовуємо запис

$$f(\mathbf{R} + \mathbf{r}) \approx f(\mathbf{R}) + (\mathbf{r} \cdot \nabla) f(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} (\mathbf{r} \cdot \nabla)^2 f(\mathbf{R}) \quad (8.58)$$

і отримуємо вільну енергію в термінах неоднорідної концентрації:

$$F - F_0 = \frac{1}{2} \int N \delta f^2(\mathbf{R}) + M (\nabla \delta f)^2, \quad (8.59)$$

де

$$N = 2kT/v + \frac{1}{v^2} \int_{r_0}^{\infty} U(r) d\mathbf{r}, \quad M = -\frac{1}{2v^2} \int_{r_0}^{\infty} U(r) r^2 d\mathbf{r}, \quad (8.60)$$

r_0 — середній розмір частинок. Для нашого випадку $r_0 \ll 1$ і отримуємо у явному вигляді $N \approx \frac{2kT}{f_0 v} - \frac{4\pi g}{\xi^2 v^2}$ і $M \approx \frac{12\pi g}{\xi^4 v^2}$. У критичній точці $N \sim \frac{4\pi g}{\xi^2 v^2}$, а розмір просторової неоднорідності визначаємо так:

$$l_{inst} = \sqrt{2M/N} \sim \frac{1}{\xi}, \quad (8.61)$$

де $\xi^{-1}(\theta) = \sqrt{K/c|a(\theta)|}$ — довжина екранування. Для експерименту з циліндричними частинками [111] з діаметром зерна $d \approx 0.1$ мкм та довжиною $L \approx 0.5$ мкм при пружній константі $K \sim 10^{-7}$ дін та енергії зчеплення $W \sim 10^{-3}$ дін/см для концентрації $c \approx 10^{10}$ см $^{-3}$ знаходимо, що $\xi^{-1} \sim 60$ мкм, тобто порядку розміру комірки. Для таких концентрацій довжина екранування $\xi^{-1} \gg \langle l \rangle$ більша за середню відстань між частинками $\langle l \rangle \sim 5$ мкм і відповідає за просторову неоднорідність концентрації частинок.

Феронематичні системи теоретично досліджено у працях [113, 114]. Показано, що при прикладанні магнітного поля утворюється кут відхилення зерна від директора \mathbf{n}_0 , відмінний від $\pi/2$ і 0 для довільного зчеплення. Для опису експериментального результату залежно від величини магнітного поля, а також концентрації магнітних зерен і товщини рідкого кристала, зокрема в [113], було запропоновано такий вираз для знаходження густини вільної енергії:

$$F = \frac{1}{2} [K_{11}(\text{div}\mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \text{rot}\mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n})^2] - \\ - M_s f(\mathbf{m}\mathbf{H}) + \frac{fkT \ln f}{v} - \frac{fWA(\mathbf{nm})^2}{d}, \quad (8.62)$$

де вектор \mathbf{m} — одиничний вектор орієнтації довгої осі магнітної частинки. У цьому виразі $f = cv$ — відносний об'єм, зайнятий частинками, v — об'єм частинки; M_s — намагніченість, d — діаметр зерен, $A \sim 1$ — стала. Такий функціонал відрізняється від запропонованого Брошаром і де Женом лише останнім доданком. Мінімізуючи по f за незмінної кількості частинок, отримуємо

$$f = f_0 \exp \left[\frac{\mu\mathbf{H}\mathbf{m}}{kT} + \frac{WA v(\mathbf{nm})^2}{dkT} \right], \quad (8.63)$$

де f_0 визначаємо з повної кількості зерен $\bar{f} = Nv = \int f(r)dV$. У [114] показано, що зерна збираються в центрі зразка за наявності магнітного

поля. Для слабкого поля $H < 10 \Gamma$ залежність $f(z)$ має вигляд

$$f(z) = \bar{f} [1 + \rho^2 D^2 (1 - 12z^2/D^2)/48\lambda^2], \quad (8.64)$$

де $\lambda = \sqrt{\frac{K_{33}v}{2fkT}}$, D — товщина зразка, $\rho = M_s v H/kT$, $M_s \sim 340 \Gamma$, $v \sim 2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$.

8.6 Формування структур у рідкокристалічних наноколоїдах

Розглянемо систему сферичних частинок субмікронних (порядку 0.1 мкм) або нанорозмірів (порядку 0.01 мкм) у нематичному рідкому кристалі. У цьому параграфі розглянемо в наближенні середнього поля умови порушення однорідного просторового розподілу таких маленьких частинок. Такі частинки взаємодіють за квадрупольним законом: $\varphi_2(r_{ij}) \propto r_{ij}^{-5}$ і залежить від кута θ_{ij} між директором та радіусом-вектором відстані між частинками.

Для врахування температури використаємо статистичний підхід до опису поведінки сукупності взаємодіючих колоїдних частинок, які знаходяться на ґратці [245]. Запишемо вільну енергію в самоузгодженому підході в наближенні парної взаємодії у вигляді

$$F_p = \frac{1}{2} \sum U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') + kT \sum \{f(\mathbf{r}) \ln f(\mathbf{r}) - [1 - f(\mathbf{r})] \ln [1 - f(\mathbf{r})]\} - \mu \sum f(\mathbf{r}), \quad (8.65)$$

де $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — потенціал взаємодії, $f(\mathbf{r})$ — імовірність (або функція розподілу) знайти частинку у вузлі r ґратки, $f(r) = c(r)v_0$. Тут $c(r) = \frac{N}{V}$ — концентрація, а v_0 — об'єм частинки, який збігається з елементарним об'ємом ґратки.

Дослідимо функцію розподілу включень по вузлах початкової комірки, де μ — хімічний потенціал і T — абсолютна температура. В ентропійному члені враховано, що два включення не можуть займати одну і ту саму точку простору. Розподіл частинок може бути як однорідним, так і неоднорідним залежно від характеру та величини взаємодії і температури.

Можна вважати, що за однорідного розподілу $f(\mathbf{r})/v_0 = c = \text{const}$, де c — концентрація включень. Неоднорідному розподілу концентрації відповідає додатковий член $f(\mathbf{r})/v_0 = c \pm \varphi(\mathbf{r})$, де $\varphi(\mathbf{r})$ — зміна просторового розподілу включень. У континуальному наближенні зміна концентрації в просторі є повільною, тому

$$\varphi(\mathbf{r}') = \varphi(\mathbf{r}) + \rho_i \partial_i \varphi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \rho_i \rho_j \partial_j \varphi(\mathbf{r}) \partial_i \varphi(\mathbf{r}) + \dots, \quad (8.66)$$

де $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Вільну енергію теж можна записати в термінах зміни концентрації:

$$F(\varphi) = \frac{1}{2v_0} \int d\mathbf{r} \left\{ \xi_{\parallel} (\nabla_{\parallel} \varphi)^2 + \xi_{\perp} (\nabla_{\perp} \varphi)^2 + m^2 \varphi^2 \right\}, \quad (8.67)$$

де введено параметри

$$m^2 \equiv \beta_0 + \frac{kT}{c(1-c)}, \quad \beta_0 = \frac{1}{v_0} \int U(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho}, \quad (8.68)$$

$$\xi_{\parallel} = \frac{1}{2v_0} \int U(\boldsymbol{\rho}) \rho_{\parallel}^2 d\boldsymbol{\rho}, \quad \xi_{\perp} = \frac{1}{2v_0} \int U(\boldsymbol{\rho}) \rho_{\perp}^2 d\boldsymbol{\rho}, \quad (8.69)$$

а ρ_{\parallel} та ρ_{\perp} — компоненти радіуса-вектора відстані між включеннями вздовж і перпендикулярно до директора відповідно. З останніх виразів бачимо, що мінімум функціонала вільної енергії може реалізуватися на неоднорідному розподілі лише за повністю визначеного співвідношення між знаками коефіцієнтів. Самі коефіцієнти визначаються тільки через величину та характер взаємодії між включеннями. Для визначення умов нестійкості однорідного розподілу включень необхідно визначити всі коефіцієнти. Зробимо це, наприклад, для зразка у вигляді циліндра радіуса L і довжиною d з нормальними граничними умовами на поверхні у разі квадрупольного характеру взаємодії між сферичними включеннями:

$$U_{qq} = \frac{A}{R^5} (3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta). \quad (8.70)$$

Нагадаємо, що

$$A = \left(\frac{6}{\pi K} \right) \left(\frac{4\pi W r_0^4}{15} \right)^2. \quad (8.71)$$

З умови

$$\beta_0 = \frac{kT_c}{c(1-c)} \quad (8.72)$$

можна визначити критичну температуру $kT_c \simeq \frac{2\pi AN}{9\sqrt{3}d^5}$, за якої однорідний розподіл колоїдних частинок стає нестійким. Тут N — кількість частинок в об'ємі $V = L^2d$. У загальному випадку формування просторових структур з періодичним розміщенням включень можна дослідити в хвильовому просторі. Для цього розглянемо фур'є-перетворення для хвиль концентрації $\varphi(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ для довільної функції $\varphi(\mathbf{r})$, що визначає обмежений об'єм з періодичними граничними умовами. У цьому випадку співвідношення, що визначає неоднорідний розподіл частинок, можна записати як

$$\frac{kT}{c(1-c)} = -\beta_0 - \xi_{\parallel} k_{\parallel}^2 - \xi_{\perp} k_{\perp}^2. \quad (8.73)$$

З останнього виразу повністю визначаються умови, за яких однорідний розподіл стає нестійким і коли з'являється перша модульована структура з хвильовими векторами k_{\parallel} та k_{\perp} . Для модельної системи сферичних включень у нематичному рідкому кристалі було проведено відповідне комп'ютерне моделювання [69]. Використовували парну енергію взаємодії у формі

$$\varphi_2(r_{ij}) = \epsilon \left\{ \left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^{12} + \left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^5 (3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta) \right\}, \quad (8.74)$$

яка залежить від кута між радіусом-вектором відстані \mathbf{r}_{ij} і директором \mathbf{n} за припущення, що директор паралельний осі z $\cos \theta = (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{z})$, де \mathbf{z} — одиничний вектор в однойменному напрямку. Введений у взаємодію між краплями додатковий член $(r_0/r_{ij})^{-12}$ не дає змоги такій системі колапсувати.

Результати комп'ютерних розрахунків, які наведено на рис. 8.23, підтверджують, що система включень в обмеженому зразку тяжіє одночасно до двох способів упорядкування [69]. Перший пов'язаний з періодичним розміщенням площин, у яких знаходяться включення, і вільним від включень простором. Другий спостерігається в межах площин у вигляді квазікристалічної двовимірної гексагональної структури. Результати комп'ютерних розрахунків [69] збігаються з аналітичними, хоча зразок при моделюванні мав кубічну, а не циліндричну, як у нас,

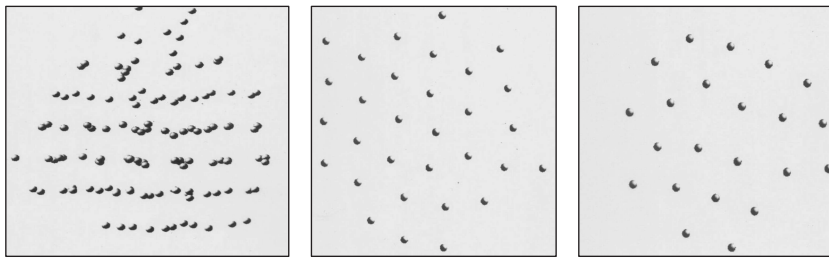


Рис. 8.23. Результати комп'ютерних розрахунків для системи з 128 сферичних частинок з квадрупольним характером взаємодії в обмеженому зразку у вигляді куба з періодичними граничними умовами: *a* — загальне тривимірне розміщення частинок; *б* — сукупність шарів, у яких розміщуються частинки; *в* — структури частинок в окремих шарах

форму. Наведені теоретичні розрахунки показують, що в системі включень, внесених у рідкий кристал, можуть виникати різні структури, обумовлені взаємодією через деформації пружного поля директора (див. рис. 8.23).

Розділ 9

Додатки

9.1 Енергія взаємодії за слабкого зчеплення

Вільну енергію нематичного рідкого кристала зручно записати у формі Франка:

$$F_b = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \{ K_{22}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot}\mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \operatorname{rot}\mathbf{n})^2 \}, \quad (9.1)$$

де K_{ii} — пружні сталі, а \mathbf{n} — директор. Енергію взаємодії рідкого кристала з i -ю колоїдною частинкою можна записати у вигляді інтеграла по її поверхні:

$$F_s^i = \oint ds W_s [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \times \mathbf{n}(\mathbf{s})]^2, \quad (9.2)$$

де \mathbf{n} — директор, $\boldsymbol{\nu}$ — нормаль до поверхні частинки в точці \mathbf{s} , а W_s — сила зчеплення, яка в загальному випадку також залежить від \mathbf{s} . Залежно від W_s і концентрації частинок можливі дві різні фізичні ситуації:

а) за відносно малих W_s і високих концентрацій колоїдних частинок розподіл директора поблизу поверхні кожної частинки визначається переважно сумою внесків усіх інших частинок, а внесок даної в $\mathbf{n}(\mathbf{s})$ є нехтовно малим;

б) за відносно великих W_s поле директора поблизу кожної частинки визначається переважно нею ж самою.

У випадку (а) доцільно скористатися аналогом наближення молекулярного поля. Формально можемо вважати поле директора заданим

у всьому об'ємі включно з зайнятими частинками. Всередині кожної частинки директор такий самий, як за її відсутності. За таких умов можна застосувати перетворення Фур'є для $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ у всьому об'ємі і таким чином істотно спростити задачу. Тому далі зупинимося саме на випадку (а).

Поле директора може бути знайдене з умови мінімуму суми об'ємної F_b та поверхневої $F_s = \sum_{i=1}^N F_s^i$ енергій, де N — кількість колоїдних частинок. Вважаємо спотворення директора, які спричинені колоїдними частинками, малими. Тобто

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}), \quad |\delta\mathbf{n}| \ll 1, \quad (9.3)$$

де однорідне поле \mathbf{n}_0 зображає директор за відсутності будь-яких чужорідних включень. З умови нормування $\mathbf{n}^2 = 1$ випливає, що

$$\delta\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0 = 0 \quad (9.4)$$

з точністю до $(\delta\mathbf{n})^2$. В представленні Фур'є

$$\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \delta\mathbf{n}(\mathbf{q}). \quad (9.5)$$

Підставляючи (9.5) у вираз для енергії Франка (9.1), отримуємо

$$F_b = \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \{ K_{11} |\mathbf{q} \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{q})|^2 + K_{22} |[\mathbf{n}_0 \times \mathbf{q}] \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{q})|^2 + K_{33} |[\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{q}] \delta\mathbf{n}(\mathbf{q})|^2 \}. \quad (9.6)$$

У базисі

$$\mathbf{e}_1 = \frac{[\mathbf{q}_\perp \times \mathbf{n}_0]}{q_\perp}, \quad \mathbf{e}_2 = \frac{\mathbf{q}_\perp}{q_\perp}, \quad \mathbf{e}_3 = \mathbf{n}_0, \quad (9.7)$$

де $\mathbf{q}_\perp = \mathbf{n}_0 \times \mathbf{q}$, і, відповідно, $\mathbf{q} = (q_\perp, 0, q_\parallel)$ і $\delta\mathbf{n} = (\delta n_1, \delta n_2, 0)$. Спростуємо вираз (9.6):

$$F_b = \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \{ K_{ii} q_\perp^2 + K_{33} q_\parallel^2 \} |\delta n_i(\mathbf{q})|^2. \quad (9.8)$$

Тепер потрібно повторити таку саму процедуру (записати в термінах $\delta\mathbf{n}(\mathbf{q})$) і для поверхневої енергії (9.2). Для цього враховуємо, що радіус-вектор $\mathbf{r}(\mathbf{s}_j)$ довільної точки \mathbf{s}_j на поверхні j -ї частинки можна записати у вигляді

$$\mathbf{r}(\mathbf{s}_j) = \mathbf{r}_j + \boldsymbol{\rho}(\mathbf{s}_j), \quad (9.9)$$

де \mathbf{r}_j вказує на позицію, наприклад, центра мас j -ї частинки, а вектор $\boldsymbol{\rho}$ проведений з центра мас у точку \mathbf{s}_j на поверхні. Розвинемо $\mathbf{n}(\mathbf{s}_j) \equiv \mathbf{n}(\mathbf{r}_j + \boldsymbol{\rho})$ у ряд Тейлора за $\boldsymbol{\rho}$. Це дасть змогу виразити поле директора в довільній точці поверхні j -ї частинки через його значення і похідні, які обчислені в центрі мас частинки. Нагадаємо, що згідно з концепцією молекулярного поля директор в об'ємі, зайнятому стороннім включенням, вважається таким самим, як і за відсутності останнього. Отже, з точністю до третіх похідних

$$\mathbf{n}(\mathbf{s}_j) = \mathbf{n}(\mathbf{r}_j + \boldsymbol{\rho}) \approx \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_j) + (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)^2 \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_j). \quad (9.10)$$

Насправді такий розклад не є точним і не дає змогу отримати точні чисельні вирази для мультипольних коефіцієнтів навіть для слабкого зчеплення. Але, використовуючи такий розклад, можна отримати правильні якісні формули, які пов'язують пружну взаємодію між частинками з симетрією поля директора [68]. У виразі (9.2) обмежимося лише доданками, лінійними за $\delta\mathbf{n}$. Тоді

$$\begin{aligned} [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \times \mathbf{n}(\mathbf{s}_j)]^2 &= 1 - [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}_j)]^2 \approx 1 - [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \mathbf{n}_0]^2 - \\ &- 2 [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \mathbf{n}_0] [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_j)] + 2 [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \mathbf{n}_0] (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_j)] - \\ &- [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \mathbf{n}_0] (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)^2 [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_j)]. \end{aligned} \quad (9.11)$$

Враховуючи (9.5) і (9.11), записуємо поверхневу енергію $F_s = \sum_{j=1}^N F_s^j$, де F_s^j задано виразом (9.2). При цьому всі скалярні добутки записуємо в локальному базисі $(\mathbf{k}_1^j, \mathbf{k}_2^j, \mathbf{k}_3^j)$, пов'язаному з кожною з частинок. Наприклад,

$$\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_j) = \sum_{l=1,2,3} [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}_j) \cdot \mathbf{k}_l] [\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{k}_l] = \sum_{l=1,2,3} \nu_l (\delta\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_l). \quad (9.12)$$

У результаті отримуємо

$$\begin{aligned} F_s &= \sum_{j=1}^N \oint ds W_s \{1 - (\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}_0)^2\} + \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{q} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) \left\{ - \sum_{k,l} \alpha_{kl} (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{k}_k) [\delta\mathbf{n}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{k}_l] + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +i \sum_{k,l,m} \beta_{klm} (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{k}_k) [\delta \mathbf{n}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{k}_l] (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_m) + \\
& \left. + \sum_{k,l,m,n} \gamma_{klmn} (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{k}_k) [\delta \mathbf{n}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{k}_l] (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_m) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_n) \right\}. \quad (9.13)
\end{aligned}$$

Записані в локальній системі координат тензори

$$\alpha_{kl} = 2 \oint d\mathbf{s} W_s \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}), \quad (9.14)$$

$$\beta_{klm} = 2 \oint d\mathbf{s} W_s \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \rho_m(\mathbf{s}), \quad (9.15)$$

$$\gamma_{klmn} = \oint d\mathbf{s} W_s \nu_k(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \rho_m(\mathbf{s}) \rho_n(\mathbf{s}) \quad (9.16)$$

залежать від форми частинки та від розподілу сили зчеплення W_s на її поверхні. Зручно вибирати локальний базис так, щоб тензор α_{kl} був діагональним:

$$\alpha_{kl} = \alpha_k \delta_{kl}.$$

Поверхневу енергію (9.13) записано в локальному базисі, в той час як об'ємну (9.8) — у спеціальному базисі (9.7). Тому маємо записати скалярні добутки $\delta \mathbf{n}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{k}_l$ з рівняння (9.13) у базисі (9.7):

$$\begin{aligned}
\delta \mathbf{n}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{k}_l &= \sum_i [\mathbf{e}_i \cdot \delta \mathbf{n}(\mathbf{q})] (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{k}_l) = \\
&= \frac{1}{q_\perp} \{ \delta n_1(\mathbf{q}) [(\mathbf{q}_\perp \times \mathbf{n}_0) \cdot \mathbf{k}_l] + \delta n_2(\mathbf{q}) (\mathbf{q}_\perp \cdot \mathbf{k}_l) \}. \quad (9.17)
\end{aligned}$$

Нарешті запишемо умову мінімуму повної енергії $F_b + F_s$:

$$\frac{\delta}{\delta n_i(\mathbf{q})} \{F_b + F_s\} = 0,$$

або

$$\frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \{K_{ii} q_\perp^2 + K_{33} q_\parallel^2\} \delta n_i^*(\mathbf{q}) = -\frac{\delta}{\delta n_i(\mathbf{q})} F_s, \quad (9.18)$$

звідки

$$\delta n_i(\mathbf{q}) = -\frac{2(2\pi)^3}{K_{ii} q_\perp^2 + K_{33} q_\parallel^2} \left(\frac{\delta}{\delta n_i} F_s \right)^*. \quad (9.19)$$

Явний вигляд $[\delta/\delta n_i] F_s$ легко знайти з (9.13) у контексті (9.17). Підставляючи знайдений вираз у (9.19), отримуємо $\delta n_i(\mathbf{q})$ в явному вигляді, звідки після підстановки в (9.13) маємо

$$F_s = \sum_{j=1}^N \oint ds W_S \{1 - (\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}_0)^2\} + \\ + \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{j,j'} \sum_{l,l'} A_l^j A_{l'}^{j'} \int d\mathbf{q} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})] \times \\ \times \left\{ \frac{[\mathbf{k}_l^j \cdot (\mathbf{q}_\perp \times \mathbf{n}_0)] [\mathbf{k}_{l'}^{j'} \cdot (\mathbf{q}_\perp \times \mathbf{n}_0)]}{q_\perp^2 (K_{11}q_\perp^2 + K_{33}q_\parallel^2)} + \frac{(\mathbf{k}_l^j \cdot \mathbf{q}_\perp) (\mathbf{k}_{l'}^{j'} \cdot \mathbf{q}_\perp)}{q_\perp^2 (K_{11}q_\perp^2 + K_{33}q_\parallel^2)} \right\}, \quad (9.20)$$

де для скорочення запису введено оператори:

$$A_l^j = \sum_k \alpha_{kl} (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{k}_k^j) + \sum_{k,m} \beta_{klm} (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{k}_k^j) \left(\mathbf{k}_m^j \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \right) + \\ + \sum_{k,m,n} \gamma_{klmn} (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{k}_k^j) \left(\mathbf{k}_m^j \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \right) \left(\mathbf{k}_n^j \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \right). \quad (9.21)$$

В означенні (9.21) використано очевидну тотожність:

$$(\mathbf{k}_l^j \cdot \mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})] \equiv -i \left(\mathbf{k}_l^j \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \right) \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})].$$

Інтегрування (9.20) є особливо простим у базисі

$$\mathbf{r}_1 = \frac{\mathbf{R}_\perp \times \mathbf{n}_0}{R_\perp}, \quad \mathbf{r}_2 = \frac{\mathbf{R}_\perp}{R_\perp}, \quad \mathbf{r}_3 = \mathbf{n}_0, \quad (9.22)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}, \quad \mathbf{R}_\perp = \mathbf{n}_0 \times \mathbf{R}, \quad (9.23)$$

повернутому щодо базису (9.7) на деякий кут φ відносно осі $\mathbf{n}_0 = \mathbf{e}_3 = \mathbf{r}_3$. В обох базисах величини q_\parallel і q_\perp однакові. Оскільки в новому базисі

$$\exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})] \equiv \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) = \exp[-i(q_\perp R_\perp \cos \varphi + q_\parallel R_\parallel)],$$

і знаменники в (9.20) не залежать від φ , то інтегрування по φ не стано-

виль труднощів. Наприклад,

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{q} \frac{\exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})] (\mathbf{k}_l^j \cdot \mathbf{q}_\perp) (\mathbf{k}_{l'}^{j'} \cdot \mathbf{q}_\perp)}{q_\perp^2 (K_{22}q_\perp^2 + K_{33}q_\parallel^2)} = \int_0^\infty dq_\perp q_\perp \times \\ & \times \int_{-\infty}^\infty dq_\parallel \frac{\exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}]}{K_{22}q_\perp^2 + K_{33}q_\parallel^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\exp[-iq_\perp R_\perp \cos \varphi] (\mathbf{k}_l^j \cdot \mathbf{q}_\perp) (\mathbf{k}_{l'}^{j'} \cdot \mathbf{q}_\perp)}{q_\perp^2} = \\ & = \pi \int_0^\infty dq_\perp q_\perp \{Q_{l,l'}^+ J_0(q_\perp R_\perp) + Q_{l,l'}^- J_2(q_\perp R_\perp)\} \int_{-\infty}^\infty dq_\parallel \frac{\exp[-iq_\parallel R_\parallel]}{K_{22}q_\perp^2 + K_{33}q_\parallel^2}, \end{aligned}$$

де $J_n(x)$ — функція Бесселя n -го порядку, і

$$Q_{l,l'}^\pm = (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k}_l^j) (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k}_{l'}^{j'}) \pm (\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{k}_l^j) (\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{k}_{l'}^{j'}).$$

При інтегруванні по q_\perp і q_\parallel скористаємося співвідношеннями

$$\int_{-\infty}^\infty dq_\parallel \frac{\exp[-iq_\parallel R_\parallel]}{K_{22}q_\perp^2 + K_{33}q_\parallel^2} = \frac{\pi}{q_\perp \sqrt{K_{22}K_{33}}} \exp\left[-q_\perp R_\parallel \sqrt{\frac{K_{22}}{K_{33}}}\right]$$

і

$$\int_0^\infty dq_\perp q_\perp \exp\left[-q_\perp R_\parallel \sqrt{\frac{K_{22}}{K_{33}}}\right] J_n(q_\perp R_\perp) = \frac{\left(\sqrt{1+\gamma^2} - \gamma\right)^n}{R_\perp \sqrt{1+\gamma^2}},$$

де $\gamma = R_\parallel / R_\perp \sqrt{K_{22}/K_{33}}$. Не вдаючись у неважливі деталі подальших перетворень, запишемо остаточний вираз для поверхневої енергії:

$$\begin{aligned} F_s = & \sum_{j=1}^N \oint ds W_s \{1 - (\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}_0)^2\} + \\ & + \frac{1}{4\pi} \sum_{j,j'} \sum_{l,l'} A_l^j A_{l'}^{j'} \sum_{\mu} \frac{1}{\sqrt{K_{\mu\mu}}} \left\{ \frac{Q_{l,l'}^+}{\sqrt{K_{33}R_\perp^2 + K_{\mu\mu}R_\parallel^2}} + \right. \\ & \left. + (-1)^\mu \frac{Q_{l,l'}^-}{R_\perp^2} \frac{\left(\sqrt{K_{33}R_\perp^2 + K_{\mu\mu}R_\parallel^2} - \sqrt{K_{\mu\mu}R_\parallel^2}\right)^2}{\sqrt{K_{33}R_\perp^2 + K_{\mu\mu}R_\parallel^2}} \right\}. \quad (9.24) \end{aligned}$$

Підставивши (9.19) у вираз для об'ємної енергії (9.8), нескладно переко-
нати, що вирази для F_b та F_s ідентичні за винятком першого доданку
в (9.24). Цей доданок, проте, відповідає енергії окремого ізольовано-
го включення, а тому не пов'язаний з взаємодією між частинками. Із
структури виразу (9.24) зрозуміло, що доданки з фіксованими індекса-
ми j та j' в повній енергії $F_b + F_s$ описують взаємодію між j -ю та j' -ю
частинками через деформації поля директора:

$$U_{j,j'} = \frac{1}{2\pi} \sum_{j,j'} \sum_{l,l'} A_l^j A_{l'}^{j'} \sum_{\mu} \frac{1}{\sqrt{K_{\mu\mu}}} \left\{ \frac{Q_{l,l'}^+}{\sqrt{K_{33}R_{\perp}^2 + K_{\mu\mu}R_{\parallel}^2}} + \right. \\ \left. + (-1)^{\mu} \frac{Q_{l,l'}^-}{R_{\perp}^2} \frac{\left(\sqrt{K_{33}R_{\perp}^2 + K_{\mu\mu}R_{\parallel}^2} - \sqrt{K_{\mu\mu}R_{\parallel}^2} \right)^2}{\sqrt{K_{33}R_{\perp}^2 + K_{\mu\mu}R_{\parallel}^2}} \right\}. \quad (9.25)$$

Цей вираз є справедливим у випадку частинок довільної форми та слаб-
кого зчеплення і враховує різницю пружних сталей рідкого кристала.

Зазначимо, що вище ми не враховували пружний K_{24} -член у поверх-
невій енергії. Якщо його врахувати, то поряд з тензорними характери-
стиками α_{kl} , β_{klm} та γ_{klmn} можна ввести додаткові тензорні характери-
стики:

$$d_{lm} = -K_{24} \oint ds \nu_l \rho_m, \quad d_l = -K_{24} \oint ds \nu_l, \quad (9.26) \\ p_m = -K_{24} \oint ds \nu_3 \rho_m, \quad g = -K_{24} \oint ds \nu_3$$

і використати попередню схему знаходження енергії взаємодії. Тоді для
аксіально-симетричних частинок останню можна записати так:

$$U(r) = ((\beta_{3ls} \partial_s + g \partial_l - d_l \partial_3)^2 + \\ + (\gamma_{3lst} \partial_s \partial_t + p_m \partial_m \partial_l - d_{lt} \partial_t \partial_3)^2) \frac{1}{4\pi K r}. \quad (9.27)$$

Як бачимо, поверхневий член зумовлює лише перенормування коефіці-
єнтів при дипольному і квадрупольному доданках і не змінює характер
взаємодії.

9.2 Екранування пружної взаємодії в системі багатьох частинок

Як і в додатку 9.1, обмежимося рамками газового наближення, тобто вважаємо парціальний об'єм частинок малим $cv \ll 1$, де $c = N/V$ — їхня концентрація, а v — об'єм однієї колоїдної частинки. Для деяких реальних систем (див., наприклад, [254]) $c = 10^{10} \text{см}^{-3}$, $v = 10^{-15} \text{см}^3$, $cv = 10^{-5}$, отже, наше припущення є вірним. За таких умов поле директора

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}), \quad |\delta\mathbf{n}| \ll 1 \quad (9.28)$$

плавно змінюється в усьому об'ємі системи і може вважатися визначеним навіть усередині частинок. Знову, як і в додатку 9.1, фур'є-представлення об'ємної енергії нематичного рідкого кристала записуємо в спеціальному базисі:

$$\mathbf{e}_1 = \frac{[\mathbf{q}_\perp \times \mathbf{n}_0]}{q_\perp}, \quad \mathbf{e}_2 = \frac{\mathbf{q}_\perp}{q_\perp}, \quad \mathbf{e}_3 = \mathbf{n}_0, \quad (9.29)$$

де $\mathbf{q}_\perp = \mathbf{n}_0 \times \mathbf{q}$, і, відповідно, $\mathbf{q} = (q_\perp, 0, q_\parallel)$ і $\delta\mathbf{n} = (\delta n_1, \delta n_2, 0)$. Тоді

$$F_b = \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \{K_{ii} q_\perp^2 + K_{zz} q_\parallel^2\} |\delta n_i(\mathbf{q})|^2, \quad (9.30)$$

де $\delta\mathbf{n}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}] \delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$.

Директор на поверхні p -ї частинки виразимо за допомогою градієнтного розвинення $\delta\mathbf{n}(\mathbf{s})$ навколо її центра \mathbf{R}_p :

$$\mathbf{n}(\mathbf{s}) \approx \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{R}_p) + (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) \delta\mathbf{n}(\mathbf{R}_p) + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)^2 \delta\mathbf{n}(\mathbf{R}_p), \quad (9.31)$$

де $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{s} - \mathbf{R}_p$. Насправді такий розклад не є точним і не дає змогу отримати точні чисельні вирази для мультипольних коефіцієнтів навіть для слабкого зчеплення. Але за його допомогою можна отримати правильні якісні формули, які пов'язують пружну взаємодію між частинками з симетрією поля директора [68] і якісно передбачити екранування пружної взаємодії в системі багатьох частинок. Виберемо жорстко фіксовану в просторі прямокутну систему координат (x, y, z) з віссю z , паралельною недеформованому директору \mathbf{n}_0 . Підставимо (9.31) у скалярний добуток $[\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s})]^2$. У додатку 9.1 при виведенні виразу для взаємодії двох

частинок через деформації поля директора ми обмежилися в такому добутку лише лінійними за δn_x і δn_y доданками. Тепер врахуємо також квадратичні доданки:

$$\begin{aligned} [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s})]^2 &= (\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n}_0)^2 + \\ &+ 2(\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n}_0)(\boldsymbol{\nu} \cdot \delta \mathbf{n}) + 2(\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n}_0)(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)(\boldsymbol{\nu} \cdot \delta \mathbf{n}) + 2(\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n}_0)(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)^2(\boldsymbol{\nu} \cdot \delta \mathbf{n}) + \\ &+ (\boldsymbol{\nu} \cdot \delta \mathbf{n})^2, \end{aligned} \quad (9.32)$$

де $\boldsymbol{\nu} = \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})$ і $\delta \mathbf{n} = \delta \mathbf{n}(\mathbf{R}_p)$. Цей вираз містить два малі параметри: перпендикулярні відхилення директора $|\delta \mathbf{n}_x|, |\delta \mathbf{n}_y| \sim \varepsilon$, $\delta \mathbf{n}_z \sim \varepsilon^2$ та відношення $\sigma = \rho/l$ розміру частинки ρ до характерної довжини деформацій директора l . У додатку 9.1 ми обмежилися доданками, пропорційними ε , $\sigma\varepsilon$ і $\sigma^2\varepsilon$. При цьому ряд Тейлора по σ є якісно еквівалентним мультипольному розвиненню. Нижче доповнимо розгляд доданком, який пропорційний ε^2 . У випадку малих концентрацій колоїдних частинок він є несуттєвим. Однак у концентрованих розчинах середня відстань між частинками мала, тому деформації, які створені окремим включенням, можуть істотно залежати від його оточення. Для врахування такої можливості одних лише лінійних за деформаціями доданків недостатньо.

Запишемо скалярні добутки $[\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s})]$ у локальному базисі $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)$, зв'язаному з кожною частинкою. Наприклад, $\boldsymbol{\nu} \cdot \delta \mathbf{n} = \sum_{l=1,2,3} (\boldsymbol{\nu} \times \mathbf{k}_l)(\delta \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_l) = \nu_l \delta n_\mu k_{l\mu} + \nu_l \delta n_3 k_{l3}$, де $\nu_l = (\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{k}_l)$, $k_{l3} = (\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{n}_0)$ і $\delta n_3 = -\frac{1}{2}(\delta n_x^2 + \delta n_y^2)$. Тоді поверхнева енергія набуває вигляду $F_s = F_s^{(0)} + F_s^{(1)} + F_s^{(2)}$, де

$$F_s^{(0)} = N \oint ds W_s [\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}_0]^2, \quad (9.33)$$

$$F_s^{(1)} \approx \sum_p \oint ds W_s \nu_l \nu_m k_{l3} \{ 2\delta n_\mu k_{l\mu} + 2(\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla) \delta n_\mu k_{l\mu} + (\boldsymbol{\rho} \cdot \nabla)^2 \delta n_\mu k_{l\mu} \}, \quad (9.34)$$

$$F_s^{(2)} = \sum_p \oint ds W_s \nu_l \nu_m \{ \delta n_\mu \delta n_\nu k_{l\mu} k_{l\nu} - (\delta n_x^2 + \delta n_y^2) k_{l3} k_{m3} \}. \quad (9.35)$$

Тут N — загальна кількість колоїдних частинок в об'ємі V нематичного рідкого кристала, $F_s^{(1)}$ та $F_s^{(2)}$ — відповідно лінійні та квадратичні за δn_μ складові поверхневої енергії. Останні можна виразити також у термінах

тензорів (9.14):

$$F_s^{(1)} = \sum_p \{ \alpha_{lm} + \beta_{lms} (\mathbf{k}_s \cdot \nabla) + \gamma_{lmst} (\mathbf{k}_s \cdot \nabla) (\mathbf{k}_s \cdot \nabla) (\mathbf{k}_t \cdot \nabla) \} \delta n_\mu k_{l_\mu} k_{m_3}, \quad (9.36)$$

$$F_s^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_p \alpha_{lm} \{ \delta n_\mu \delta n_\nu k_{l_\mu} k_{m_\nu} - (\delta n_x^2 + \delta n_y^2) k_{l_3} k_{m_3} \}. \quad (9.37)$$

Суттєва відмінність такого підходу від використаного в додатку 9.1 криється в доданку (9.37), який є квадратичним за δn_μ і враховує таким чином вплив решти частинок на деформації, створені однією частинкою. Саме цей доданок, як побачимо далі, призводить до екранування міжчастинкової взаємодії. Деякі його особливості можна вже встановити. Так, легко побачити, що $F_s^{(2)}$ є нульовим для сферичних частинок. Справді, $\alpha_{lm} = \alpha \delta_{lm}$ і $k_{l_\mu} k_{l_\nu} = \delta_{\mu\nu}$ у разі сферичної геометрії, а отже, $F_s^{(2)} \equiv 0$.

Щоб описати ефект екранування аналітично, перейдемо до континуальної границі у виразі (9.37). Тоді можемо замінити суму за частинками інтегруванням по всьому об'єму рідкого кристала $\sum_p \Rightarrow c \int dV$, де $c = N/V$ — концентрація частинок:

$$F_s^{(2)} = \frac{c}{2} \int dV \tilde{a}_{\mu\nu} \delta n_\mu(\mathbf{x}) \delta n_\nu(\mathbf{x}), \quad (9.38)$$

$$\tilde{a}_{\mu\nu} = \alpha_{lm} [k_{l_\mu} k_{m_\nu} - k_{l_3} k_{m_3} \delta_{\mu\nu}]. \quad (9.39)$$

У представленні Фур'є

$$F_s^{(2)} = \frac{c}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \tilde{a}_{\mu\nu} \delta n_\mu(\mathbf{q}) \delta n_\nu^*(\mathbf{q}). \quad (9.40)$$

У виразі (9.40) тензор $\tilde{a}_{\mu\nu}$ записаний у (x, y, z) координатній системі, що не дуже зручно. Доцільніше представити поверхневу енергію в тому самому базисі (9.29), що й об'ємну енергію (9.30). Нагадаємо, що базис $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ є повернутим на кут $\psi(\mathbf{q})$ відносно (x, y, z) навколо осі z . У такому базисі директор має складові $\delta \setminus = (\delta n_1, \delta n_2, 0)$, де $\delta n_\mu = \omega_{\mu i} \delta n_i$ ($\mu = x, y$ та $i = 1, 2$) з матрицею повороту:

$$\omega_{\mu i} = \begin{bmatrix} \cos \psi & -\sin \psi \\ \sin \psi & \cos \psi \end{bmatrix}. \quad (9.41)$$

Таким чином, у базисі $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ поверхнева енергія має вигляд

$$F_s^{(1)} = \sum_p \frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \{ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_p} a_m^* (\delta\mathbf{n}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{k}_m) + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_p} a_m (\delta\mathbf{n}^*(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{k}_m) \}, \quad (9.42)$$

$$a_m = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_0) [\alpha_{lm} + i\beta_{lms} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_s) - \gamma_{lmst} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_s) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_t)], \quad (9.43)$$

$$F_s^{(2)} = \frac{c}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} a_{ij} \delta n_i(\mathbf{q}) \delta n_j^*(\mathbf{q}), \quad (9.44)$$

$$a_{ij} = \omega_{i\mu}^T \tilde{a}_{\mu\nu} \omega_{\nu j}. \quad (9.45)$$

Тепер можемо представити повну енергію системи як $F_{\text{total}} = F_s^{(0)} + F_{\text{el}}$, де пружна енергія

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} V_{ij}(\mathbf{q}) \delta n_i(\mathbf{q}) \delta n_j^*(\mathbf{q}) + b_i^*(\mathbf{q}) \delta n_i(\mathbf{q}) + b_i(\mathbf{q}) \delta n_i^*(\mathbf{q}), \quad (9.46)$$

$$V_{ij}(\mathbf{q}) = (K_{ii} q_{\perp}^2 + K_{33} q_{\parallel}^2) \delta_{ij} + ca_{ij}, \quad (9.47)$$

$$b_i(\mathbf{q}) = \sum_p e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_p} a_m k_{m_i}. \quad (9.48)$$

Тут $m = 1, 2, 3$, $i, j = 1, 2$, а $\delta n_i(\mathbf{q})$ і k_{m_i} є відповідними проекціями на базис $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$.

Оскільки $F_s^{(0)}$ не залежить від $\delta\mathbf{n}$, умова екстремальності F_{total} зводиться до

$$\frac{\delta}{\delta n_j^*(\mathbf{q})} F_{\text{el}} = V_{ij}(\mathbf{q}) \delta n_i(\mathbf{q}) + b_j(\mathbf{q}) = 0, \quad (9.49)$$

звідки

$$\delta n_i(\mathbf{q}) = -V_{ij}^{-1}(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}). \quad (9.50)$$

Або те саме в матричній формі:

$$\begin{bmatrix} \delta n_1(\mathbf{q}) \\ \delta n_2(\mathbf{q}) \end{bmatrix} = -\frac{1}{D} \begin{bmatrix} V_{22} & -V_{12} \\ -V_{12} & V_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1(\mathbf{q}) \\ b_2(\mathbf{q}) \end{bmatrix} \quad (9.51)$$

з визначником $D = V_{11} V_{22} - V_{12}^2$. Знайдене поле директора можемо підставити у вираз (9.46) і отримати енергію деформацій нематичного рідкого кристала за високої концентрації колоїдних частинок:

$$F_{\text{el}} = -\frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} V_{ij}^{-1}(\mathbf{q}) b_i^*(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}) < 0. \quad (9.52)$$

Уводимо оператори \widehat{A}_m такі, що

$$\widehat{A}_m e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = a_m e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (9.53)$$

$$\widehat{A}_m = (\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{n}_0) [\alpha_{lm} + \beta_{lms} (\mathbf{k}_s \cdot \nabla) + \gamma_{lmst} (\mathbf{k}_s \cdot \nabla) (\mathbf{k}_t \cdot \nabla)], \quad (9.54)$$

тоді пружну енергію F_{el} записуємо у вигляді $F_{el} = \frac{1}{2} \sum_{p,p'} U_{pp'}$, де

$$U_{pp'} = -\frac{1}{(2\pi)^3} \widehat{A}_m^p \widehat{A}_{m'}^{p'} \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'})} V_{ij}^{-1}(\mathbf{q}) k_{m_i} k_{m'_j}. \quad (9.55)$$

Індекс p означає, що слід замінити $\nabla \Rightarrow \partial/\partial\mathbf{r}_p$ в операторі \widehat{A}_m^p і т.д. $U_{pp'}$ — енергія взаємодії між частинками p та p' , спричиненої довгохвильовими деформаціями поля директора. Вираз (9.55) є справедливим для довільної форми та орієнтації включення і враховує, крім того, вплив усіх інших частинок на потенціал парної взаємодії.

Хоча вираз (9.55) є точним, обчислити його аналітично досить складно. У загальному випадку потенціал взаємодії $U_{pp'} = U(\mathbf{R}, \boldsymbol{\Omega})$ залежить від трьох складових вектора $\mathbf{R} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}$ та від трьох кутів Ейлера $\boldsymbol{\Omega}$, які визначають орієнтацію частинок у просторі (вважаємо, що всі частинки орієнтовані однаково). Щоб трохи спростити задачу, розглянемо аксіально-симетричні частинки. Потенціал їхньої взаємодії $U(\mathbf{R}, \theta)$ залежить лише від однієї кутової змінної θ — кута між віссю симетрії частинки та директором \mathbf{n}_0 . Якщо $\theta = 0$, то осі усіх частинок є паралельними до основного стану директора. Тоді вся система є аксіально-симетричною відносно \mathbf{n}_0 , і потенціал $U = U(R_{\perp}, R_{\parallel})$ залежить лише від величин перпендикулярної та паралельної проєкцій \mathbf{R} на \mathbf{n}_0 . Якщо ж $\theta \neq 0$, то в системі з'являється ще один виділений напрямок, уздовж якого орієнтовані осі частинок. Нехай вектор \mathbf{s} позначає проєкцію цього напрямку на площину, перпендикулярну до \mathbf{n}_0 , $\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}_0 = 0$. У такому випадку $U = U(R_{\perp}, U_{\parallel}, \varphi, \theta)$, де φ — азимутальний кут між \mathbf{R} та \mathbf{s} . Усереднимо по φ . Для цього тензор a_{ij} з (9.44) усереднимо по ψ і відкинемо недіагональні елементи. В такому діагональному наближенні

$$a_{ij}(\psi, \theta) \rightarrow \langle a_{ij} \rangle_{\psi} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \tilde{a}_{11} + \tilde{a}_{22} & 0 \\ 0 & \tilde{a}_{11} + \tilde{a}_{22} \end{bmatrix} = a(\theta) \delta_{ij}, \quad (9.56)$$

де $a(\theta) = \frac{1}{2}(\tilde{a}_{11} + \tilde{a}_{22})$. Коефіцієнт $a(\theta)$ залежить від форми частинок. Наприклад, для циліндрів, радіус яких набагато менший за довжину ($r \ll L$), $a(\theta) = \pi r L W (2 - 3 \sin^2 \theta)$; а для дисків ($r \gg L$) $a(\theta) =$

$= 2\pi r^2 W(1 - 3\cos^2\theta)$. Хоча діагональне наближення є точним лише при $\theta = 0$, воно має одну важливу властивість — пропагатор $V_{ij}^{-1}(\mathbf{q})$ в ньому є діагональним:

$$V_{ij}^{-1}(\mathbf{q}) = [K_{ii}q_{\perp}^2 + K_{33}q_{\parallel}^2 + ca(\theta)]^{-1} \delta_{ij}, \quad (9.57)$$

що в свою чергу дає змогу знайти явний вигляд потенціалу взаємодії аналітично.

Справді, в діагональному наближенні

$$U_{pp'} = -\frac{1}{8\pi} \widehat{A}_l^p \widehat{A}_{l'}^{p'} I_{ll'}(\mathbf{R}), \quad (9.58)$$

де $I_{ll'} = I_{1ll'} + I_{2ll'}$,

$$I_{1ll'}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \frac{(\mathbf{k}_l \cdot [\mathbf{q}_{\perp} \times \mathbf{n}_0]) (\mathbf{k}_{l'} \cdot [\mathbf{q}_{\perp} \times \mathbf{n}_0])}{\pi^2 q_{\perp}^2 [K_{11}q_{\perp}^2 + K_{33}q_{\parallel}^2 + ca(\theta)]}, \quad (9.59)$$

$$I_{2ll'}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \frac{(\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{q}_{\perp}) (\mathbf{k}_{l'} \cdot \mathbf{q}_{\perp})}{\pi^2 q_{\perp}^2 [K_{11}q_{\perp}^2 + K_{33}q_{\parallel}^2 + ca(\theta)]}. \quad (9.60)$$

Інтеграли (9.59) та (9.60) легко обчислити в базисі

$$\mathbf{r}_1 = \frac{\mathbf{R}_{\perp} \times \mathbf{n}_0}{R_{\perp}}, \quad \mathbf{r}_2 = \frac{\mathbf{R}_{\perp}}{R_{\perp}}, \quad \mathbf{r}_3 = \mathbf{n}_0, \quad \mathbf{R}_{\perp} = \mathbf{n}_0 \times \mathbf{R}, \quad (9.61)$$

повернутому відносно базису (9.29) на деякий кут φ відносно осі $\mathbf{n}_0 = \mathbf{e}_3 = \mathbf{r}_3$. В обох базисах величини q_{\parallel} і q_{\perp} однакові. Оскільки $\exp[-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}] = \exp[-i(q_{\perp}R_{\perp}\cos\varphi + q_{\parallel}R_{\parallel})]$ і знаменники виразів (9.59) і (9.60) не залежать від φ , використовуючи інтегрування по φ , отримуємо

$$I_{\mu ll'}(\mathbf{R}) = \int_0^{\infty} dq_{\perp} q_{\perp} \{Q_{l,l'}^+ J_0(q_{\perp}R_{\perp}) + (-1)^{\mu} Q_{l,l'}^- J_2(q_{\perp}R_{\perp})\} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dq_{\parallel} \frac{\exp[-iq_{\parallel}R_{\parallel}]}{\pi [K_{\mu\mu}q_{\perp}^2 + K_{33}q_{\parallel}^2 + ca(\theta)]}, \quad (9.62)$$

де $\mu = 1, 2$, $Q_{l,l'}^{\pm} = (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k}_l)(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k}_{l'}) \pm (\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{k}_l)(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{k}_{l'})$, а $J_0(x)$ і $J_2(x)$ — відповідні функції Бесселя.

Уважно розглянемо функцію $a(\theta)$. Нехай для визначеності маємо циліндричні частинки, тоді $a(\theta) = \pi r L W (2 - 3 \sin^2 \theta)$. Якщо маємо справу з планарним анкорінгом $W > 0$, то рівноважною орієнтацією частинок є $\theta = 0$, і $a_{\text{planar}}(0) = 2\pi r L W > 0$. Якщо ж анкорінг нормальний $W < 0$, то в рівновазі $\theta = \pi/2$, і знову $a_{\text{normal}}(\pi/2) = -\pi r L W > 0$.

Увівши $p_\mu = \sqrt{K_{\mu\mu}/K_{33}R_{||}}$, $s = R_\perp$ і $z_\mu = \sqrt{ca(\theta)/K_{\mu\mu}}$, результати інтегрування (9.59) і (9.60) по $q_{||}$ можемо записати у вигляді

$$I_{\mu l' l''}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{K_{\mu\mu}K_{33}}} \int_0^\infty dq_\perp q_\perp \frac{\exp[-p_\mu \sqrt{q_\perp^2 + z_\mu^2}]}{\sqrt{q_\perp^2 + z_\mu^2}} \times \\ \times \{Q_{l',l''}^+ J_0(sq_\perp) + (-1)^\mu Q_{l',l''}^- J_2(sq_\perp)\}. \quad (9.63)$$

Для функцій Бесселя справедливо

$$J_2(x) = \frac{2}{x} J_1(x) - J_0(x). \quad (9.64)$$

Тому, використовуючи співвідношення

$$\int_0^\infty dq_\perp q_\perp \frac{\exp[-p_\mu \sqrt{q_\perp^2 + z_\mu^2}]}{\sqrt{q_\perp^2 + z_\mu^2}} J_0(sq_\perp) = \frac{\exp[-z_\mu \sqrt{p_\mu^2 + s^2}]}{\sqrt{p_\mu^2 + s^2}},$$

$$\int_0^\infty dq_\perp q_\perp \frac{\exp[-p_\mu \sqrt{q_\perp^2 + z_\mu^2}]}{\sqrt{q_\perp^2 + z_\mu^2}} J_1(sq_\perp) = \frac{1}{sz_\mu} \exp[-p_\mu z_\mu - z_\mu \sqrt{p_\mu^2 + s^2}],$$

знаходимо

$$I_{\mu l' l''}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{K_{\mu\mu}K_{33}}} \left\{ [Q_{l',l''}^+ + (-1)^{\mu+1} Q_{l',l''}^-] \frac{\exp[-z_\mu \sqrt{p_\mu^2 + s^2}]}{\sqrt{p_\mu^2 + s^2}} + \right. \\ \left. + (-1)^\mu Q_{l',l''}^- \frac{2}{s^2 z_\mu} \exp[-p_\mu z_\mu - z_\mu \sqrt{p_\mu^2 + s^2}] \right\}. \quad (9.65)$$

Таким чином, потенціал парної взаємодії описується виразом

$$U_{pp'} = -\frac{1}{8\pi} \widehat{A}_l^p \widehat{A}_{l'}^{p'} [I_{1l'l''}(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}) + I_{2l'l''}(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'})], \quad (9.66)$$

який в одноконстантному наближенні переходить в (9.71).

Раніше ми розглядали взаємодію між двома окремими частинками, що внесені в рідкий кристал. Якщо в системі присутні також інші частинки, то вони можуть впливати на потенціал парної взаємодії. Поки відстань між виділеними частинками p та p' мала, цей вплив незначний. Але з її збільшенням зростає і кількість інших частинок між двома обраними. Зрозуміло, що за таких умов створені ними деформації можуть суттєво змінювати профіль директора \mathbf{i} , як наслідок, потенціал взаємодії. Подібний ефект відчувають двоє людей, що намагаються розмовляти у натовпі. Чим більше сторонніх співрозмовників знаходиться між ними, тим гірше вони чують один одного.

Решта частинок повинна впливати на ефективну взаємодію цих двох частинок хоча б тому, що кожна частинка вносить змінення в розподіл директора. У праці [111] показано, що колективний вплив приводить до екранування парної взаємодії.

Щоб проілюструвати наші міркування конкретним прикладом, розглянемо систему циліндричних частинок. Нехай їхні довгі осі задані одиничним вектором \mathbf{u} , направленим під кутом θ до \mathbf{n}_0 . Директор в далекій від включення зоні можна представити як $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$, де $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\delta n_x, \delta n_y, 0)$. Для подальшого аналізу зручно представити $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$ у вигляді векторного добутку $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}) \times \mathbf{n}_0$, де $\Delta\omega_x = \Delta\omega_y = 0$. Оскільки ω_z може бути довільним, покладемо $\Delta\omega_z = 0$. Тоді

$$\boldsymbol{\omega}(r) = \boldsymbol{\varkappa} \frac{1}{r} + \boldsymbol{\chi} : \nabla \frac{1}{r} + \dots \quad (9.67)$$

Цікавим тут є перший доданок. У нематичному стані \mathbf{n} та $-\mathbf{n}$ еквівалентні, тому $\boldsymbol{\varkappa}$ має бути парною функцією і \mathbf{n}_0 , і \mathbf{u} . Найбільш загальний вектор, побудований з векторів \mathbf{u} і \mathbf{n}_0 і парний за кожним з них, можна записати у вигляді

$$\boldsymbol{\varkappa} = l(\cos \theta) \mathbf{n}_0 \times \mathbf{u}, \quad (9.68)$$

де $l(x)$ — непарна функція x . Тоді

$$\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \frac{l(\cos \theta)}{r} \mathbf{u}_\perp. \quad (9.69)$$

Звернемо увагу, що коефіцієнт при $1/r$ дорівнює нулю, коли \mathbf{u} паралельний або перпендикулярний до \mathbf{n}_0 (в останньому випадку $l(0) = 0$). Це повністю відповідає отриманим раніше симетрійним вимогам до існування пружних монополів. Позначимо для скорочення записів $l(\cos \theta) = l_1$.

У праці [1] показано, що в такому випадку енергія деформацій має вигляд $\delta F = 4\pi K l_1 \sin \theta \delta \theta$, з якого випливає, що якщо орієнтація частинки, яка паралельна директору, відповідає мінімуму енергії, то l_1 має бути додатнім.

Пригадаємо, що у нас є система багатьох ідентичних частинок з координатами \mathbf{r}_p . Тоді, користуючись (9.69), деформації $\delta \mathbf{n}(\mathbf{r})$, які створені всіма частинками, можна записати наступним чином:

$$\delta \mathbf{n}(\mathbf{r}) = \sum_p \frac{l_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|} \left[\mathbf{u}_{p\perp} - \delta \mathbf{n}(\mathbf{r}_p) \right].$$

Уведення доданку $\delta \mathbf{n}(\mathbf{r}_p)$ дало змогу врахувати, що частинки, орієнтовані вздовж $\mathbf{n}_0 + \delta \mathbf{n}(\mathbf{r}_p)$, не індукують довгохвильових деформацій.

Перейдемо до континуального (за розподілом частинок) наближення $\sum \rightarrow c \int dV$, де $c = N/V$ — концентрація частинок. Подіявши оператором ∇^2 на обидві сторони останнього рівняння, отримаємо, що

$$\delta \mathbf{n}(\mathbf{r}) = c l_1 \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-\xi_{\text{exp}} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{u}_{\perp}(\mathbf{r}') \quad (9.70)$$

з $\xi_{\text{exp}}^2 = 4\pi c l_1 > 0$. Таким чином, вплив кожної частинки на поле директора обмежений відстанню ξ_{exp}^{-1} . Зрозуміло, що таке екранування повинне проявитися і в потенціалі міжчастинкової взаємодії.

Справді, після нескладних, але громіздких розрахунків (див. додаток 9.2) отримуємо потенціал взаємодії в одноконстантному наближенні:

$$U_{pp'} = - \sum_{m,m'=x,y,z} \frac{Q_{m,m'}^+ \hat{A}_m^p \hat{A}_{m'}^{p'}}{8\pi K} \left[\frac{\exp[-\xi |\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}|]}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}|} \right]. \quad (9.71)$$

Явний вигляд $Q_{m,m'}^{(+)}$ і операторів \hat{A}_m наведено у параграфі 4.6. Тут зупинимося детальніше лише на оберненій довжині екранування $\xi = \sqrt{\frac{c(a_{11}+a_{22})}{2K}}$, де a_{11} і a_{22} — відповідні компоненти тензора:

$$a_{\mu\nu} = \alpha_{lm} [k_{l\mu} k_{m\nu} - k_{l3} k_{m3} \delta_{\mu\nu}].$$

Нагадаємо, що $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)$ — локальний базис, жорстко зв'язаний з частинкою, і $\alpha_{lm} = 2 \oint ds W(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \nu_m(\mathbf{s})$, де $\boldsymbol{\nu}$ — нормаль до поверхні частинки. Отже, чітко бачимо, що макроскопічна концентрація c частинок приводить до екранування потенціалу парної взаємодії з довжиною екранування $\xi^{-1} \approx \sqrt{K/|W|cS}$, де $|W|$ — абсолютна величина

зчеплення, а S — поверхня частинки. Оскільки концентрація входить лише у вираз для оберненої довжини екранування ξ , то при $c \rightarrow 0$ $\xi \rightarrow 0$, і екранування зникає. Зазначимо, що через присутність тензора α_{lm} екранування має анізотропну природу в тому сенсі, що воно відбувається лише для анізотропних деформаційних шуб. Справді, у випадку сферично-симетричного розподілу директора $\alpha_{lm} = \alpha \delta_{lm}$, $k_\mu k_\nu = \delta_{\mu\nu}$ і $a_{\mu\nu} \equiv 0$.

Сформулюємо просте правило: для того щоб у рідкокристалічному колоїді спостерігалися далекодіючі пружні взаємодії, характерна відстань між частинками $\langle l \rangle = 1/\sqrt[3]{c}$ не повинна перевищувати довжину екранування $\xi^{-1} \approx \sqrt{K/|W|cS}$.

9.3 Основні похідні від функцій Гріна для холестеричної комірки

У наведених далі виразах $\rho = \rho_> - \rho_<$ позначає відстань між частинками в площині xy , θ — кут між ρ і віссю x , $q = \frac{N\pi}{L}$, $\mu_n = \frac{n\pi}{L}$, $\lambda_n = \frac{\pi}{L} \sqrt{n^2 + N^2}$ і $K_m^{(p)}(x) = \frac{d^p}{dx^p} K_m(x)$,

$$\frac{\partial^4 G_u}{\partial x \partial x' \partial y \partial y'} = -\frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} [A_0 + A_2], \quad (9.72)$$

де

$$A_0 = -\frac{\mu_n}{\rho} K_0'(\mu_n \rho) \cos^2 \theta - \mu_n^2 K_0''(\mu_n \rho) \sin^2 \theta \quad (9.73)$$

і

$$A_2 = \frac{2}{\rho^2} K_2(\mu_n \rho) [\cos 2\theta + \cos 4\theta] + \frac{\mu_n}{\rho} K_2'(\mu_n \rho) \left[\frac{5}{2} \sin^2 2\theta - \cos^2 \theta \right] - \mu_n^2 K_2''(\mu_n \rho) \cos 2\theta \sin^2 \theta, \quad (9.74)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{\partial^2 G_u}{\partial y' \partial y'} - \frac{\partial^2 G_u}{\partial x' \partial x'} \right) &= \frac{\partial^2}{\partial x' \partial y'} \left(\frac{\partial^2 G_u}{\partial y \partial y} - \frac{\partial^2 G_u}{\partial x \partial x} \right) = \\ &= \frac{1}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} \times \\ &\times \left[\frac{8}{\rho^2} K_2(\mu_n \rho) - \frac{5\mu_n}{\rho} K_2'(\mu_n \rho) + \mu_n^2 K_2''(\mu_n \rho) \right] \sin 4\theta, \quad (9.75) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial x'} = -\frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} [K_0(\lambda_n \rho) + K_2(\lambda_n \rho) \cos 2\theta], \quad (9.76)$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z} = -\frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \cos \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} [K_0(\lambda_n \rho) + K_2(\lambda_n \rho) \cos 2\theta], \quad (9.77)$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial x \partial x' \partial z'} = -\frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \sin \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} [K_0(\lambda_n \rho) + K_2(\lambda_n \rho) \cos 2\theta], \quad (9.78)$$

$$\frac{\partial^4 G_v}{\partial x \partial x' \partial z \partial z'} = -\frac{2\pi^2}{L^3} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n^2 \cos \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} [K_0(\lambda_n \rho) + K_2(\lambda_n \rho) \cos 2\theta], \quad (9.79)$$

$$\frac{\partial^2 G_v}{\partial y \partial y'} = -\frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} [K_0(\lambda_n \rho) - K_2(\lambda_n \rho) \cos 2\theta], \quad (9.80)$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z} = -\frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \cos \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} [K_0(\lambda_n \rho) - K_2(\lambda_n \rho) \cos 2\theta], \quad (9.81)$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial y \partial y' \partial z'} = -\frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \sin \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} [K_0(\lambda_n \rho) - K_2(\lambda_n \rho) \cos 2\theta], \quad (9.82)$$

$$\frac{\partial^4 G_v}{\partial y \partial y' \partial z \partial z'} = -\frac{2\pi^2}{L^3} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n^2 \cos \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} [K_0(\lambda_n \rho) - K_2(\lambda_n \rho) \cos 2\theta], \quad (9.83)$$

$$\frac{\partial^2 G_v}{\partial x' \partial y} = \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial y'} = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} K_2(\lambda_n \rho) \sin 2\theta, \quad (9.84)$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial x' \partial y \partial z} = \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial y' \partial z} = \frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \cos \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z'}{L} K_2(\lambda_n \rho) \sin 2\theta, \quad (9.85)$$

$$\frac{\partial^3 G_v}{\partial x' \partial y \partial z'} = \frac{\partial^2 G_v}{\partial x \partial y' \partial z'} = \frac{2\pi}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 n \sin \frac{n\pi z}{L} \cos \frac{n\pi z'}{L} K_2(\lambda_n \rho) \sin 2\theta. \quad (9.86)$$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] *Жен П. де* Физика жидких кристаллов. — М: Мир, 1977.
- [2] *Chaykin A. F., Lubensky T. C.* Principles of condensed Matter Physics. — Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [3] *Kleman M., Lavrentovich O. D.* Soft Matter Physics: An Introduction. — NY: Springer, 2003. — 638 p.
- [4] *Poulin P., Stark H., Lubensky T. C., Weitz D. A.* Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids. // Science. — 1997. — **275**. — P. 1770.
- [5] *Боголюбов М. М.* Проблемы динамической теории в статистической физике. — М.: Наука, 1949.
- [6] *Хуанг К.* Статистическая механика. — М.: Мир, 1966.
- [7] *Исихара А.* Статистическая физика. — М.: Мир, 1973.
- [8] *Крокстон К.А.* Физика жидкого состояния. — М.: Мир, 1978.
- [9] *Фейнман Р.* Статистическая механика. — М.: Мир, 1978.
- [10] *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. — М.: Мир, 1978.
- [11] *Denton A. R., Ashcroft N. W., Curtin W. A.* Density-functional approach to the equation of state of hard-sphere crystal // Phys. Rev. E. — 1995. — **51**. — P. 65.
- [12] *Tarazona P.* Free energy density functional for hard-spheres // Phys. Rev. A. — 1985. — **31**. — P. 2672.
- [13] *Tarazona P.* Density functional for hard-sphere crystals // Phys. Rev. Lett. — 2000. — **84**. — P. 694.
- [14] *Tarazona P., Rosenfeld Y.* From zero-dimension cavities to free-energy functional for hard disks and hard sphere // Phys. Rev. E. — 1997. — **55**. — R4873.
- [15] *Rosenfeld Y., Schmidt M., Lowen H., Tarazona P.* Density functional for hard-sphere crystals // Phys. Rev. E. — 1997. — **55**. — P. 4245.

- [16] *Rosenfeld Y.* Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid in D dimensions // Phys. Rev. Lett. — 1989. — **63**. — P. 980.
- [17] *Rascon C., Mederos L., Navascues G.* Equation of state of the hard-sphere crystal // Phys. Rev. E. — 1996. — **53**. — P. 5698.
- [18] *Denton A. R., Ashcroft N. W., Curtin W. A.* Density functional approach to the equation of state of a hard-sphere crystals // Phys. Rev. E. — 1995. — **51**. — P. 65.
- [19] *Laird B. B., Kroll D. M.* Theory and simulation of hard-sphere fluids and related systems // Phys. Rev. A. — 1980. — **42**. — P. 4810.
- [20] *Kim S. C.* Structure and uniform hard-sphere fluid: A density functional approach // J. Chem. Phys. — 1997. — **106**. — P. 1148.
- [21] *Keget W. K., Retas H., Lekkerkerker H. N. W.* Freezing transition in very small system of hard-spheres // Phys. Rev. Lett. — 1999. — **83**. — P. 5298.
- [22] *Ispolatov I., Cohen E. G. D.* Collapse in systems with attractive non integrable potential // Phys. Rev. Lett. — 2001. — **87**. — P. 210601.
- [23] *Eu B. C., Rah K.* Generic van der Waals equation of state and statistical mechanical representation of the van der Waals parameters // Phys. Rev. E. — 2001. — **63**. — P. 031203.
- [24] *Wang Xian Zhi.* van der Waals-Tonks-type equation of state for hard-disk and hard-sphere fluids // Phys. Rev. E. — 2002. — **66**. — P. 031203.
- [25] *Richard P., Oger L., Troadee J. P., Gervois A.* Model for cascading failures in complex networks // Phys. Rev. E. — 1999. — **60**. — P. 4551.
- [26] *Caccamo C., Pellicane G., Costa D., Pini D., Stell G.* Thermodynamically self-consistent theory of fluids interaction through short-range force // Phys. Rev. E. — 1999. — **60**. — P. 5533.
- [27] *C. Wang Dean, P. Gast Alice* Equation of state of hard-sphere solid: the modified weighted-density approximation with a static solid reference state // Phys. Rev. E. — 1999. — **59**. — P. 3964.
- [28] *Ziman J. M.* Models of Disorder. — Cambridge: University Press, 1979.
- [29] *Крылов П. С.* Работы по обоснованию статистической физики. — М.: Изд-во АН СССР, 1950.
- [30] *Zubaryev D.* Nonequilibrium statistical thermodynamics. — М.: Наука, 1971.
- [31] *Baxter R.* Exactly solved models in statistical mechanics. — NY: Academic Press, 1982.

- [32] *Ruelle D.* Statistical mechanics. — NY.: Amsterdam, 1969.
- [33] *Южновський І. Р.* Вибрані праці. Фізика. — Львів: Львівська політехніка, 2005.
- [34] *Бараи Ю. С.* Силы Ван-дер-Ваальса. — М.: Наука, 1988.
- [35] *Ziman J. M.* Principles of the theory of solids. — Cambridge: University Press, 1964.
- [36] *Chaykin A. F., Lubensky T. C.* Principles of condensed Matter Physics. — Cambridge: University Press, 1995.
- [37] *Kleinert H.* Gauge fields in condensed matter. — Singapore: World Scientific, 1989.
- [38] *Mayer J.* The statistical mechanics of condensing system // Proc. Cambr. Phil. Soc. — 1937.
- [39] *Kralchevsky P. A., Nagayama K.* // Adv. Colloid. Interface Sci. — 2000. — **85**. — P. 145.
- [40] *Chan D. Y. C., Henry J. D., White L. R.* The interaction of colloidal particles collected at fluid interface // J. Colloid Interface Sci. — 1981. — **79**. — P. 410.
- [41] *Лев Б.И., Томчук П.М.* О взаимосвязи феноменологического и микроскопического подходов в теории жидких кристаллов // ТМФ. — 1977. — **320**. — P. 101.
- [42] *Lev B. I., Zhugaevych A. Ya.* Statistical description of model systems of interacting particles and phase transitions accompanied by cluster formation // Phys. Rev. E. — 1998. — **57**. — P. 6460.
- [43] *Pergamenshchik V.M., Chernyshuk S.B.* Full energy expression of a uniaxial nematic phase with spatially dependent density and order parameters: From microscopic to macroscopic theory // Phys. Rev. E. — 2002. — **66**. — P. 051712.
- [44] *Vilfan Zihelr M., Zumer S.* Nematic order director fluctuations and nuclear magnetic relaxation of a confined liquid crystal // Phys. Rev. E. — 1995. — **52**. — P. 690.
- [45] *Kelly J.R., Palffy-Muhoray P.* Normal modes of director fluctuations in a nematic droplet // Phys. Rev. E. — 1997. — **55**. — P. 4378.
- [46] *Erdmann J.H., Zumer S., Doane J.W.* Configuration transition in a nematic liquid crystal confined to a small spherical cavity // Phys. Rev. Lett. — 1990. — **64**. — P. 1907.
- [47] *Oseen C.W.* The theory of liquid crystal // Trans. Faraday Soc. — 1933. — **29**. — P. 883; *Frank F.C.* // Discuss. Faraday Soc. — 1958. — **25**. — P. 19.

- [48] *Hill E.L.* The theory of vector spherical harmonic // *Am. J. Phys.* — 1954. — **22**. — P. 211.
- [49] *Kralj Zumer S., Bezic J.* Freedericksz transition in nematic and cholesteric liquid crystal: determination of K_{24} elastic constant // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 1992. — **212**. — P. 163.
- [50] *Bartolo D., Ajdari A., Fournier J- B., Golestainian R.* Fluctuations of fluctuation-induced Casimir-like force // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — **89**. — P. 230601.
- [51] *Ajdari A., Peliti L., Prost J.* Fluctuation-induced long-range forces in nematic crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 1978. — **66**. — P. 1481.
- [52] *Lopatnikov S. L., Namiot V. A.* Interaction of macromolecules injected into a liquid crystal // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* — 1978. — **75**. — P. 361.
- [53] *Lev B. I., Tomchuk P. M.* Interaction of foreign macrodroplets in a nematic liquid crystal and induced supermolecular structures // *Phys. Rev. E.* — 1999. — **59**. — P. 591.
- [54] *Turiv T., Lazo I., Brodyn O., B. Lev [et al.].* Effect of Collective Molecular Reorientations on Brownian Motion of Colloids in Nematic Liquid Crystal // *Science.* — 2013. — **342**. — P. 1351.
- [55] *Lubensky T. C., Pettey D., Currier N., Stark H.* Topological defects and interactions in nematic emulsions // *Phys. Rev. E.* — 1998. — **57**. — P. 610.
- [56] *Ravnik M.* PhD thesis. — Ljublyana University, 2007.
- [57] *Ravnik M., Skarabot M., Žumer S., Tkaleč U. [et al.].* Entangled nematic colloidal dimers and wires // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — **99**. — P. 247801.
- [58] *Nazarenko V., Nych A., Lev B.* Crystal Structure in Nematic Emulsion // *Phys.Rev.Lett.* — 2001. — **87**. — P. 075504.
- [59] *Schmalyuh I., Chernyshuk S. B., Lev B. I. [et al.].* Ordered Droplet Structures at the Liquid Crystal Surface and Elastic-Capillary Colloidal Interactions // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — **93**. — P. 117801.
- [60] *Nych A. B., Ognysta U.M., Pergamenshchik V. M. [et al.].* Coexistence of Two Colloidal Crystals at the Nematic-Liquid-Crystal-Air Interface // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — **98**. — P. 057801.
- [61] *Gibbons W. M., Shannon P. J., Sun S. T., Swetlin B. J.* Patterned optical properties in photo-polymerized surface-aligned liquid crystal film // *Nature.* — 1994. — **368**. — P. 532.

- [62] *Dyadusha A., Marusii T. Ya., Kozenkov V. M. [et al.]*. Effect of chemical structures of polyimides on unidirectional liquid crystal // Ukr. Fiz. Zhurn. — 1991. — **36**. — P. 1059.
- [63] *Marusii T., Reznikov Yu.* Photo-alignment of liquid crystals by liquid crystal // Mol. Matter. —1993. — **3**. — P. 1614.
- [64] *Schadt M., Schmitt K., Kozenkov V., Chigrinov V.* Determination of nematic liquid crystal (NLC) orientation by observing NLC droplets on alignment surface // Jpn. J. Appl. Phys. — 1992. — **31**. — P. 2155.
- [65] *Pan R. P., Chiu H. Y., Lin Y. F., Huang J. Y.* Surface topography and alignment effects in UV-modified polyimide films with micron size patterns // Chinese Journal of Physics. — 2003. — **1**. — P. 177.
- [66] *Dolganov P. V., Demikhov E. I., Bolotin V. K., Krolin K.* Collective behavior of light-induced droplets in smectic membranes // Eur. Phys. Journal. — 2003. — **12**. — P. 593.
- [67] *Cluzeau P., Joly G., Nguyen H.T., Dolganov V.K.* Two dimensional ordering of inclusion in smectic C phase // JETP. — 2002. — **75**. — P. 482.
- [68] *Lev B. I., Chernyshuk S. B., Tomchuk P. M., Yokoyama H.* Symmetry breaking and interaction of colloidal particles in nematic liquid crystals // Phys. Rev. E. — 2002. — **65**. — P. 021709.
- [69] *Lev B. I., Aoki H. M., Yokoyama H.* Cluster formation of colloids in nematic // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 2005. — **413**.
- [70] *Chen S. H., Amer N. M.* Observation of macroscopic collective behavior and new texture in magnetically doped liquid crystal // Phys. Rev. Lett. — 1983. — **51**. — P. 2298.
- [71] *Liang B. J., Chen S. H.* Electric field induced molecular reorientation of a magnetically biased ferronematic liquid crystal film // Phys. Rev. A. — 1989. — **39**. — P. 1441.
- [72] *Anderson V. G., Terentjev E. M., Meeker S. P. [et al.]*. Cellular solid behavior of liquid crystal colloids // Eur. Phys. E. — 2001. — **4**. — P. 11.
- [73] *Anderson V. G., Terentjev E. M.* Cellular solid behavior of liquid crystal colloids 2.Mechanical properties // Eur. Phys. E. — 2001. — **4**. — P. 21.
- [74] *Bibette J., Calderon F. L., Poulin P.* Emulsion: basic principles // Rep. Prog. Phys. — 1999. — **62**. — P. 969.
- [75] *Soville D. A., Russel W. B., Schowalter W. R.* Colloidal Dispersions. — Cambridge: University Press, 1989.

- [76] *Ruhwandl A. P., Zukoski E. M.* // *Adv. Collid. Interface Sci.* — 1989. — **30.** — P. 153.
- [77] *Landau L. D.* *Statistical mechanics.* — М.: Наука, 1973.
- [78] *Бараш Ю. С.* *Силы Ван-дер-Ваальса.* — М.: Наука, 1988.
- [79] *Kruyt H. R.* *Soft Colloid Science.* — Elsevier Publishing Company, 1952.
- [80] *Chan D. Y. C., Henry J. D., White L. R.* // *J. Colloid Interface Sci.* — 1981. — **79.** — P. 410.
- [81] *Kralchevsky P. A., Nagayama K.* // *Advances in Colloidal and Interface Science.* — 2000. — **85.** — P. 145.
- [82] *Galatola P., Fournier J-B.* *Nematic-wetted colloids in the isotropic phase: pairwise interaction, biaxiality and defects* // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — **86.** — P. 3915.
- [83] *Fournier J-B., Galatola P.* *Anisotropic capillary interaction and jamming of colloidal particles trapped at a liquid fluid interface* // *Phys. Rev. E.* — 2002. — **65.** — P. 031601.
- [84] *Ziman J. M.* *Principles of the theory of solids.* — Cambridge: University Press, 1964.
- [85] *Kosterlitz J. M., Thouless D. J.* *Ordering, metastability and phase transition in two-dimensional systems* // *J. Phys. C.* — 1973. — **6.** — P. 1181; *Stranburg K. J.* // *Rev. Mod. Phys.* — 1988. — **60.** — P. 161.
- [86] *Hess S., Kroger M.* *Thermodynamical properties of gases, liquid and solids composed of particles interacting with a short-range attractive potential* // *Phys. Rev. E.* — 2001. — **64.** — P. 011201.
- [87] *Edgal U. F., Huber D. L.* *Improved analytical investigation of the hard particle system* // *J. Chem. Phys.* — 1998. — **108.** — P. 1578.
- [88] *Likos C. N., Lang A., Watzlawek M., Lowen H.* *Criterion for determining clustering versus re-entrant melting behavior for bounded potential* // *Phys. Rev. E.* — 2001. — **63.** — P. 031206.
- [89] *Dixit N. M., Zukoski C. F.* *Kinetics of crystallization in hard-sphere colloidal suspensions* // *Phys. Rev. E.* — 2001. — **64.** — P. 041604.
- [90] *Bergenholtz J., Fuchs M.* *Nonergodical transitions in colloidal suspensions with attractive interaction* // *Phys. Rev. E.* — 1999. — **59.** — P. 5706.
- [91] *Groh Benito* *Density functional theory for vacancies in hard-sphere crystals* // *Phys. Rev. E.* — 2000. — **61.** — P. 5218.

- [92] *Kobelev V., Kolomeisku B.* Lattice models of ionic systems // *J. Chem. Phys.* — 2002. — **116**. — P. 7589.
- [93] *Anta J. A., Lago S.* Self-consistent effective interaction in charged colloidal suspensions // *J. Chem. Phys.* — 2002. — **116**. — P. 10514.
- [94] *Babin V., Ciach A., Tasinkevych M.* Surface-rheological measurements // *J. Chem. Phys.* — 2001. — **114**. — P. 9685.
- [95] *Ramaswamy S., Nityananda R., Raghunathan V. A., Prost J.* Power-law forces between particles in nematic liquid crystals // *Mol. Crystal and Liq. Crystal.* — 1996. — **288**. — P. 175.
- [96] *Kuksenok O. V., Ruhwandl R. W., Shiyanovskii S. V., Terentjev E. M.* Director structure around colloidal particle suspended in nematic liquid crystal // *Phys. Rev. E.* — 1996. — **54**. — P. 5198.
- [97] *Poulin P., Cabuit V., Weitz D. A.* Direct measurement of colloidal forces in an anisotropic solvent // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — **79**. — P. 4862.
- [98] *Louder J. C., Poulin P.* Application of an electric field to colloidal particles suspended in a liquid crystal solvent // *Phys. Rev. Lett.* — **87**. — P. 165503.
- [99] *Andrienko D., Germano G., Allen M. P.* Computer simulation of topological defects around colloidal particle or droplet dispersion // *Phys. Rev. E.* — 2001. — **63**. — P. 041701.
- [100] *Andrienko D., Tasinkevych M., Patricio P. [et al.]* Forces between elongated particles in a nematic colloid // *Phys. Rev. E.* — 2003. — **68**. — P. 051702.
- [101] *Bilotsky E. D., Lev B. I., Tomchuk P. M.* Effective mass of ion in nematic crystal // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2002. — **378**. — P. 67.
- [102] *Guzman O., Kim E. B., Grollan S. [et al.]* Defect structure around two colloidal in a liquid crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — **91**. — P. 235507.
- [103] *Fukuda Jun-ichi, Stark H., Yoneya M., Yokoyama H.* Interaction between two spherical particles in a nematic liquid crystal // *Phys. Rev. E.* — 2004. — **69**. — P. 041706.
- [104] *Fukuda J-ichi, Stark H., Yoneya M., Yokoyama H.* Dynamics of a nematic liquid crystal around a spherical particle // *J. Phys: Condensed Matter.* — 2004. — **16**. — P. S1957.
- [105] *Mori H., Nakamishi H.* On the stability of topologically non-trivial point defects // *J. Phys. Soc. Jap.* — 1988. — **57**. — P. 1281.
- [106] *Louder J. C., Mondain-Monval O., Polin P.* Edge dislocations of colloidal chains suspension in a nematic liquid crystal // *Euro Phys. Lett.* — 2002. — **7**. — P. 205.

- [107] *Ruhwandl R. W., Terentjev E. M.* Long range forces and aggregation of colloidal particles in a nematic liquid crystal // Phys. Rev. E. — 1997. — **55**. — P. 2958.
- [108] *Ruhwandl R. W., Terentjev E. M.* Monte Carlo simulation of topological defects in the nematic liquid crystal matrix around a spherical particle // Phys. Rev. E. — 1997. — **56**. — P. 5561.
- [109] *Grollau S., Abbott N. I., de Pablo J. J.* Spherical particle immersed in a nematic liquid crystal: effects of confinement on the director field configuration // Phys. Rev. E. — 2001. — **67**. — P. 011702.
- [110] *Brochard F., De Gennes P. G.* Theory of magnetic suspension in liquid crystal // J. Phys. — 1970. — **31**. — P. 691.
- [111] *Chernyshuk S. B., Lev B. I., Yokoyama H.* Collective effects in doped nematic liquid crystal // Sov. Phys. JETP. — 2001. — **120**. — P. 760.
- [112] *Park C. S., Clark N. A., Noble R. D.* Giant field-induced deformation of nematic and isotropic liquid crystal drops // Phys. Rev. Lett. — 1994. — **72**. — P. 1838.
- [113] *Burylov S. V., Raikher Yu. L.* The sensitivity of ferronematics to external magnetic fields // J. Magn. Magn. Mater. — 1993. — **122**. — P. 62.
- [114] *Burylov S. V., Raikher Yu. L.* Orientation of a solid particle embedded a monodomain nematic liquid crystal // Phys. Rev. E. — 1994. — **50**. — P. 358.
- [115] *Ruhwandl A. P., Zukoski E. M.* Electro-rheological fluids as colloidal suspension // Adv. Collid. Interface Sci. — 1989. — **30**. — P. 153.
- [116] *Raghunathan V. A., Richetti P., Roux D.* Dispersion of latex particles in nematic solution // Langmuir. — 1996. — **12**. — P. 3789.
- [117] *Raghunathan V. A. et al.* Colloidal dispersion in liquid crystal medium // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1996. — **288**. — P. 181.
- [118] *Kurik M. V., Lavrentovich O. D.* Defects in liquid crystal: homotopy theory and experimental studies // Usp. Fiz. Nauk. — 1988. — **154**. — P. 381.
- [119] *Volovik G. E., Lavrentovich O. D.* Homotopy theory of defects in liquid crystal // Sov. Phys. JETP. — 1983. — **85**. — P. 199.
- [120] *Kleman M.* Liquid Crystals, Magnetic Systems and Various Disordered Media. — NY: Wiley. — 1983.
- [121] *Stark H.* Geometric view on colloidal interaction about the nematic-isotropic phase transition // Phys. Rev. E. — 2002. — **66**. — P. 041705.

- [122] *Andersen V. J., Terentjev E. M., Meeker S. P. [et al.]*. Cellular solid behavior of liquid crystal colloids 1. Phase separation and morphology // *Eur. Phys. E.* — 2001. — **4**. — P. 11.
- [123] *Meeker S. P., Poon W. C. K., Crain J. C., Terentjev E. M.* Colloid-liquid crystal composites: An unusual soft solid // *Phys. Rev. E.* — 2000. — **61**. — P. R6083.
- [124] *Voloshenko D., Pishayak O. P., Shiyanovskii S. V., Lavrentovich O. D.* Effect of director distortion on morphologies of phase separation in liquid crystals // *Phys. Rev. E.* — 2002. — **65**. — P. 060701.
- [125] *Schlitter P.* Using the local elevation method to construct optimized umbrella sampling potential // *Phys. Rev. E.* — 2000. — **62**. — P. 918.
- [126] *Stark H., Fukuda Jun-ichi, Yokoyama H.* Capillary condensation in liquid crystal colloids // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — **92**. — P. 205502.
- [127] *Bartolo D., Long D., Fournier J-B.* Long-range Casimir interaction between impurities in nematic liquid crystal and the collapse of polymer chains in such solvents // *Eur. Phys. Lett.* — 2000. — **49**. — P. 729.
- [128] *Dommersnes P. G., Fournier J-B.* Long-range elastic forces between membrane inclusions ion spherical vesicles // *Eur. Phys. Lett.* — 1999. — **42**. — P. 9.
- [129] *Yamamoto R.* Simulation particle dispersions in nematic liquid crystal solvents // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — **87**. — P. 075502.
- [130] *Fournier J-B., Galatola P.* Anisotropic capillary interaction and jamming of colloidal particles trapped at a liquid-fluid interface // *Phys. Rev. E.* — 2002. — **65**. — P. 031601.
- [131] *Bogi A., Martinot-Lagarde P., Dozov I., Nobili M.* Anchoring screening of defect interaction in a nematic liquid crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — **89**. — P. 225501-1.
- [132] *Poniewierski A., Sluckin T.* Theory of the nematic-isotropic transition in a restricted geometry // *Liq. Cryst.* — 1987. — **2**. — P. 281; *Borstnic A., Zumer S.* // *Phys. Rev. E.* — 1997. — **56**. — P. 3021.
- [133] *Baxter R.J.* Exactly solved mechanics. — Academic Press, 1982; *Huang K.* Statistical mechanics. — John Wiley& Sons Inc., 1963.
- [134] *Pieranski P.* Colloidal crystals // *Contemp. Phys.* — 1983. — **24**. — P. 25.
- [135] *Kusner R. E., Mann J. A., Kerins J., Dahm A. J.* Two-stage melting of a two-dimensional colloidal lattice with dipole interactions // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — **73**. — P. 3113.

- [136] *Kralchevsky P. A., Nagayama K.* Capillary interaction // *Adv. Colloid. Interface Sci.* — 2000. — **85**. — P. 145.
- [137] *Brown A. B. D., Smith C. G., Rennie A. R.* Fabricating colloidal particles with photo-lithography and their interactions at an air-water interface // *Phys. Rev. E.* — 2000. — **62**. — P. 951.
- [138] *Stamou D., Duschl C., Johannsmann D.* Long-range attraction between colloidal spheres at air-water interface: The consequence of an irregular meniscus // *Phys. Rev. E.* — 2000. — **62**. — P. 5263.
- [139] *Zahn K., Wille A., Maret G. [et al.]*. Elastic properties of 2D colloidal crystals from video microscopy // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — **90**. — P. 155506.
- [140] *Nikolaides M. G., Bausch A. R., Hsu M. F. [et al.]*. Electric field-induced capillary attraction like-charged particles at liquid interface // *Nature.* — 2002. — **420**. — P. 299; 2003. — **424**. — P. 1014.
- [141] *Megens M., Aizenberg J.* Capillary attraction (communication arising): Like-charged particles at liquid interface // *Nature.* — 2003. — **424**. — P. 1014.
- [142] *Han Y., Grier D.G.* Confinement-induced colloidal attractions in equilibrium // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — **91**. — P. 038302.
- [143] *Rault J.* Some nonlinear problems in anisotropic system // *CR Seances Acad. Sci. Ser. B.* — 1971. — **272**. — P. 1275.
- [144] *Cladis P., Kleman M., Pieranki P.* Physical properties of liquid crystal // *CR Seances Acad. Sci. Ser. B.* — 1971. — **273**. — P. 275.
- [145] *Meyer R. B.* Point disclination at a nematic-isotropic liquid interface // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 1972. — **16**. — P. 355.
- [146] *Borstik A., Stark H., Žumer S.* Interaction of spherical particles dispersed in a liquid crystal above the nematic-isotropic phase transition. // *Phys. Rev. E.* — 1999. — **60**. — P. 4210.
- [147] *Loudet Y. Ch., Barois P., Poulin P.* Colloidal ordering from phase separation in a liquid-crystalline continuous phase // *Nature.* — 2000. — **407**. — P. 611.
- [148] *Meeker S. P., Poon W. C. K., Crain Y., Terentjev E. M.* Colloid liquid crystal composites: an unusual soft solid // *Phys. Rev. E.* — 2000. — **61**. — P. R6083.
- [149] *Lev B., Nych A., Ognysta U. [et al.]*. Nematic emulsion in a magnetic field // *Pis'ma Zh. Exp. Teor. Fiz.* — 2002. — **75**. — P. 393; *Sov. Phys. JETP Lett.* — 2002. — **75**. — P. 322.

- [150] *Yamamoto T., Yamamoto J., Lev B. I., Yokoyama H.* Light-induced assembly of tailored droplets arrays in nematic emulsion // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — **81**. — P. 2187.
- [151] *Smalyukh I. I., Shiyanovskii S. V., Lavrentovich O. D.* Three dimensional imaging of orientational order by fluorescence confocal polarizing microscopy // *Chem. Phys. Lett.* — 2001. — **336**. — P. 88.
- [152] *Chan D. Y. C., Henry J. D., White L. R. J.* // *Colloid Interface Sci.* — 1981. — **79**. — P. 410.
- [153] *Tintaru M., Moldovan R., Beica T., Frunza S.* Surface tension of some liquid crystals in the cyanobiphenyl series // *Liq. Cryst.* — 2001. — **28**. — P. 793.
- [154] *de Gennes P. G.* Structures en domaines un nematique sous champ magnetique // *Soloid State Comm.* — 1970. — **8**. — P. 213.
- [155] *Brake J. M., Daschner M. K., Luk Y. Y., Abbott N. L.* Bio-molecular interaction at phospholipid-decorated surface of liquid crystal // *Science.* — 2003. — **302**. — P. 2094.
- [156] *Pattey D., Lubensky T. G., Link D. R.* Topological inclusion in 2D smectic films // *Liquid Crystal.* — 1998. — **25**. — P. 579.
- [157] *West J. I., Glushenko A., Liao G. [et al.].* Drag on particles in nematic suspension by moving nematic-isotropic interface // *Phys. Rev. E.* — 2002. — **66**. — P. 012702.
- [158] *Stark H.* Saturn-ring defects around micro-spheres suspended in nematic liquid crystal: an analogy between confined geometries and magnetic field // *Phys. Rev. E.* — 2002. — **66**. — P. 032701.
- [159] *Louder J. C., Poulin P.* Application of an electric field to colloidal particles suspended in a liquid crystal solvent // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — **87**. — P. 165501.
- [160] *Gu Y., Abbott N. I.* Observation of Saturn-ring defects around solid micro-spheres in nematic liquid crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — **85**. — P. 4719.
- [161] *Schitter P.* Microscopic theory of nano-structured // *Phys. Rev. E.* — 2000. — **62**. — P. 916.
- [162] *Louder J. C., Mondain-Monval O., Poulin P.* Line defect dynamic around a colloidal particle // *Eur. Phys. J. E.* — 2002. — **7**. — P. 205.
- [163] *Chezzi F., Earnshaw J. C.* Formation of meso-structures in colloidal monolayers // *J. Phys. Cond. Matt.* — 2001. — **9**. — P. L517.

- [164] *Fournier J - B., Galatola P.* Exact calculation of the paranematic interaction energy for colloidal dispersion in the isotropic phase of a nematogenic material // *Phys. Rev. E.* — 2002. — **65.** — P. 031601.
- [165] *Poulin P., Stark H., Lubensky T. C., Weitz D. A.* Novel colloidal interaction in anisotropic fluids // *Science.* — 1997. — **275.** — P. 1770.
- [166] *Poulin P., Cabuil V., Weitz D. A.* Direct measurement of colloidal force in an anisotropic solvent // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — **79.** — P. 4862.
- [167] *Poulin P., Weitz D. A.* Inverted and multiple nematic emulsions // *Phys. Rev. E.* — 1998. — **57.** — P. 626.
- [168] *Smalyukh I. I., Lavrentovich O. D., Kuzmin A. N. [et al.].* Elasticity-Mediated Self-Organization and Colloidal Interactions of Solid Spheres with Tangential Anchoring in a Nematic Liquid Crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — **95.** — P. 157801.
- [169] *Smalyukh I. I., Kuzmin A. N., Kachynski A. V. [et al.].* Optical trapping of colloidal particles and measurement of the defect line tension and colloidal forces // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — **86.** — P. 021913.
- [170] *Kotar J., Vilfan M., Osterman N. [et al.].* Interparticle potential and drag coefficient in nematic colloids // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — **96.** — P. 207801.
- [171] *Noel C. M., Bossis G., Chaze A.-M. [et al.].* Measurement of elastic forces between iron colloidal particles in a nematic liquid crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — **96.** — P. 217801.
- [172] *Takahashi K., Ichikawa M., Kimura Y.* Force between colloidal particles in a nematic liquid crystals // *Phys. Rev. E.* — 2008. — **77.** — P. 020703(R).
- [173] *Kishita T., Takahashi K., Ichikawa M. [et al.].* Arrangement dependence of interparticle force in nematic liquid colloids // *Phys. Rev. E.* — 2010. — **81.** — P. 010701(R).
- [174] *Kishita T., Kondo N., Takahashi K. [et al.].* Inter-particle force in nematic colloids: comparison between experiment and theory // *Phys. Rev. E.* — 2011. — **84.** — P. 021704.
- [175] *Senyuk B., Puls O., Tovkach O. [et al.].* Hexadecapolar colloids // *Nature Communications* 7, Article number: 10659 (2016), doi:10.1038/ncomms10659.
- [176] *Kondo N., Iwashita Y., Kimura Y.* Dependence of interparticle force on temperature and cell thickness in nematic colloids // *Phys. Rev. E.* — 2010. — **82.** — P. 020701(R).

- [177] *Smalyukh I. I., Chernyshuk S., Lev B. I. [et al.]*. Ordered droplets structure at the liquid crystal surface and elastic-capillary colloidal interaction // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — **93**. — P. 117801.
- [178] *Lev B. I., Chernyshuk S. B., Yamamoto T. [et al.]*. Photochemical switching between colloidal photonic crystal at the nematic-air interface // *Phys. Rev. E.* — 2008. — **78**. — P. 020701.
- [179] *Muševic I., Škarabot M., Tkalec U. [et al.]*. Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects // *Science.* — 2006. — **313**. — P. 954.
- [180] *Škarabot M., Ravnik M., Žumer S. [et al.]*. Interactions of quadrupolar nematic colloids // *Phys. Rev. E.* — 2008. — **77**. — P. 031705.
- [181] *Škarabot M., Ravnik M., Žumer S. [et al.]*. Two dimensional dipolar nematic colloidal crystal // *Phys. Rev. E.* — 2007. — **76**. — P. 051406.
- [182] *Ognysta U., Nych A., Nazarenko V. [et al.]*. 2D Interactions and Binary Crystals of Dipolar and Quadrupolar Nematic Colloids // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — **100**. — P. 217803.
- [183] *Tkalec U., Ravnik M., Žumer S., Muševic I.* Vortexlike topological defects in nematic colloids: chiral colloids dimers and 2D crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — **103**. — P. 127801.
- [184] *Vilfan M., Osterman N., Čopič M. [et al.]*. Confinement effect on interparticle potential in nematic colloids // *Phys.Rev.Lett.* — 2008. — **101**. — P. 237801.
- [185] *Pishnyak O. P., Tang S., Kelly J. R. [et al.]*. Levitation, lift and bidirectional motion of colloidal particles in an electrically driven nematic liquid crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — **99**. — P. 127802.
- [186] *Lapointe C. P., Hopkins S., Mason T. G., Smalyukh I. I.* Electrically driven multi-axis rotational dynamics of colloidal platelets in nematic liquid crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — **105**. — P. 178301.
- [187] *Lawrentovich O. D., Lazo I., Pishnyak Oleg P.* Nonlinear electrophoresis of dielectric and metal spheres in a nematic liquid crystal // *Nature.* — 2010. — **467**. — P. 947.
- [188] *Fukuda J., Stark H., Yoneya M., Yokoyama H.* Interaction between two spherical particles in a nematic liquid crystal // *Phys. Rev. E.* — 2004. — **69**. — P. 041706.
- [189] *Pergamenshchik V. M., Uzunova V. A.* Colloid-wall interaction in nematic liquid crystal: the mirror-image method of colloidal nematostatics // *Phys. Rev. E.* — 2009. — **79**. — P. 021704.
- [190] *Pergamenshchik V. M., Uzunova V. A.* Colloidal nematostatics // *Condensed Matter Physics.* — 2010. — **13**, N 3. — P. 33602.

- [191] *Pergamenschchik V. M., Uzunova V. A.* Dipolar colloids in nematostatics: Tensorial structure, symmetry, different types, and their interaction // *Phys. Rev. E.* — 2011. — **83**. — P. 021701.
- [192] *Fukuda J., Lev B. I., Yokoyama H.* Effect of confining walls on the interaction between particles in a nematic liquid crystal // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2003. — **15**. — P. 3841.
- [193] *Fukuda J., Žumer S.* Confinement effect on the interaction between colloidal particles in a nematic liquid crystal: an analytical study // *Phys. Rev. E.* — 2009. — **79**. — P. 041703.
- [194] *Fukuda J., Aoki K., Lev B. I., Yokoyama H.* Interaction of particles in a deformed nematic liquid crystal // *Phys. Rev. E.* — 2002. — **66**. — P. 051711.
- [195] *Andrienko D., Tasinkevych M., Dietrich S.* Effective pair interactions colloidal particles at a nematic-isotropic interface // *Europhys. Lett.* — 2005. — **70**. — P. 95.
- [196] *Tasinkevych M., Andrienko D.* Colloidal particles in liquid crystal films and at interface // *Condensed Matter Physics.* — 2010. — **13**. — N 3. — P. 33603.
- [197] *Oettel M., Dominguez A., Tasinkevych M., Dietrich S.* Effective interaction of colloids on nematic films // *Eur. Phys. J. E.* — 2009. — **28**. — P. 99.
- [198] *Chernyshuk S. B., Lev B. I.* Elastic interaction between colloidal particles in confined nematic liquid crystals // *Phys. Rev. E.* — 2010. — **81**. — P. 041701.
- [199] *Chernyshuk S. B., Lev B. I.* Theory of elastic interaction of colloidal particles in nematic liquid crystals near one wall and in the nematic cell // *Phys. Rev. E.* — 2011. — **84**. — P. 011707.
- [200] *Chernyshuk S. B., Tovkach O. M., Lev B. I.* Theory of elastic interaction between colloidal particles in a nematic cell in the presence of an external electric or magnetic field // *Phys. Rev. E.* — 2012. — **85**. — P. 011706.
- [201] *Klingenberg D. J., Zukoski C. F., Hill J. C.* Kinetic of structure formation in electrorheological suspension // *J. Appl. Phys.* — 1993. — **73**. — P. 4644.
- [202] *Landau L. D., Lifshitz E. M.* The classical theory of fields. — Butterworth-Heinemann, 1994. — P. 106.
- [203] *Jackson J. D.* Classical electrodynamics. — Wiley, 1999. — P. 140.
- [204] *Shiyanovskii S. V., Glushchenko A., Reznikov Yu. [et al.].* Tensor and complex anchoring in liquid crystal // *Phys. Rev. E.* — 2000. — **62**. — P. R1477.
- [205] *Stark H.* Physics of colloidal dispersion in nematic liquid crystal // *Phys. Rep.* — 2001. — **351**. — P. 387.

- [206] *Russel W. B., Saville D. A., Schowalter W. R.* Colloidal Dispersions. — Cambridge: University Press, 1989.
- [207] *Fukuda Jun-ichi.* Liquid crystal colloids: a novel composite material based on liquid crystals // *J. Phys. Soc Japan.* — 2009. — **78**. — P. 041003.
- [208] *Smalyukh I. I., Lavrentovich O. D., Kuzmin A. N. [et al.]*. Elasticity-mediated self-organization and colloidal interaction of solid spheres with tangential anchoring in a nematic liquid crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — **95**. — P. 157801.
- [209] *Smalyukh I. I., Kuzmin A. N., Kachynski A. V. [et al.]*. Optical trapping of colloidal particles and measurement of defect of the defect line tension and colloidal forces in a thermotropic nematic liquid crystal // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — **86**. — P. 021913.
- [210] *Kotar J., Vilfan M., Osterman N. [et al.]*. Interparticle potential and drag coefficient in nematic colloids // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — **96**. — P. 207801.
- [211] *Muševic I., Škarabot M., Tkalec U. [et al.]*. Two-dimensional nematic colloidal crystal self-assembled by topological defects // *Science.* — 2006. — **313**. — P. 954.
- [212] *Nych A., Ognysta U., Skarabot M. [et al.]*. Assembly and control of 3D nematic dipolar colloidal crystals // *Nature Communications.* — 2013. — **4**. — P. 1489.
- [213] *Zapotocky M., Ramos L., Poulin P. [et al.]*. Particle-stabilized defects gel in cholesteric liquid crystal // *Science.* — 1999. — **283**. — P. 209.
- [214] *Pratibha R., Park K., Smalyukh I. I., Park W.* Tuneable optical material based on liquid crystal-gold nano-sphere composite // *Opt. Express.* — 2009. — **17**. — P. 19459.
- [215] *Thanassoulas A., Karatairi E., Cordoyiannis G. [et al.]*. CdSe nanoparticles dispersion in ferroelectric smectic liquid crystal // *Phys. Rev. E.* — 2013. — **88**. — P. 032504.
- [216] *Brener E. A., Marchenko V. I.* Nonlinear theory of dislocation in smectic crystal: an exact solution // *Phys. Rev. E.* — 1999. — **59**. — P. R4752.
- [217] *Santangelo C. D., Kamien R. D.* Bogomol'nyi, Prasad and Sammerfield configuration in smectic // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — **91**. — P. 045506.
- [218] *Groenewold J., Fredrickson G.H.* Elastic interaction and stability clay-filled lamellar phase // *Eur. Phys. J. E.* — 2001. — **5**. — P. 171.
- [219] *Pereira M. S. S., Lyra M. L., de Oliveira I. N.* Elastic mediated force between nanoparticles adsorbed on smectic films under an external field // *Phys. Rev. E.* — 2013. — **87**. — P. 022502.

- [220] *de Oliveira I. N. , Pereira M. S. S., Lyra M. L. [et al.]*. Long-range elastic-mediated interaction between nanoparticles adsorbed on free-standing smectic films // *Phys. Rev. E*. — 2009. — **80**. — P. 042702.
- [221] *Tovkach O. M., Chernyshuk S. B., Lev B. I.* Theory of elastic interaction between arbitrary colloidal particles in confined nematic liquid crystals // *Phys. Rev. E*. — 2012. — **86**. — P. 061703.
- [222] *Born M., Wolf E.* Principles of Optics. — Cambridge: University Press, 2001. — Sec. 8.5.
- [223] *Völtz C., Stannarius R.* Self-organization of isotropic droplets in smectic-C free-standing films // *Phys. Rev. E*. — 2004. — **70**. — P. 061702.
- [224] *Tu Hao, Pelcovits R. A.* Theory of self-assembled smectic-A crenelated disk: membrane with cuspid edges // *Phys. Rev. E*. — 2013. — **87**. — P. 032504.
- [225] *Jäkli A., Senyuk B., Liao G., Lavrentovich O. D.* Colloidal micromotor in smectic A liquid crystal driven by DC electric field // *Soft Matter*. — 2008. — **4**. — P. 2471.
- [226] *Lavrentovich O. D.* Transport of particles in liquid crystal // *Soft Matter*. — 2014. — **10**. — P. 1264. DOI: 10.1039/c3sm51628h (2013).
- [227] *Li Hao, Kardar Mehran.* Fluctuation-induced forces between manifolds immersed in correlated fluids // *Phys. Rev. A*. — 1992. — **46**. — P. 6490.
- [228] *Ajdari A., Peliti L., Prost J.* Fluctuation-induced long-range forces in liquid crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — **66**. — P. 1481.
- [229] *Schiller P.* Indirect interaction of colloidal particles adsorbed on smectic films // *Phys. Rev. E*. — 2000. — **62**. — P. 918.
- [230] *Ishikawa T., Lavrentovich O. D.* Dislocation profile in cholesteric finger texture // *Phys. Rev. E*. — 1999. — **60**. — P. R5037.
- [231] *Lintuvuori J. S., Stratford K., Cates M. E., Marenduzzo D.* Colloids in cholesteric: size-dependent defects and non-stokesian micro-rheology // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — **105**. — P. 178302.
- [232] *Jampani V. S. R., Skarabot M., Čopar S. [et al.]*. Chirality screening and metastable states in chiral nematic colloids // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — **110**. — P. 177801.
- [233] *Trivedi R. P., Klevets I. I., Senyuk B. [et al.]*. Reconfiguration interaction and three-dimensional patterning of colloidal particles and defects in lamellar soft media // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2012. — **109**. — P. 4744.
- [234] *Fukuda J., Lev B. I., Yokoyama H.* Interaction of foreign macroparticles in a cholesteric liquid crystal // *Phys. Rev. E*. — 2002. — **65**. — P. 031710.

- [235] *Lev B. I., Fukuda Jun-ichi, Tovkach O. M., Chernyshuk S. B.* Interaction of small spherical particles in confined cholesteric liquid crystals // *Phys. Rev. E.* — 2014. — **89**. — P. 012509.
- [236] *Turner M. S., Sens P.* Interactions between particulate inclusions in a smectic-A liquid crystal // *Phys. Rev. E.* — 1997. — **55**. — P. R1275.
- [237] *Turner M. S., Sens P.* Multipole expansion for inclusions in a lamellar phase // *Phys. Rev. E.* — 1998. — **57**. — P. 823.
- [238] *Tovkach O. M., Fukuda Jun-ichi, Lev B. I.* Peculiarity of the interaction of small particles in smectic liquid crystals // *Phys. Rev. E.* — 2013. — **88**. — P. 052502.
- [239] *Jackson J. D.* Classical electrodynamics. — Wiley, 1999. — P. 140.
- [240] *de Gennes P. G., Prost J.* The Physics of Liquid Crystals, 2. — Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [241] *Stark H.* Director field configuration around a spherical particle in a nematic liquid crystal // *Eur. Phys. J. B.* — **10**. — P. 311.
- [242] *Lubensky T.C., Pettey D., Currier N., Stark H.* Topological defects and interaction in nematic emulsions // *Phys. Rev. E.* — 1998. — **57**. — P. 610.
- [243] *Škarabot M., Ravnik M., Žumer S. [et al.]*. Interaction of quadrupolar nematic colloids // *Phys. Rev. E.* — 2008. — **77**. — P. 031705.
- [244] *Škarabot M., Ravnik M., Žumer S. [et al.]*. Two-dimensional dipolar nematic colloids crystal // *Phys. Rev. E.* — 2007. — **76**. — P. 051406.
- [245] *Khachaturyan A. G.* Theory of Structural Transformations in Solid. — NY: Wiley, 1983. — P. 384.
- [246] *Pires D., Galerne Y.* 20-th Internatinal Lliquid Crystal Conference, Book of abstracts. — COL-P012, 2004. — P. 383.
- [247] *Yamamoto T., Yoshida M.* Self-assembled pseudo-hexagonal structures of colloidal particles // *Appl. Phys. Expres.* — 2009. — **2**. — P. 101501; 2012. — **5**. — P. 101701.
- [248] *Poulin P., Raghunathan V. A., Richetti P., Roux D.* On the dispersion of latex particles in a nematic liquid crystal // *J. Phys. I France.* — 1994. — **4**. — P. 1557.
- [249] *Loudet J., Barois P., Poulin P.* Colloidal ordering from phase separation in liquid-crystalline continuous phase // *Nature.* — 2000. — **407**. — P. 611.
- [250] *Fournier J.-B., Galatola P.* Anisotropic capillary interaction and jamming of colloidal particles trapped at liquid-fluids interface // *Phys. Rev. E.* — 2002. — **65**. — P. 031601.

- [251] *Liang B. J., Chen S. C.* Solvent-induced phase separation in colloidal fluids // Phys. Rev. A. — 1983. — **39**. — P. 1441.
- [252] *Burylov S. V., Raikher Yu. L.* Orientation of a solid particle embedded in monodomain nematic liquid crystal // Phys. Rev. E. — 1994. — **50**. — P. 358.
- [253] *Ruiz-Garsia J., Gamez-Corrao R., Lowen B.H.* Solvent-induced phase separation in colloidal fluids // Phys. Rev. Lett. — 1995. — **74**. — P. 1028.
- [254] *Ghezzi F., Earnshaw J. C.* Formation of meso-structures in colloidal monolayers // J. Phys.: Condensed Matter. — 1997. — **9**. — P. L517.
- [255] *Saslaw W. C.* Gravitational Physics of Stellar and Galactic Systems. — Cambridge: University Press, 1987.
- [256] *Noel C. M., Bossis G., Chaze A.-M. [et al.].* Measurement of Elastic Forces between Iron Colloidal Particles in a Nematic Liquid Crystal // Phys. Rev. Lett. — 2006. — **96**. — P. 217801.
- [257] *Yada M., Yamamoto J., Yokoyama H.* Direct observation of anisotropic interparticle forces in nematic colloids with optical tweezers // Phys. Rev. Lett. — 2004. — **92**. — P. 185501.
- [258] *Poulin P., Cabuil V., Weitz D. A.* Direct Measurement of Colloidal Forces in an Anisotropic Solvent // Phys. Rev. Lett. — 1997. — **79**. — P. 4862.
- [259] *Majumdar M., Salamon P., Gleeson J. T., Sprunt S.* // Phys. Rev. E. — 2011. — **83**. — P. 031701.
- [260] *Kondo N., Iwashita Y., Kimura Y.* Dependence of interaction force on temperature and cell thickness in nematic colloids // Phys. Rev. E. — 2010. — **82**. — P. 020701.
- [261] *Nych A., Ognysta U., Musevich I. [et al.].* Chiral bipolar colloids from nonchiral chromonic liquid crystal // Phys. Rev. E. — 2014. — **89**. — P. 062502.
- [262] *Zhou S., Nastishin Y. A., Omelchenko M. [et al.].* Elastic of liotropic chromonic liquid crystal probed by director reorientation in a magnetic field // Phys. Rev. Lett. — 2012. — **109**. — P. 037801.
- [263] *James R., Fukuda J.-ichi.* Twister transition of nematic hyperbolic hedgehogs // Phys. Rev. E. — 2014. — **89**. — P. 042501.
- [264] *Stark H.* Director field configurations around a spherical particle in a nematic liquid crystal // Eur. Phys. J. B. — 1999. — **10**. — P. 311.
- [265] *Chernyshuk S.* High-order elastic terms, boojums and general paradigm of the elastic interaction between colloidal particles in the nematic liquid crystals // Eur. Phys. J. E. — 2014. — **37**. — P. 6.

- [266] *Zuhail K., Dhara S.* Temperature dependence of equilibrium separation and lattice parameter of boojum-colloids // *Appl. Phys. Lett.* — 2015. — **106**. — P. 211901.
- [267] *Noboru Kondo, Yasutaka Iwashita, Yasuyuki Kimura.* Dependence of interparticle force on temperature and cell thickness in nematic colloids // *Phys. Rev. E.* — 2010. — **82**. — P. 020701(R).
- [268] *Лев Б.І.* Формування структур в рідкокристалічних колоїдах. — Київ: Вид. ІТФ ім. М. М. Боголюбова НАН України, 2015.
- [269] *Bogi A., Faetti S.* Elastic, dielectric and optical constants of 4'-penty-4-cyanobiphenyl // *Liq. cryst.* — 2001. — **28**. — P. 729.
- [270] *Senyuk B., Puls O., Tovkach O. [et al.].* Hexadecapolar colloids // *Nature Communications.* — 2016. — **7**. — P. 10659, doi:10.1038/ncomms10659.
- [271] *Chernyshuk S. B., Tovkach O. M., Lev B. I.* Elastic octopoles and colloidal structures in nematic liquid crystals // *Phys. Rev. E.* — 2014. — **89**. — P. 032505.
- [272] *Kaplan I. G.* Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods, and Model Potentials. — Wiley, 2006.
- [273] *Landau L. D., Lifshitz E. M.* The Classical Theory of Fields. — Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994. — P. 106.
- [274] *Bateman Harry, Erdelyi Arthur.* Higher Transcendental Functions. Volume 2. — NY: McGraw-Hill Book Co., 1953. — P. 179.
- [275] *Alama S., Bronsard L., Lamy X.* Analytical description of the Saturn-ring defect in nematic colloids // *Phys. Rev. E.* — 2016. — **93**. — P. 012705.

Наукове видання

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ТЕОРЕТИЧНОЇ ФІЗИКИ І МАТЕМАТИКИ
ім. М.М. БОГОЛЮБОВА

ЛЕВ Богдан Іванович
ТОВКАЧ Олег Миколайович
ЧЕРНИШУК Станіслав Борисович

РІДКОКРИСТАЛІЧНІ КОЛОЇДИ:
деякі аспекти теорії

Київ, Науково-виробниче підприємство
«Видавництво “Наукова думка” НАН України», 2018

Художній редактор *І.П. Савицька*
Технічний редактор *Т.С. Березяк*
Коректор *В.М. Ткаченко*
Комп'ютерна верстка *Л.В. Багненко*

Підп. до друку 21.06.2018. Формат 70×100/16. Папір офс. № 1.
Гарн. Таймс. Друк. офс. Ум. друк. арк. 29,9.
Ум. фарбо-відб. 30,55. Обл.-вид. арк. 20,5.
Тираж 200 прим. Зам. № 18—367

Оригінал-макет виготовлено
у НВП «Видавництво “Наукова думка” НАН України»
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 2440 від 15.03.2006 р.
01601 Київ 1, вул. Терещенківська, 3

ПрАТ «Білоцерківська книжкова фабрика»
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 5454 від 14.08.2017 р.
09117 Біла Церква 117, вул. Леся Курбаса, 4

