

Формування структур в рідкокристалічних
колоїдах

Б. І. Лев

26 травня 2015 р.

Зміст

1	Вступ	5
2	Феноменологічна теорія рідких кристалів	11
3	Окрема колоїдна частинка в рідкому кристалі	33
4	Взаємодія колоїдних частинок	67
5	Колоїдні частинки в рідких кристалах	89
6	Структури в системі колоїдних частинок	139
7	Висновки	183

Розділ 1

Вступ

Дана книга присвячена деяким питанням фізики м'якої матерії, основним завданням якої є вивчення фізичних властивостей комплексних рідин, які складаються з молекул або молекулярних агрегатів, що можуть бути впорядковані на великих масштабах в різноманітні структури. Особливе місце серед них посідають рідкі кристали, які знайшли широке практичне використання як засоби відображення інформації.

На сьогодні нема чіткого визначення, що таке м'яка матерія і які саме матеріали повинні належати до такого особливого стану речовини, однак, сам термін широко вживається в науковій літературі і можна виділити основні, загальні характеристики, які притаманні даному класу речовин. 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 при малих зовнішніх полях можуть змінюватися майже всі фізичні властивості середовища, включаючи виникнення нових типів впорядкування, а також структур у системі внесених в такий матеріал як мікроскопічних, так і макроскопічних добавок.

Матеріали, які визначаються терміном м'яка матерія, складовою частиною яких є складні молекули анізотропної форми, зв'язані між собою слабкою взаємодією, а з цієї причини термічні флуктуації відіграють значну роль у визначенні її властивостей. Фактично, м'які системи можуть мати будь-яку можливу групу симетрії. У таких матеріалах може відбуватися орієнтаційне впорядкування різних осей анізотропних молекул, що являють собою основні структурні одиниці таких матеріалів. В багатьох випадках маємо справу з матеріалами, які не мають чіткого

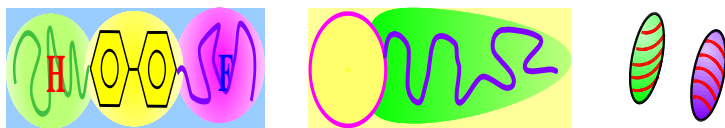


Рис. 1.1: Схематична форма молекул, що утворюють рідкі кристали. Молекули мають тверду серцевину і прикріплені до неї різного роду гнучкі розгалуження, або головку з відповідними хвостами, або можуть самі бути закрученими. В першому випадку, в основному, утворюються термотропні рідкі кристали в другому – ліотропні а при закручених молекулах – в основному, холестеричні рідкі кристали

просторового кристалічного впорядкування молекул, але водночас вони не повністю розвпорядковані, як це характерно для класичних рідин чи газів.

Класичний газоподібний стан матерії визначається присутністю взаємодії між атомами чи молекулами на близьких відстанях і демонструє статистичне безладдя. На відміну від газів, стани в більш конденсованих середовищах визначаються не тільки ентропією, а також і міжмолекулярною взаємодією. Крім того, важливою характерною ознакою таких середовищ є те, що в них легко можуть утворюватися дефекти. Для створення окремого дефекту в таких системах потрібно затратити значно менше енергії, ніж, наприклад, у твердому тілі. Навіть основний стан м'якої матерії бездефектним майже не буває. Тому такі матеріали являють собою ідеальне середовище для перевірки фундаментальних фізичних концепцій, включаючи зв'язок між станами з різною симетрією.

Одними з найбільш досліджених представників м'якої матерії являються рідкі кристали. Дослідження чистих рідких кристалів почалося більше століття тому назад і успішно продовжується до наших днів. Це зумовлено, в першу чергу, широким практичним використанням їх в засобах відображення інформації, які ввійшли в повсякденне життя у вигляді дисплеїв, екранів і табло.

Рідкі кристали являють собою проміжну або мезофазу між рідиною і твердим тілом [1]. Це анізотропна рідина, складовими елементами якої є видовжені молекули, розміри яких порядку 3 – 5 ангстрем в товщину, та 10 – 20 ангстрем в довжину, див. рис.1.1. Залежно від будови молекул рідкі кристали діляться на дві групи: ліотропні та термотропні. В пер-

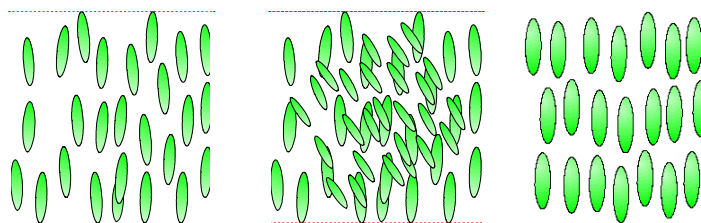


Рис. 1.2: Структура нематичного, холестеричного та смектичного рідкого кристала

ших виникає орієнтаційне впорядкування при збільшенні концентрації, а в останніх – при зменшенні температури. При деяких критичних, навіть кімнатних температурах, виникає орієнтаційне впорядкування таких видовжених молекул. Середній рівноважний напрямок орієнтації молекул називається директором і цей напрямок визначає вісь оптичної анізотропії середовища. Крім того, можна ввести скалярний параметр порядку, який визначає ступінь впорядкування системи, а фактично – долю впорядкованих молекул в загальній їх кількості.

Термотропні рідкі кристали за своїми властивостям діляться на три групи: нематики, в яких існує тільки орієнтаційне впорядкування довгих осей молекул мезофази і немає просторового впорядкування; холестерики, в яких орієнтаційне впорядкування має ще вісь закручення і сама структура являє собою спіраль і, нарешті, смектики, де існує просторове впорядкування молекулярних шарів в одному напрямку, рис.1.2.

Властивості рідких кристалів дуже чутливі до всеможливих зовнішніх факторів (температури, зовнішніх електричного та магнітного полів, а також механічної дії [1] - [3]). Фізичні властивості рідких кристалів можуть суттєво змінюватися за наявності як мікроскопічних (порядку розмірів молекул), так і макроскопічних (розміри яких на порядки більші за розміри молекул) домішок. Мікроскопічні домішки можуть змінити пружні, в'язкі та діелектричні властивості мезофази і навіть змінити початкове впорядкування. Внесення хіральных мікроскопічних домішок у нематичний рідкий кристал приводить до того, що в ньому виникає спіральна структура, характерна для холестериків. Оскільки незначні зовнішні збурення можуть кардинально змінювати властивості середовища, то вони безперечно зміняться, якщо в чистий рідкий кристал внести макроскопічні включення іншої речовини. Такі середовища називаються

рідкокристалічними колоїдами.

Розрізняють два види включень. Перший, коли в рідкий кристал вносяться тверді частинки, нерозчинні в рідкому кристалі, тоді отримуємо суспензію, а в іншому випадку, коли в рідкому кристалі розчиняють краплі іншої рідини з відмінними від мезофази густиною та діелектричними властивостями, то утворюється нове середовище, яке має назву рідкокристалічної емульсії. Для теоретичного описання обидва середовища еквівалентні, якщо не приймати до уваги можливу зміну форми крапель іншої рідини в рідкому кристалі.

Очевидно, що при внесенні в пружне середовище макроскопічних включень іншої речовини обов'язково виникне деформація пружного поля директора навіть тоді, коли ніякого зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею включення немає. В загальному випадку між поверхнею внесеного включення і молекулами рідкого кристала існує зчеплення, яке залежить як від фізичних властивостей внесеної частинки, так і властивостей самого середовища. Сила зчеплення визначається величиною адгезії молекул рідкого кристала з поверхнею включення. Розрізняють два випадки зчеплення: сильного та слабого. У випадку слабого зчеплення деформація директора навколо включення мала і розподіл директора задається в основному зовнішніми умовами. При сильному зчепленні сама поверхня включення задає розподіл директора навколо нього. В цьому випадку не можна задовольнити межовим умовам неперервним розподілом поля директора, що приводить до виникнення особливостей в неперервному розподілі директора. Такі особливості являють собою особливі точки або лінії (дисклінації), де розподіл директора невизначений [2]. В усіх випадках навколо внесеного включення виникає область деформації пружного поля директора. Коли область деформації одного включення відчуває деформації іншого, виникає ефективна взаємодія між включеннями. Таким чином, внесені макроскопічні включення своєю поверхнею деформують розподіл пружного поля директора, а ці деформації зумовлюють ефективну взаємодію між ними. Виявляється, що така взаємодія дуже суттєва і на порядки більша, ніж теплова енергія.

Наявність ефективної взаємодії може привести до нетривіальної поведінки системи включень. Результати теоретичних розрахунків та експериментальних спостережень говорять про те, що створюються необхідні умови для виникнення різного роду структур різної симетрії в системі включень. Спостерігалися структури у вигляді ланцюжків у системі

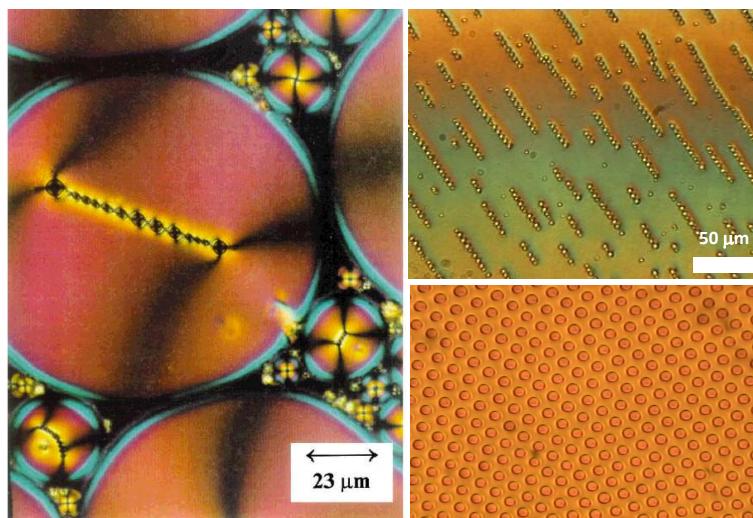


Рис. 1.3: Ланцюжкова структура в системі водяних крапель, які знаходяться в краплі нематичного рідкого кристала (зліва). Ланцюжкова структура та гексагональна структура в системі гліцеринових крапель на межі поділу рідкий кристал – повітря

водяних крапель в нематичному рідкому кристалі, а також у системі гліцеринових крапель [12] - [21]. Спостерігалася також гексагональна структура в систем гліцеринових крапель на межі поділу рідкого кристала та повітря [23, 24], рис.1.3, а в [27, 28] передбачено кристалічні структури в системі твердих частинок в нематику. Спостерігалися комірчаноподібні структури в нематику з магнітними частинками [29, 30]. Виявлено також комірчані структури в рідкокристалічних колоїдах, причому така структура настільки міцна, що стверджувалося про створення рідко кристалічного м'якого тіла (типу желе) [31, 32], рис.1.4. На даний час побудована вже тривимірна кристалічна структура в системі твердих частинок у рідкому кристалі [23].

Вже написано багато робіт і навіть оглядів [14, 33, 35], де в тій чи іншій мірі представлені результати фізичних простих та рідкокристалічних колоїдів і емульсій, а з фізики звичайних колоїдів написана монографія [34]. Такий широкий інтерес викликаний тим, що ці середовища знайшли широке застосування в фізиці, хімії, медицині і навіть в харчовій промисловості. Пошук нових матеріалів для засобів відображення інформації

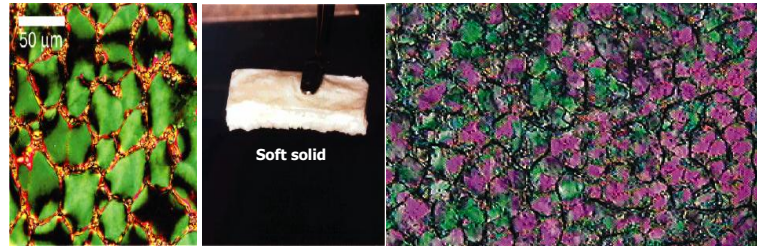


Рис. 1.4: Комірчана структура в системі твердих частинок в рідкому кристалі (м'яке тіло)

та стійких природних фільтрів для видимого світла – фотонних кристалів, а також харчів та ліків, зумовлює всебічне їх вивчення та визначає актуальність даного напрямку досліджень на довгі роки.

У даній монографії, в першу чергу, буде визначено фізичну природу можливої взаємодії між макроскопічними частинками, що внесені в рідкий кристал. Використовуючи теоретичні та експериментальні результати щодо появи ефективної взаємодії між включеннями в рідкому кристалі через деформацію пружного поля директора, буде пояснено виникнення можливих структур у системі включень в рідкому кристалі, що зумовлені такою взаємодією. Буде зосереджена увага на відмінностях поведінки включень в звичайних рідинах, а також на формування структур як в звичайних, так і рідкокристалічних колоїдах. Будуть розглянуті також питання впливу межових умов а також основного стану середовища на зміну характеру взаємодії колоїдних частинок в обмежених рідких кристалах. Також будуть представлені основні теоретичні результати в напрямку досліджень рідкокристалічних та звичайних колоїдів на даний час. Більш повний розгляд всіх зазначених питань вимагає додаткових зусиль, які можуть привести до більш повного викладу матеріалу в новій монографії.

Розділ 2

Феноменологічна теорія рідких кристалів

Як було зазначено раніше, термотропні рідкі кристали за своїми властивостям діляться на три групи: нематіки, в яких існує тільки орієнтаційне впорядкування довгих осей молекул мезофази і немає просторового впорядкування; холестеріки, в яких орієнтаційне впорядкування має ще вісь закручення і сама структура являє собою спіраль і, нарешті, смектики, де існує просторове впорядкування молекулярних шарів в одному напрямку, див. рис.1.2. Тепер спробуємо на феноменологічному рівні описати поведінку різних мезофаз.

Нематіки. Назва нематик походить від грецького слова *νημα* – нитка, що пов'язано з подібними до нитки дефектами, що зазвичай спостерігаються в таких матеріалах. В ізотропній фазі, що являє собою густу в'язку рідину, ще немає виділеного напрямку орієнтації довгих осей молекул, але локально виникає впорядкування, яке характеризується скалярним параметром порядку, який визначає ступінь впорядкування системи, а фактично – долю впорядкованих молекул у загальній їх кількості. Таке впорядкування залежить від температури і при переході в рідкий кристал скалярний параметр порядку звичайно зростає. Локальне впорядкування існує на відстанях порядку кореляційної довжини. При зменшенні температури виникає орієнтаційне впорядкування довгих осей видовжених молекул, що зумовлює появу мезофази – нематичний рідкий кристал. Для характеристики рідких кристалів можна ввести тензорний параметр порядку, вигляд якого зумовлений анізотропними магнітними

та електричними параметрами, що описують середовища. Такий параметр порядку можна записати в тензорному вигляді

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

де $S(\mathbf{r})$ – скалярний параметр порядку який визначає ступінь впорядкування системи, а \mathbf{n}_i – компоненти директора, який визначає напрямок усередненої орієнтації молекул рідкого кристала.

Для опису мезофази необхідно виходити з неперервності середовища і визначити вільну енергію через інваріанти тензорного параметра порядку Q_{ij} та його просторових похідних. Для малої зміни параметра порядку можна використати 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 проводиться по індексах, що повторюються, $A = A_0(T - T^*)$, а $L > 0$ визначає величину, яка характеризує внесок можливих деформації. Перш за все, можна встановити, що перехід з ізотропної фази в рідкий кристал повинен бути переходом першого роду. Основна причина полягає в тому, що нема зв'язку між станами Q_{ij} і $-Q_{ij}$, зумовленого асиметрією. Нема причин, чого ці два стани повинні мати однакову вільну енергію. Оскільки у вільній енергії присутній член, пропорційний Q^3 , фазовий перехід повинен бути переходом першого роду. Кожен член в розкладі вільної енергії є інваріантним не тільки до операцій симетрії в нематичній фазі, а й до будь-яких операцій, що змінюють "фазу" параметра порядку, як, наприклад, глобальний поворот в просторі. Нематичні стани, що описуються S та $-S$, невироджені і, відповідно, перетворення S в $-S$ для нематичної фази недозволене. Коefіцієнти, та у розкладі Ландау – де-Жена залежать від температури. Так, A повинен бути додатним для високих температур (ізотропної фази) та від'ємним для низьких температур (нематичної фази): $A > 0$ дозволяє отримати мінімум вільної енергії при $S = 0$, а $A < 0$ дозволяє отримати мінімум для $S \neq 0$. Найпростіша температурна залежність $A(T)$ може бути представлена лінійною функцією: $A(T) = (T - T^{NI})$. Якщо перехід

був би другого роду, то температура T^{NI} мала б чітко визначати температуру переходу. У нашому випадку, фізичний зміст T^{NI} інший: T^{NI} визначає температурну межу метастабільності ізотропної фази. Густина вільної енергії тепер можна записати в стандартному вигляді:

$$g = g_0 + (1/3)a(T - T^{NI})S^2 + (1/27)B(T)S^3 + (1/9)C(T)S^4 + \dots, \quad (2.3)$$

який треба мінімізувати по параметру порядку S . Рівняння $\partial g/\partial S = 0$ можна записати як

$$a(T - T^{NI})S - (1/3)BS^2 + (2/3)CS^3 = 0. \quad (2.4)$$

Рішеннями рівняння є $S_{iso} = 0$ для ізотропної фази та $S_{nem} > 0$ для нематичної фази. Третє рішення цього рівняння визначає або максимум вільної енергії, або відносний мінімум.

Крім описаного є ще два підходи, які описують появу орієнтаційного порядку впродовж фазового переходу. Феноменологічні теорії ґрунтуються на ідеї Ландау, що вільну енергію в околі переходу можна розкласти в ряд як функцію малої величини параметра порядку. В такому підході завжди складно знайти чи асоціювати певний фізичний зміст коефіцієнтів розкладу, тобто пов'язати коефіцієнти розкладу з параметрами молекулярної взаємодії. Теорії іншої категорії – це, по природі, мікроскопічні теорії, які починаються з вибору відповідної моделі молекулярної взаємодії. Наприклад, модель твердих видовжених частинок Онзагера, яка використовує взаємодію відштовхування (ефект орієнтаційної залежності виключеного об'єму). Відомо, що виключений об'єм системи твердих сферичних частинок є ентропійно не вигідним. Однак, якщо частинки витягнуті, то ефект виключеного об'єму стає орієнтаційно залежним. Очевидно, що виключений об'єм паралельних паличок набагато менший, ніж об'єм, коли орієнтація паличок перпендикулярна. Як результат, ентропійний ефект виключеного об'єму веде до спотворення в системі орієнтаційного впорядкування. Це базова фізична ідея, яка була покладена в основу теорії Онзагера нематичного стану. Онзагер розглянув циліндричні тверді частинки з довжиною L та діаметром D , причому такі, що $L \gg D$. Якщо взаємодія в системі враховує тільки відштовхування, то перехід $N \rightarrow I$ відбувається, коли $\varphi L/D > 4$, де $\varphi = \pi L D^2/4$ – об'ємна фракція частинок. Теорія передбачає, що в точці співіснування нематична та ізотропна фази мають, відповідно, $\varphi_{nem} = 4.5D/L$, $\varphi_{iso} = 3.3D/L$.

Експеримент підтвердив, що фазовий перехід $N \rightarrow I$ проходить при певному критичному значенні об'ємної фракції молекул φ , яка залежить

тільки від відношення D/L , а саме $\varphi D/L = const$. Однак, числові коефіцієнти не зовсім добре збігаються з теорією. Розбіжність, в основному, пов'язується з ван-дер-ваальсівським притяганням, яке теорія не враховує. В літературі представлено багато модифікацій теорії Онзагера, що враховують взаємодію між циліндрами, полідисперсність системи, різну форму циліндрів [1]. Однак, отримані величини досить близькі по значенню до таких, які знайдені з теорії Онзагера.

Інший підхід було запропоновано Майером та Заупе. Теорія Майера – Заупе для нематиків – це аналог теорії молекулярного поля Вейса для феромагнетиків. В теорію закладено ван-дер-ваальсівське притягання між молекулами та відштовхування, але ефект виключеного об'єму не враховувався. Розрахунки показали, що скалярний параметр порядку нематичної фази $S = 0.429$. Цей результат знайшов підтвердження в багатьох експериментальних роботах. Отримана величина параметра порядку S в околі точки фазового переходу є набагато більшою, ніж така для звичайних термотропних нематиків. Відповідно до теорії Майера – Заупе, $S = 0.44$ [1], що узгоджується з експериментальними даними для термотропних нематиків. В усіх випадках, перехід між нематичним рідким кристалом та ізотропною фазою був першого роду. Оскільки ми маємо справу з переходом першого роду, то при температурах, вищих за температури переходу, дуже важливу роль будуть відігравати ефекти ближнього порядку. Спостерігалися як магнітне, так і електричне двопронезаломлення, а також розсіювання світла, з якого можна було встановити залежність кореляційної довжини від температури $\xi = \xi_0 \left(\frac{T^*}{T - T^*} \right)^{\frac{1}{2}}$. В цілому всі експерименти досить добре узгоджуються з теорією середнього поля в підході Ландау.

Однак, в більшості випадків ідеальна конфігурація незмінного напрямку директора або скалярного параметра порядку несумісна з умовами, які накладають межі зразка або зовнішні поля (магнітне або електричне). Виникають різного роду деформації неперервного поля директора і скалярного параметра порядку, що означає залежність тензорного параметра порядку від точки простору. Для неперервного опису середовища необхідно, щоб зміна тензорного параметра порядку Q_{ij} відбувалася на відстанях, значно більших за молекулярні розміри. Зміну станів деформованого рідкого кристала можна повністю описати векторним полем $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Директор має одиничну довжину і змінну орієнтацію і припускається, що він змінюється плавно за виключенням деяких сингу-

лярних ліній або точок, де він просто невизначений. Такий опис вперше був запропонований Озеном і Цохером, а також Франком [1, 2].

Вільна енергія деформацій рідкого кристала знаходиться в тій частині вільної енергії, що визначається похідними від тензорного параметра порядку. Але не всі комбінації довільних похідних можуть входити в вираз для цієї частини вільної енергії. Перш за все вільна енергія повинна бути парною функцією від $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. В наближенні порядку $(\nabla\mathbf{n})^2$ вільна енергія деформацій директора в об'ємі нематичного рідкого кристала в континуальному підході може бути записана у вигляді [1, 2]:

$$F_b = \frac{1}{2} \int d^3r \{ K_{11}(\text{div}\mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \text{rot}\mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n})^2 \}, \quad (2.5)$$

що має назву вільної енергії Франка, K_{ii} – пружні константи. В цьому виразі вільна енергія записана через всі інваріанти, які відповідають симетрії можливого розподілу директора. Всі можливі деформації рідкого кристала можна звести до трьох: скіс з $\text{div}\mathbf{n} \neq 0$, кручення з $\mathbf{n} \cdot \text{rot}\mathbf{n} \neq 0$, та згин з $\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n} \neq 0$, відповідно [1]. Кожній з цих деформацій відповідає певна пружна константа.

У рідкому кристалі можна викликати деформації, які будуть чистим скосом, чистим крученням або поздовжнім згином. Всі константи K_{ii} повинні бути додатними, оскільки в протилежному випадку мінімум вільної енергії не буде відповідати недеформованому рідкому кристалу. З суто розмірних міркувань, треба очікувати, що K_{ii} будуть порядку $\frac{U}{a}$, де U – типова енергія взаємодії між молекулами в рідкому кристалі, та a – молекулярний розмір. Приймаючи до уваги те, що $U \sim 0.1eV$, $a \sim 15\text{\AA}$, отримуємо, що $K_{ii} \sim 10^{-11}N$. Необхідно зазначити, що реально пружна константа поперечного згину завжди більша за інші, а пружна константа, що відповідає за кручення завжди мала. Можна відзначити, що величина енергії деформацій директора, які відбуваються на відстані l , можна оцінити приблизно як $F_b \sim \left(\frac{K}{l^2}\right) \sim U \left(\frac{a}{l}\right)^2$, що становить малу частину повної енергії.

Кількість незалежних пружних констант раніше дуже широко обговорювалася. Хоча звичайно є різниця в витратах енергії при різних деформаціях, але в більшості випадків зручно користуватися виразом вільної енергії в одноконстантному наближенні при $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$:

$$F_b = \frac{1}{2} \int d^3r K \{ (\text{div}\mathbf{n})^2 + (\text{rot}\mathbf{n})^2 \} = \frac{1}{2} \int d^3r K \partial_\alpha n_\beta \partial_\alpha n_\beta, \quad (2.6)$$

який відрізняється від попередніх тільки поверхневими членами.

Крім об'ємної енергії деформацій рідкого кристала, завжди присутня енергія, що пов'язана з поверхнею обмеженого зразка. Допустимі деформації директора в об'ємі рідкого кристала залежать від межових умов. Залежно від сили зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею зразка формується розподіл директора в самому зразку. Наприклад, в більшості випадків поверхневі сили досить великі і задають певний напрямок директора на поверхні і цим визначають орієнтацію в зразку. При цьому, для знаходження розподілу директора, досить мінімізувати об'ємну вільну енергію при фіксованих межових умовах. Цей випадок називається сильним зчепленням. При слабкому зчепленні розподіл директора мало залежить від межових умов.

Визначимо тепер як межові умови впливають на розподіл директора. Поверхнева енергія рідкого кристала в загальному випадку має вигляд [1, 2]:

$$F_s = \oint ds W(\nu(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}))^2 + \\ + K_{13} \oint ds (\nu \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n} - K_{24} \oint ds [(\nu \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n} - (\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n}] \nu, \quad (2.7)$$

де K_{13} та K_{24} – так звані поверхневі пружні константи. Останній член відноситься до поверхневих, хоча насправді він описує деформації всередині рідкого кристала. $W \leq 0$ при тангенціальних межових умовах, коли директор паралельний поверхні, і $W \geq 0$ при нормальних межових умовах, коли директор перпендикулярний поверхні. З приводу поверхневого члена $K_{13} \oint ds (\nu \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n}$ можна сказати, що пружна константа K_{13} або рівна нулеві, що впливає з мікроскопічного розгляду [4], або відмінна від нуля, що вимагає дуже сильних деформацій на молекулярних довжинах [7]. Тільки припущення про неоднорідність густини самого рідкого кристала дозволяє визначити скінчене, але мале значення константи K_{13} .

Оскільки в подальшому розглядаються тільки плавні деформації, то ми не будемо зупинятися на ефектах, які можуть бути пов'язані з даним поверхневим членом. Якщо порівняти поверхневу вільну енергію з об'ємною, то можна сказати, що вони зрівнюється на відстані порядку $\xi \simeq \frac{K}{W}$, яка має назву кореляційної довжини і визначає відстань впливу поверхні на розподіл директора всередині рідкого кристала. $W \sim \frac{U_{WN}}{a^2}$, де U_{WN} – анізотропна частина енергії взаємодії між стінкою і молекулами немастика, а a – розмір молекул. Оскільки $K \sim \frac{U}{a}$, то $\xi \sim a \frac{U}{U_{WN}}$. Це основна

формула при описі поверхневого впливу. При цьому необхідно відрізнити два випадки – сильного та слабого зчеплення. У випадку сильного зчеплення $\frac{U}{U_{WN}} \sim 1$ і кореляційна довжина порівнянна з розміром молекул. В цьому випадку $\frac{F_s}{F_b} \sim \frac{a}{l}$ і для неперервного випадку в границі $\frac{a}{l} < 1$ можна знехтувати поверхневою енергією. У випадку слабого зчеплення $\frac{U}{U_{WN}} \gg 1$, зовнішня дія деформацій може порушити впорядкування на поверхні.

Подивимося, що робиться з розподілом директора за наявності зовнішнього поля. Додаткову вільну енергію, яку вносять в рідкий кристал електричне та магнітне поля, можна записати у вигляді

$$F_{EH} = -\frac{1}{2}\Delta\chi (\mathbf{nH})^2 - \frac{1}{2}\Delta\varepsilon (\mathbf{nE})^2, \quad (2.8)$$

де $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ – анізотропія магнітної сприйнятливості, а $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ – анізотропія діелектричної сприйнятливості. Якщо анізотропія магнітної або електричної сприйнятливості додатна, то директор орієнтується вздовж поля, а при від'ємному значенні – перпендикулярно до поля. За наявності зовнішнього поля можна ввести додаткову кореляційну довжину, яка визначає вплив магнітного або електричного поля на розподіл директора $\xi_H = \left[\frac{K}{\Delta\chi H^2}\right]^{\frac{1}{2}}$, $\xi_E = \left[\frac{K}{\Delta\varepsilon E^2}\right]^{\frac{1}{2}}$. Дана величина і визначає просторові масштаби впливу зовнішнього поля на розподіл директора.

Тепер подивимося як скінченне зчеплення впливає на переорієнтацію всередині нематичного рідкого кристала. Розглянемо зразок рідкого кристала з сильним зчепленням на поверхні $z = 0$ та $z = h$. Прикладемо магнітне поле $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$ з початковою конфігурацією розподілу директора $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ при $\Delta\chi > 0$. Будемо шукати рішення для директора у вигляді $\mathbf{n} = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$ при малому відхиленні $\theta \ll 1$. Тоді вільна енергія запишеться в простому вигляді

$$F = \frac{1}{2} \int_0^h \left\{ K_{33} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \Delta\chi H^2 \theta^2 \right\} dz + \frac{1}{2} W_{\theta} \theta^2|_{z=0} + \frac{1}{2} W_{\theta} \theta^2|_{z=h}. \quad (2.9)$$

Вимога мінімуму вільної енергії дає рівняння

$$\xi_H^2 \frac{d^2\theta}{dz^2} + \theta = 0 \quad (2.10)$$

з загальним рішенням $\theta(z) = C_1 \cos \frac{z}{\xi_H} + C_2 \sin \frac{z}{\xi_H}$, де коефіцієнти C_1, C_2

потрібно знайти з межових умов

$$K_{33} \frac{d\theta}{dz} \Big|_{z=0,h} - \frac{W}{h} \theta \Big|_{z=0,h} = 0. \quad (2.11)$$

Рішення існує, коли $\coth \frac{h}{2\xi_H} = \frac{K_{33}}{W\xi_H}$. Використавши, що при $W \mapsto \infty$ $H_\infty = \frac{\pi}{h} \sqrt{\frac{K_{33}}{\Delta\chi}}$, отримаємо

$$\coth \frac{\pi H}{2H_\infty} = \frac{\pi K_{33} H}{h W H_\infty}. \quad (2.12)$$

З цієї рівності в першому наближенні можна знайти, що

$$\frac{H}{H_\infty} = 1 - \frac{2K_{33}}{hW} = 1 - \frac{2L_W}{h}, \quad (2.13)$$

де $L_W = \frac{K_{33}}{W}$ – характерна довжина, яка визначає відстань впливу межових умов при скінченному зчепленні. Отримане співвідношення визначає зміну критичного поля, при якому відбувається зміна орієнтації директора всередині рідкого кристала при скінченному зчепленні. Як видно, критичне поле зменшується при зменшенні зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею. Цим і визначається вплив кінцевого зчеплення з поверхнею на рівноважний розподіл директора всередині зразка за наявності зовнішнього поля.

Холестерики. Для іншого класу рідких кристалів спостерігається спіральне впорядкування орієнтації довгих осей молекул. Якщо розчинити в нематичній фазі хіральної молекули, які відрізняються від свого дзеркального відображення, то виявиться, що в структурі з'являється спіральне впорядкування довгих осей таких молекул. Такі рідкі кристали носять назву холестериків, які є основним матеріалом для створення дисплеїв.

В ідеальному випадку директор \mathbf{n} змінюється в просторі по закону $n_x = \cos \theta$, $n_y = \sin \theta$, $n_z = 0$ при зміні $\theta = qz + const$. В цьому випадку вісь спіралі направлена вздовж осі OZ . Вільна енергія холестерика відрізняється від вільної енергії нематика тільки одним доданком, який саме і враховує те, що рівноважна структура рідкого кристала є спіральною:

$$F_b = \frac{1}{2} \int d^3r \{ K_{11}(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_{22}(q + \mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 \}. \quad (2.14)$$

Мінімум цього функціонала досягається, коли $\mathbf{n} \text{rot} \mathbf{n} = -q$. Оскільки закручення може відбуватися в обох напрямках (як вліво, так і вправо), то q може мати обидва знаки. Номінальний крок спіральної структури рівний $P = \frac{2\pi}{q}$, а інтервал періодичності рівний $L = \frac{P}{2} = \frac{\pi}{q}$. Оптичні властивості такого середовища модульовані з цим просторовим періодом. Це приводить також до брегівського відбивання, якщо $2L = m\lambda$, де λ – довжина падаючої хвилі електромагнітного випромінювання.

На крок спіралі мають вплив зовнішні чинники, такі як тиск та зовнішні електричні та магнітні поля. Вплив гідростатичного тиску до цього часу повністю не визначений, але дуже добре вивчено вплив магнітного та електричного полів на зміну кроку спіралі. Якщо при додатній анізотропії магнітної або електричної сприйнятливості прикласти до холестерика зовнішнє магнітне або електричне поле перпендикулярно до осі спіралі, то зовнішнє поле може розкрутити спіраль, оскільки директор вимушений орієнтуватися вздовж поля. Таким чином, існує критичне зовнішнє електричне або магнітне поле, коли зовнішня дія на орієнтацію директора буде сильніша за дію середнього поля, що зумовлює спіральне закручення директора. В слабких полях спіральна структура не деформується. При збільшенні поля молекулам стає енергетично вигідно орієнтуватися по полю і виникають області саме з такою орієнтацією і також області, де молекули не вигідно орієнтовані в полі. При збільшенні величини поля, області з вигідною орієнтацією збільшуються а з не вигідною зменшуються. При великих полях виникають 180-градусні стінки, які відділяють області з вигідною орієнтацією. В кожній стінки скінченна довжина $2\xi_H$ або $2\xi_E$ залежно від прикладеного поля. Відстань між стінками $L = \frac{1}{2}P(H)$ тепер вже значно більша за ξ_H . При деякому критичному полі H_c стінки стають безмежно віддаленими і отримуємо чисту нематичну структуру. З теоретичної точки зору перехід можна вивчити виходячи з вільної енергії в континуальному наближенні. Величину критичного поля можна визначити таким чином. При $H \rightarrow H_c$ стінки далекі одна від одної, тому достатньо порахувати енергію однієї стінки в безмежному нематіку. В випадку чистого одновимірного кручення можемо задати $n_x = \cos \theta(z)$, $n_y = \sin \theta(z)$, з мінімуму вільної енергії при даному розподілі директора можна знайти рівняння рівноваги:

$$\xi_H^2 \frac{d^2 \theta}{dz^2} - \sin \theta \cos \theta = 0, \quad (2.15)$$

яке має перший інтеграл

$$I = \xi_H^2 \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \sin^2 \theta, \quad (2.16)$$

який враховує те, що $\frac{d\theta}{dz} \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow 0$ або $\theta \rightarrow \pi$.

Вільна енергія (на одиницю площі) однієї стінки в порівнянні з енергією нематичної конфігурації рівна:

$$\frac{F_W}{\Delta \xi H^2} = \int dz \left\{ \frac{1}{2} \xi_H^2 \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - q \xi_H \frac{d\theta}{dz} + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right\}. \quad (2.17)$$

Перший та третій доданки дають однакові внески в вільну енергію і тоді маємо

$$\frac{F_W}{\Delta \xi H^2} = \int_0^\pi \left(\xi_P^2 \left| \frac{d\theta}{dz} \right| d\theta - q \xi_H d\theta \right) = 2 - \pi q \xi_H. \quad (2.18)$$

Таким чином, стінці не вигідно виникати, коли $\xi_H \leq \frac{2}{\pi q}$. Звідси видно, що критичне поле рівне $H_c = \pi^2 \left(\frac{K_{22}}{\Delta \chi} \right) \frac{1}{P}$, де P – крок спіралі. При полях, нижчих від критичного, значення енергії окремої стінки стає від'ємним і стінки при цьому накопичуються в зразку поки взаємодія відштовхування між сусідніми стінками не приводить до рівноваги. Ця взаємодія швидко падає при збільшенні 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 тепер крок спіралі $P(H)$ слабо розбіжний при $H = H_c$. Це все відповідає експериментальним результатам. Всі зміни директора відбувалися на масштабах, співвимірних кроку спіралі. Подивимося, якою повинна бути неперервна теорія холестерика, коли деформація директора відбувається на відстанях, значно більших за крок спіралі. Така теорія була побудована П. де-Женом та Т. Любенським [1, 2].

В недеформованому випадку площини з однаковою орієнтацією директора знаходяться на однаковій відстані, рівній кроку спіралі P і паралельні. Недеформована вісь спіралі буде спрямована вздовж осі z . В малодеформованому холестеріку кожна площина зміщена на величину $u(\mathbf{r})$ вздовж z , яка є повільно змінною функцією від \mathbf{r} . Для плавних змін густина вільної енергії повинна бути функцією градієнтів u . Найбільш

загальний вигляд густини вільної енергії при малих значеннях градієнтів набуває вигляду:

$$f_{bm} = \frac{1}{2}B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}\tilde{K} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K'' \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right), \quad (2.19)$$

де B – пружний модуль стиснення шарів. Тут нема членів $\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2$, що дають ненульові значення вільної енергії для однорідного обертання вздовж осі x . Також нема інших членів, які несумісні з існуванням осі симетрії другого порядку. Ця вісь паралельна локальному напрямку \mathbf{n} в недеформованій структурі. Для фур'є - компонент з хвильовим вектором $k < q$ член, що пропорційний $K'k_z^4 u^2$, дуже малий в порівнянні 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 більш загальному вигляді, якщо ввести одиничний вектор \mathbf{d} перпендикулярно площині холестерика:

$$f_{bm} = \frac{1}{2}B \left(\frac{P}{P_0 - 1} \right) + \frac{1}{2}\tilde{K}(\text{div}\mathbf{d})^2, \quad (2.20)$$

де P – локальне значення кроку спіралі в деформованій структурі. Якщо розглянути випадок $\frac{du}{dz} = 0$, то можна знайти, що $B = K_{22}q^2$. Щоб знайти \tilde{K} , розглянемо систему холестеричних площин у вигляді концентричних циліндрів. В 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 і тому $\text{div}\mathbf{d} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}$, що дає $f_{bm} = \frac{1}{2r^2}\tilde{K}$. Вільна енергія холестерика в цьому випадку набуває вигляду

$$f = \frac{1}{2}K_{22} \left(\frac{d\theta}{dr} - q - \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta \right)^2 + \frac{1}{2}K_{33} \frac{1}{r^2} \cos^4 \theta. \quad (2.21)$$

Якщо розглянути дану вільну енергію в границі $qr \gg 1$ і врахувати, що оптимальний розподіл директора задається рівнянням

$$\frac{d\theta}{dr} = q + \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta, \quad (2.22)$$

то внесок від кручення випадає і тоді можна записати, що $\tilde{K} = \frac{3}{8}K_{33}$, оскільки середнє по кутах від $\cos^4 \theta$ рівне $\frac{3}{8}$.

Таким чином, формула для знаходження вільної енергії деформованого холестерика з характерною довжиною деформації, значно більшою за крок спіралі, задається простим виглядом. Як буде видно з подальшого, цей вигляд вільної енергії деформованого холестерика повністю аналогічний вільній енергії смектика. На великих відстанях структура холестерика ідентична структурі смектика.

Смектики. Смектики (від грецького слова *σμύμα* – мило), що відображає механічні властивості мезофази, які нагадують саме властивості мил). З структурної точки зору всі смектики мають шарову структуру. Смектики більш впорядковані, ніж нематерики і смектична фаза виникає при нижчих температурах, ніж нематична. В залежності від орієнтації молекул в окремому шарі смектики діляться на підкласи. Перший підклас має назву смектики А, де шарова структура має розмір, близький до розміру довгої осі молекул, але всередині шару розміщення центрів мас молекул не має дальнього порядку. Оптична вісь системи перпендикулярна шарам і напрямки z та $-z$ еквівалентні. Для смектиків С кожен шар, як і раніше, є двовимірною рідиною, але речовина являється оптично двовісною. Найбільш природно, але неоднозначно, можна інтерпретувати такі особливості, як нахил довгих осей молекул в кожному шарі, тобто, що молекули нахилені до нормалі шарів. На відміну від описаних раніше смектиків, де кожен шар веде себе як двовимірна рідина, існує підклас, який має назву смектиків В, де в кожному шарі є періодичність і пружність двовимірного твердого тіла. Тут спостерігається відбивання рентгенівських променів, що відповідає просторовому впорядкуванню всередині кожного шару. Крім цих простих типів, можуть бути і більш складні, які були позначені наступними буквами латинського алфавіту. Як зазначалося в роботі [1], причина шарового впорядкування до кінця ще не зрозуміла і можливо пов'язана з ефектами сегрегації, ароматичні частини різних молекул хочуть зблизитися одна з одною і те саме відбувається з аліфатичними ланцюгами на кінцях молекул.

Розглянемо ідеальний монодомений зразок смектика А з паралельними шарами, які знаходяться на однаковій відстані один від одного. При цьому відстань між шарами рівна a , а напрямок нормалі до шарів вздовж осі z . Нехай тепер початковий не деформований стан починає деформуватися. Які змінні необхідні, щоб повністю описати цей деформований стан? Перш за все відзначимо, що довільний n шар зміщується

на величину $u_n(x, y)$ і ця величина є основною змінною задачі. Для випадку неперервної зміни деформацій можна ввести неперервну змінну $z = na$ і розглядати неперервну величину $u(x, y, z)$. В недеформованому стані молекули розміщені перпендикулярно шарам. З формальної точки зору можна вважати, що молекули і в деформованому стані будуть строго перпендикулярні шарам.

Таким чином, потрібно ввести додаткову змінну, що характеризує кут нахилу. Однак, якщо відстань, на якій змінюється орієнтація L , набагато більша за деяку макроскопічну величину λ , 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 просто означають, що в кожній точці \mathbf{n} перпендикулярно шарам. Наслідком цього є те, що $\mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n} = \mathbf{0}$. Таким чином, деформації кручення, що були дозволені в нематіку, заборонені в смектику. В деформованому смектику локальна густина $\rho = \rho_0 [1 - \theta(\mathbf{r})]$ відрізняється від початкового значення ρ_0 . Для статичних деформацій $\theta(\mathbf{r})$ змінюється так щоб мінімізувати вільну енергію при даному $u(\mathbf{r})$. За відсутності зовнішнього поля, яке могло би змінити ρ , $\theta(\mathbf{r})$ не слід розглядати як незалежну змінну. В дійсності, завжди можна знайти співвідношення між $\theta(\mathbf{r})$ і u базуючись тільки на одній симетрії. Відзначимо спочатку, що однорідний зсув не змінює ρ , так що θ повинно залежати тільки від похідних від u , причому першого порядку. Оскільки довільні повороти відносно довільних осей не змінюють густини, то залишається тільки одна можливість, а саме, що $\theta = m \frac{\partial u}{\partial z}$, де m – безрозмірна стала, що характеризує речовину і може приймати довільний знак. Приведені міркування показують, що для опису статичних явищ достатньо одного зміщення u . Тепер можна записати вільну енергію деформацій в термінах похідних від u допускаючи завжди що $gradu$ малий. Це, в свою чергу, означає, що шари при всіх деформаціях нахилені на невеликі кути відносно площини шару. Це допущення виключає з розгляду сильні деформації і не дає змоги описати конфокальні текстури, які саме виникають при сильних деформаціях. Допустимо також, що напрямки z та $-z$ еквівалентні. При цих допущеннях вільну енергію можна записати у вигляді

$$F = F_0 + \frac{1}{2}B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}\tilde{K} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{1}{2}K'' \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right). \quad (2.23)$$

Необхідно зазначити, що третій доданок у вільній енергії деформацій $\frac{1}{2}\tilde{K}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 = \frac{1}{2}\tilde{K}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2$ це ніщо інше як енергія поперечного згину і по формі і змісту повністю ідентична відповідній енергії нематика. Останні доданки в виразі для вільної енергії включені для повноти і в дійсності при довгохвильових деформаціях дають малий внесок і суттєві тільки, якщо зміщення змінюється перпендикулярно до шарів.

Стандартні пружні властивості смектика А описуються двома константами: \bar{B} (з розмірністю: енергія помножена на довжину) та константою \tilde{K} , що має розмірність, енергії поділеної на довжину. Можна ввести приведену довжину $\lambda = \left(\frac{\tilde{K}}{\bar{B}}\right)$, яка порівнянна з товщиною шару. Це не буде справедливо тільки поблизу фазового переходу. Таким чином, впорядкування в смектику А включає в себе нематичні властивості, що описується поведінкою нормалі до шарів, а також властивості одновимірного твердого тіла. Нематична вільна енергія представлена виразом

$$f_N = \frac{1}{2}K_{11}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \operatorname{rot}\mathbf{n})^2, \quad (2.24)$$

а частина вільної енергії твердого тіла

$$f_S = \frac{1}{2}B\left(\frac{d-d_0}{d_0}\right)^2 = \frac{1}{2}B\gamma^2, \quad (2.25)$$

де d_0 – рівноважна відстань між шарами, а d – реальна товщина шару. Густина вільної енергії можна записати в термінах кривизни як

$$f = \frac{1}{2}K(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \frac{1}{2}\bar{K}\sigma_1\sigma_2 + \frac{1}{2}B\gamma^2, \quad (2.26)$$

де $\sigma_1 = \frac{1}{R_1}$ та $\sigma_2 = \frac{1}{R_2}$ – головні кривизни в довільній точці. А середня кривизна

$$H = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.27)$$

та гаусова кривизна

$$G = \sigma_1\sigma_2 = \frac{1}{2}\operatorname{div}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{div}\mathbf{n} + \mathbf{n} \times \operatorname{rot}\mathbf{n}) \quad (2.28)$$

прямо входять в визначення енергії деформації смектика. Класичний результат теорії поверхонь стверджує, що гаусова кривизна може бути

представлена через директор, що в нематіку представляє собою так званий дивергентний член з заміною $\bar{K} = -2K_{24}$, який можна розглядати як поверхневий.

Для повного описання смектика необхідно ще представити вільну енергію деформації за наявності зовнішнього поля. Вільну енергію смектика при наявності зовнішнього електричного та магнітного полів можна записати як

$$F_{E,H} = \frac{1}{2}\Delta\varepsilon E^2 \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right\} + \frac{1}{2}\Delta\chi H^2 \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right\}. \quad (2.29)$$

Таким чином, маємо повний опис деформацій смектика, оскільки мінімум вільної енергії при тих чи інших умовах дасть нам реальний розподіл директора.

Існують також смектики, де молекули в шарах мають похилу орієнтацію. Для таких речовин існують два ступеня вільності. Перший – це так званий С директор – одиничний вектор, направлений в площині шару. При цьому можна обертати цей вектор навколо осі перпендикулярно шарам не змінюючи вільної енергії. Вектор \mathbf{c} подібний директору в нематіку і за багатьма властивостями він нагадує нематик. Довгохвильові флуктуації u не вимагають великих затрат енергії і мають великі амплітуди. Всі пов'язані з цим ефекти, які обговорювалися раніше для смектиків, мають місце і тут [1, 3].

Перехід смектика в нематик. Перехід між смектиком А і нематиком звичайно відбувається з порушенням неперервності з виділенням скритої теплоти. Однак, це не зумовлено симетрією. Використаємо більш загальне формулювання. В нематичній фазі впорядкування молекул описується звичайним параметром порядку $S(T)$, а в смектичній фазі існує періодична зміна густини:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{z}) = \rho_0 \left[\mathbf{1} + \mathbf{2}^{-\frac{1}{2}} |\psi| \cos(\mathbf{qz} - \phi) \right], \quad (2.30)$$

де ρ_0 – середня густина, а $|\psi|$ – описує величину смектичного впорядкування. Множник перед періодичною зміною вибраний тільки для зручності, $q = \frac{2\pi}{d}$ – хвильовий вектор хвилі густини, d – відстань між шарами, а ϕ – довільна фаза. Якщо параметр порядку нематичної фази

вважати постійним, то вільну енергію можна розкласти по ступенях ψ таким чином:

$$F_{Sl} = \alpha |\psi|^2 + \beta |\psi|^4. \quad (2.31)$$

Це ніщо інше як вільна енергія Ландау з залежністю від температури коефіцієнта α .

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

$$F_{int} = -C |\psi|^2 \delta S, \quad (2.32)$$

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

$$F_N = F_N(S_0) + \frac{1}{2\chi} \delta S^2, \quad (2.33)$$

де χ – функція відгуку. Тепер суму вільних енергій

$$F = F_S + F_{int} + F_N \quad (2.34)$$

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

$$F = F_{S_0} + \alpha |\psi|^2 + \left(\beta - \frac{1}{2} C^2 \chi \right) |\psi|^4. \quad (2.35)$$

Тепер порядок переходу залежить від знака третього доданка. Заміна фазового переходу з другого роду на перший зумовлена взаємодією обох параметрів порядку. Це точний аналог так званого ефекту Родбелла – Бина для магнетизму, де все це відбувається за рахунок обмінної взаємодії. Якщо магнітний кристал характеризується малим модулем стискання, то перехід стає фазовим переходом першого роду.

Переходи, викликані зовнішніми силами. Оскільки смектики являються м'яким середовищем, то його структуру легко змінити за наявності зовнішніх полів або механічних напружень. Наприклад, розглянемо

звичайний смектик А з гомеотропною орієнтацією між двома скляними пластинками. При цьому недеформовані шари паралельні площині xy і молекули витягнуті вздовж осі z . Прикладемо до системи магнітне поле H , направлене, наприклад, вздовж осі x і припустимо, що діамагнітна анізотропія $\Delta\chi$ додатна. Щоб мінімізувати вільну енергію, система повинна повернути свою оптичну вісь, але шари сильно пов'язані між собою, а також зі стінками зразка. Що при цьому може відбутися? Якщо це був би нематик, то вище критичного поля виникла б деформація поздовжнього згину і директор набував би значення $n_x(z) \neq 0, n_x \ll 1, n_y = 0, n_z \approx 1$, що для смектика означає, що $u(x, y, z) = \text{const} - xn_x(z)$. Фізично це значило би, що шари збиралися би біля границь зразка і зумовлювали безмежну пружну енергію за рахунок B .

Таким чином, повинно існувати інше вирішення проблеми. Подивимося чи може періодична зміна директора задовольнити мінімуму вільної енергії. Підставимо рішення у вигляді $u(x, z) = u_0(z) \cos kx$ де k – хвильовий вектор, оптимальне значення якого буде знайдене з мінімуму вільної енергії. Залежність від z також можна рахувати періодичною, але задовольнити межові умови, а саме $u_0(z) = 0$ при $z = 0$ і $z = d$, де d – товщина зразка. Тоді $u_0(z) = u_0 \sin(k_z z)$, де $k_z = \frac{\pi}{d}$. Така деформація шарів відповідає оптичній осі, яка локально визначається співвідношенням $n_x = -\frac{\partial u}{\partial x} = \varepsilon \sin(k_z z) \sin kx$. Усереднену по об'єму вільну енергію після підстановки записаного рішення можна представити як

$$\langle F_d \rangle = \frac{\varepsilon^2}{2} \left\{ B \frac{k_z^2}{k^2} \langle \cos^2 k_z z \rangle \langle \cos^2 kx \rangle + K_{11} \langle \sin^2 k_z z \rangle \langle \cos^2 kx \rangle \right\}. \quad (2.36)$$

Треба додати ще магнітний доданок, який при даному рішенні набуває вигляду

$$\langle F_m \rangle = -\frac{1}{2} \Delta\chi H^2 \langle n_x^2 \rangle = -\frac{1}{2} \Delta\chi H^2 \varepsilon^2 \langle \sin^2 k_z z \rangle \langle \cos^2 kx \rangle. \quad (2.37)$$

Всі середні значення $\langle \cos^2 \theta \rangle$ та $\langle \sin^2 \theta \rangle$ рівні $\frac{1}{2}$ і тоді повна вільна енергія може бути записана як:

$$\langle F_d + F_m \rangle = \frac{\varepsilon^2}{8} B \left\{ \frac{k_z^2}{k^2} + k^2 \lambda^2 \right\} - \frac{\varepsilon^2}{8} \Delta\chi H^2. \quad (2.38)$$

Як видно з виразу вільної енергії, існує критичне поле, коли пружна і

магнітна складові в виразі вільної енергії зрівнюються:

$$\Delta\chi H^2 = 2B \frac{k_z^2}{k^2} = 2Bk_z\lambda = 2\pi \frac{B\lambda}{d}. \quad (2.39)$$

Дана умова була отримана Юро, а сама нестійкість називається нестійкістю Хелфріха. Критичне поле зменшується з товщиною зразка і зменшується повільніше, ніж при ефекті Фредерікса. Хоча такий перехід у модульований смектик за наявності поля досить простий, але його дуже важко спостерігати.

Більш реалістичний ефект – це періодична деформація шарів при наявності механічних напружень. Період деформацій $\frac{2\pi}{k}$ пропорційний квадратному кореню від товщини зразка. Цей ефект спостерігався за допомогою дифракції світла на періодичній модуляції. Цей ефект можна легко зрозуміти, якщо припустити, що кількість шарів у зразку стала. Тоді при розширенні системи можуть бути два типи поведінки – або шари однорідно розширюються, що вимагає затрат енергії, яка пропорційна модулю B , або вони залишаються сталої товщини але намагаються заповнити вільний простір за допомогою модуляції, що являється більш енергетично вигідним. Поріг можна знайти узагальненням пружної енергії на випадок скінчених напруг. Досить записати енергію, пов'язану з розтягом шарів, у вигляді

$$F_p = \frac{1}{2}B\gamma^2. \quad (2.40)$$

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 стала, то відстань між ними надалі рівна недеформованому інтервалу a . Однак, насправді відстань між шарами буде рівна $a \cos n_x \approx a(1 - \frac{1}{2}n_x^2) < a$. Таким чином, виникає мале, другого порядку видовження $\gamma = -\frac{n_x^2}{2} = -\frac{1}{2}(\frac{\partial u}{\partial x})^2$. Якщо залишається сталою кількість шарів, то можна записати, що $\gamma = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{n_x^2}{2}$ і тоді вільна енергія набуває вигляду

$$F = \frac{1}{2}B\gamma^2 + \frac{1}{2}K_{11}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)^2, \quad (2.41)$$

де γ – задається попереднім виразом. Тепер будемо вирішувати задачу методом послідовних наближень, а саме, представимо зміщення u та розтяг γ як суми 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 як

$$F = F_0 + B\gamma_0 \frac{\partial u_1}{\partial z} - B\gamma_0 \frac{n_x^2}{2} + \frac{1}{2} K_{11} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \right)^2. \quad (2.42)$$

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 вільної енергії повністю ідентичний члену в ефекті Хелфріха – Юро за наявності магнітного поля. Це можна записати рівністю $B\gamma_0 \frac{n_x^2}{2} = \Delta\chi H^2 \frac{n_x^2}{2}$.

Таким чином, нестійкість смектика при механічній дії повністю аналогічна нестійкості за наявності зовнішнього магнітного поля. Просторову довжину нестійкої моди можна знайти з рівності $\gamma_{0c} = 2\pi \frac{\lambda}{d}$. Потрібно підкреслити, що нестійкість, викликана розтягом, метастабільна. Якщо очікувати досить довго, то кількість шарів буде змінюватися за рахунок руху дисклінацій, які тут не описувалися. Просторово-періодичні подібні модуляції смектика А спостерігалися і при інших експериментальних умовах. Спочатку зразок знаходився в полі сильного світлового пучка і при цьому трохи нагрівався внаслідок поглинання світла. 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 ґратки. Це дозволяє записати інформацію в шарі смектика на дуже малому масштабі. Інформацію можна записувати і стирати за допомогою світлового променя різної інтенсивності.

Флуктуації орієнтації в рідких кристалах. Тепер 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 їх наявність обов'язково вплине на фізичні властивості як самої мезофази, так і на поведінку внесених у рідкий кристал частинок, в першу чергу, на їх броунівський рух.

Розглянемо спочатку 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 по флуктуаціях директора в фур'є-представленні за наявності зовнішніх полів

може бути записана як

$$F = F_0 + \frac{1}{2} V^{-1} \sum_q \sum_\alpha |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \{K_3 q_\parallel^2 + K_\alpha q_\perp^2 + (\Delta\epsilon E^2 + \Delta\chi H^2)\}, \quad (2.43)$$

де q_\parallel , q_\perp – компоненти хвильового вектора, направлені паралельно і перпендикулярно оптичній осі, а V – об'єм зразка. Тут квадратична форма під знаком суми приведена до діагонального вигляду шляхом лінійної заміни змінних $n_x, n_y \rightarrow n_1, n_2$ вздовж і в поперек кожного \mathbf{q} . Можна ввести два одиничних вектори \mathbf{e}_1 та \mathbf{e}_2 в площині (x, y) , $\mathbf{e}_2 \perp \mathbf{q}, \mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$. Компоненти $n(\mathbf{q})$ вздовж e_α позначаються $n_\alpha(\mathbf{q})$, $n_1(\mathbf{q})$ описують періодичні деформації, що являють собою суміш поздовжнього та поперечно-го згину, а $n_2(\mathbf{q})$ – періодичні деформації суміші кручення і поздовжнього згину.

Тепер можна визначити теплові середні значення флуктуацій $|n_\alpha(\mathbf{q})|^2$. Використавши теорему про рівний розподіл енергії по ступенях вільності, можна знайти

$$|n_\alpha(\mathbf{q})|^2 = \frac{kTV}{K_3 q_\parallel^2 + K_\alpha q_\perp^2 + (\Delta\epsilon E^2 + \Delta\chi H^2)}. \quad (2.44)$$

З цього рівняння можна знайти кореляцію директора в різних точках, а саме

$$\langle n_x(\mathbf{r}_1) \mathbf{n}_x(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle n_y(\mathbf{r}_1) \mathbf{n}_y(\mathbf{r}_2) \rangle = \frac{kT}{4\pi Kr} \exp\left(-\frac{r}{\xi_e + \xi_m}\right), \quad (2.45)$$

де ξ_e та ξ_m – електрична та магнітна довжина когерентності. За відсутності зовнішніх полів кореляції дуже швидко спадають. При різних пружних константах це також має місце. Таке зменшення кореляцій за законом $\frac{1}{R}$ має місце для всіх систем, що мають виділену вісь і сили взаємодії короткодіючі. Аналогічні кореляції знайдені в феромагнетику при нульовому полі. З формули також видно, що за наявності зовнішнього поля довжина кореляцій флуктуацій дорівнює відповідній кореляційній довжині, що зумовлена заданим полем. На флуктуаціях директора і відбувається розсіювання світла такими середовищами і експериментальні результати досить добре описуються в рамках даного припущення.

Тепер розглянемо недеформований смектичний рідкий кристал і опишемо спонтанні флуктуації шарів. Такі флуктуації визначають особливості розсіювання світла так само, як у нематичному рідкому кристалі.

Знову, як і раніше, перейдемо до фур'є-представлення компоненти u_q зміщення $u(\mathbf{r})$ і отримаємо вільну енергію у вигляді

$$F = \frac{1}{2} \sum_q \{ \overline{B} q_z^2 + K_{\perp} q_{\perp}^4 \} |u_q|^2, \quad (2.46)$$

де $q_{\perp}^2 = q_x^2 + q_y^2$. Використавши знову теорему про рівний розподіл енергії по ступенях вільності, отримаємо таке теплове середнє:

$$|u_q|^2 = \frac{kT}{\overline{B} q_z^2 + K_{\perp} q_{\perp}^4} = \frac{kT}{\overline{B} (q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4)}. \quad (2.47)$$

Залежно від режиму розсіювання ми будемо мати різні випадки. Якщо порахувати інтенсивність розсіювання, то вона має вигляд

$$I = \frac{kT}{\overline{B}} \Delta \epsilon^2 \frac{q^2}{q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4}. \quad (2.48)$$

Тепер, якщо $q_z \sim q_{\perp} \neq 0$, то інтенсивність

$$I = \frac{kT}{\overline{B}} \Delta \epsilon^2 \frac{q^2}{q_z^2}, \quad (2.49)$$

і для видимого світла $\lambda q < 1$ буде пропорційна $\frac{kT}{\overline{B}}$, що може бути порівняно з інтенсивністю для звичайної рідини. Це означає, що смектик з монодоменною структурою не буде мутним подібно нематику. Якщо \mathbf{q} лежить в площині шарів, то інтенсивність набуває вигляду

$$I = \Delta \epsilon^2 \frac{kT}{K q^2}. \quad (2.50)$$

Представлена інтенсивність має вигляд, аналогічний інтенсивності розсіювання в нематику. Флуктуації чистих мод деформації, для яких шари деформуються, а відстань між ними не змінюється, вимагають малих затрат енергії і мають велику амплітуду.

Розділ 3

Окрема колоїдна частинка в рідкому кристалі

Топологія розподілу директора. Рівноважному стану рідкокристалічного середовища необов'язково відповідає неперервний всюди розподіл директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, коли директор в кожній точці має повністю визначений напрямок. Необхідно також розглянути деформації з полем директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, які мають особливі точки або лінії, в яких напрямок директора не визначений. Енергія рідкого кристала не змінюється при довільному повороті директора в усіх точках одночасно. Можна сказати, що стани вироджені по рівноважному напрямку директора і ці напрямки відіграють роль параметрів виродження. На цій підставі вводиться поняття про простір виродження – області зміни параметра виродження без зміни енергії системи. В даному випадку – це поверхня сфери одиничного радіуса, кожна точка якого відповідає певному напрямку директора. При цьому необхідно врахувати, що напрямки директора протилежного знака фізично тотожні. Діаметрально протилежні точки на сфері еквівалентні. Таким чином, простір виродження нематика – сфера, протилежні точки якої еквівалентні. Припустимо, що ми обходимо в фізичному об'ємі навколо якоїсь особливої лінії по деякому замкнутому контуру, який позначається як γ і слідкуємо за напрямком директора. Точка, що зображує його в просторі виродження, опише також деякий замкнутий контур Γ . Потрібно відрізнити два випадки. В першому випадку даний контур буде замкнутий в буквальному розумінні. Повернувшись в початкову точку на сфері, контур може описати деяке ціле число петель, яке і являється цілочисельним числом Франка. В іншому випадку контур, який

вийшов з деякої точки, закінчиться в діаметрально протилежній точці. Такий контур повинен також розглядатися як замкнутий в силу того, що ці точки фізично еквівалентні. В цьому випадку індекс Франка буде напівцілим. Довільний замкнутий контур на поверхні сфери може бути перетворений в довільний інший замкнутий контур неперервною деформацією. Більше того, довільний замкнутий контур може бути стягнений в точку. Деформація контуру може відображати як зміну контуру в фізичному просторі, так і зміну самого поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Аналогічно можуть бути деформовані контури, які починаються в діаметрально протилежних точках. Однак такі контури не можуть бути стягнуті в точку, оскільки при деформуванні кінці контура хоч і можуть зміщуватися, але при цьому повинні залишатися на кінцях діаметра сфери. Індекс Франка не є топологічним інваріантом. Топологічним інваріантом є тільки факт, що він цілий або напівцілий. Звідси випливає, що всі особливості в нематичному рідкому кристалі розпадаються на дві категорії, в кожній з яких всі особливості топологічно еквівалентні і можуть бути переведені одна в іншу в результаті неперервної деформації поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Одну категорію становлять особливості з цілим числом Франка і ці дисклінації топологічно нестійкі і можуть бути усунуті неперервною деформацією. Дисклінація з цілим індексом може закінчуватися в об'ємі нематика. Іншу категорію становлять дисклінації з напівцілим індексом. Ці особливості не можна знищити і для них існує топологічна стійкість. Питання про те, яка з структур повинна існувати в тих чи інших фізичних умовах, залежить від термодинамічних умов і виходить за рамки топології. Разом з лінійними особливостями в нематичному рідкому кристалі можуть існувати також точкові особливості, прикладом яких може бути точка, з якої стирчать вектори $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ в усіх напрямках. Таке утворення нагадує їжака і приймає дану назву. Число, яке характеризує точкову особливість, може бути тільки цілим. В рідкому кристалі самі дефекти являють собою області, де директор невизначений. Такі особливості є топологічними і їм можна приписати відповідний топологічний заряд, який визначається співвідношенням

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

Крім того, існують теореми, які говорять про те, що загальне число топологічних зарядів дефектів з особливостями в окремих точках зберігається. Опишемо спочатку можливі особливості в нематіку.

Дефекти в нематіку. Необхідно розглянути деформації з полем директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, які мають особливі точки або лінії, в яких напрямок директора не визначений. Лінійні особливості називають дисклінаціями. Необхідність появи дисклінацій можна проілюструвати на простому прикладі. Представимо нематик у циліндричній комірці з межовими умовами на поверхні, що вимагають, щоб напрямок директора був перпендикулярним до поверхні циліндра. Природно очікувати, що директор в кожній точці зразка буде лежати в площині поперечного перерізу циліндра в напрямку по радіусу в цьому перерізі. Очевидно, також, що напрямок директора в центрі циліндра буде невизначеним. Якщо межові умови на поверхні циліндра вимагають паралельного напрямку директора на поверхні, то встановиться розподіл з вектором $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ всюди вздовж концентричних кіл з центром на осі циліндра, де напрямок директора знову буде невизначеним. Обидва приклади – прості випадки існування прямолінійних дисклінацій.

Можна розглянути задачу про можливий розподіл директора в рідкому кристалі за наявності лінійної дисклінації. Очевидно, що розподіл $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ в такій дисклінації не залежить від координати в напрямку її довжини, що дає змогу розглядати розподіл директора в площині перпендикулярно осі дисклінації. Можна вважати, що директор всюди знаходиться в цій площині і утворює кут $\theta(x, y)$ з віссю x . Деякі загальні властивості рішення такої задачі можуть бути виявлені без особливих труднощів. Вільна енергія такого роду деформацій може бути записана у вигляді

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

з рівнянням рівноваги $\nabla^2\theta = 0$. Точне рішення рівняння можна записати як $\theta = m\phi + cost$, де $\phi = \arctan \frac{y}{x}$. Зробивши обхід навколо лінії на 2π , повертаємося до попереднього, а θ може помінятися тільки на $2m\pi$ і коефіцієнт $m = \frac{d\theta}{d\phi}$ повинен бути цілим або напівцілим. Відповідно до останнього рівняння вектор $|\nabla\theta| = \frac{m}{\rho}$, де $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ – відстань до лінії. Легко показати, що таке векторне поле має $div\nabla\theta \equiv \Delta^2\theta = 0$. Приймаючи до уваги даний розв'язок, вільна енергія, що припадає на одиницю довжини, набуває вигляду

$$F = \int_a^{\rho_{max}} 2\pi\rho \frac{Km}{2\rho^2} d\rho = \pi Km^2 \ln\left(\frac{\rho_{max}}{a}\right), \quad (3.3)$$

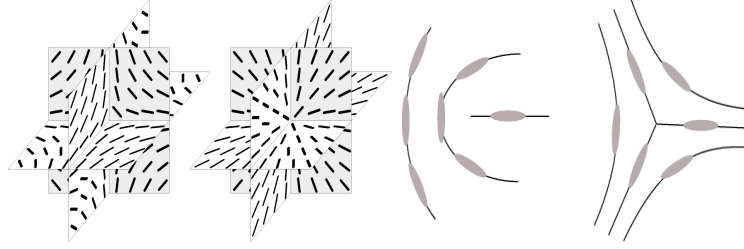


Рис. 3.1: Зображення точкових дефектів у вигляді гіперболічного та звичайного їжака зліва та дисклінаційної лінії, перпендикулярної до площини рисунка, справа

де a – радіус серцевини дисклінації молекулярних розмірів, а ρ_{max} – визначає відстань до іншої дисклінації або до стінки зразка і ця величина не дуже важлива оскільки входить під знаком логарифма. Представлений вираз не включає внесок від внутрішньої області або серцевини.

Опис можливих дефектів у мезофазі дано в роботі [3]. Одним з таких дефектів, наприклад, є дисклінаційна лінія з ядром, де параметр порядку рівний нулеві. Топологічний заряд дисклінаційної лінії за визначенням рівний $\frac{1}{2}$. Крім дисклінаційних ліній можуть з'являтися точкові дефекти з топологічними зарядами рівними одиниці, так звані радіальний та гіперболічний їжак. Розподіл директора за наявності точкових дефектів та дисклінаційної лінії наведено на рис.3.1 . Щоб зрозуміти, що відбувається з розподілом директора за наявності топологічних зарядів, достатньо розглянути одноконстантне наближення. При таких наближеннях розподіл директора визначається з мінімуму вільної енергії:

$$F_d = \frac{K}{2} \int dr \{(\mathbf{divn})^2 + (\mathbf{rotn})^2\}. \quad (3.4)$$

Для дисклінаційної лінії вздовж осі z можна задати розподіл директора у вигляді $\vec{n} = (\cos \frac{\varphi}{2}, \sin \frac{\varphi}{2})$, де $\varphi = \tan^{-1} \frac{y}{x}$ є азимутальним кутом в площині xy . Вільна енергія одиниці довжини дисклінаційної лінії, враховуючи енергію ядра, записується як

$$F_d = \frac{\pi K}{4} \ln \frac{R}{r_c} + \pi r_c^2 \varepsilon_c, \quad (3.5)$$

де r_c – радіус ядра, а ε_c – енергія ядра, яку можна знайти, мінімізуючи дану вільну енергію по радіусу ядра, що дає $\varepsilon_c = \frac{K}{8r_c^2}$. Енергію дискліна-

ційної петлі радіуса R_0 , що являє собою замкнуту дисклінаційну лінію, можна записати у вигляді

$$E_{ring} \approx 2\pi R_0 \left[\frac{1}{4}\pi K \ln \left(\frac{R_0}{r_c} \right) + \varepsilon_c \right] + 8\pi\alpha K (R - R_0), \quad (3.6)$$

де $\alpha = 1 - \frac{K}{K_{24}}$. Мінімізуючи дану вільну енергію, можемо знайти радіус дисклінаційної петлі:

$$R_0 = r_c \exp \left[\frac{16}{\pi} \left(\alpha - \frac{1}{4} - \frac{\pi}{16} \right) \right]. \quad (3.7)$$

Цей результат отримано в роботах [44, 51].

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

$$|\nabla\theta| = \frac{m}{\rho_1} + \frac{m}{\rho_2} = \frac{m}{\rho_1} + \frac{m}{d - \rho_1}, \quad (3.8)$$

де ρ_1 та ρ_2 – відстань від даної точки до відповідної дисклінації.

Тепер можна обчислити енергію деформацій, створену обома дисклінаціями:

$$F_{12} = \frac{K}{2} \int_a^{d-a} m \left\{ \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{d - \rho_1} \right\} d\rho_1 = 2\pi K m^2 \ln \left(\frac{d}{a} \right) \quad (3.9)$$

З формули видно, що енергія збільшується зі збільшенням відстані. Цю енергію можна трактувати як енергію взаємодії між двома лініями як дефектами в рідкому кристалі. Взаємодія між дисклінаційними лініями з протилежним топологічним знаком відповідає притяганню, а сила притягання на одиницю довжини дорівнює

$$f = 2\pi \frac{K m^2}{d}. \quad (3.10)$$

Можна обчислити взаємодію лінії дисклінації зі стінкою. Для цього досить ввести зображення даної лінії на відстані $d = 2h$, де h – відстань лінії до стінки і обчислити енергію деформації, що вносять обидві дисклінаційні лінії. Правда, в цьому випадку зображення є того самого топологічного заряду і між ними буде відштовхування. Дисклінаційна лінія відштовхується від стінки з приведеною вище силою, яка має назву сили зображення. Більш загальна конфігурація дисклінаційної лінії

існує у вигляді петлі. Деформації навколо лінії з цілим значенням сили m завжди можна неперервним чином перетворити в гладку структуру без сингулярних ліній. Типовий приклад такого процесу відбувається в зразку у вигляді циліндра з нормальними межовими умовами на поверхні. Директор всюди радіальний і в центрі циліндра з'являється лінійна дисклінація з силою $m = \pm 1$. Деформація директора при цьому є чистим поперечним згином. При цьому енергія на одиницю довжини лінії дорівнює

$$F = \pi K_{11} \ln \left(\frac{R}{a} \right), \quad (3.11)$$

де R – радіус циліндра. В той самий час може існувати і інша конфігурація директора, яка описується як поперечним, так і поздовжнім згином і в циліндричних координатах може бути записана в компонентах директора як:

$$n_z \cos u(\rho), n_\rho = \sin u(\rho), n_\phi = 0. \quad (3.12)$$

При межових умовах $u(R) = \frac{\pi}{2}$, $u(0) = 0$ в одноконстантному наближенні існує рішення для $u(\rho)$ у вигляді

$$\operatorname{tg} \frac{u}{2} = \frac{\rho}{R}. \quad (3.13)$$

З цього рішення видно, що u лінійно зменшується до нуля при $\rho \rightarrow 0$ і градієнт при цьому не має особливостей. Таким чином, при цьому розв'язку як з поперечним, так і поздовжнім згином лінійна дисклінація не виникає. Якщо обчислити вільну енергію у випадку деформацій без наявності особливої лінії, то при наведеному розв'язку $F_{NS} = 3\pi K$, а це означає, що при $\ln \left(\frac{R}{a} \right) > 3$ $R > 20a$ і конфігурація з поперечним і поздовжнім згином більш енергетично вигідна, ніж з особливою лінією.

Тепер визначимо енергію, що вносить в рідкий кристал дефект, який має сингулярну точку. Такі дефекти в об'ємі рідкого кристала називаються звичайним і гіперболічним їжаком, а на поверхні – буджумами. Точкові дефекти можуть розтягуватися в дисклінаційні петлі з нульовим радіусом. Кожен з розподілів директора за наявності дефектів має свою вільну енергію. Якщо ми розглянемо область деформацій радіуса R , то енергія радіального їжака запишеться у вигляді

$$E_{rad} = 8\pi (K - K_{24}) R. \quad (3.14)$$

Для гіперболічного їжака можна отримати:

$$E_{hyp} = \frac{8\pi}{3} (K + K_{24}) R, \quad (3.15)$$

а для кругового розподілу

$$E_{cir} = \frac{8\pi}{3} (2K - K_{24}) R. \quad (3.16)$$

Рівноважний розподіл директора в обмеженому зразку буде визначатися мінімумом вільної енергії, що включає в себе пружну енергію деформації директора разом з поверхневою енергією. Для типових значень $W \sim (10^{-5} - 10^{-6}) \frac{J}{m^2}$ та $K \sim 10^{-11} N$ – критичний розмір порядку декількох мікрон.

Виникає також питання як взаємодіють точкові дефекти в нематичному рідкому кристалі. Результат, отриманий для взаємодії дисклінаційних ліній в тривимірному випадку, буде справедливий для точкових дефектів в двовимірному випадку. В тривимірному випадку це не так. Розмірний аналіз показує, що точкові дефекти будуть взаємодіяти з лінійним потенціалом, а саме $V \sim Kd$, де d – відстань між дефектами, при цьому, наприклад, радіальний та гіперболічний їжаки притягуються як кварки утворюючи між собою струну. Це явище експериментально спостерігалось в [58]. Сила взаємодії між ними є константою $f = -4\pi K$. Це, звичайно, не є повна сила. Виникає ще сила тертя, що зумовлена геометрією деформацій директора між ними, але усе-таки точкові дефекти будуть рухатися назустріч один одному зі сталою швидкістю.

Дефекти в холестеріку і смектику. Як у нематіку, так і в холестеріку існують деякі сингулярні лінії, де поле директора не визначене. Оскільки початкова структура являє собою спіраль, то в холестеріку геометрія таких ліній набагато складніша. Процес утворення сингулярних ліній в середовищі, де існує спіральне впорядкування, запропонував Вольтера. Будемо виходити зі спіральної структури і виконаємо такі операції. Спочатку заморозимо холестерік, розірвемо утворене тверде тіло вздовж довільної поверхні і змістимо одну сторону розрізу по відношенню до іншої на деяку величину, і крім того, повернемо поверхню розрізу на деякий кут. Після цих операцій ми хочемо забезпечити узгодження окремих частин знову. Для цього заповним пустоти, забиремо перекриття двох областей і розморозимо тверде тіло. Директор повинен

перебудуватися так, щоб мінімізувати енергію. Оскільки обидві сторони узгоджені поле директора не має розриву на площині, а має розрив на лінії, що і є особливою лінією холестерика. Тепер визначимо, які операції симетрії дозволені в середовищі. Перша операція – це зміщення перпендикулярно осі спіралі, що може створити локальну зміну густини в замороженому стані. Але в процесі розмороження це стискання релаксує за допомогою в'язкості до нуля. В результаті не виникає ніякого ефекту. Наступним елементом симетрії є зміщення вздовж осі спіралі. Для того щоб відбулося само узгодження необхідно, щоб цей зсув був кратним цілому або напівцілому кроку спіралі. Може бути присутнім і поворот навколо деякої осі. Якщо обертання відбувається навколо осі, паралельній осі спіралі, то при спіральній структурі ця операція нічого не змінює. Обертання навколо осі, що перпендикулярна осі спіралі, дозволяє симетрія, коли вісь обертання паралельна або перпендикулярна локальному директору. Можна порівняти ці дозволені симетрією операції з операціями в нематіку. В нематіку всі зміщення дозволені і тривіальні. Єдина корисна операція – це обертання навколо осі перпендикулярно недеформованому нематіку. Приводити експериментально спостережені особливі лінії в холестеріку ми не будемо, оскільки це можна знайти в багатьох книгах по рідких кристалах. Наведемо тільки можливий вигляд дисклінаційної петлі навколо внесеної сферичної частинки, див. рис.3.2. Хоча насправді, тепер, після комп'ютерних розрахунків це виглядає значно складніше.

Існування пружних і пластичних властивостей в смектику одночасно приводить до існування дислокацій з відомими характеристиками. Основна особливість деформацій в смектику полягає в тому, що закручення та поздовжній згин заборонені. В ідеальному випадку маємо тільки поперечний згин. Розглянемо крайову дислокацію в смектику. Її формування може відбутися, якщо ми між шарами спробуємо втиснути додатковий шар. Тоді з різних боків в нас буде різна кількість шарів і це приведе до деформації, яку можна визначити з рівняння Ейлера – Лагранжа:

$$K_{11}\Delta_{\perp}^2 u = B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (3.17)$$

при межових умовах, при $z = 0$ $u(x < 0) = 0, u(x > 0) \equiv \frac{b}{2}$, де b – вектор Бюргерса. Рішення рівняння Ейлера – Лагранжа для зміщення можемо

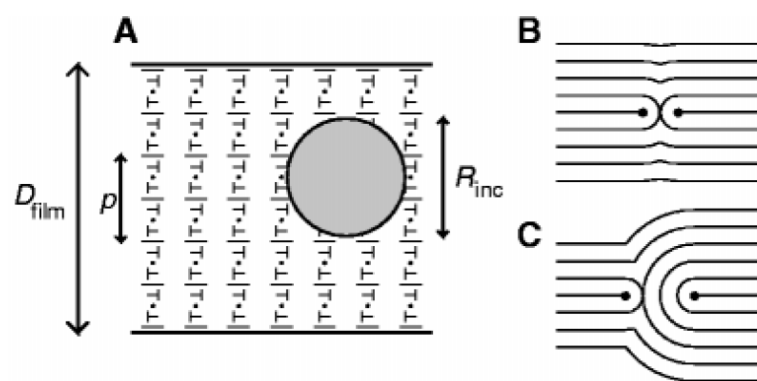


Рис. 3.2: Приблизний вигляд дисклінації в холестерику

представити у вигляді

$$u(x, z) \equiv \frac{b}{4\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{\sqrt{\lambda z}}} \exp(-t^2) dt, \quad (3.18)$$

що для кута, який утворює нормаль до шарів і вісь OZ, дає

$$\theta(x) = \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{b}{4\sqrt{\pi\lambda z}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda z}\right). \quad (3.19)$$

Цей кут швидко спадає зовні параболи $x^2 = \pm 4\lambda z$. Введемо ξ як розмір ядра дислокації в напрямку x . Енергію тепер можна обчислити через відоме значення для зміщення $u(x, z)$, а саме

$$\frac{1}{2} \int K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 = \frac{K_{11} b^2}{8\lambda\xi}, \quad (3.20)$$

а доданок $\frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2$ просто подвоює попереднє значення енергії. Врахувавши енергію ядра дисклінації W_c , можемо записати повну енергію у вигляді

$$E = \frac{K_{11} b^2}{2\lambda\xi} + W_c = \frac{B b^2 \lambda}{2\xi} + W_c. \quad (3.21)$$

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

$$K_{11} \Delta_{\perp}^2 u = B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (3.22)$$

без відповідних межових умов має рішення $u(r, \theta) = \frac{b\theta}{2\pi}$, що відповідає по конфігурації гвинтовій дислокації в кристалічному тілі. Наведене рішення повністю і точно мінімізує вільну енергію

$$f = \frac{1}{2} K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} B \gamma^2, \quad (3.23)$$

представлену через обидві кривизни і відповідає випадку $\operatorname{div} \mathbf{n} = \mathbf{0}$. Рішення для зсуву 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 константа в кожному шарі, а θ – полярний кут. Гвинтова дислокація зовні ядра в смектику має вільну енергію, яку можна представити у вигляді

$$F = \frac{B b^4}{128} \left(\frac{1}{r_c^2} - \frac{1}{R} \right), \quad (3.24)$$

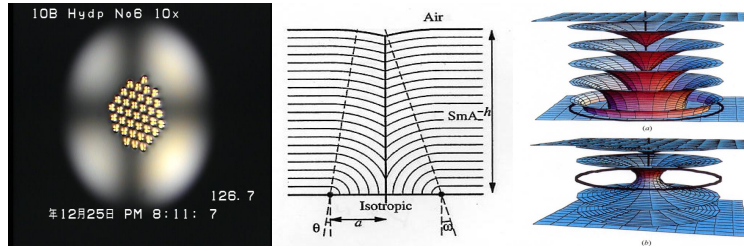


Рис. 3.3: Приблизний вигляд дисклінації в смектику або так званий фокал-конік дефект. Зліва – структура в системі таких дефектів, що спостерігалася в краплі смектика

де R – розмір зразка, а r_c – радіус ядра. Таким чином, у смектику можуть виникати дисклінації, описані раніше, так і довільна їх комбінація, див. рис.3.3. Найпростіша дисклінація, наприклад, виникає в смектику, який однією поверхнею межує з ізотропною фазою, а іншою з повітрям, див. рис.3.3. На цих двох границях повинно існувати різне розміщення молекул. Молекули будуть знаходитися перпендикулярно поверхні, яка контактує з повітрям і паралельно поверхні, яка контактує з ізотропною фазою. Нехай різниця поверхневих натягів набуває значення $\Delta\sigma$, тоді критичний розмір ядра дисклінації буде визначатися як $r_c = \frac{K}{\Delta\sigma}$. Такі дисклінації утворюють структуру на плоскому смектичному рідкому кристалі, а також на краплі смектика, як це зображено зліва на рис.3.3. На плоскому смектику кількість дефектів необмежена, а на напівсферичній краплі виникає цілком обмежена їх кількість, яка обернено пропорційна її кривизні.

Крім того, довільні дисклінації взаємодіють через спричинені ними деформації. Взаємодію крайових або гвинтових дисклінацій можна отримати, коли вирішити задачу про деформацію поля директора, що зумовлена появою таких дисклінацій. Вільну енергію смектика за наявності дисклінацій можна записати у вигляді

$$F_{sm} = \frac{B}{2} \int d^3r \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \lambda^2 (\nabla_{\parallel}^2 u)^2 + \beta \rho(r) u(r) \right\}, \quad (3.25)$$

де $\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$, а ρ – густина дефектів, β – характеризує сам дефект. Тепер можна перейти до фур'є-представлення і знайти мінімум вільної енергії за наявності дефектів. Мінімум вільної енергії $\frac{\delta F}{\delta u} = 0$ дає $u_q = \frac{\beta \rho_q}{q_{\parallel}^2 + \lambda q_{\perp}^4}$.

Тоді вільну енергію можна представити в термінах густини дефектів у вигляді

$$F_{sm} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q U(\mathbf{q}) \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'), \quad (3.26)$$

де

$$U(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{B}\beta^2}{\mathbf{q}_{\parallel}^2 + \lambda \mathbf{q}_{\perp}^4}. \quad (3.27)$$

В реальному просторі енергія взаємодії між двома крайовими дисклінаціями в смектичному рідкому кристалі набуває вигляду

$$U(r) = \frac{B\beta^2}{8\pi} \frac{\exp(-\frac{r_{\perp}^2}{4\lambda r_{\parallel}})}{\lambda^2 r_{\parallel}}, \quad (3.28)$$

при $\beta = d$ отримуємо відомий раніше результат, але з трохи відмінною залежністю від відстані. Таким чином, бачимо, що в смектику можуть виникати як крайові, так і кутові дисклінації, створення яких вимагає затрат енергії, а крім того, створені дефекти ще й взаємодіють між собою за рахунок деформацій директора. Дослідження появи та взаємодії дефектів являє собою дуже цікаву та актуальну проблему і до цього часу інтенсивно розвивається, тим більше, що знайдено цілу низку нових фаз, які не могли б з'явитися без участі дефектів, див. рис.3.4.

До таких фаз належить, наприклад, голуба фаза і так звана TGB фаза, яка спочатку була передбачена теоретично, див. рис.3.5 Про всі такі екзотичні фази і поведінку сукупності дефектів можна знайти в роботах [1] - [3].

Окрема колоїдна частинка в рідкому кристалі. Розглянемо поведінку окремої частинки, що внесена в нематичний рідкий кристал, з точки зору створеного розподілу директора навколо окремого включення. Попередньо, маємо пружне середовище, що описується директором, будь-які деформації рівноважного розподілу якого вимагають затрат енергії. Тепер в таке середовище вноситься одне включення, яке своєю поверхнею вносить збурення в розподіл директора. В феноменологічному наближенні поверхневу енергію в загальному випадку можна записати у вигляді [1]:

$$F_s = \sum_p W \oint ds (\nu(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}))^2 - K_{24} \oint ds [(\nu \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n} - (\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n}] \nu. \quad (3.29)$$

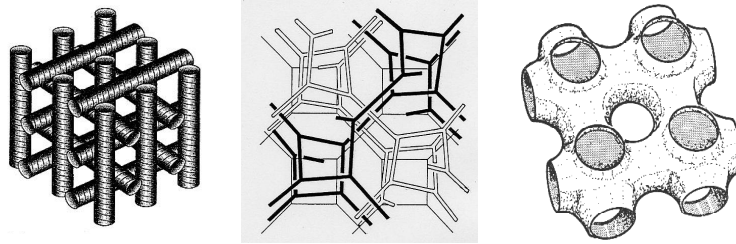


Рис. 3.4: Структури в системі дефектів. Крайня зліва, це так звана голуба фаза, яка являє собою сукупність подвійно закручених циліндрів, а проміжку між ними дефекти. Посередині – кубічна фаза, яку створюють дефекти в холестеричній фазі, а справа це теж кубічна фаза в мембранах з смектичною фазою. Білі плями вказують на розміщення дефектів-дірок в смектичній мембрані

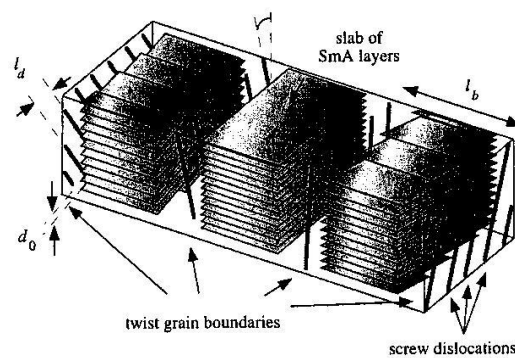


Рис. 3.5: Так звана TGB фаза. Дана фаза являє собою розірвану стопку смектика на окремі області, які повернуті одна відносно іншої на певний кут, так, що в перпендикулярному нарізку виникає спіральна закрутка, а в проміжках між окремими областями розміщені дефекти – дисклінаційні лінії. Все це нагадує фазу Абрикосова для надпровідників

Для включень іншої рідини в рідкому кристалі існує ще і звичайна поверхнева енергія σR^2 , де σ – поверхневий натяг, а R – розмір включення. Порівнюючи дану поверхневу енергію з пружною енергією деформацій директора, можна стверджувати, що для включень розміру $R > \frac{K}{\sigma}$ рідкий кристал не змінює форму крапель. За таких умов тверді включення і краплі іншої рідини повністю еквівалентні в подальшому розгляді. Якщо директор направлено перпендикулярно поверхні включення, то деформаційна енергія Франка буде рівна $4\pi KR$, а поверхнева енергія при цьому буде рівна $4\pi WR^2$. Поверхнева енергія пропорційна радіусу включення в другому степені, а пружна енергія – розміру в першому степені. Таким чином, поверхнева енергія домінує при великих розмірах частинки, а для малих включень пружна енергія завжди більша за поверхневу. Звідси стає зрозумілим критерій сили зчеплення, який визначається відношенням поверхневої енергії до об'ємної. В залежності від величини зчеплення з поверхнею, характеру межових умов на поверхні включення та його розміру може виникати різної форми розподіл директора в околі включення. Конфігурація директора знаходиться з мінімуму вільної енергії, приймаючи до уваги граничні умови. Ситуація стає непростою, коли потрібно узгодити можливі розв'язки в розподілі директора в об'ємі з межовими умовами на поверхні зразка, а також на поверхні внесеного включення. При цьому може порушуватися симетрія неперервного розподілу директора, результатом чого є поява топологічних дефектів. Симетрія розподілу директора, як про це було сказано раніше, дозволяє появу тільки певного роду дефектів у рідкому кристалі. Тепер подивимося, які особливості можуть виникати навколо довільного включення в рідкому кристалі. З топологічної точки зору форма поверхні значення не має, оскільки неперервною деформацією довільну замкнуту поверхню можна звести до сферичної. При нормальних межових умовах в розподілі директора з самого початку існує особлива точка, де розподіл директора невизначений. Це добре видно, якщо продовжити директор до центра частинки, тобто забрати поверхню самої частинки. Ця особлива точка в розподілі директора є точковим дефектом, який має назву радіального їжака. За законом збереження топологічних зарядів поява топологічного заряду одного знака викликає появу топологічного заряду іншого знака. Топологічний заряд розподілу директора у вигляді їжака за визначенням рівний $+1$ і тому навколо сферичної частинки повинен виникати топологічний заряд іншого знака, щоб компенсувати особливість розподілу директора, що спричинена нормальними межови-

ми умовами до поверхні частинки. В цьому випадку навколо сферичної частинки виникає додаткова дисклінація з топологічним зарядом -1. Це може бути або гіперболічний їжак або дисклінаційна петля, що мають від'ємний топологічний заряд. Необхідно зазначити, що топологічний заряд дисклінаційної петлі рівний $\frac{1}{2}$, але за рахунок того, що $\mathbf{n}(\mathbf{r}) \equiv -\mathbf{n}(\mathbf{r})$, дисклінаційна петля топологічно еквівалентна точковому дефекту [77]. Виникає задача знаходження реального розподілу директора навколо включення в рідкому кристалі. В загальному випадку довільних констант Франка задача знаходження розподілу директора стає дуже важкою і на даний час розв'язку немає. У випадку сферичного включення в одноконстантному наближенні така задача вирішена в роботі [44]. Приймаючи до уваги, що $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ є одиничним вектором і рівноважний розподіл директора направлений вздовж осі z , ми можемо написати компоненти директора як $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\sin \beta \sin \gamma, \sin \beta \cos \gamma, \cos \beta)$, де β – полярний та γ – азимутальний кути, які залежать від просторових координат. В такому представленні розподіл директора має оберտальну симетрію відносно осі z . Можна визначити $\gamma = \arctan y/x$ і тоді рівняння для полярного кута $\beta(r)$, що є функцією радіуса r , та азимутального кута θ набуває форми

$$\nabla \beta(r) - \frac{\sin 2\beta(r)}{2r^2 \sin^2 \theta} = 0. \quad (3.30)$$

Це рівняння при нормальних межових умовах

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial r} + \frac{\beta}{r} \right)_{r=R} = -\frac{W}{2K} \sin \theta \quad (3.31)$$

на сферичній частинці з врахуванням симетрії задачі має загальне рішення 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. Межові умови вибирають рішення з $k = 2$ і у випадку слабого зчеплення $(R_0 W/K) \leq 1$ рішення набуває вигляду:

$$\beta(r) = (RW/4K) R^3 \sin 2\theta / r^3, \quad (3.32)$$

де W – енергія зчеплення рідкого кристала з поверхнею частинки, а R – радіус сферичної частинки. Для того щоб відхилення директора було малим потрібно, щоб $(RW/K) < 4$, що і визначає умови слабого зчеплення. У випадку сильного зчеплення $(RW/K) \geq 1$ на поверхні сферичної

частинки в розподілі директора з'являється дисклінаційна лінія радіуса R . Проста функція, яка описує таку поведінку директора, може бути записана у вигляді

$$\beta(r) = \theta - \frac{1}{2} \arctan \frac{\sin 2\theta}{\cos 2\theta + \left(\frac{a}{r}\right)^3}. \quad (3.33)$$

Ці результати вперше було отримано в роботі [44] і на даний час являються єдиним аналітичним результатом, що описує розподіл директора навколо частинки. Виникає питання про значення енергії зчеплення, що відповідає умовам сильного або слабого зчеплення з поверхнею. При сильному зчепленні рішення для розподілу директора зовні дисклінаційної петлі набуває вигляду

$$\beta = \left(\frac{a}{r}\right)^3 \sin 2\theta, \quad (3.34)$$

де $a = \frac{5}{4}R$ – радіус петлі, який можна обчислити з мінімуму вільної енергії. Для того щоб дисклінаційна петля не з'явилася навколо сферичної частинки потрібно таке зчеплення, щоб дане рішення було рішенням як у випадку слабого зчеплення, а саме

$$\beta = \frac{W^* R}{4K} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \sin 2\theta. \quad (3.35)$$

Прирівнявши обидва рішення, можна знайти, що при

$$W^* \sim \frac{4K a^3}{R^4} = \frac{125 K}{16 R} \quad (3.36)$$

дисклінаційна петля навколо сферичної частинки з'являтися не буде і ми будемо мати випадок слабого зчеплення. В цій моделі можна порахувати вільну енергію деформацій пружного поля директора як у випадку слабого $F \approx \frac{W^2 R^3}{5K}$, так і в випадку сильного $F \approx 13KR$ зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею включення. Запропонований авторами підхід дає можливість знайти розподіл директора далеко від включення за наявності зовнішнього поля. В магнітному полі, а аналогічно і в електричному, можна записати рівняння, що впливає з мінімуму вільної енергії за наявності зовнішніх полів у вигляді

$$\nabla \beta(r) - \left(\frac{1}{2r^2 \sin^2 \theta} + \frac{\Delta \chi H^2}{K} \right) \beta(r) = 0, \quad (3.37)$$

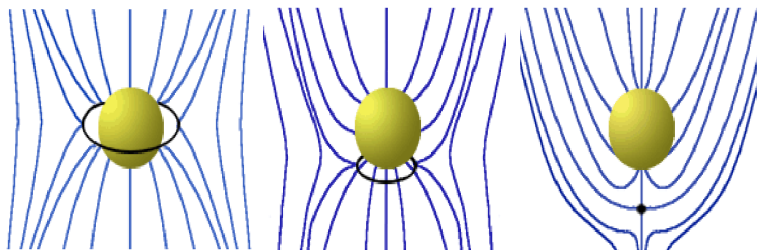


Рис. 3.6: Розподіл директора навколо сферичного включення при нормальних межових умовах при сильному зчепленні молекул рідкого кристала з поверхнею включення. Всі зображені розподіли спостерігалися експериментально

рішення якого на далеких відстанях можна записати у вигляді

$$\beta(r) = \frac{1}{9\sqrt{\pi r}} \frac{WR^4}{K\xi_H^{\frac{3}{2}}} K_{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{\xi_H}\right) \sin 2\theta \sim \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi_H}\right), \quad (3.38)$$

де $K_{\frac{3}{2}}(x)$ – модифікована функція Беселя. Пізніше з'явилася велика кількість робіт по комп'ютерному розрахунку розподілу директора навколо сферичних частинок та частинок видовженої форми, які підтверджують згадані аналітичні результати і дають більш детальний розподіл директора [41, 54]. Важливо, що такий розподіл директора навколо сферичної частинки спостерігається і експериментально [79].

Навколо сферичного включення при нормальних межових умовах ми маємо розподіл директора з гіперболічним їжаком або з дисклінаційною петлею, яка називається кільцем Сатурна. Можливий розподіл директора в цьому випадку зображений на рис.3.6. В роботах [20, 44] комп'ютерним розрахунком було показано, що для малого розміру включень реалізується розподіл директора з дисклінаційною петлею, а для великих включень навколо сферичної частинки обов'язково виникає конфігурація з гіперболічним їжаком. У випадку тангенціальних межових умов у розподілі директора з'являються дві особливі точки, які називаються буджумами з топологічним зарядом $-\frac{1}{2}$. У випадку тангенціальних межових умов аналітичного результату на даний момент немає, однак можна сказати якою буде асимптотична поведінка директора навколо сферичної частинки. Розподіл директора з гіперболічним їжаком проявляється у вигляді чорного чотирисекторного хреста в полі зору звичайного поля-

ризаційного мікроскопа. Для тангенціальних межових умов проявом особливостей в розподілі директора є поява тільки половини такого хреста на полюсах сферичної частинки. Конфігурації директора навколо сферичної частинки представлені для всіх можливих випадків. У випадку слабкого зчеплення включення лише за рахунок своєї форми приводить до слабкої зміни розподілу директора, яка відчувається на кореляційній довжині.

В усіх випадках неоднорідний розподіл на далеких відстанях не повинен мати особливостей. На далеких відстанях директор $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ прямує до рівноважного розподілу $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$ і може бути записаний як $\mathbf{n} = (n_x, n_y, \sqrt{1 - n_x^2 - n_y^2})$. В одноконстантному наближенні вільну енергію можна записати ще в іншій формі

$$F_b = \frac{1}{2}K \int d^3 \{(\nabla n_x)^2 + (\nabla n_y)^2\}, \quad (3.39)$$

мінімум якої задовольняє рівняння Лапласа для окремих компонент n_μ ($\mu = x, y$):

$$\Delta n_\mu = 0, \quad (3.40)$$

що є повною аналогією з задачею електростатики з визначення потенціалу. На великих відстанях r рішення можна задати у вигляді мультипольного розкладу:

$$n_\mu = \frac{A\mu}{r} + \frac{\mathbf{p}_\mu \mathbf{e}}{r^3} + \frac{c_\mu^{ij} e_i e_j}{r^5} + \dots, \quad (3.41)$$

де e_k – компонента одиничного вектора. Перший член описує наявність “деформаційного заряду”, а іншим можна приписати дипольний та квадрупольний момент за аналогією з електростатикою. Мультипольний розклад використовується за умови відсутності нелінійності. Для частинок з сильним зчепленням на малих відстанях це не спрацьовує, а при слабкому зчепленні мультипольний розклад завжди справедливий. Розподіл директора навколо сферичної частинки з гіперболічним їжаком нагадує дипольний розподіл, тільки у випадку рідкого кристала зарядами виступають топологічні заряди. 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. Залишимо, поки що, поза увагою випадок наявності деформаційного заряду, що відповідає наявності моменту кручення і для сферичних частинок не має місця, і спробуємо використати електростатичну аналогію для знаходження розподілу директора. За електростатичною аналогією [20] “дипольний” момент можна визначити як $\vec{p}^\mu = (\vec{p} \cdot \vec{n}_0) \vec{e}^\mu$, а “квадрупольний” як $c_{ij}^\mu = (n_{0i} e_j^\mu + n_{0j} e_i^\mu)$, де $e_j^\mu = \delta_j^\mu$ – одиничний вектор у напрямі $\mu = x, y$. Якщо \vec{p} – “дипольний” момент конфігурації дефектів, то відповідно $\vec{p} \cdot \vec{n}_0$ його z -компонента. Параметр c є амплітудою “квадрупольного” моменту c_{ij} для конфігурації з дислокаційною петлею навколо сферичного включення. Тоді для розподілу директора можна записати:

$$n_x = p_z \frac{x}{r^3} + 2c \frac{zx}{r^5}, n_y = p_z \frac{y}{r^3} + 2c \frac{zy}{r^5}. \quad (3.42)$$

Даний розв’язок відтворює розподіл директора на далеких відстанях від включення, враховуючи конфігурацію директора на близьких відстанях від поверхні. Як було зазначено раніше, розподіл директора з гіперболічним їжаком може переходити в розподіл директора з кільцем Сатурна при зменшенні розміру включення, однак дефекти дуже стійкі і їх не можна знищити при температурах існування рідкого кристала [20]. Сильне зчеплення порушує дзеркальну симетрію в розподілі директора за наявності дипольної конфігурації і відновлює при квадрупольній. При слабкому зчепленні маємо тільки квадрупольну конфігурацію [52, 53]. Порушення елементів симетрії в рівноважному розподілі директора є результатом сили зчеплення та форми включення.

У випадку дипольної конфігурації область сильних деформацій виникає тільки в шарі товщини ξ і деформаційний об’єм пропорційний ξR_0^2 , де R_0 – радіус частинки. У випадку конфігурації типу кільця Сатурна об’єм області деформації пропорційний $\xi^2 R_0$. Оскільки густина вільної енергії деформацій Франка і магнітна густина вільної енергії співвідносяться як $\frac{1}{\xi^2}$, то загальна вільна енергія кільця Сатурна в порівнянні з дипольною конфігурацією буде меншою на множник $\frac{R_0}{\xi}$. Перехід між цими конфігураціями буде відбуватися при $\xi \approx R_0$. Чисельними розрахунками було показано, що для сферичної частинки радіуса 5 мікрон перехід досягається при $\frac{R_0}{\xi} \approx 0,33$. Експериментально такий перехід спостерігався в електричному [78] та в магнітному полях [79].

Поведінка частинки у викривленому полі директора. Приймаючи до уваги відповідний розподіл директора навколо окремого вклю-

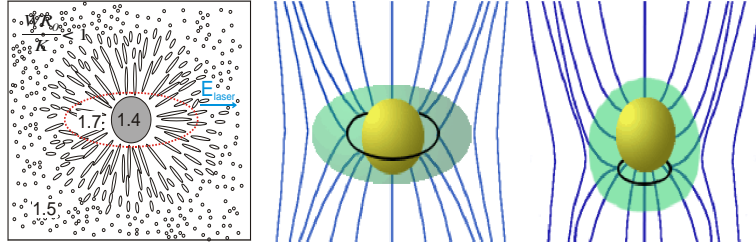


Рис. 3.7: Сольватна оболонка навколо малого включення та приблизний вигляд деформаційної шуби у випадку сильного зчеплення

чення і можливі його характеристики спробуємо розглянути поведінку окремого включення в викривленому полі директора. В загальному випадку розподіл директора без наявності включень може бути неоднорідним через різні межові умови на поверхні зразка. Основний підхід теоретичного описання було сформульовано в [20] використовуючи пробну функцію для визначення істинного розподілу директора з застосуванням мультипольного розкладу для розподілу директора на далеких відстанях від частинки. В роботі [27] було запропоновано концепцію деформаційної шуби, яка включає в собі всі нелінійності і появу довільних дефектів навколо включення, а на далеких відстанях все визначається характером порушеної симетрії в розподіл директора, рис.3.7 . Виникає питання про розмір деформаційної шуби. Для сферичного включення радіуса R при сильному зчепленні можна обчислити енергію деформації, що створена таким включенням. Вільна енергія деформації при сильному зчепленні, як показано в роботі [20], рівна $F^{strong} \approx \frac{9}{2}\pi KR$. Для оцінок розміру деформаційної шуби припустимо, що навколо включення з'явилася дисклінаційна лінія у вигляді кільця Сатурна. Позначимо розмір деформаційної шуби як R^* . Тепер знайдемо енергію деформації, яку створювало би включення такого розміру зовні. Цю енергію неважко знайти, якщо підставити в вільну енергію розподіл директора при слабкому зчепленні і отримати, що

$$F^{weak} = \frac{\pi}{15} \frac{W_c^2 R^{*2}}{K}, \quad (3.43)$$

де W_c – критичне значення зчеплення при довільному розмірі, коли зовні включення не з'являється особливостей в розподілі директора. Це критичне значення було пораховано і воно дорівнює $W_c = \frac{4Ka^3}{R^4}$, де a – радіус

дисклінаційного кільця Сатурна навколо сферичного включення. Очевидно, що всередині деформаційної шуби залишилася деформація, створена саме таким кільцем. Енергія деформації кільця Сатурна, як було показано вище, можна представити у вигляді

$$F^{disc} \approx 2\pi K a \left(\frac{3\pi}{4} + 1 \right) + 8\pi K (R^* - a). \quad (3.44)$$

Розмір дисклінаційного кільця $a \approx \frac{5}{4}R$ [20]. Тепер, якщо ми хочемо, щоб працював випадок слабкого зчеплення на поверхні деформаційної шуби і оцінити її розмір, досить прирівняти вільну енергію, що створює реально включення при сильному зчепленні сумі енергій, які створює деформаційна шуба зовні і особлива лінія всередині деформаційної шуби. З рівності цих енергій $F^{weak} + F^{disc} = F^{strong}$ можна оцінити розмір деформаційної шуби $R^* \approx 2R$. Тепер можна сказати, що у випадку сильного зчеплення завжди можна знайти розмір деформаційної шуби і розглядати випадок слабкого зчеплення тільки для включення з новим розміром. Оцінки були приведені у випадку квадрупольної конфігурації розподілу директора навколо включення з кільцем Сатурна. Можна припустити, що в більшості випадків і для дипольної конфігурації, розмір деформаційної шуби для оцінок можна брати порядку приведенного. Хоча деформаційна шуба не дає можливостей кількісно оцінити всі необхідні характеристики, але можна стверджувати, що запропонований підхід з використанням деформаційної шуби також приводить до експериментально спостережуваних результатів навіть у випадку несиметричних частинок, як у випадку сильного, так і слабкого зчеплення.

Тепер розглянемо поведінку окремої колоїдної частинки, внесеної в нематичний рідкий кристал з недеформованим основним станом директора \mathbf{n}_0 . Зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею внесеної частинки деформує розподіл директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, який починає залежати від точок простору. В одноконстантному наближенні вільна енергія системи (рідкий кристал + частинка) набуває вигляду:

$$F = \frac{K}{2} \int dV [(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + (\operatorname{rot} \mathbf{n})^2] + \oint dS W(\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n})^2, \quad (3.45)$$

де W – величина зчеплення, $\boldsymbol{\nu}$ – нормаль до поверхні частинки, а інтегрування $\oint dS$ проводиться по всій поверхні частинки, K – пружна константа Франка. Далеко від частинки, незалежно від величини зчеплення,

деформації директора є малими і розподіл директора можна представити мультипольним розкладом (3.41). Тепер уявимо, що нам вдалося якимось чином визначити всі мультипольні коефіцієнти. Тоді виникає питання про пружну взаємодію виділеного включення з деформованим полем директора, якщо відомі всі мультипольні коефіцієнти. В цьому випадку можна повністю визначити також як характер, так і величину взаємодії між колоїдними частинками. Наступне завдання полягає в побудові ефективного функціонала вільної енергії в гармонічному наближенні (тобто обмежуючись другим степенем деформацій директора) за наявності включень. Замість функціонала вільної енергії (3.45) побудуємо ефективний функціонал, який буде враховувати поверхневу енергію у вигляді мультипольних характеристик, які описують дане джерело деформацій. Це повинен бути інваріантний відносно симетрії розподілу директора, функціонал, для якого рівняння Ейлера – Лагранжа можна представити у вигляді записаного мультипольного розкладу. Неважко помітити, що такий функціонал набуває форми

$$F = K \int d^3x \left\{ \frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi q_\mu(\mathbf{x})n_\mu - 4\pi p_\mu^\alpha(\mathbf{x})\partial_\alpha n_\mu - 4\pi Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x})\partial_\alpha\partial_\beta n_\mu \right\}. \quad (3.46)$$

Тепер всі ефекти, спричинені поверхнею частинки, знаходяться у визначенні мультипольних коефіцієнтів, які описують точкове джерело. Для однієї частинки отримуємо

$$q_\mu(\mathbf{x}) = q_\mu\delta(\mathbf{x}), p_\mu^\alpha(\mathbf{x}) = p_\mu^\alpha\delta(\mathbf{x}), Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = Q_\mu^{\alpha\beta}\delta(\mathbf{x}), \quad (3.47)$$

яка відповідає мультипольному розкладу. Для аксіально симетричних частинок $q_\mu = 0$ і тоді розподіл директора можна записати як

$$n_x = p\frac{x}{R^3} + 6Q\frac{xz}{R^5}, n_y = p\frac{y}{R^3} + 6Q\frac{yz}{R^5}, \quad (3.48)$$

де $Q = \frac{c}{3}$ в позначеннях роботи [20]. Записаний функціонал (3.46) визначає вільну енергію колоїдної частинки в деформованому полі директора.

Якщо ми маємо деякі деформації директора, то колоїдна частинка буде рухатися так, щоб мінімізувати записаний функціонал (3.46). Грунтуючись на такому підході, можна описати далекодіючу взаємодію довільної колоїдної частинки з довільним полем деформації директора. У випадку малих частинок з слабким зчепленням, без присутності тополю-

гічних дефектів, поверхнева енергія набуває вигляду

$$\oint ds W(\nu \cdot \mathbf{n})^2 \approx const + 2W \oint ds \nu_\mu \nu_3 n_\mu(\mathbf{s}). \quad (3.49)$$

У довгохвильовому наближенні директор можна представити у вигляді розкладу Тейлора відносно значень в центрі частинки:

$$n_\mu(s) = n_\mu(x_0) + (\rho \cdot \nabla) \mathbf{n}_\mu(\mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} (\rho \cdot \nabla)^2 \mathbf{n}_\mu(\mathbf{x}_0). \quad (3.50)$$

де ρ – радіус-вектор від центра частинки \mathbf{x}_0 до її поверхні. Тоді автоматично вільна енергія набуває форми (3.46) з такими мультипольними коефіцієнтами:

$$\tilde{q}_\mu = -\frac{W}{2\pi K} \oint ds \nu_3 \nu_\mu, \quad (3.51)$$

$$\tilde{\mathbf{p}}_\mu = -\frac{W}{2\pi K} \oint ds \nu_3 \nu_\mu \rho(s), \quad (3.52)$$

$$\tilde{Q}_\mu^{\alpha\beta} = -\frac{W}{4\pi K} \oint ds \nu_3 \nu_\mu \rho_\alpha(s) \rho_\beta(s). \quad (3.53)$$

В цьому наближенні припускається, що неоднорідність розподілу директора змінюється на відстанях, більших, ніж розміри частинки. Взаємодія між колоїдними частинками і довільною деформацією директора визначається через зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею виділеної частинки. Вільну енергію взаємодії колоїдних частинок з деформаціями директора в загальному вигляді можна записати таким чином [114]:

$$F = F_q + F_d + F_Q. \quad (3.54)$$

Перший член описує взаємодію частинки з деформаціями директора за наявності деформаційного заряду, а наступні члени – з дипольною або квадрупольною конфігурацією директора навколо виділеної частинки. Дипольну частину взаємодії колоїдної частинки з деформованим директором можна записати в більш простому вигляді

$$F_d = -4\pi K \mathbf{p} \cdot \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} - 4\pi K \mathbf{p} \cdot [\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}]. \quad (3.55)$$

В простій формі можна представити і частину вільної енергії для частинки з квадрупольною конфігурацією директора:

$$F_Q = Q_{ik} (\mathbf{n} \cdot \nabla) \operatorname{div} \mathbf{n} + Q_{ik} \nabla \cdot [\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}]. \quad (3.56)$$

Квадрупольна частина вільної енергії для сферичних колоїдних частинок набуває вигляду

$$F_Q = Q (\mathbf{n}\nabla) \operatorname{div}\mathbf{n}. \quad (3.57)$$

Звідси можна побачити, що частинки з квадрупольною конфігурацією (наприклад, сферичні частинки, для яких виконується умова слабкого зчеплення $WR/K \ll 1$) будуть рухатися по-різному залежно від знака енергії зчеплення. Для планарного зчеплення $W > 0$ і $Q > 0$, для гомеотропного $Q < 0$, то частинки з планарним зчепленням будуть рухатися в область великих *splay* деформацій, а частинки з гомеотропним зчепленням подалі від таких областей. Знак енергії зчеплення не буде відігравати ролі при визначенні квадрупольної взаємодії між частинками, але відіграє важливу роль під час дослідження поведінки колоїдної частинки в викривленому полі директора.

Якщо в рідкому кристалі виникають тільки деформації поперечного згину, то в цьому випадку основну роль відіграють інші компоненти дипольного моменту. Якщо деформаційна область має вісь симетрії вздовж OZ то вільна енергія набуває вигляду $F_d = -4\pi K p_z n_z \operatorname{rot}_2 \mathbf{n}$ та $F_d = -4\pi K p_z n_z \operatorname{rot}_1 \mathbf{n}$, які описують взаємодію колоїдної частинки з bend деформаціями. З цих виразів випливає, що дипольні частинки в області великих bend деформацій рухаються з цієї області. Нарямок сили в усіх випадках має одну особливість, яка полягає в тому, що частинки притягуються з одного боку і відштовхуються з іншого боку таких деформацій. Така основна загальна особливість руху колоїдних частинок у викривленому полі директора. Далі розглянемо більш конкретні експериментальні випадки.

1. У випадку експерименту [12] маємо сферичну краплю нематичного рідкого кристала з нормальними межовими умовами для директора на її поверхні. Такі межові умови визначають радіальний розподіл директора всередині краплі з наявністю дефекту (радіального їжака) в центрі краплі, див.рис.3.8. Основний стан директора в цьому випадку в сферичних координатах можна представити як $n_r = 1, n_\theta = 0, n_\varphi = 0$. Для такого розподілу $\operatorname{div}\mathbf{n} = \frac{1}{r}$, де r – відстань до центра краплі. Якщо колоїдна частинка має деформаційний дипольний момент, направлений вздовж радіус-вектора, то вільна енергія такої частинки в нашому випадку набуває вигляду $F_d = -4\pi p_r \frac{1}{r}$, і як результат мінімізації даної вільної енергії, повинні спостерігати рух колоїдних частинок до центра

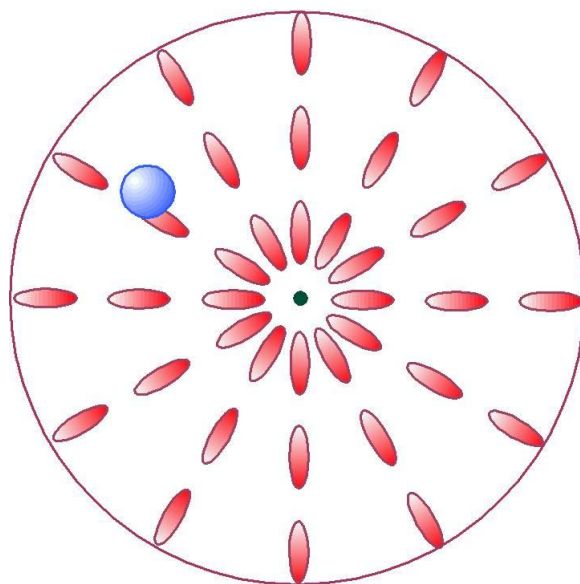


Рис. 3.8: Розподіл директора в краплі нематика

краплі, що насправді експериментально спостерігалось [12]. Дипольний характер взаємодії між частинками формує ланцюгову структуру в центрі краплі рідкого кристала. Подібну картину можна спостерігати, якщо колоїдні частинки мають квадрупольну конфігурацію. В цьому випадку вільну енергію частинки можна визначити як:

$$F_d = -Q (n_r \partial_r) \operatorname{div} \mathbf{n} = Q \frac{1}{r^2}. \quad (3.58)$$

Вільна енергія обернено пропорційна квадрату відстані, а це означає, що сила, яка буде рухати частинку до центра, залежить від відстані і тим більша, чим ближче до центра знаходиться частинка. В цьому випадку також буде формуватися ланцюжкова структура, але всі частинки не будуть розміщуватися на одній лінії, див.рис.3.9 .

2. У запропонованому підході можна розглянути взаємодію колоїдних частинок з дисклінаційною лінією, яка майже завжди присутня в нематичному рідкому кристалі. Нехай дисклінаційна лінія розміщена вздовж осі OZ. В циліндричних координатах деформації директора, які виникають в присутності дисклінаційної лінії, можна визначити як $\mathbf{n} = (n_z, n_\rho, n_\varphi)$ з компонентами $n_z = 0, n_\varphi = 0$ та $n_\rho = 1$, де ρ – радіальна відстань до

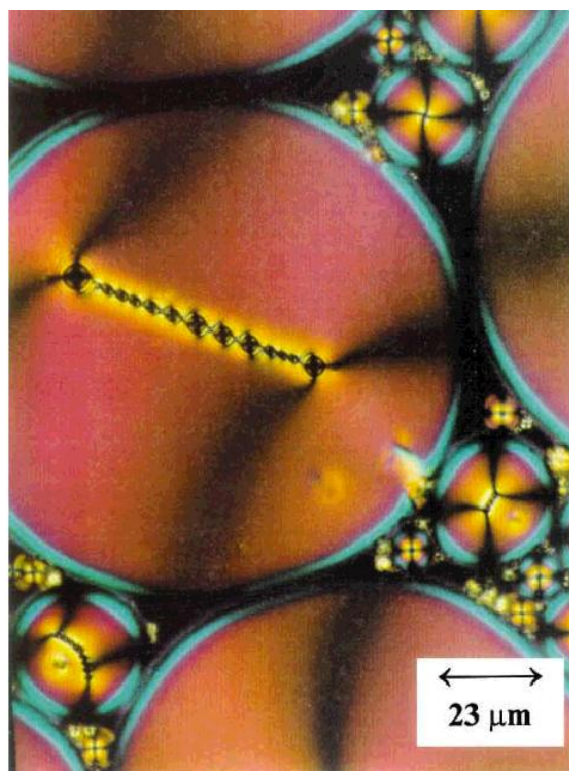


Рис. 3.9: Розміщення крапель води в краплі рідкого кристала

центра лінії в площині, перпендикулярній до осі цієї лінії. Вільну енергію колоїдної частинки в присутності дисклінаційної лінії можна представити у вигляді

$$F_d = -4\pi K p_\rho \operatorname{div} \mathbf{n} = 4\pi K p_\rho \frac{1}{\rho}, \quad (3.59)$$

що описує притягання колоїдної частинки до дисклінаційної лінії по кулонівському закону. Якщо колоїдна частинка має квадрупольну конфігурацію, то вільну енергію частинки можна записати в іншій формі:

$$F_d = -Q_\rho (n_\rho \cdot \partial_\rho) \operatorname{div} \mathbf{n} = -Q_\rho \frac{1}{\rho^2}. \quad (3.60)$$

Тоді, колоїдна частинка з квадрупольною конфігурацією директора притягується до дисклінаційної лінії по іншому закону. Експериментальні спостереження [175] показали, що колоїдні частинки з дипольною конфігурацією притягуються до дисклінаційної лінії саме по кулонівському закону.

3. Наступний приклад відповідає ситуації, коли деформації директора не мають особливостей в своєму неперервному розподілі. Для цього розглянемо циліндричний зразок з нормальними межовими умовами на поверхні зразка, див.рис.3.10 . В циліндричних координатах компоненти директора можна записати як $n_z = \cos u(\rho)$, $n_\rho = \sin u(\rho)$, $n_\varphi = 0$ з межовими умовами $u(R) = \frac{\pi}{2}$ та $u(0) = 0$, де R – радіус циліндра. В одноконстантному наближенні для $u(\rho)$ можна знайти рішення $\tan u(\rho) = \frac{\rho}{R}$, яке задовольняє всі описані умови. З цього рішення випливає, що градієнт поля директора немає особливостей в розподілі в жодній точці всередині циліндра. Таке рішення являє собою суміш *splay* та *bend* деформацій. Використавши дане рішення, можемо визначити вільну енергію колоїдної частинки з дипольною і квадрупольною конфігурацією. Якщо частинка має дипольний момент з різною проекцією p_z та p_ρ , то вільна енергія може бути записана у вигляді

$$F_d^{splay} = -4\pi K (p_z n_z + p_\rho n_\rho) \operatorname{div} \mathbf{n}, \quad (3.61)$$

$$F_d^{band} = -4\pi K (p_z n_z - p_\rho n_\rho) \operatorname{rot}_\varphi \mathbf{n}, \quad (3.62)$$

що для даного розподілу директора дає

$$F_d^{splay} = -4\pi K p \frac{4R^3}{(R^2 + \rho^2)^2}, F_d^{band} = 0, \quad (3.63)$$

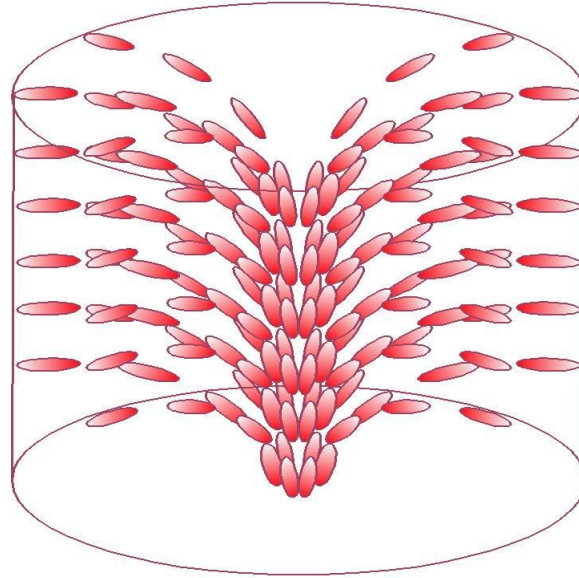


Рис. 3.10: Розподіл директора в циліндричному зразку без особливостей

де використано представлення компонент дипольного моменту $p_z = p \sin u$ та $p_\rho = p \cos u$. Після цього можна зробити висновок про те, що кожна колоїдна частинка з дипольним моментом буде рухатися до центра зразка. Якщо таких частинок багато, то всі вони будуть рухатися до центра і формувати ланцюжкову структуру вздовж осі циліндричного зразка.

4. Раніше експериментально спостерігали рух колоїдних частинок до деформаційної області, яка була створена лазерним випромінюванням. В експериментальній ситуації, область деформацій пружного поля директора була індукована переходом Фредерікса під дією лазерного випромінювання (оптично індукований перехід Фредерікса, див. рис.3.11

В цьому випадку маємо тривимірний розподіл директора, який в циліндричних координатах можна записати таким чином:

$$n_z = \cos \theta, n_\rho = \sin \theta \cos \varphi, n_\varphi = -\sin \theta \sin \varphi, \quad (3.64)$$

де θ – кут між директором і віссю z , а φ – полярний кут. У випадку, якщо директор і напрямок лазерного променя мають деякий кут відхилення, то потрібно брати до уваги і відхилення директора в напрямку OZ . В

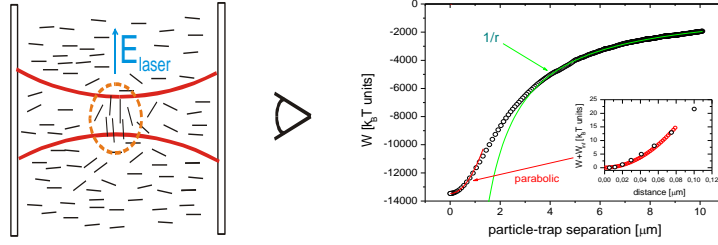


Рис. 3.11: Схематичне зображення області деформацій директора в зразку рідкого кристала. Справа залежність енергії взаємодії колоїдної частинки з областю деформацій, в залежності від відстані до центра цієї області

усіх випадках директор сильно змінюється в фокусі лазерного випромінювання. В циліндричній системі координат

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{n} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial (\rho n_\rho)}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial n_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial n_z}{\partial z} = \\ &= \frac{\sin \theta}{\rho} + \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial \rho} - \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial \varphi} = \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \cos \theta \cos \varphi - \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial z}. \end{aligned} \quad (3.65)$$

У загальному випадку розподіл директора зовні області деформацій директора можна записати як $\theta = \theta_0 K_0(\lambda \rho) \cos(\lambda z)$, $K_0(\lambda \rho)$ – Беселева функція. Такий результат є рішенням рівняння

$$\Delta \theta = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = 0, \quad (3.66)$$

якщо θ не є функцією φ і повинно задовольняти межові умови $W \theta_s - K \frac{d\theta_s}{dz} = 0$, які визначають додаткову умову $\lambda \xi = \coth \lambda \frac{L}{2}$, де $\xi = \frac{K}{W}$ – кореляційна довжина, а L – розмір зразка. Якщо $W \rightarrow \infty$, то $\lambda \rightarrow \frac{\pi}{L}$. Зовні області деформацій маємо інше рівняння

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \frac{P}{P_c} \theta = 0, \quad (3.67)$$

де P – інтенсивність світла, а P_c – критичне значення інтенсивності оптичного переходу Фредерікса. Якщо прийняти до уваги залежність розподілу інтенсивності світла від координати z , яку в нашому випадку можна

брати у вигляді

$$P = P_0 \frac{\cosh^2 \frac{L}{\rho_0}}{\cosh^2 \frac{z}{\rho_0}}, \quad (3.68)$$

де ρ_0 – радіус області падаючого світла. В цьому випадку ми можемо знайти рішення нашого рівняння у вигляді $\theta = \chi(\rho) \xi(z)$, де $\chi(\rho)$, а $\xi(z)$ задовольняють рівняння

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \chi}{\partial \rho} + q\chi = 0 \quad (3.69)$$

та

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + \left\{ \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \frac{P}{P_c} - q \right\} \xi = 0. \quad (3.70)$$

Друге рівняння еквівалентне $q_0 = \frac{\pi^2 P}{L^2 P_c}$, якщо $L \geq \rho_0$ та $q_0 = 0$, якщо $L \ll \rho_0$. В першому випадку маємо рішення $\chi(\rho) = J_0\left(\frac{\pi}{L}\right)\left(\frac{P}{P_c}\right)^{\frac{1}{2}}$, а в другому випадку маємо рішення $\chi(\rho) = c \ln c\rho$. Повертаючись до рішення про розподіл директора зовні області деформацій директора можемо стверджувати, що у випадку $\rho \leq \frac{1}{\lambda}$, $K_0(\lambda\rho) \approx -\ln(\lambda\rho)$ можна знайти

$$F_d^{splay} = -4\pi K p_z \frac{1}{\rho} \cos \varphi \quad (3.71)$$

притягання колоїдної частинки до області деформацій по кулонівському закону. В усіх випадках колоїдна частинка рухається в область, що мінімізує вільну енергію. Представлений результат демонструє кулонівське притягання колоїдної частинки до області деформацій поля директора, спричиненого лазерним випромінюванням.

Динаміка колоїдної частинки в пружному середовищі. А тепер спробуємо описати можливу динаміку окремої колоїдної частинки в до-вільному пружному середовищі. Для систем з більшою густиною, ніж у газу, з плавно змінним потенціалом взаємодії, поняття парних зіткнень втрачає зміст. Якщо у випадку бінарних зіткнень частинки рухаються по траєкторіях, які визначаються законами збереження енергії та імпульсу, то в системах з великою густиною і з повільно змінним потенціалом взаємодії, рух окремої частинки можна розглядати вже стохастизованим. При великих часах рух окремої частинки не корелює з початковими умовами. Іншими словами, автокореляційна функція сили, що діє

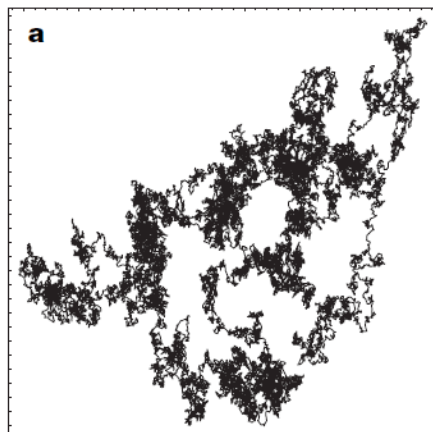


Рис. 3.12: Звичайний броунівський рух частинки в конденсованому середовищі

на частинку, отримана шляхом усереднення за всією рештою частинок, повинна прямувати до нуля за час, більший, ніж час релаксації, тобто $\langle F(t)F(t+s) \rangle = 0$ при $s > \tau$. Не потрібно знати точне значення часу кореляції, необхідно тільки, щоб цей час був досить великим, але меншим за цикл Пуанкаре. Дана умова – це умова введення дисипації в системі, і вона виконує роль гіпотези молекулярного хаосу у випадку розрідженого газу. Крім того, вказана умова забезпечує незворотність еволюції до рівноважного стану. Втрата пам'яті при $s > \tau$ не дозволяє ані відтворити фазову траєкторію шляхом обернення часу і координат, ані відтворити обернене рівняння Ліувілля.

На даний час існує два підходи до описання броунівського руху частинок у складних системах. Розрізняють звичайний броунівський рух і так звані польоти Леві. Різницю між ними можна зрозуміти з наведених рисунків. У першому випадку маємо звичайний броунівський рух, див. рис.3.12, а в другому випадку маємо рух з певними затримками в деяких точках траєкторії, див. рис.3.13. Для обох випадків можна записати середнє квадратичне відхилення у вигляді простої формули:

$$\langle r^2(t) \rangle = 2Dt^\alpha,$$

де $\alpha = 1$ для звичайного броунівського руху і відмінне від одиниці при русі, зображеному на другому рисунку. Для балістичного руху $\alpha = 2$ і

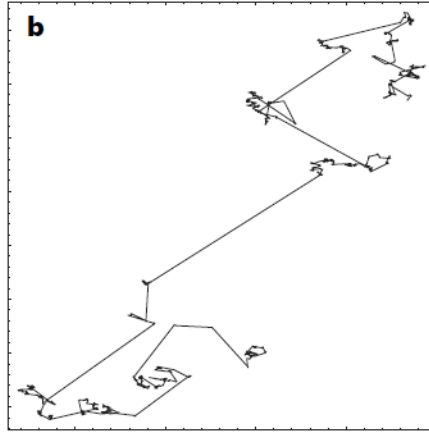


Рис. 3.13: Так звані польоти Леві в комплексному середовищі

маємо рух фактично без опору середовища. Різницю в показнику залежності від часу можна пояснити простими міркуваннями. Для простого броунівського руху ми маємо звичайний рух частинки в дисипативному середовищі, де не існує кореляцій між положенням частинки і можливим напрямом руху. В іншому випадку в середовищі існують особливі положення, де частинка може перебувати різний час в залежності від процесів, що з пов'язані з цим рухом. Наприклад, можуть бути якісь центри притягання частинки, або неоднорідності середовища, де вона може зупинятися на невизначений час. В першому випадку рух чисто стохастичний, а в другому – він також стохастичний в розумінні випадкового часу затримки. В першому випадку кореляції сили, яка діє на частинку мають дельтоподібний характер, а в другому випадку – спадають з часом по степенюму закону, що можна виразити у вигляді формули

$$\langle \mathbf{F}(t) \rangle = 0, \langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(0) \rangle = C(t),$$

де кореляційна функція $C(t) = c(\alpha)t^{-\alpha}$. Степінь часової залежності кореляційної функції можна визначити експериментально по залежності коефіцієнта дифузії колоїдної частинки, оскільки між коефіцієнтом тертя і кореляційною функцією існує зв'язок:

$$\gamma(t) = \frac{1}{t} \int sC(s)ds,$$

що дає

$$D(t) = \frac{D_0}{\gamma(t)} = \frac{D_0(2 - \alpha)t^{\alpha-1}}{c(\alpha)}.$$

У цьому випадку рівняння Ланжевена, яке описує броунівський рух на феноменологічному рівні, набуває вигляду

$$\ddot{\mathbf{r}} + \gamma_\alpha \frac{\partial^{\alpha-1}}{\partial t^{\alpha-1}} \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}(t),$$

яке при $\alpha = 1$ описує звичайний броунівський рух. Тепер залишається тільки визначити фізичні причини такого незвичного руху колоїдних частинок у нашому пружному середовищі.

У випадку рідкого кристала присутні дві підсистеми, що впливають на спостережуваний броунівський рух колоїдних частинок. При цьому, 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. Спостерігався різний характер броунівського руху на різних часах. Виявилось, що броунівський рух на часах спостереження, менших за час релаксації директора відповідає супердифузії, а на часах більших за час релаксації директора – сабдифузії, яка на великих часах переходить в звичайну, див. рис.3.14 . Це можна просто пояснити, якщо врахувати, що на часах, менших ніж час релаксації директора деформаційна шуба не встигає підлаштуватися під рівноважний розподіл директора і додаткові імпульси частинка отримує за рахунок неоднорідності розподілу директора, як це було описано вище, а на часах, більших за час релаксації директора, деформаційна шуба встигає підлаштуватися під трансляційний рух, але з деяким запізненням на часах, порівнянних з часом релаксації, а на великих часах, вже частинка рухається разом з деформаційною шубою [16].

Крім того, необхідно звернути увагу на ще один суттєвий момент, який потрібно враховувати під час дослідження динаміки колоїдних частинок. При русі частинки разом з нею буде рухатися і деформаційна область, що фактично збільшує її інертну масу. Ефективна маса при цьому анізотропна і може бути оцінена по формулі [45]:

$$m_{eff} = m + \frac{4I}{3} \left(\frac{W}{4K} \right)^2 R^3, \quad (3.72)$$

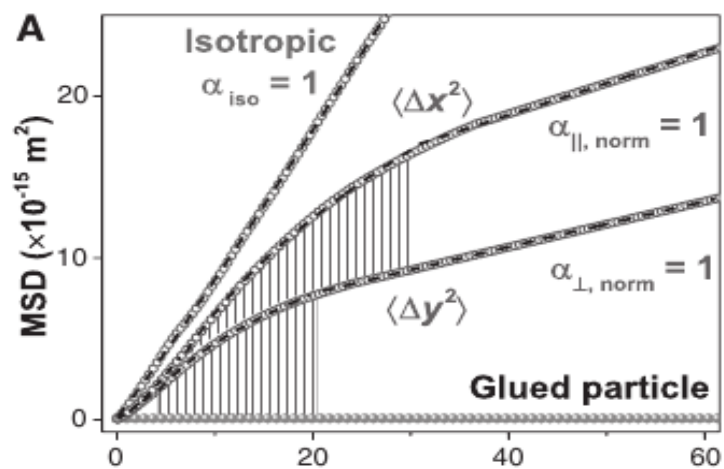


Рис. 3.14: Залежність середнього квадратичного відхилення від часу

де I – густина моменту інерції рідкого кристала. Ефективна маса може бути на порядок більшою, ніж маса внесеної частинки. Таким чином, під час вивчення динаміки колоїдних частинок у рідкому кристалі необхідно враховувати як зміну інерційних характеристик, так і дисипацію в системі за рахунок наявності безпосереднього впливу різних ступенів вільності, притаманних даному середовищу.

Розділ 4

Взаємодія колоїдних частинок

Загальна концепція пружної взаємодії. До цього часу окремо розглядалося середовище і поведінка однієї колоїдної частинки в такому пружному середовищі. Надалі буде запропоновано підхід до опису поведінки сукупності колоїдних частинок, визначення характеру та величини енергії взаємодії між ними та умов формування можливих структур у системі частинок, індукованих пружною взаємодією. Спочатку розглянемо можливий підхід для визначення пружної взаємодії між довільними частинками.

У загальному випадку існує основний стан неперервного середовища, який можна описати в термінах пружного поля. Якщо введено пружне поле, що характеризує властивості середовища, то необхідно відразу враховувати можливі деформації цього поля, які змінюють даний основний стан. Деформації пружного поля виникають під дією зовнішніх збудників, і в тому числі, коли вносяться включення з іншими фізичними характеристиками. Деформації пружного поля, створені включеннями, залежать від їх фізичних та геометричних характеристик. Деформації пружного поля виникають також при появі дефектів неперервного розподілу цього поля. Від характеристик включень і можливих виникаючих топологічних дефектів залежать величина та характер взаємодії. Зміна вільної енергії основного стану в присутності включень може трактуватися як взаємодія між ними.

За наявності включення, яке має властивості, що можуть впливати на основний стан, звичайно, однорідний розподіл пружного поля порушується і ми повинні в вільній енергії врахувати можливу неоднорідність пружного поля. В цьому випадку вільну енергію системи з додатковими

включеннями можна записати у вигляді

$$F = \frac{1}{2} \int \left\{ (\nabla \varphi(\mathbf{r}))^2 + 2 \sum_i f_i \varphi(\mathbf{r}_i) \right\} d\mathbf{r}, \quad (4.1)$$

де перший член описує можливі деформації пружного поля φ , а наступний враховує ефект впливу додаткового включення на дане поле, або іншими словами, взаємодію даного включення в точці \mathbf{r}_i з пружним полем середовища.

Для визначення енергії взаємодії спочатку потрібно знайти зміну деформації пружного поля, що індукує присутність одного включення. Це можна зробити як у реальному просторі так і в фур'є-представленні. В фур'є-представленні вільна енергія набуває вигляду

$$F = \frac{1}{8\pi} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left\{ \mathbf{k}^2 \varphi^2(\mathbf{k}) + 2 \sum_i f_i \varphi(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \right\}. \quad (4.2)$$

Для визначення конфігурацій пружного поля φ потрібно знайти рішення рівняння Ейлера – Лагранжа (EL) з умови мінімуму вільної енергії відповідно до межових умов на включенні. Рівняння Ейлера – Лагранжа набуває простого вигляду

$$\mathbf{k}^2 \varphi(\mathbf{k}) = -4\pi \sum_i f_i \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i), \quad (4.3)$$

яке є рівнянням Пуасона в реальному просторі:

$$\Delta \varphi = -4\pi \sum_i f_i. \quad (4.4)$$

Рішенням такого рівняння є

$$\varphi(\mathbf{k}) = -4\pi \sum_i f_i \frac{\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i)}{\mathbf{k}^2}. \quad (4.5)$$

Для визначеного розподілу пружного поля можна знайти енергію деформацій, індуковану внесеними включеннями:

$$U_{ij} = \frac{4\pi}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{i,j} f_i f_j \int d\mathbf{k} \frac{\exp - i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\mathbf{k}^2}. \quad (4.6)$$

Після інтегрування по \mathbf{k} енергію взаємодії між двома довільними вклученнями в пружному середовищі в реальному просторі можна записати у вигляді:

$$U_{ij} = \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.7)$$

У двовимірному випадку енергія взаємодії набуває вигляду

$$U_{ij} = \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{2\pi\sigma} K_0(\lambda r). \quad (4.8)$$

Прикладом взаємодії в двовимірному випадку можуть бути частинки на поверхні рідини. Вони, своєю вагою, будуть деформувати пружну поверхню, яка характеризується своїм поверхневим натягом. Складання деформацій поверхні, створених різними частинками, приводить до появи так званої капілярної взаємодії [13]. Для сферичних частинок, що лежать на поверхні рідини, капілярна енергія взаємодії може бути записана як:

$$U_{cap}(r) = -2\pi\sigma Q^2 K_0(\lambda r), \quad (4.9)$$

де $Q = R_0 \sin \psi$, R_0 – радіус контактної лінії, а ψ – кут створеного меніску, поверхневий натяг σ , $K_0(\lambda r)$ – модифікована функція Бесселя. Це так звана енергія взаємодії для плаваючих частинок. Є ще капілярна енергія взаємодії для занурених частинок, коли розмір частинки більший за рівень рідини, де вони знаходяться. В цьому випадку капілярна енергія взаємодії набуває вигляду $U_{cap} = \sigma R^2 K_0(\lambda r)$ і може бути на порядки більшою за взаємодії для плаваючих частинок [13].

Для рідкого кристала за рахунок анізотропних властивостей актуальною може бути взаємодія частинок несферичного профілю. На відміну від сферичних кульок, частинки, які мають анізотропну форму, спонукають капілярну взаємодію, по формі відмінну від описаної вище, оскільки спотворення поверхні рідини визначаються хімічною чи фізичною анізотропією частинки. Тому, щоб оцінити силу та масштаб результуючої взаємодії, необхідно враховувати форму викривлення поверхні. Якщо спотворити поверхню води, то викривлення затухають за експонентним законом у напрямі перпендикулярно до спотворення на характерній довжині q . В наближенні $qr \ll 1$, де r – відстань від центра спотворення, профіль викривлення спадає з відстанню як $-A \ln(qr)$, де константа A визначає величину викривлення. Цей результат отриманий за умови, що скінчена сила не може бути прикладена до нескінченно малої поверхні.

На далеких, у порівнянні з розміром частинок, відстанях, спотворення поверхні може бути представлено у вигляді суми внесків монопольного, дипольного, та вищих членів розкладу. Щоб створити викривлення з монопольною компонентою, треба прикласти до частинки силу у напрямі перпендикулярно до межі поділу. Як приклад, це може бути гравітаційна сила. Аналогічно, щоб створити викривлення з дипольною компонентою, необхідно прикласти момент сили в площині, паралельній межі поділу. На відміну від монопольного та дипольного викривлень, викривлення, які мають квадрупольну та вищі компоненти, не вимагають зовнішньої сили або моменту сили, прикладених до частинки. Фактично, для квадрупольної та вищих компонент, що в основному мають як мінімум два джерела спотворення, викривлення поверхні збалансовано вздовж самої частинки. Прикладами таких викривлень можуть бути викривлення, індуковані 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, гідрофобна частинка відштовхує воду, тому деформація пов'язана із зниженням рівноважного рівня води. Результуючою взаємодією між частинками буде притягання між однаковими сторонами, та відштовхування між різними сторонами. Величина цієї взаємодії теж може бути суттєвою. Розрахунки, проведені для дисків з радіусом 2,5 мікрон та максимального викривлення поверхні води порядку 0,3 мікрон, дають енергію викривлення поверхні $E_s = 5 - 10kT$, що значно більше, ніж енергія, індукована гравітацією – $1, 2kT$. Відповідно, структури, утворені за рахунок такої взаємодії, мають свої особливості. Розглянемо, як приклад, взаємодію двох зігнутих дисків [36, 37]. При наближенні один до одного, їхня взаємодія має бути такою, щоб мінімізувати площу викривленої рідини і, відповідно, 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 має утворитися майже вертикальна поверхня рідини. Така конфігурація є енергетично невигідною [36, 37]. Таким чином, агрегація дисків за рахунок капілярної взаємодії вищого порядку, як то квадрупольна і вище, має явно виражений селективний характер. Диски зближуються тільки у тому напрямі, для якого висота підняття меніску однакова, а, отже, результуюча структура в системі таких дисків буде строго визначена для кожної конкретної системи.

Всі фізичні представлення про взаємодію відповідних моментів спровоковані тим, що рівняння Ейлера – Лагранжа для пружного поля набуває вигляду рівняння Пуасона, а загальний розв'язок представляється у вигляді мультипольного розкладу. В більш загальному вигляді, коли саме пружне середовище нелінійне, також можна зробити деякі узагальнення для визначення взаємодії між включеннями в такому середовищі. Нехай, пружне середовище являє собою нелінійну систему з можливою самодією. В самому простому вигляді вільну енергію можна записати як:

$$F = \frac{1}{2} \int \left\{ (\nabla\varphi(\mathbf{r}))^2 + W(\varphi(\mathbf{r})) + 2 \sum_i f_i \varphi(\mathbf{r}_i) \right\} d\mathbf{r}, \quad (4.10)$$

де $W(\varphi(\mathbf{r}))$ – нелінійний потенціал, що описує можливу самодію в системі. В самому простому і широковідомому, стандартному вигляді

$$W(\varphi(\mathbf{r})) = \frac{1}{2} a \varphi^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} b \varphi^4(\mathbf{r}), \quad (4.11)$$

де a та b – дійсні константи, константа a може змінювати знак. Мінімум вільної енергії в цьому випадку реалізується на рівнянні Ейлера – Лагранжа

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) - \frac{dW(\varphi(\mathbf{r}))}{d\varphi(\mathbf{r})} = -4\pi \sum_i f_i. \quad (4.12)$$

Якщо тепер відоме рішення цього рівняння, то підставивши його в вільну енергію, можна виділити частину енергії, яка буде залежати від взаємного розміщення включень. Проблема з явним виглядом енергії взаємодії, звичайно, залишиться, але принципова схема її визначення може бути вказана. У лінійному випадку, коли для польової змінної рівняння Ейлера – Лагранжа має форму рівняння Пуасона, проблем з визначенням явного вигляду енергії взаємодії через мультипольні коефіцієнти не існує і ми завжди можемо звернутися до електростатичної аналогії. Це в багатьох випадках допомагає знаходити явний вигляд енергії взаємодії для включень в лінійному пружному середовищі.

Ван-дер-Ваальсівська 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 тільки за рахунок різного роду взаємодії між окремими частинками, а в більшості випадків сама взаємодія може мати також колективний характер.

Спочатку зупинимося на можливій парній взаємодії між макроскопічними частинками. Для визначення енергії взаємодії між макроскопічними частинками можна взяти суму всіх взаємодій між молекулами або атомами, з яких складається окрема частинка. Як було зазначено раніше, взаємодія між окремими нейтральними молекулами має характер притягання і обернено пропорційна відстані між молекулами в шостому степені. Самий простий шлях для отримання взаємодії між макроскопічними частинками – знайти суму всіх парних взаємодій окремих молекул, що складають макроскопічну частинку. Це було успішно пророблено в [8] і визначено енергію взаємодії між макроскопічними частинками, яку можна представити як:

$$U_{VdW}(r) = -\frac{A_{12}}{\pi^2} \int \int \frac{dV_i dV_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^6}, \quad (4.13)$$

де $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ – відстань між елементами об'єму dV_i та dV_j окремих частинок, центри мас яких знаходяться в точках \mathbf{r}_i та \mathbf{r}_j , $A_{12} = \pi^2 \rho_i \rho_j C_{12}$ має назву константи Гаммакера, що є фундаментальною характеристикою величини взаємодії між макроскопічними частинками, C_{12} залежить від молекулярних параметрів таких, як поляризація, але не від геометричної форми частинок. Геометричні фактори входять в інтегрування по об'єму і тільки так визначають залежність енергії взаємодії від форми частинок. Величина константи Гаммакера $A_{12} \sim 410^{-19} J$. Залишається тільки інтегрувати по об'ємах окремих частинок, щоб знайти залежність енергії взаємодії від форми та відстані.

Наприклад, для двох пластинок товщини L з молекулярною густиною ρ зазначена енергія взаємодії, на одиницю поверхні, має вигляд

$$U_{VdW}(d) = -\frac{\pi C L^2 \rho^2}{2d}, \quad (4.14)$$

де $A_{12} = \pi^2 C \rho^2$ – константа Гаммакера і у випадку $L \ll d$ отримаємо $U_{VdW}(d) = -\frac{A_{12}}{2\pi d^2}$. Для двох частинок сферичної форми з радіусом R

парний потенціал набуває вигляд

$$U_{VdW}(r) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right\}. \quad (4.15)$$

Для двох циліндричних частинок довжиною L та товщиною a енергія взаємодії визначається такою формулою:

$$U_{VdW}(r) = -\frac{A_{12}L^2a^4}{r^6} \left\{ 1 - \frac{L^2}{2r} + \dots \right\}, \quad (4.16)$$

це для паралельних циліндричних макрочастинок, а для циліндричних частинок, що пересікають одна одну, отримаємо

$$U_{VdW}(r) = -\frac{A_{12}a}{6h} \left\{ 1 - \frac{3h}{2a} + \dots \right\}, \quad (4.17)$$

де $h = r - 2a$, а $L \gg a \gg h$. В усіх зазначених вище випадках енергія взаємодії порядку теплової енергії [3]. Дана взаємодія має електромагнітне походження і зумовлена флуктуаціями дипольного моменту на окремих макроскопічних частинках.

Взаємодія за рахунок просторового розподілу заряду. Ще необхідно знати важливу взаємодію електромагнітного походження між макроскопічними частинками, які знаходяться в іншому середовищі. Системи таких частинок, що знаходяться в рідинах, утворюють колоїдний розчин або емульсії. В першому випадку, це система великих частинок, мікронних розмірів, нерозчинна в рідині, в яку вони вносяться. Емульсіями називають розчин крапель однієї рідини в іншій. Очевидно, що якщо великі частинки знаходяться в іншому рідкому середовищі, то хоча б за рахунок різних діелектричних сталих частинок і середовища, або за рахунок різного зчеплення молекул рідини з поверхнею вкраплення іншої фізичної природи може виникати перерозподіл іонів та електронів, тобто зарядів, хоча середовище і нейтральне. Такі вільні заряди можуть сидати на поверхню частинок і змінювати їх властивості. Загалом, заряджені колоїдні частинки взаємодіють не тільки одна з одною, а також з оточуючими їх іонами різного знака. Незважаючи на те, що колоїдні частинки набагато більші за розміром, ніж самі іони, та можуть акумулювати більший заряд, в першому наближенні можна розглядати суспензію колоїдних частинок у рідині як звичайний електроліт. Перш за

все, навіть в нейтральному середовищі може бути неоднорідний розподіл заряду, а тим більше, якщо в таке середовище вносяться частинки або краплі іншої речовини, інших діелектричних властивостей. За рахунок адгезії, різних потенціалів виходу носіїв заряду, та можливого зрощування кожна колоїдна частинка може натягнути на себе заряди одного знака, тоді заряди іншого знака будуть розчинені в середовищі не порушуючи нейтральність. Таким чином, буде виникати електрична статична взаємодія за рахунок перерозподілу зарядів.

Для того щоб визначити взаємодію за рахунок перерозподілу зарядів необхідно розглянути поведінку електричного потенціалу, який визначається через рівняння Пуасона:

$$\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i^N z_i e n_i(\mathbf{r}), \quad (4.18)$$

при даній концентрації носіїв заряду $n_i(\mathbf{r})$ іонів типу i з зарядом $z_i e$. Звичайно, що концентрація іонів локально залежить від значення електричного потенціалу:

$$n_i(\mathbf{r}) = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \Phi(\mathbf{r})}{kT}\right). \quad (4.19)$$

У загальному випадку за такого розподілу зарядів рівняння для потенціалу вирішити неможливо. В лінійному наближенні, коли прийняти, що відношення енергії взаємодії мале порівняно з температурою, можна розкласти експоненту і отримати лінійне рівняння

$$\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) = \kappa^2\Phi, \quad (4.20)$$

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 дістало назву наближення DLVO за першими літерами авторів, що його запропонували. Тепер можна визначити взаємодію між двома частинками за рахунок перерозподілу зарядів.

Для двох частинок радіуса R зарядом Ze , що знаходяться на відстані r , парний потенціал взаємодії набуває вигляду

$$U_{el}(r) = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left(\frac{\exp(\kappa R)}{1 + \kappa R} \right) \frac{\exp(-\kappa r)}{r}. \quad (4.21)$$

Взаємодія за рахунок флуктуацій. В 1948 році Казимір передбачив існування універсальної взаємодії притягання двох діелектричних пластинок за рахунок флуктуацій електромагнітного поля. Виявляється, що сила Казиміра має загальний характер і виникає в будь-якому пружному середовищі за рахунок флуктуацій поля, що його описує. В роботі [10] було обчислено індуковану флуктуаціями пружного скалярного поля силу Казиміра для довільних пластинок розмірами l , що знаходяться на відстані h . Виявляється, що така сила має універсальний характер і для випадку флуктуацій пружного скалярного поля в середовищі розмірності d задається універсальною формулою [10]:

$$f_{Cas} = -A_d \frac{kT}{h} \left(\frac{l}{h}\right)^{d-1}, \quad (4.22)$$

де $A_d = (d-1) \frac{\Gamma(\frac{d}{2})\zeta(d)}{(4\pi)^d}$ – коефіцієнт, а $\zeta(d)$ – функція Рімана. Це насправді видатний і універсальний результат, отриманий для флуктуацій довільного пружного скалярного поля зовсім недавно.

Очевидно, що за рахунок флуктуацій пружного поля директора рідкого кристала, що знаходиться між двома пластинками може і повинна виникати свого роду нова взаємодія між ними. Такого роду взаємодію вперше було прораховано в роботі [11]. 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 звичайному вигляді

$$F_d = \frac{1}{2} \int dx dy \int_0^h dz \{ K_{11}(\text{div} \mathbf{n})^2 + K_{22}(q + \mathbf{n} \text{rot} \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n})^2 \}, \quad (4.23)$$

де виділено окремо інтегрування перпендикулярно до пластин.

Тепер необхідно врахувати поверхневу енергію на окремих пластинах. Поверхневу енергію можна записати у звичайному вигляді

$$F_s = -\frac{1}{2} \int dx dy \{ W^+ n_{x,y,o}^2 + W^- n_z^2(x, y, h) \}, \quad (4.24)$$

де W^\pm – величина енергії зчеплення на нижній та верхній пластинах. В гармонічному наближенні малих відхилень директора від рівноважного розподілу паралельного осі z , зробимо фур'є-перетворення в площині x, y і знайдемо флуктуації директора при заданих межових умовах і підставимо цей розподіл назад у вільну енергію. В результаті отримаємо вільну

енергію на одиницю поверхні у вигляді

$$\frac{F_i}{kT} = \frac{h}{2} \int \frac{d^2q}{(2\pi)} \omega_i + \frac{1}{2} \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \ln \left(\frac{W^+ + W^-}{2\pi kT} \right) \exp(-2\omega_i h), \quad (4.25)$$

де $\omega_i = \left(\frac{K_{ii}}{K_{33}} \right)^{\frac{1}{2}}$ та i пробігає значення 1 та 2. Вся вільна енергія має два внески від поздовжніх та поперечних мод, які і позначені відповідними індексами. В результаті інтегрування отримуємо, що при однакових поверхневих енергіях на обох пластинах, додатковий внесок у вільну енергію набуває вигляду

$$\delta F_N = -\frac{kT}{h^2} \frac{\zeta(3)}{16\pi} \left(\frac{K_{33}}{K_{11}} + \frac{K_{33}}{K_{22}} \right). \quad (4.26)$$

Таким чином, отримано притягання між пластинками за рахунок флуктуацій пружного поля директора. Такий вираз, але з протилежним знаком, можна отримати для пластинок, на одній з яких нормальні межові умови, а на іншій довільні.

Тепер подивимося, якою буде взаємодія між пластинками, що обмежують смектичний рідкий кристал. Пружну вільну енергію деформацій смектика можна записати у вигляді

$$F_S = \frac{1}{2} \int dx dy \int_0^h \left\{ B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + K_{11} (\nabla^2 u)^2 \right\}, \quad (4.27)$$

а поверхневу вільну енергію як

$$F_s = \frac{1}{2} \int dx dy \left\{ W^+ [\mathbf{n}(\mathbf{a}\mathbf{h} + \mathbf{0}) + \nabla \mathbf{u}_a] + W^- [\mathbf{n}(\mathbf{a}\mathbf{h} - \mathbf{0})] + K (\nabla^2 u_a) \right\}, \quad (4.28)$$

де u_a – зміщення шару a .

Провівши попередню процедуру, а саме, знайшовши флуктуації розподілу директора при заданих межових умовах і підставивши назад у вільну енергію, отримуємо додаткову вільну енергію, яку можна інтерпретувати як енергію взаємодії між пластинками:

$$\delta F_s = -\frac{kT}{h} \frac{\zeta(2)}{16\pi} \left(\frac{B}{K_{11}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.29)$$

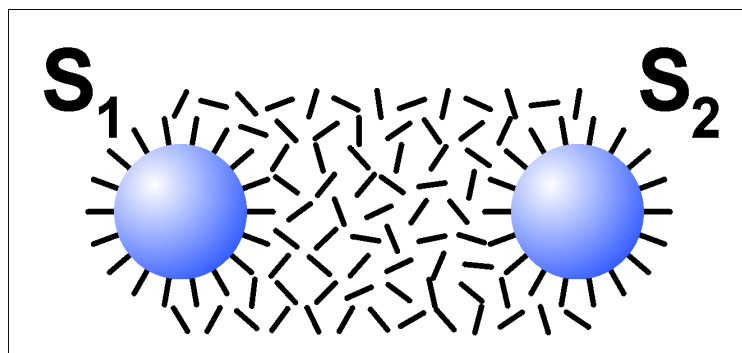


Рис. 4.1: Зміна параметра порядку навколо сферичних колоїдних частинок в ізотропній фазі рідкого кристала.

Ця взаємодія спадає повільніше, ніж ван-дер-ваальсова взаємодія і буде домінувати, коли відстань між пластинками буде значно більшою, ніж $\lambda = \left(\frac{K_{11}}{B}\right)^{\frac{1}{2}}$, яка порядку молекулярних розмірів. Таким чином, отримали, що між пластинками, які обмежують рідкий кристал, існує взаємодія, яка має досить суттєве значення, оскільки ця енергія порядку декількох kT , що можна експериментально виміряти.

Взаємодія за рахунок скалярного параметра порядку. Рідкий кристал може знаходитися в різних фазах (кристалічній, мезофазі та ізотропній). В ізотропній фазі рідкого кристала ще немає виділеного напрямку орієнтації довгих осей молекул, але локально виникає впорядкування, яке характеризується скалярним параметром порядку. Кожна частинка, яка внесена в таку ізотропну матрицю, приводить до зміни скалярного параметра порядку, утворюючи навколо себе сольватну область. Якщо такі області перекриваються, то може виникати ефективна взаємодія між включеннями через зміну скалярного параметра порядку, див. рис.4.1.

Вперше така взаємодія була знайдена в роботах [68, 36, 37]. Дана взаємодія існує на малих відстанях, оскільки область деформації залежить тільки від кореляційної довжини. Кореляційна довжина визначається відстанню, на якій відчувається зміна параметра порядку, і залежить від температури, оскільки від температури залежить пружність середовища та величини зчеплення молекул з поверхнею включення. Така взаємодія

може існувати між областями нематика, що завдяки флуктуаціям виникають в ізотропних фазах. Для малої зміни параметра порядку можна використати представлення густини вільної енергії у формі Ландау–де-Жена:

$$f_b = \frac{1}{2}aQ_{ij}(\mathbf{R})Q_{ij}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2}LQ_{ij,k}(\mathbf{R})Q_{ij,k}(\mathbf{R}), \quad (4.30)$$

де кома означає похідну, а підсумовування проводиться по індексах, що повторюються, $a = a_0(T - T^*) > 0$, а $L > 0$ визначає інтенсивність деформації ізотропної фази. Крім того, тут використано одноконстантне наближення. Для поверхневої енергії можна використати вираз:

$$f_s = \frac{1}{2}W(Q_{ij}(\mathbf{R}_s) - Q_{ij}^0)(Q_{ij}(\mathbf{R}_s) - Q_{ij}^0), \quad (4.31)$$

де W – величина енергії зчеплення. Тензорний параметр порядку всередині рідкого кристала та на поверхні включення можна записати у вигляді

$$Q_{ij}(\mathbf{R}) = S(\mathbf{R})\{\tilde{\mathbf{n}}_i\tilde{\mathbf{n}}_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\}, Q_{ij}^0 = S_0\{\tilde{\nu}_i\tilde{\nu}_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\}, \quad (4.32)$$

де $\tilde{\mathbf{n}}$ – директор, а $\tilde{\nu}$ – нормаль до поверхні включення, $S(\mathbf{R})$ та S_0 – скалярний параметр порядку всередині та на поверхні, відповідно. Вільну енергію в одиницях $L\xi/2$ можна записати як:

$$F(Q_{ij}(\mathbf{r})) = \int d^3r\{Q_{ij}^2 + (\nabla_k Q_{ij})^2 + w \int d^2r(Q_{ij} - Q_{ij}^0)^2\}. \quad (4.33)$$

Мінімум вільної енергії реалізується на рівнянні

$$\nabla^2 Q_{ij} = Q_{ij}, \quad (4.34)$$

при межових умовах

$$\vec{\nu}\nabla Q_{ij} + w(Q_{ij} - Q_{ij}^0) = 0, \quad (4.35)$$

де $\vec{\nu}$ – нормаль до поверхні частинки. Використавши межові умови, а також симетрію задачі, можемо розглянути випадок $S = S(r)$ та $\vec{n} = \vec{e}_r$, де r – відстань від центра частинки, а \vec{e}_r – одиничний вектор вздовж радіуса. Вільна енергія набуває вигляду

$$\frac{F}{2\pi} = \int \left\{ \left(1 + \frac{6}{r^2}\right)S^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 \right\} r^2 dr + wr^2[S(r) - S_0]^2. \quad (4.36)$$

Рівняння для параметра порядку всередині рідкого кристала $S(r)$ можна записати як:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial S}{\partial r} - \left(1 + \frac{6}{r^2}\right) S = 0, \quad (4.37)$$

при межових умовах

$$\frac{\partial S}{\partial r} \Big|_{r=r_0} - w[S(r) - S_0] = 0. \quad (4.38)$$

Рішення для скалярного параметра порядку в стислій формі можна записати як:

$$S(r) = S_0 c^{-1} \frac{\exp\{-(r - r_0)\}}{r} \left(1 + \frac{3}{r} + \frac{3}{r^2}\right), \quad (4.39)$$

де фактор c визначається з межових умов і в даному випадку дорівнює:

$$A = \frac{1}{w} \left(\frac{1+w}{r} + \frac{4+3w}{r^2} + \frac{9+3w}{r^3} + \frac{9}{r^4} \right). \quad (4.40)$$

Для визначення енергії взаємодії підставимо цей розподіл параметра порядку у вільну енергію:

$$F_{int}^1 = -2 \int d^3 r \{ (Q_{ij}^{(1)})^2 + (\nabla_k Q_{ij}^{(1)})^2 \}, \quad (4.41)$$

де $Q_{ij}^{(1)}$ – тензорний параметр порядку, створений одним включенням. Використавши рівняння для параметра порядку, можна провести часткове інтегрування і отримати енергію взаємодії у вигляді

$$F_{int}^1 = -2 \int_M d^2 r Q_{ij}^{(1)} \tilde{\nu}_2 \nabla Q_{ij}^{(1)}. \quad (4.42)$$

Для профілю зміни параметра порядку, що впливає з рівняння, можна отримати кінцевий аналітичний результат для енергії взаємодії

$$\frac{F_{int}^1}{6\pi} = - \left(\frac{S_0}{A} \right)^2 \frac{\exp\{-(r - R)\}}{r} \left(1 + \frac{6R}{r} + \frac{12R^2}{r^2} \right), \quad (4.43)$$

де r – відстань між включеннями. Енергія взаємодії має вигляд потенціалу типу Юкави і описує притягання, коли відстань між поверхніми включень менша, ніж кореляційна довжина. Отримана взаємодія може пояснити сегрегацію частинок в ізотропній фазі з формуванням коміркоподібних структур [31, 32].

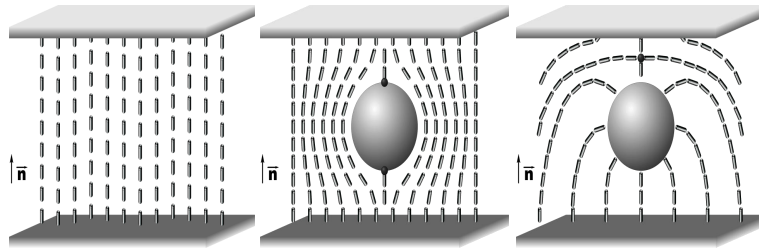


Рис. 4.2: Основний стан нематичного рідкого кристала та конфігурації розподілу директора навколо сферичного включення при тангенціальних та нормальних межових умовах на його поверхні

Взаємодія за рахунок деформацій пружного поля директора.

Раніше було встановлено, що окреме включення своєю присутністю через поверхню деформує рівноважний розподіл директора. Якщо цих включень два, то створені деформації директора відчують одна одну, хоча б тому, що змінюється загальний рівноважний розподіл директора в рідкому кристалі. Створені включеннями деформації повинні якимось чином складатися і змінювати основний стан середовища. При цьому вільна енергія суми деформацій окремих включень може бути більшою або меншою, ніж енергія деформацій сумарного впливу. Зміну вільної енергії за рахунок присутності включень в різних точках простору можна трактувати як енергію взаємодії між включеннями за рахунок деформацій, які вони створюють.

Область деформації директора навколо включення залежить від його форми і величини зчеплення. Форма області деформацій залежить від того, які межові умови на поверхні включення, і може бути різною при нормальних та тангенціальних умовах. Можливі конфігурації деформацій директора навколо окремого сферичного включення зображені на рис.4.2. Розглянемо характер та величину взаємодії для всіх згаданих умов.

Тангенціальні межові умови. Для описання взаємодії в цьому випадку можна використовувати континуальне наближення, а самі включення описувати полем концентрації $c(\mathbf{r})$, яке змінює розподіл директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. В цьому випадку вільну енергію Франка можна записати у звичайному вигляді з врахуванням зміни концентрації, що приводить до

додаткового інваріанта, пов'язаного з градієнтом концентрації $\nabla c(\mathbf{r})$ та градієнтом директора $\nabla \mathbf{n}(\mathbf{r})$, з врахуванням еквівалентності \mathbf{n} та $-\mathbf{n}$. В одноконстантному наближенні з врахуванням довгохвильових змін можна записати вільну енергію у вигляді

$$F_c = \frac{1}{2}K\{(divn)^2 + (\mathbf{rotn})^2\} + \mathbf{A}_1 divn(\mathbf{n} \cdot \nabla c) + A_2(\mathbf{n} \times \mathbf{rotn}) \cdot \nabla c, \quad (4.44)$$

де A_1, A_2 – коефіцієнти, що характеризують форму включень. В цьому виразі не враховано хіральність включень і немає члена, який описував би закручення рідкого кристала. У випадку, коли деформація поля директора відносно рівноважного розподілу $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \{\delta n_x, \delta n_y, 1\}$ мала, то ввівши $n_\perp = (\delta n_x, \delta n_y)$, а також $\nabla_\perp = (\partial_x, \partial_y)$, вільну енергію можна переписати у вигляді

$$F_c = \frac{1}{2}K(\nabla n_\perp)^2 + \mathbf{A}_1(\nabla_\perp c) \cdot (\partial_z n_\perp) + A_2(\partial_z c) \cdot (\nabla_\perp n_\perp). \quad (4.45)$$

Оскільки ми враховуємо тільки (splay-bend) деформації, то, інтегруючи по частинах член з A_2 , можемо привести до вигляду члена з \mathbf{A}_1 і ввести один доданок з $A = \alpha K R^3$, записаний в термінах радіуса частинки R при $\alpha \simeq 1$. Зробимо перетворення Фур'є у вільній енергії:

$$F_c = \frac{1}{2}K \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \{ \mathbf{q}^2 |n_{\perp \mathbf{q}}|^2 + 2\alpha R^3 (i\mathbf{q}_\perp c_{\mathbf{q}})(-i\mathbf{q}_z n_{\perp -\mathbf{q}}) \}, \quad (4.46)$$

де $c_{\mathbf{q}} = \int d^3 r c(r) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ – фур'є-представлення концентрації. З мінімуму вільної енергії отримаємо розподіл директора, спричинений наявністю включень:

$$n_{\perp \mathbf{q}} = -\frac{\alpha R^3 \mathbf{q}_\perp \mathbf{q}_z}{\mathbf{q}^2} c_{\mathbf{q}}. \quad (4.47)$$

Підставивши даний розподіл директора у вільну енергію, визначимо її в термінах концентрації:

$$F_c = -\frac{1}{2}K(\alpha R^3)^2 \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{(\mathbf{q}_\perp \mathbf{q}_z)^2}{\mathbf{q}^2} c_{\mathbf{q}} c_{-\mathbf{q}} = \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} V(\mathbf{q}) c_{\mathbf{q}} c_{-\mathbf{q}}, \quad (4.48)$$

де ефективний потенціал взаємодії $V(\vec{r})$ в фур'є-представленні $V(\mathbf{q})$ має вигляд

$$V(\mathbf{q}) = -\frac{1}{2}K(\alpha R^3)^2 \frac{(\mathbf{q}_\perp^2 - \mathbf{q}_z^2) \mathbf{q}_z^2}{\mathbf{q}^2}. \quad (4.49)$$

Перший доданок у цьому виразі пропорційний \mathbf{q}_z^2 і визначається зсувом $(\partial_z c)^2$, що не пов'язаний з втратами енергії. Другий доданок є ефективною взаємодією, потенціал якої в реальному просторі можна записати як:

$$V(r) = \frac{1}{2}K(\alpha R^3)^2 \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^4 \frac{1}{4\pi r}. \quad (4.50)$$

У термінах відстані між частинками і кута θ між директором і радіусом-вектором відстані отримуємо:

$$V(r) = \frac{1}{2}K(\alpha R^3)^2 \frac{1}{4\pi r^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta). \quad (4.51)$$

З цього виразу видно, що сферичні частинки з тангенціальними межовими умовами взаємодіють по квадрупольному закону.

Нормальні межові умови. Сильне зчеплення. Розглянемо тепер випадок нормальних межових умов. Як ми бачили в попередньому розділі у випадку сильного зчеплення навколо сферичного включення виникає область деформації, яка має дипольну або квадрупольну конфігурацію, яку можна описати наявністю деформаційного дипольного $\mathbf{p}^\mu = \mathbf{p}e^\mu$ та квадрупольного $c_{ij}^\mu = c(e_i^\mu e_j^\mu - \frac{1}{3}\delta_{ij})$ моментів, де \bar{e}^μ – одиничний вектор в напрямку директора, а p та c – величини цих моментів. Можна ввести густину дипольних та квадрупольних моментів $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \mathbf{p}^\mu \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^\mu)$, $C_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{ij}^\mu \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^\mu)$ звичайним чином, де \mathbf{r}^μ позначає місце знаходження частинки μ .

Тепер, слідуючи [20], ми визначимо вільну енергію рідкого кристала з включеннями, приймаючи до уваги додаткові інваріанти з добутків локального директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ та моментів $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, $C_{ij}(\mathbf{r})$, що спричинені включеннями, та врахувати можливі градієнти ∇ , а також те, що $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$. В квадратичному наближенні по n_μ повна вільна енергія може бути записана як [20]:

$$F = K \int d^3 r [(\nabla \cdot \mathbf{n}_\mu)^2 - 4\pi \mathbf{P}_z \partial \mathbf{n}_\mu + 4\pi (\partial_z \mathbf{C}_{zz}) \partial_\mu \mathbf{n}_\mu]. \quad (4.52)$$

У випадку, коли деформаційний дипольний момент направлений вздовж рівноважного директора, з мінімуму вільної енергії можна отримати рівняння для розподілу директора:

$$\nabla^2 \mathbf{n}_\mu = 4\pi [\mathbf{P}_z(\mathbf{r}) - \partial_z \mathbf{C}_{zz}(\mathbf{r})], \quad (4.53)$$

і сам розподіл за наявності включень:

$$n_\mu = - \int d^3r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \partial'_\mu [P_z(\mathbf{r}') - \partial_z \mathbf{C}_{zz}(\mathbf{r}')]. \quad (4.54)$$

Підставивши даний розподіл у вільну енергію, отримаємо її вираз в термінах густини дипольних та квадрупольних моментів:

$$\frac{F}{4\pi K} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \left\{ \begin{aligned} & P_z(\mathbf{r}) \mathbf{V}_{pp}(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}') \mathbf{P}_z(\mathbf{r}') + \mathbf{C}_{zz}(\mathbf{r}) \mathbf{V}_{cc}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{C}_{zz}(\mathbf{r}') + \\ & + V_{pc} [C_{zz}(\mathbf{r}) \mathbf{P}_z(\mathbf{r}') - \mathbf{P}_z(\mathbf{r}) C_{zz}(\mathbf{r}')] \end{aligned} \right\} \quad (4.55)$$

де парні потенціали окремих типів взаємодій будуть мати вигляд

$$\begin{aligned} V_{pp} &= \partial_\mu \partial_\mu \frac{1}{r} = \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta), \\ V_{cc} &= -\partial_z^2 \partial_\mu \partial_\mu \frac{1}{r} = \frac{1}{r^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta), \\ V_{pc} &= \partial_z \partial_\mu \partial_\mu \frac{1}{r} = \frac{\cos \theta}{r^4} (15 \cos^2 \theta - 9), \end{aligned} \quad (4.56)$$

де θ – кут між радіусом-вектором відстані між включеннями \mathbf{r} та директором \mathbf{n}_0 .

Загальний вигляд енергії ефективної взаємодії між включеннями в точках \mathbf{r} та \mathbf{r}' з дипольним та квадрупольним моментами p_z , p'_z , c та c' можна записати як:

$$U(\vec{r}) = 4\pi K \left\{ p_z p V_{pp} + \frac{4}{9} c c' V_{cc} + \frac{2}{3} (c p'_z - c' p_z) V_{pc} \right\}. \quad (4.57)$$

Цей ефективний потенціал можна використовувати для визначення сили взаємодії між включеннями залежно від відстані між ними. Приймаючи до уваги, що дипольний момент пропорційний R^2 , а квадрупольний R^3 , можемо записати, що $p_z = \alpha R^2$ та $c = -\frac{3}{2} \beta R^3$. Тоді сила між двома включеннями визначається як:

$$\frac{F}{4\pi K} = -\alpha^2 R_1^2 R_2^2 \frac{6}{r^4} + \beta^2 R_1^3 R_2^3 \frac{120}{r^6} - \alpha \beta R_1^2 R_2^2 (R_1 - R_2) \frac{24}{r^5}. \quad (4.58)$$

Як бачимо, ефективна енергія взаємодії у випадку сильного зчеплення та нормальних межовими умов має вигляд диполь-дипольної та квадрупольної взаємодії, що відповідає конфігураціям розподілу директора при нормальних межових умовах.

Нормальні межові умови. Слабке зчеплення. Тепер розглянемо випадок слабого зчеплення. В цьому випадку деформація директора всюди мала, що можна виразити як: $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$, де \mathbf{n}_0 – рівноважний розподіл директора у відсутності включень, при цьому, завжди $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) \perp \mathbf{n}_0$. В об'ємі не існує ніяких дефектів і ми можемо використати плавність зміни директора в усьому об'ємі.

Найважливішим для визначення ефективної енергії взаємодії при слабкому зчепленні є можливість застосування самоузгодженого підходу, який полягає в узгодженні розподілу директора на поверхні окремого включення з деформацією директора, яка надходить від усіх інших включень. Можна припустити, що в центрі включення повинен бути розподіл директора, індукований іншими частинками, але на поверхні включення він буде такий, якого вимагають межові умови, і залежатиме від сили зчеплення. В цьому підході можна розглядати випадки нормального і тангенціального зчеплення. В загальному випадку ми повинні отримати енергію взаємодії між двома включеннями як функцію геометричних параметрів форми самих включень та величини зчеплення рідкого кристала з включеннями. Окреме включення взаємодіє з деформаціями директора, що спричинені всіма іншими включеннями. Це аналог наближення молекулярного середнього поля, який широко використовується в теорії фазових переходів і дає можливість визначити енергію взаємодії між двома включеннями, враховуючи колективну поведінку всіх інших включень.

Дана проблема в цьому випадку розбивається на дві менші проблеми. Перша полягає в тому, щоб знайти розподіл директора за наявності включень, а друга – в знаходженні енергії взаємодії деформацій, створених включеннями, з деформацією, що створює окреме включення. Загальний підхід для визначення ефективної енергії взаємодії для включень довільної форми та довільних пружних констант середовища був запропонований в роботі [27].

Таким чином, можна отримати парну енергію взаємодії через деформацію пружного поля директора, яку в загальному випадку можна записати як [14, 27]:

$$U(\mathbf{R}) = -\frac{1}{8\pi} \sum_{m,m'=1,2,3} \hat{A}_m^p \hat{A}_{m'}^{p'} \sum_{\mu=1,2} \frac{1}{\sqrt{K_{\mu\mu}}} \times \quad (4.59)$$

$$\times \left\{ \frac{Q_{m,m'}^+}{\sqrt{K_{33}r_{\perp}^2 + K_{\mu\mu}r_{\parallel}^2}} + (-1)^{\mu} \frac{Q_{m,m'}^-}{r_{\perp}^2} \frac{(\sqrt{K_{33}r_{\perp}^2 + K_{\mu\mu}r_{\parallel}^2} - \sqrt{K_{\mu\mu}r_{\parallel}^2})^2}{\sqrt{K_{33}r_{\perp}^2 + K_{\mu\mu}r_{\parallel}^2}} \right\}$$

де r_{\parallel} і r_{\perp} – паралельна та перпендикулярна директору \mathbf{n}_0 складові вектора-відстані $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}$ між частинками;

$$\hat{A}_m = \alpha_{lm}(\mathbf{n}_0 \cdot \kappa_l) + \beta_{lms}(\mathbf{n}_0 \cdot \kappa_l)(\kappa_s \cdot \nabla) + \gamma_{lmst}(\mathbf{n}_0 \cdot \kappa_l)(\kappa_s \cdot \nabla)(\kappa_t \cdot \nabla) \quad (4.60)$$

представлене через тензорні характеристики:

$$\begin{aligned} \alpha_{kl} &= 2 \oint ds W(s) \nu_k(s) \nu_l(s), \\ \beta_{klm} &= 2 \oint ds W(s) \nu_k(s) \nu_l(s) \rho_m(s) \\ \gamma_{klmn} &= \oint ds W(s) \nu_k(s) \nu_l(s) \rho_m(s) \rho_n(s), \end{aligned} \quad (4.61)$$

які залежать від форми включення та межових умов на ньому. $Q_{m,m'}^+ = 0$ для m або m' рівних 3, і $Q_{m,m'}^+ = \delta_{mm'}$, для $m, m' = 1, 2$. В одноконстантному наближенні можна записати вираз для енергії взаємодії

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}) &= -\frac{\alpha_{3m}\alpha_{3m}}{4\pi Kr} + \beta_{3ms}\beta_{3ms'}(\mathbf{k}_s \cdot \nabla)(\mathbf{k}_{s'} \cdot \nabla) \frac{1}{4\pi Kr} - \\ &- \gamma_{3mst}\gamma_{3mst}(\mathbf{k}_s \cdot \nabla)(\mathbf{k}_{s'} \cdot \nabla)(\mathbf{k}_t \cdot \nabla)(\mathbf{k}_{t'} \cdot \nabla) \frac{1}{4\pi Kr}, \end{aligned} \quad (4.62)$$

де підсумовування проводиться по повторюваних індексах.

Як видно з приведеного виразу, характер взаємодії на далеких відстанях повністю ідентичний характеру взаємодії, отриманої для випадку сильного зчеплення, якщо використати замість тензорних характеристик позначення відповідних мультипольних коефіцієнтів. Крім того, з нього видно, що енергія взаємодії не залежить від знака енергії зчеплення і цей вираз придатний для частинок з тангенціальними межовими умовами. Дві частинки з різним, нормальним і тангенційним зчепленням будуть мати протилежний знак енергії взаємодії в порівнянні з частинками з однаковими межовими умовами.

1. Для сферичних частинок, коли $W(s) = W = const$, ми маємо

$$\alpha_{lm} = \alpha_{ll}\delta_{lm}, \alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = \frac{8\pi}{3}WR^2, \quad (4.63)$$

$$\beta_{lm_s} = 0, \gamma_{lmst} = \frac{4\pi}{15} WR^4 (\delta_{lm}\delta_{st} + \delta_{ls}\delta_{kt} + \delta_{ls}\delta_{mt}), \quad (4.64)$$

де R – радіус частинки. Тоді в одноконстантному наближенні для енергії взаємодії отримаємо

$$U_{pp'} = -\frac{6}{\pi K r^5} \left(\frac{4\pi}{15} WR^4\right)^2 \{3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta\}, \quad (4.65)$$

де $\cos \theta = \frac{r_{\parallel}}{r}$ визначає співвідношення між напрямом радіуса-вектора відстані між частинками та директором. Ця взаємодія, як і у випадку тангенціальних межових умов, має квадрупольний вигляд.

2. Для аксіально симетричних частинок $\alpha_{3m} = 0$. Тоді стає важливим другий член загального представлення. Цей член має вигляд, аналогічний вигляду звичайної диполь-дипольної взаємодії, де замість реальних дипольних моментів взаємодіють деформаційні конфігурації, які нагадують диполь:

$$U_{dd} = \beta_{3ms}\beta_{3ms'} \frac{(3(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k}_{s'} \cdot \mathbf{r}) - \delta_{ss'})}{r^3}. \quad (4.66)$$

3. Якщо прийняти до уваги пружний член у поверхневій енергії, то нарівні з тензорними характеристиками α_{kl} , β_{klm} та γ_{klmn} потрібно ввести додаткові тензорні характеристики:

$$d_{lm} = -K_{24} \oint ds \nu_l \rho_m, \quad d_l = -K_{24} \oint ds \nu_l, \quad (4.67)$$

$$p_m = -K_{24} \oint ds \nu_3 \rho_m, \quad g = -K_{24} \oint ds \nu_3. \quad (4.68)$$

За наявності поверхневих членів енергію взаємодії можна записати як:

$$U(r) = \left((\beta_{3ls}\partial_s + g\partial_l - d_l\partial_3)^2 + (\gamma_{3lst}\partial_s\partial_t + p_m\partial_m\partial_l - d_{lt}\partial_t\partial_3)^2 \right) \frac{1}{4\pi K r}. \quad (4.69)$$

В усіх випадках поверхневий член приводить тільки до перенормування коефіцієнтів при дипольній та квадрупольній взаємодії і не змінює характер взаємодії:

$$U(\mathbf{r}) = \frac{(\beta_{311} + g)^2}{4\pi K r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (4.70)$$

$$U(\mathbf{r}) = \frac{3(\gamma_{3131} + p_3 - d_{11})^2}{4\pi K r^5} (3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta). \quad (4.71)$$

Наприклад, для малих сферичних включень

$$\gamma_{3131} = \frac{4\pi}{15}WR^4, p_3 = -\frac{4\pi}{3}R^3K_{24}, d_{11} = -\frac{4\pi}{3}R^3K_{24} \quad (4.72)$$

де R – радіус включень. Потенціал взаємодії набуває попереднього вигляду

$$U(\mathbf{R}) = \frac{8\pi}{75}\left(\frac{WR}{K}\right)WR^2\frac{R^5}{r^5}(3 - 30\cos^2\theta + 35\cos^4\theta), \quad (4.73)$$

де відсутній вплив K_{24} , звідки можна зробити висновок про те, що для таких включень поверхневий член K_{24} не бере участі в квадрупольній взаємодії. Останній вираз спеціально записаний в термінах величини зчеплення та поверхневої енергії. Така комбінація зустрічається для всіх видів енергії взаємодії, різниця тільки в різних ступенях відношення розмірів включення до відстані між частинками та різною залежністю від кута. З останньої формули видно, що в будь-якому випадку величина енергії взаємодії залежить від параметра зчеплення. Величина енергії взаємодії для включення розміром $3\mu\text{kt}$ при значенні $W = 10^{-5}\text{J/m}^2$, $K = 10^{-11}\text{J/m}$ має порядок $5 \cdot 10^3 kT$, що значно більше відомих взаємодій, які можуть виникати в таких середовищах.

Необхідно зазначити, що характер взаємодії між включеннями на великих відстанях у випадку слабого та сильного зчеплень однаковий і можна поставити питання про причини, які це зумовлюють. Крім того, невиясненим залишається ще те, чому залежність мультипольних коефіцієнтів у випадку слабого зчеплення на один степінь більша ніж для коефіцієнтів у випадку сильного зчеплення. Відповіді на ці питання спробуємо дати пізніше.

Розділ 5

Колоїдні частинки в рідких кристалах

Взаємодія в обмеженому нематику. Успіхи теоретичних досліджень поведінки колоїдних частинок у рідких кристалах ґрунтуються на формальній аналогії з класичною електродинамікою. Як було показано раніше, деформації директора на далеких відстанях від включення можна представити у вигляді мультипольного розкладу з формальним представленням коефіцієнтів розкладу. Цей факт є ключовим у більшості теоретичних підходів опису рідкокристалічних колоїдів. Але тільки один з них [20] дає точні аналітичні результати, які кількісно збігаються з експериментальними при прямому вимірюванні величини взаємодії між колоїдними частинками з різною конфігурацією в розподілі директора навколо включення [92, 19].

Надалі будемо розглядати поведінку включень, внесених в обмежений рідкий кристал. Очевидно, що межові умови на поверхні обмеженого зразка безпосередньо впливають на розподіл директора в об'ємі, а тим самим на можливі дозволені деформації директора, спричинені наявністю включень. Тепер не всі можливі деформації директора будуть брати участь в взаємодії між частинками. А це, в свою чергу, може змінити характер і величину енергії взаємодії між самими частинками та індукувати взаємодію частинок з поверхнею. В більшості експериментальних випадків, рідкі кристали обмежені різноманітними поверхнями. До недавнього часу вплив межових умов на поверхні обмеженого зразка на зміну характеру і величину взаємодії колоїдних частинок не приймався до уваги. Не так давно, автори [104, 105] знайшли ефект екрануван-

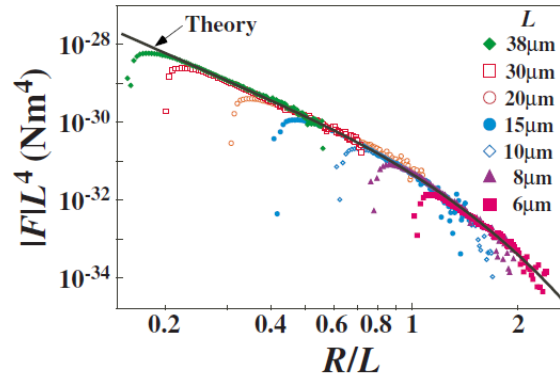


FIG. 5. (Color online) Dependence of the normalized interparticle force FL^4 on the reduced interparticle distance R/L in an NLC (MJ032358) at various thicknesses. The solid line is the theoretically calculated one from Eqs. (2)–(4) with $K=7.05$ pN.

Рис. 5.1: Результати експериментального вимірювання енергії взаємодії колоїдних частинок в обмеженому рідкому кристалі. Порівняння з результатами теоретичних розрахунків за нашими формулами

ня пружної взаємодії колоїдних частинок в комірці, який був названий ефектом обмеження. Було запропоновано метод [126, 127], який дає можливість використати широко відомий підхід [20] для визначення характеру і величини взаємодії між колоїдними частинками в обмеженому нематичному рідкому кристалі. Крім того, розроблений метод дозволяє визначити не тільки взаємодію між частинками, взаємодію колоїдних частинок з поверхнею, що обмежує рідкий кристал, як з планарними, так і з гомеотропними межовими умовами. Запропонована теорія [126, 127] дуже добре узгоджується з експериментальними даними по визначенню величини взаємодії між сферичними частинками в гомеотропному обмеженому зразку [104] в інтервалі енергій $1 \div 1000kT$, а також з даними по ефекту обмеження для планарного зразка з планарними межовими умовами [105], див рис.5.1. Було узагальнено запропонований підхід [20, 126, 127] для визначення величини і характеру взаємодії між аксіально несиметричними частинками, тобто частинками довільної форми з довільними значеннями енергії зчеплення молекул рідкого кристала, як з поверхнею самих частинок, так із обмежуючими поверхнями зраз-

ка. При цьому використовується тільки симетрія розподілу директора на далеких відстанях від частинок з означеними мультипольними коефіцієнтами.

Для того, щоб знайти взаємодію між частинками, необхідно визначити як змінюється розподіл директора основного стану рідкого кристала за наявності включень. В загальному випадку сильного зчеплення ця задача стає майже нерозв'язною, оскільки для визначення істиного розподілу директора потрібно вирішити певну сукупність нелінійних рівнянь, і крім того, мати принцип, за яким правильно підсумувати знайдені розподіли директора навколо окремого включення. Для лінійної задачі можна використати принцип суперпозиції, а в нелінійному випадку він навряд чи спрацює. Можна використати прямі комп'ютерні розрахунки, які дають досить правильні результати, особливо якщо це стосується взаємодії на далеких відстанях. Але на далеких відстанях ми й так можемо передбачити характер і навіть величину енергії взаємодії, використавши електростатичну аналогію. Виникає питання, наскільки ми можемо по-сунутися в розумінні фізичної причини взаємодії колоїдних частинок і визначення величини та характеру взаємодії між ними як на малих, так і на великих відстанях, використовуючи аналітичні результати. Для цього можна запропонувати такий підхід.

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

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int dV (\nabla n_\mu)^2, \quad (5.1)$$

тут мається на увазі підсумовування за індексом μ . Рівняння Ейлера – Лагранжа для такого функціонала є рівняннями Лапласа:

$$\Delta n_\mu = 0, \quad (5.2)$$

як і в класичній електростатиці, а його розв'язок може бути представлений у вигляді мультипольного розкладу

$$n_\mu(\mathbf{r}) = \frac{q_\mu}{r} + \frac{p_\mu^\alpha r_\alpha}{r^3} + \frac{Q_\mu^{\alpha\beta} r_\alpha r_\beta}{r^5} + \dots, \quad (5.3)$$

де α і β пробігають значення x, y, z , та мається на увазі підсумовування за грецькими індексами, що повторюються. Величини $q_\mu, p_\mu^\alpha, Q_\mu^{\alpha\beta}$ можна

назвати пружними зарядами (монополями), диполями і квадрупольними, відповідно. При r , значно більших за розміри частинки, мультипольний розклад є справедливим незалежно від величини зчеплення. Таким чином, далекодіючі взаємодії в нематичних рідкокристалічних колоїдах можуть бути повністю описані в термінах пружних мультипольних моментів. Останні є невідомими, і можуть бути знайдені з асимптотик точних виразів для $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ або з експериментальних даних. Зазвичай для знаходження теоретичних значень введених параметрів у випадку сильного зчеплення потрібно вирішити нелінійну проблему розподілу директора навколо виділеного включення. Це можна зробити тільки за допомогою комп'ютерних розрахунків або використовуючи пробні функції, які хоч якимсь чином відповідають істинному розподілу директора. Тоді коефіцієнти q_μ , p_μ^α , $Q_\mu^{\alpha\beta}$ можна знайти з асимптотик таких рішень. У випадку слабого зчеплення мультипольний розклад (5.3) видається всюди придатним зовні частинок. В цьому випадку мультипольні коефіцієнти можна визначити використовуючи дані про форму частинки та її симетрію, тобто визначити прямо з поверхневої вільної енергії.

Як впливає з (5.3), відхилення директора n_x і n_y повільно затухають з відстанню. 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 пружного середовища, в якому частинки знаходяться.

Припустимо, що ми знайшли всі мультипольні коефіцієнти: два пружних заряди q_μ , шість компонентів дипольного моменту p_μ^α та десять квадрупольного $Q_\mu^{\alpha\beta}$ (по п'ять для кожного $\mu = \{x, y\}$). Тепер, нам необхідно побудувати деякий ефективний функціонал вільної енергії, який буде містити мультипольні коефіцієнти і даватиме правильну поведінку директора на великих відстанях від поверхні частинки. Вперше це було зроблено в [20] для частинок з аксіально симетричним розподілом директора біля поверхні. Для такої конфігурації

$$F_{eff}^{axial-sym} = K \int dV \left[\frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi P(\mathbf{x}) \partial_\mu n_\mu - 4\pi C(\mathbf{x}) \partial_z \partial_\mu n_\mu \right], \quad (5.4)$$

де $P(\mathbf{x}) = p\delta(\mathbf{x})$ і $C(\mathbf{x}) = Q\delta(\mathbf{x})$ – густини відповідних пружних моментів, і $\partial_\mu n_\mu = \partial_x n_x + \partial_y n_y$. У випадку частинок довільної форми ефективний

функціонал може бути узагальнений до

$$F_{eff} = K \int dV \left[\frac{(\nabla n_\mu)^2}{2} - 4\pi q_\mu(\mathbf{x})n_\mu - 4\pi p_\mu^\alpha(\mathbf{x})\partial_\alpha n_\mu - 4\pi Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x})\partial_\alpha\partial_\beta n_\mu \right], \quad (5.5)$$

де

$$q_\mu(\mathbf{x}) = q_\mu\delta(\mathbf{x}), p_\mu^\alpha(\mathbf{x}) = p_\mu^\alpha\delta(\mathbf{x}), Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = Q_\mu^{\alpha\beta}\delta(\mathbf{x}) \quad (5.6)$$

відіграють роль точкових джерел деформацій; α та β набувають значення x, y, z і ведеться підсумовування за грецькими індексами, що повторюються. Для аксіально симетричних частинок, $q_\mu = 0$, $p_x^x = p_y^y = p$, $Q_x^{xz} = Q_x^{zx} = Q_y^{yz} = Q_y^{zy} = Q$, отримується функціонал (5.4).

Мінімізуючи (5.6), бачимо, що відхилення директора від основного його стану описуються рівняннями Пуасона:

$$\Delta n_\mu = -4\pi q_\mu(\mathbf{x}) + 4\pi [\partial_\alpha p_\mu^\alpha(\mathbf{x}) - \partial_\alpha\partial_\beta Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x})]. \quad (5.7)$$

Якщо рідкий кристал обмежений поверхнею Σ , $n_\mu|_\Sigma = 0$, тоді розв'язки рівнянь (5.7) можуть бути знайдені за допомогою теореми Гріна:

$$n_\mu = \int_V dV' G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') [q_\mu(\mathbf{x}') - \partial'_\alpha p_\mu^\alpha(\mathbf{x}') - \partial'_\alpha\partial'_\beta Q_\mu^{\alpha\beta}(\mathbf{x}')], \quad (5.8)$$

де $G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ – відповідні функції Гріна,

$$\Delta G_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -4\pi\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (5.9)$$

для всіх $\mathbf{x}, \mathbf{x}' \in V$ 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 (5.71) зводяться до мультипольного розкладу (5.3).

В силу лінійності рівнянь Ейлера – Лагранжа (5.7) для системи N колоїдних частинок справедливим є принцип суперпозиції. Деформації поля директора є сумою деформацій, породжених кожною частинкою зокрема. Тоді отримаємо, що енергія колоїдної системи є сумою енергій парних міжчастинкових взаємодій:

$$F_{eff} = \sum_i \sum_{j < i} U^{ij}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j). \quad (5.10)$$

Тут ми відкинули розбіжну частину власної енергії частинок. Енергії U^{ij} , в свою чергу, є сумою взаємодій різного типу:

$$U^{ij} = U_{qq} + U_{qd} + U_{qQ} + U_{dd} + U_{dQ} + U_{QQ}, \quad (5.11)$$

МОНОПОЛЬ-МОНОПОЛЬНОЇ

$$U_{\text{qq}} = -4\pi K q_{\mu,i} q_{\mu,j} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \quad (5.12)$$

МОНОПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЇ

$$U_{\text{qd}} = -4\pi K \left\{ q_{\mu,i} p_{\mu,j}^{\alpha} \partial'_{\alpha} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + q_{\mu,j} p_{\mu,i}^{\alpha} \partial_{\alpha} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \right\}, \quad (5.13)$$

МОНОПОЛЬ-КВАДРУПОЛЬНОЇ

$$U_{\text{qQ}} = -4\pi K \left\{ q_{\mu,i} Q_{\mu,j}^{\alpha\beta} \partial'_{\alpha} \partial'_{\beta} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + q_{\mu,j} Q_{\mu,i}^{\alpha\beta} \partial_{\alpha} \partial_{\beta} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \right\}, \quad (5.14)$$

ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЇ,

$$U_{\text{dd}} = -4\pi K p_{\mu,i}^{\alpha} p_{\mu,j}^{\beta} \partial_{\alpha} \partial'_{\beta} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j), \quad (5.15)$$

ДИПОЛЬ-КВАДРУПОЛЬНОЇ

$$U_{\text{dQ}} = -4\pi K \left\{ p_{\mu,i}^{\alpha} Q_{\mu,j}^{\beta\gamma} \partial_{\alpha} \partial'_{\beta} \partial'_{\gamma} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) + p_{\mu,j}^{\alpha} Q_{\mu,i}^{\beta\gamma} \partial'_{\alpha} \partial_{\beta} \partial_{\gamma} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \right\}, \quad (5.16)$$

і квадруполь-квадрупольної

$$U_{\text{QQ}} = -4\pi K Q_{\mu,i}^{\alpha\beta} Q_{\mu,j}^{\gamma\delta} \partial_{\alpha} \partial_{\beta} \partial'_{\gamma} \partial'_{\delta} G_{\mu}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j). \quad (5.17)$$

Вирази (5.12) – (5.17) 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 рідкого кристала та поверхнею частинки. Останні залежать як від форми поверхні Σ , яка обмежує зразок, так і від наявності зовнішніх полів.

Порушення симетрії та характер взаємодії. Спробуємо проілюструвати, як порушення симетрії в розподілі директора навколо колоїдної частинки впливає на характер взаємодії між ними. Можна припустити [27], що характер взаємодії на далеких відстанях визначається характером порушення симетрії в розподілі директора на малих відстанях від включення. При слабкому зчепленні сама форма включення визначає характер взаємодії. У випадку сильного зчеплення форму розподілу директора на близьких відстанях можна ототожнити з формою включення

при слабкому зчепленні, оскільки на далеких відстанях від включення при сильному зчепленні основну роль відіграє тільки конфігурація деформацій директора, див. рис.3.7. Якщо розглянути деформаційну шубу разом з частинкою як нове включення, то на великих відстанях від цієї шуби деформація директора мала і ми повертаємося до випадку слабого зчеплення. Саме головне це те, як порушена симетрія розподілу директора у випадку різних конфігурацій. Порушення елементів симетрії в розподілі директора і буде визначати характер взаємодії між включеннями на далеких відстанях.

Тепер встановимо безпосередній зв'язок між симетрією частинки та відповідними їй пружними мультипольними моментами $q_\mu, p_\mu^\alpha, Q_\mu^{\alpha\beta}$. Повна вільна енергія колоїдної системи є сумою об'ємної енергії та поверхневої енергії:

$$F_{\text{surface}} = \oint dS W^{\alpha\beta}(\mathbf{s}) n_\alpha(\mathbf{s}) n_\beta(\mathbf{s}), \quad (5.18)$$

де симетричний безшпуровий тензор $W^{\alpha\beta}(\mathbf{s})$ визначає локальний анкорінг у точці \mathbf{s} на поверхні частинки [133]. Хоча таке тензорне представлення має коваріантну форму і описує одночасно як полярний, так і азимутальний анкорінг, воно робить зв'язок між симетрією та мультипольними моментами не дуже прозорим. Тому ми перепишемо поверхневу енергію в узагальненій формі Рапіні – Популар:

$$F_{\text{surface}} = \oint dS W(\mathbf{s}) \nu_z^2(\mathbf{s}) - 2 \oint dS W(\mathbf{s}) \nu_z(\mathbf{s}) \nu_\mu(\mathbf{s}) n_\mu(\mathbf{s}) + \oint dS W(\mathbf{s}) \nu_\mu(\mathbf{s}) \nu_\mu(\mathbf{s}) \mathbf{n}_\mu(\mathbf{s}) \mathbf{n}_\mu(\mathbf{s}), \quad (5.19)$$

де залежно від природи зчеплення потрібно підставити відповідну величину W_p або W_a , які відповідають полярному та азимутальному анкорінгу відповідно. В останньому випадку замість нормалі ν треба підставити τ одиничний дотичний вектор у точці \mathbf{s} на поверхні частинки. Оскільки анкорінг слабкий, то доданками типу $(\nabla n_z)^2$, $W_p n_\mu n_{\mu'}$ і $W_a n_\mu n_{\mu'}$ можна знехтувати в силу їх малості. Фактично, $W_p \nu_z \nu_\mu - W_a \tau_z \tau_\mu = W^{z\mu}$.

Оскільки за межами частинки відхилення директора описуються мультипольним розкладом (5.3), то кожен з доданків можна переписати в

термінах цього розкладу:

$$\begin{aligned}
(\nabla n_\mu)^2 = & \frac{q_\mu q_\mu}{r^4} + \sum_\alpha \frac{p_\mu^\alpha p_\mu^\alpha}{r^6} + 3 \frac{p_\mu^\alpha r_\alpha p_\mu^\beta r_\beta}{r^8} + \\
& + 5 \frac{Q_\mu^{\alpha\beta} r_\alpha r_\beta Q_\mu^{\gamma\delta} r_\gamma r_\delta}{r^{12}} + 4 \sum_\gamma \frac{Q_\mu^{\alpha\gamma} Q_\mu^{\beta\gamma} r_\alpha r_\beta}{r^{10}} + 4 \frac{q_\mu p_\mu^\alpha r_\alpha}{r^6} + \\
& + 6 \frac{q_\mu Q_\mu^{\alpha\beta} r_\alpha r_\beta}{r^8} + 8 \frac{p_\mu^\alpha Q_\mu^{\beta\gamma} r_\alpha r_\beta r_\gamma}{r^{10}} + 4 \sum_\gamma \frac{p_\mu^\alpha Q_\mu^{\alpha\beta} r_\beta}{r^8}. \quad (5.20)
\end{aligned}$$

Підставляючи (5.3) і (5.20) у вільну енергію та виконуючи інтегрування, отримуємо енергію системи як функцію мультипольних коефіцієнтів

$$F_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{uv} a_{uv} m_u m_v + \sum_u \bar{c}_u m_u, \quad (5.21)$$

де для зручності ми ввели стовпець $\mathbf{m} = (q_\mu, p_\mu^\alpha, Q_\mu^{\alpha\beta})$. Тут m_u, m_v – невідомі мультипольні коефіцієнти. Величини a_{uv} виникають з об'ємної частини енергії. Наприклад, $a_{11(q_x q_x)} \propto \int_V dV r^{-4}$. Очевидно, всі a_{uu} є додатними та ненульовими, a_{uv} залежать від форми частинки. В свою чергу, c_u є сумою двох доданків: c_u^p і c_u^a , породжених полярним та азимутальним анкорінгом, відповідно, $c_u = c_u^p + c_u^a$. Так, наприклад, $c_{1(q_x)}^p \propto \oint dS W^p \nu_z \nu_x$, $c_{3(p_x)}^a \propto - \oint dS W^a \tau_z \tau_x s_x$. Величини c_u залежать як від анкорінгу, так і від форми частинки.

Природно вимагати, щоб наша система перебувала в термодинамічній рівновазі. А отже, її енергія повинна бути мінімальною. Таким чином, можемо знайти мультипольні коефіцієнти з такої системи лінійних алгебраїчних рівнянь:

$$\frac{\partial F_{harm}}{\partial m_u} = a_{uu} m_u + \sum_{v, v \neq u} a_{uv} m_v + c_u = 0. \quad (5.22)$$

Те саме в матричній формі: $\hat{A} \mathbf{m} = -\mathbf{c}$. Розв'язок системи: $\mathbf{m} = \mathbf{m}^p + \mathbf{m}^a$ є сумою розв'язків таких систем: $\hat{A} \mathbf{m}^p = -\mathbf{c}^p$, $\hat{A} \mathbf{m}^a = -\mathbf{c}^a$, оскільки $\mathbf{c} = \mathbf{c}^p + \mathbf{c}^a$. Як бачимо, кожен тип анкорінгу породжує свій незалежний набір мультипольних коефіцієнтів. Проаналізувавши можливі рішення системи, можна стверджувати, що ненульовими можуть бути лише такі мультипольні моменти, які дозволені симетрією частинки, див. табл. 5.1.

Табл. 5.1:

Defining Integral (c_u)	Multipole Coefficient	Forbidden Symmetry
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu$	q_x	σ_{xy}, σ_{yz}
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu x$	p_x^x	σ_{xy}, \mathcal{I}
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu y$	p_x^y	$\sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}, \mathcal{I}$
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu z$	p_x^z	σ_{yz}, \mathcal{I}
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu xx$	Q_x^{xx}	σ_{xy}, σ_{yz}
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu yy$	Q_x^{yy}	σ_{xy}, σ_{yz}
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu zz$	Q_x^{zz}	σ_{xy}, σ_{yz}
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu xy$	Q_x^{xy}	σ_{xz}, σ_{xy}
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu xz$	Q_x^{xz}	—
$\oint dS W\nu_z\nu_\mu yz$	Q_x^{yz}	σ_{yz}, σ_{xz}

В приведеній таблиці σ_{ik} означає, що симетрії частинки відповідає ik -площина, \mathcal{I} позначає центр інверсії. Аналогічна класифікація була отримана в [114] на основі градієнтного розкладу ∂n_μ навколо центра частинки. Однак таке наближення є досить грубим, оскільки $\partial n_\mu \approx 1$ не є малим параметром на всіх відстанях, особливо біля поверхні включення. Тому даний підхід є більш послідовним і правильним.

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

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 (5.12) легко отримуємо вираз для пружної

диполь-дипольної взаємодії між циліндрами зі спіральною "нарізкою":

$$U_{dd} = -4\pi K p_{hel} p'_{hel} (\partial_x \partial'_x G_y(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \partial_y \partial'_y G_x(\mathbf{x}, \mathbf{x}')). \quad (5.23)$$

Як правило, $G_x \neq G_y$ лише в присутності зовнішніх електричних або магнітних полів [128]. Інакше $G_x = G_y = G$, і

$$U_{dd} = -4\pi K p_{hel} p'_{hel} \partial_\mu \partial'_\mu G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'), \quad (5.24)$$

що збігається з диполь-дипольною взаємодією між звичайними аксіально симетричними дипольними частинками. У випадку необмеженого рідкого кристала $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$ і енергію взаємодії можна записати як:

$$U_{dd}^{unlim} = 4\pi K p_{hel} p'_{hel} \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3}, \quad (5.25)$$

де θ – кут між \mathbf{r} і z (\mathbf{n}_0).

З виразу (5.25) 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.

У нематичній комірці взаємодія падає з відстанню як r^{-3} , а екранування виникає на відстанях, співвимірних з товщиною комірки. В той самий час межа областей з притяганням і відштовхуванням трансформується в параболу. Такий ефект має місце тільки за наявності обмежуючих поверхонь і не залежить ані від форми колоїдних частинок, ані від величини зчеплення. Більш детальне описання можна знайти в роботах [126, 127].

Взаємодія між конусами з "нарізкою". Розглянемо тепер конуси (або інші аксіально симетричні частинки без "горизонтальної" площини симетрії σ_{xy}) зі спіралеподібним вирівнюванням 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 законом :

$$U_{dd} = -4\pi K (pp' + p_{hel} p'_{hel}) \partial_\mu \partial'_\mu G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'), \quad (5.26)$$

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

$$U_{dd}^{unlim} = 4\pi K (pp' + p_{hel} p'_{hel}) \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3}. \quad (5.27)$$

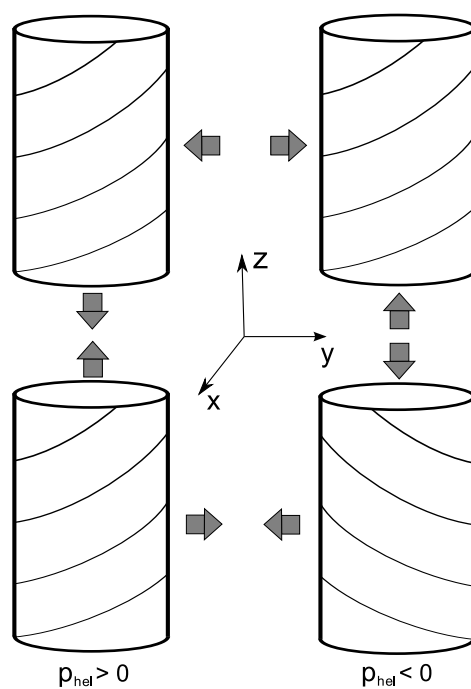


Рис. 5.2: Циліндри з закруткою $\rho_{hel} p'_{hel} > 0$ притягуються вздовж осі z і відштовхуються в перпендикулярному напрямку, а при різних знаках закруток $\rho_{hel} p'_{hel} < 0$ навпаки: притягуються в перпендикулярному напрямку і відштовхуються вздовж осі z , див. (5.25)).

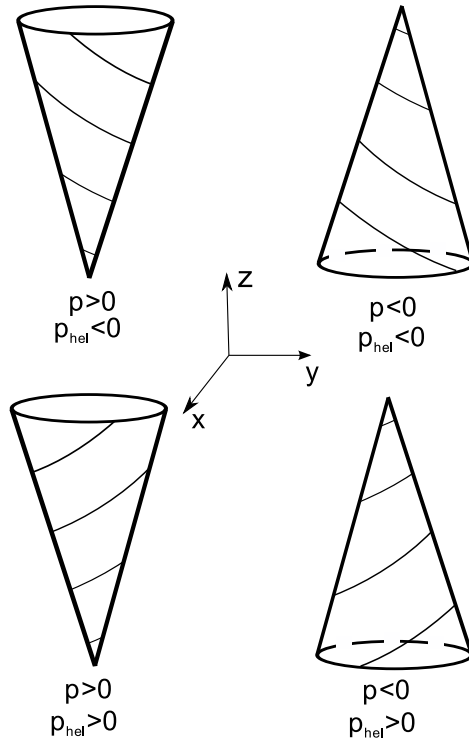


Рис. 5.3: Конуси зі спіральною закруткою з різними дипольними моментами p та p_{hel} , які продукують форма та азимутальне зчеплення на поверхні, див. (5.27)

Вирази, якісно аналогічні (5.25), (5.27), було отримано також в [117], однак наші результати передбачають втричі сильнішу взаємодію. Автори [117], ґрунтуючись на жорсткій фіксації поля директора на поверхні уявної сфери, що оточує частинку та містить в середині всі топологічні дефекти. На перший погляд може видатися, що мова йде про вже відому нам *шубу*. В певному сенсі це так. Але в роботі [117] завдяки жорсткій фіксації директора поверхнева енергія в явному вигляді ніде не фігурує, а повна вільна енергія системи вважається рівною об'ємній. В цьому, на нашу думку, і криється причина кількісних відмінностей між нашими результатами.

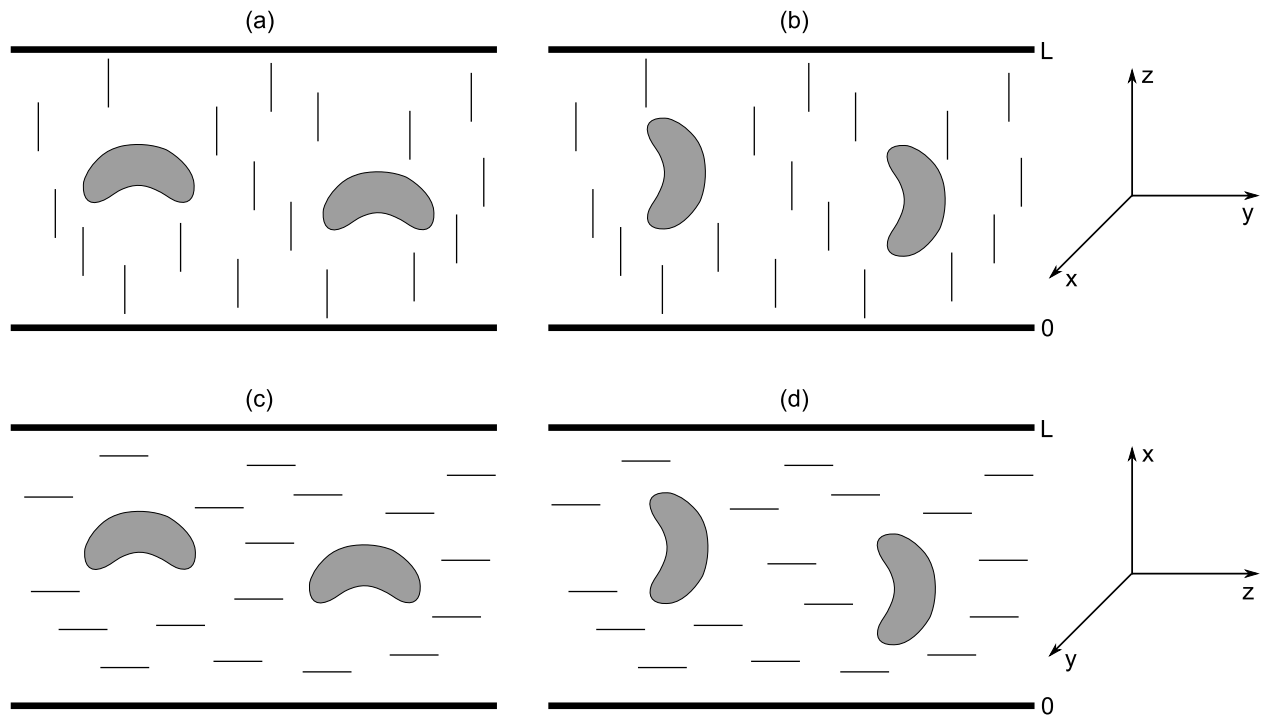


Рис. 5.4: Геометрія комірок з бананоподібними частинками

Бананоподібні частинки в нематичній комірці. Як приклад взаємодії між аксіально несиметричними частинками розглянемо випадок бананоподібних частинок. Такі частинки можна легко одержати на практиці, тож ми сподіваємось, що отримані нижче результати будуть підтверджені експериментально. Варто відзначити, що такі частинки завдяки своїй хіральності можуть утворювати спіральні структури, описані в [153]. Нижче ж ми зосередимось на дипольній взаємодії таких частинок у гомеотропній та планарній нематичних комірках. Система координат для зазначених випадків зображена на рис.5.4,а і b.

Не будемо зупинятися на труднощах розрахунку, які можна знайти в роботах [126, 127], а наведемо результати у вигляді наглядних картинок. Відповідна карта зон притягання і відштовхування між двома частинками з $z = z'$ зображена штрихованими лініями на рис.5.5. Ще одним важливим питанням є залежність енергії взаємодії від відстані між частинками. В необмеженому нематичному кристалі енергія взаємодії між

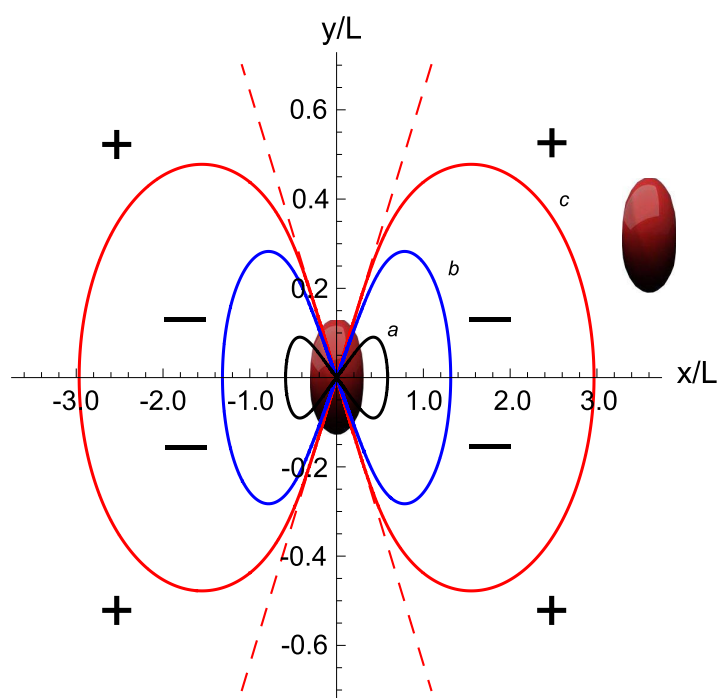


Рис. 5.5: Зони притягання та відштовхування для колоїдних частинок в гомеотропній комірці

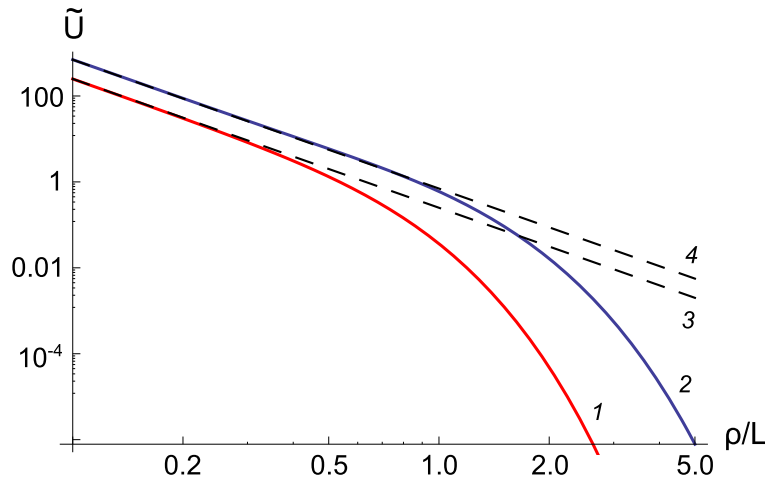


Рис. 5.6: Залежність енергії взаємодії від відстані між частинками

дипольними частинками є пропорційною ρ^{-3} , див. штриховану лінію 4 на рис.5.6. В комірці ситуація дещо складніша. Потенціал взаємодії веде себе як ρ^{-3} лише при $\rho < L$. На більших відстанях, $\rho > L$, взаємодія екранується стінками комірки, див. суцільну лінію 2 на рис.5.6. Таке екранування, відоме як ефект обмеження, вперше спостерігалось експериментально в [104], а згодом було пояснено теоретично в [127] 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 єдино можливою. Їхні площини симетрії можуть також бути паралельними до координатних площин yz та xu , див. рис.5.4, b. При такому розташуванні, як впливає з табл. 5.1, ненульовою є лише одна складова дипольного моменту $p_y^z = p \neq 0$. Як і в попередньому випадку, взаємодія екранується стінками комірки (суцільна лінія 1 на рис.5.6). Але її симетрія є циліндричною. Так, наприклад, паралельні диполі з $z = z'$ притягуються всюди в площині комірки.

Як і в гомеотропній комірці, в планарній комірці, на малих відстанях частинки не відчувають впливу стінок $U_{dd} \rightarrow \frac{4\pi K_{pp'}}{\rho^3}(1 - 3\cos^2\theta)$. Але якщо ρ зростає, то енергія взаємодії зменшується експоненціально ($K_n(z \rightarrow \infty) \propto \frac{e^{-z}}{\sqrt{z}}$), а межа між зонами притягання і відштовхування перетворюються з прямих ліній на деякі параболоподібні криві, див.

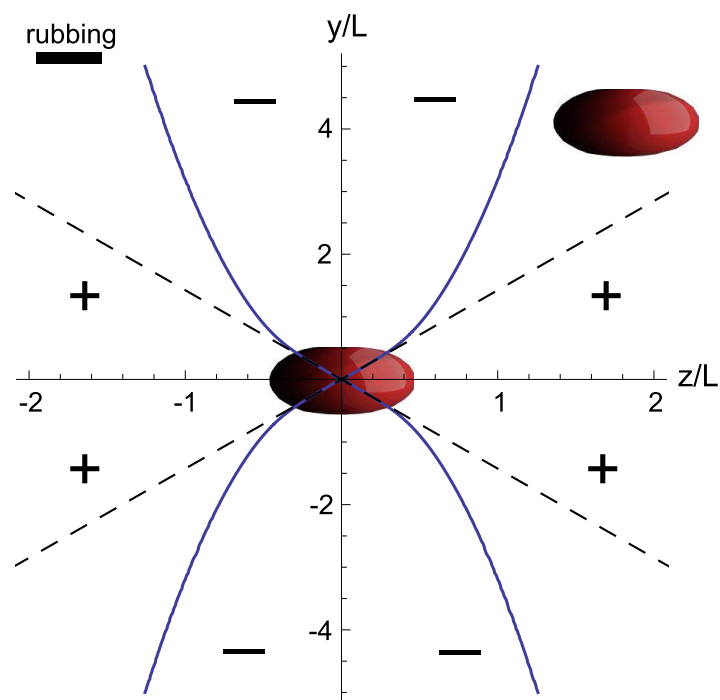


Рис. 5.7: Зони притягання і відштовхування

рис.5.7.

У планарній комірці знову одночасно маємо і притягування, і відштовхування, див. рис. 5.8. При $\rho \gg L$ взаємодія повністю визначається лише коефіцієнтами p_y та p'_y . Внаслідок цього на великих відстанях такі частинки поведуться як аксіально симетричні, чорні криві на рис.5.8. З тих самих причин, при $p_y > p_x$ не спостерігається притягання вздовж осі y . Відповідна карта взаємодії сильно нагадує випадок аксіально симетричних частинок.

Пружна взаємодія кулонівського типу. Загальне представлення пружної взаємодії через деформацію поля директора показує, що може реалізуватися взаємодія кулонівського типу між частинками, які внесені в рідкий кристал. Таку взаємодію провокують компоненти $\alpha_{13} = 2 \oint d\sigma W_c(\mathbf{s}) \nu_1(\mathbf{s}) \nu_3(\mathbf{s})$ та $\alpha_{23} = 2 \oint d\sigma W_c(\mathbf{s}) \nu_2(\mathbf{s}) \nu_3(\mathbf{s})$. Необхідно зазначити, що коли існує горизонтальна площина симетрії, тоді обидва вирази

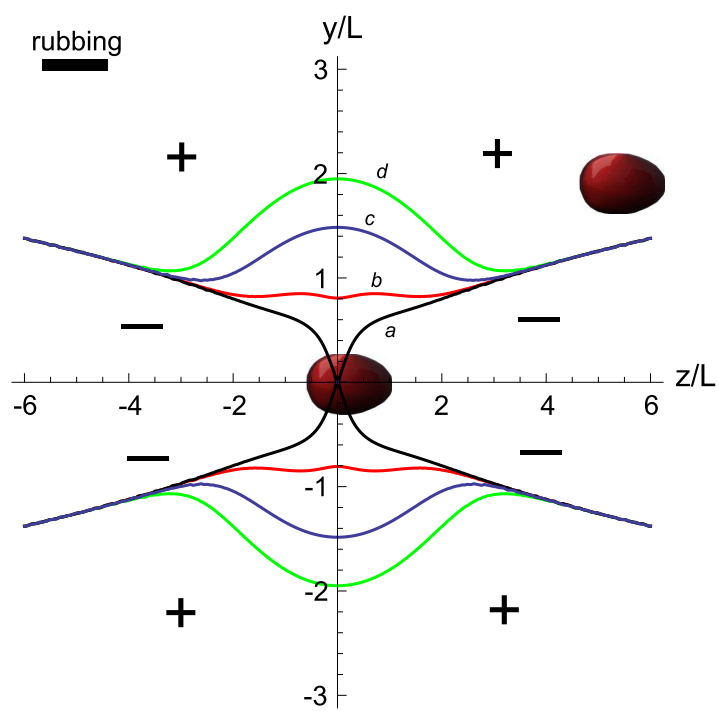


Рис. 5.8: Зони притягання і відштовхування в планарній комірці

рівні нулю. В присутності площини симетрії XZ $\alpha_{23} = 0$, а в присутності площини симетрії YZ $\alpha_{13} = 0$. Так ми приходимо до висновку, що порушення обох горизонтальної та вертикальної дзеркальних симетрій робить $\alpha_{13} \neq 0$ або $\alpha_{23} \neq 0$, що приводить до взаємодії кулонівського типу:

$$U = -q^2/R, \quad (5.28)$$

де роль заряду відіграє геометричний фактор $q = \sqrt{\frac{(\alpha_{13}^2 + \alpha_{23}^2)}{4\pi K}}$. Така взаємодія виникає для включень довільної форми, які деформують директор з відсутністю елементів симетрії.

Тепер покажемо, як деформаційний заряд - монополь може виникати на частинці з несиметричними межовими умовами. Колоїдна частинка, своєю поверхнею, при рівноважному механічному положенні в рідкому кристалі може порушити всі елементи симетрії в розподілі основного стану і це буде індукувати появу пружного монополя (деформаційного заряду). Для цього потрібно існування спадання деформацій директора по закону r^{-1} , що дає існування зовнішнього крутильного моменту Γ_{ext} частинки [1]. Продемонструємо, що таке твердження не зовсім коректне і пружний монополь так само як дипольний і квадрупольний моменти можуть бути індуковані без зовнішньої дії на виділену частинку. Покажемо це на прикладі деформацій, що створює симетрична сфера в нематіку з асиметричним розподілом енергії зчеплення на її поверхні. Механічна рівноважна орієнтація такої сфери дозволяє появу пружного монополя навіть тоді, коли зовнішній момент на ній відсутній $\Gamma_{ext} = 0$. Та й важко вгадати механічний момент для сферичної частинки, але точно можна вгадати неоднорідний розподіл директора навколо неї при різних межових умовах для директора на її поверхні.

Як відомо, нематик, як і довільна ізотропна рідина, передає крутильний момент. Як показано в [1], крутильний момент Γ , що діє на нематик, може бути записаний в такому вигляді:

$$\Gamma = \left[\mathbf{n} \times \frac{\delta F}{\delta \mathbf{n}} \right], \quad (5.29)$$

де F – вільна енергія Франка. Вільна енергія деформацій директора може бути записана як

$$F_{def} = \frac{K}{2} \int dV [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2], \quad (5.30)$$

що відповідає певному крутильному моменту Γ_{def} . Але тільки відмінний від нуля Γ_{def} відповідає монополюному деформаційному заряду:

$$\Gamma_{def} = \left[\mathbf{n} \times \frac{\delta F_{def}}{\delta \mathbf{n}} \right] = 4\pi K \mathbf{q}^T, \quad (5.31)$$

де $\mathbf{q}^T = (q_y, q_x, 0)$ та $\Gamma_z^{def} = 0$ відповідають обертанню відносно \mathbf{n}_0 і не змінюють F_{def} . Деформації, що спадають швидше, ніж r^{-1} , не відповідають ніякому крученню. При поворотах відмінне від нуля Γ_{def} відповідає індукованим q_x та q_y . Припустимо, що колоїдні частинки внесені в немагнічний рідкий кристал за відсутності зовнішнього крутильного моменту $\Gamma_{ext} = 0$. Якщо існує деформаційний монополю, то частинка буде відчувати момент $-\Gamma_{def}$ що приводить з умови рівноваги $\Gamma_{ext} = 0$, що не відповідає фізичній ситуації. Фізичній ситуації відповідає умова механічної рівноваги $\Gamma_{ext} = -\Gamma_{def}$.

При цьому залишається поза увагою той факт, що це не повна енергія колоїдної системи. Тут присутня також енергія зв'язку рідкого кристала з поверхнею кожної внесеної частинки. Поверхневу енергію можна представити в формі Раліні – Популар:

$$F_s = \sum_p \oint ds W(s) [\nu \cdot \mathbf{n}]^2. \quad (5.32)$$

Тут, як і раніше, ν – вектор-нормаль, $W(s)$ – константа зчеплення, а \mathbf{n} – директор в точці \mathbf{s} на поверхні p -ї частинки. $W(s) > 0$ відповідає випадку планарного (тангенціального) анкорінгу, а $W(s) < 0$ – гомеотропного (нормального). Як було зазначено, у випадку слабкого зчеплення $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta \mathbf{n}$, $\delta \mathbf{n} \ll 1$ всюди, і тоді момент кручення $\Gamma_{surface}$, створений поверхнею виділеної частинки, можна визначити як

$$\Gamma_{surface} = \left[\mathbf{n} \times \frac{\delta F_{surface}}{\delta \mathbf{n}} \right]. \quad (5.33)$$

Якщо частинка порушує горизонтальну (перпендикулярну до \mathbf{n}_0) симетрію, а також вертикальну симетрію, то (5.33) стає відмінним від нуля. При механічній рівновазі сумарний крутильний момент, який діє на систему частинка + рідкий кристал, повинен дорівнювати нулю:

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{ext} + \Gamma_{def} + \Gamma_{surface} = 0. \quad (5.34)$$

Однак, у загальному випадку q_μ продукує як зовнішній момент, так і сама частинка

$$\mathbf{q}^T = -\frac{\Gamma_{ext} + \Gamma_{surface}}{4\pi K}. \quad (5.35)$$

Це можна побачити використовуючи і інші міркування.

В математичному представленні вираз (5.31) можна знайти з теореми Гауса. Інтеграл по об'єму від $\frac{\delta F}{\delta \mathbf{n}}$ може бути перетворений в інтеграл по деякій замкнутій поверхні Σ . Іншими словами, момент кручення в об'ємі рідкого кристала повинен бути рівний моменту кручення на обмежуючих поверхнях. На поверхні, що обмежує рідкий кристал Σ при $r \rightarrow \infty$, отримуємо (5.31), і тоді момент кручення асоційований з монополем визначається тільки зовнішньою дією. Але в колоїдних системах ми маємо принципово іншу ситуацію. Поверхня, по якій потрібно інтегрувати Σ , включає в себе поверхні внесених неточкових частинок, яку не можна ігнорувати. Тоді теорема про дивергенцію приводить до визначення (5.35). Цей факт ілюструє принципову різницю між електростатикою, де джерелом заряду являються точкові частинки і нематостатикою, де всі деформації в об'ємі створюють поверхні внесених частинок. Мультипольний розклад дуже добре придатний на відстанях далеко від частинок, але поведінку директора в об'ємі визначає поверхня внесених частинок і межові умови на ній.

Для ілюстрації було розглянуто конкретний приклад і визначимо умови, за яких можна спостерігати появу монопольного моменту на колоїдній частинці, а як результат взаємодію кулонівської типу між такими частинками. Для сферичної частинки з різними межовими умовами на її поверхні, яка внесена в нематичний рідкий кристал, отримано енергію взаємодії монопольного типу, див. рис.5.10.

Значення q_y є порядку $10^{-7} m$. Звідси випливає, що пружний деформаційний монополь можна спостерігати навіть тоді коли зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею колоїдної частинки є малим. Енергія відштовхування між однаковими монополями $q_y = -q'_y = 1 \cdot 10^{-7} m$ на відстані $R = 20 \mu m$ є порядку $10 kT$, більш точно $U_{qq} = -4\pi K q_y q'_y / R \approx 17 kT$, див. рис.5.10. Необхідно зазначити, що два монополі з протилежними знаками будуть відштовхуватися один від одного. Як висновок, можна стверджувати, що джерелом монопольного деформаційного моменту на колоїдній частинці виступає асиметрія енергії зчеплення $W(s)$, яка відіграє роль зовнішньої дії на поведінку рідкого кристала в об'ємі. А який розподіл директора буде індукуватися навколо внесеної в рідкий

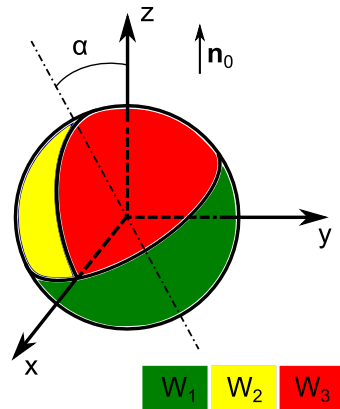


Рис. 5.9: Колоїдна частинка своєю поверхнею індукує монопольну поведінку на далеких відстанях. Нижня напівсфера сферичної колоїдної частинки має енергію зчеплення W_1 . Верхня напівсфера поділена пополам з різними енергіями зчеплення W_2 та W_3 . Симетрія частинки визначається yz -площиною. Тільки один параметр описує відносну орієнтацію частинки і позначається α .

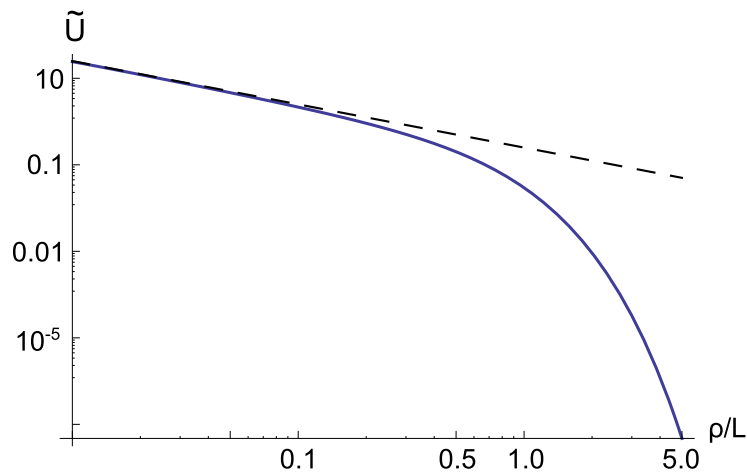


Рис. 5.10: Енергія монополь-монопольного відштовхування в термінах kT , як функція відстані між частинками R . Тут $q_y = -q'_y = 1 \cdot 10^{-7} m$ і $U = 4\pi K q q' / R$

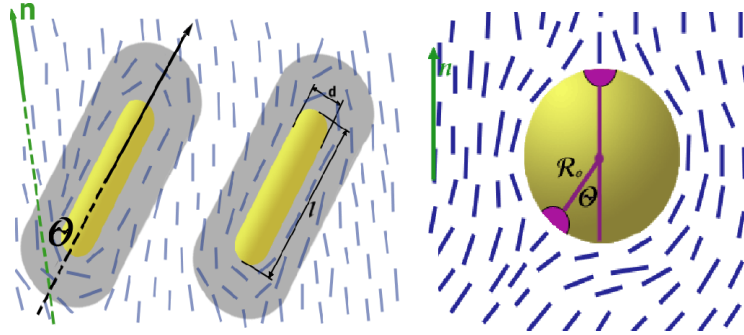


Рис. 5.11: Взаємодія двох нахилених циліндрів. Виникнення деформаційного заряду на сферичній частинці з несиметричними плямами

кристал частинки, так ця частинка буде взаємодіяти з іншою деформацією, створеною або іншою частинкою, або довільним іншим способом.

Можемо знайти також деформаційний заряд довгого циліндра ($L \gg d$), який відхилений від напрямку директора на деякий кут θ і лежить в площині YZ . Для таких циліндрів $\alpha_{13} = 0$, $\alpha_{23} \neq 0$ і тоді деформаційний заряд

$$q_{cyl} = \frac{dL |W \sin 2\theta|}{4} \sqrt{\frac{\pi}{K}}. \quad (5.36)$$

Коли циліндр лежить в площині XY ($\theta = \frac{\pi}{2}$) або в площині YZ ($\theta = 0$), тоді з загальних принципів симетрії випливає, що $Q = 0$. Максимальний деформаційний заряд буде, коли $\theta = \frac{\pi}{4}$. В основному стані циліндр має кут нахилу $\theta = 0$ або $\theta = \frac{\pi}{2}$ залежно від співвідношення Wd/K [59]. Якщо при цьому на ньому існує магнітний момент, тоді зовнішнє магнітне поле може фіксувати кут $\theta \neq 0, \pi/2$ та імітувати пружну взаємодію між такими циліндрами кулонівського типу. Така ситуація реалізується, наприклад, в суспензії феромагнітних частинок у немагнітну [1].

Деформаційний заряд може виникати і для сферичного включення, коли на його поверхні є несиметрично розташовані плями, де енергія зчеплення відмінна від енергії зчеплення решти поверхні, що створює момент кручення в розподілі директора. В цьому випадку індукування деформаційних зарядів $q_{spot} = \frac{8\pi}{3} W r_0^2 \sin 2\theta$, 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 див. рис.5.11.

Взаємодія кулонівського типу виникає між еліпсоїдами, повернутими

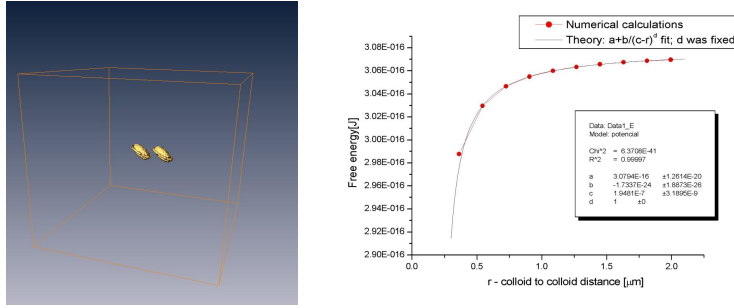


Рис. 5.12: Еліпсоїди в комірці нематичного рідкого кристала та енергія взаємодії двох нахилених еліпсоїдів залежно від відстані

на деякий кут відносно основного напрямку директора:

$$U^{[CC]} = -\frac{W_1 W_2}{8\pi K R} \cos(\psi_1 - \psi_2) \sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2 F(b_1, \varepsilon_1) F(b_2, \varepsilon_2) \quad (5.37)$$

Дана формула показує, що така взаємодія можлива тільки, 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 в двох площинах, тобто тоді, коли вони створюють крутильний момент для директора, рис.5.12.

Монополь-монопольна взаємодія в нематичних колоїдах не залежить від типу комірки. При цьому залишається поза увагою дуже важливе питання щодо різниці мультипольних коефіцієнтів при різному значенні сили зчеплення. Кожен з цих коефіцієнтів має залежність від розмірів включення на один степінь більшим у випадку слабого зчеплення, ніж у випадку сильного зчеплення. Перехід від випадку слабого зчеплення до сильного зі зміною відповідних коефіцієнтів можна прослідкувати і в нашому підході. Якщо у виразі для поверхневої вільної енергії вигляду (5.19) залишити останні члени розкладу, якими ми до цього часу нехтували, тобто обмежитися і в поверхневій енергії квадратичними по відхиленню директора доданками, то при визначенні відповідних коефіцієнтів отримуємо перенормування пружної константи K на величину $K(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{WR_0}{K})$ і з цієї причини кожен величину, що визначає мультипольні коефіцієнти потрібно ділити на цю перенормовану пружну константу. 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 перевіреному результату. Це, звичайно, груба оцінка, але принаймні зрозуміла, чому у випадку слабого і сильного зчеплення отримано різні залежності мультипольних коефіцієнтів від розміру частинки.

Екранування пружної взаємодії. Вище розглядалася взаємодія між двома частинками, що внесені в рідкий кристал. Тепер розглянемо колективний вплив великої кількості частинок на взаємодію двох окремих. В принципі, решта частинок повинна впливати на ефективну взаємодію двох, хоча би тому, що кожна частинка вносить свою зміну в розподіл директора. В роботі [57] було показано, що колективний вплив приводить до екранування парної взаємодії.

Розглянемо циліндричні частинки, які описуються одиничним вектором \mathbf{u} і θ – кутом між \mathbf{n}_0 і \mathbf{u} . Директор в далекій від включення області, можна представити як $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$, де $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\delta n_x, \delta n_y, 0)$. По визначенню $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \omega(\mathbf{r}) \wedge \mathbf{n}_0$, де $\Delta\omega_x = \Delta\omega_y = 0$. Якщо взяти $\Delta\omega_z = 0$, тоді $\omega(r) = \varkappa \frac{1}{r} + \chi : \nabla \frac{1}{r} + \dots$. Інтерес становить перший доданок. В немагнічному стані \mathbf{n} та $-\mathbf{n}$ були визначені, однак κ повинна бути функцією \mathbf{n}_0 , а також функцією \mathbf{u} . Тобто це повинен бути вектор, який складений з \mathbf{u} і \mathbf{n}_0 і може бути представлений як $\kappa = l(\cos\theta)\mathbf{n}_0 \wedge \mathbf{u}$. Звідки можна визначити, що $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \frac{l(\cos\theta)}{r}\mathbf{u}_\perp$. Зауважимо, що коефіцієнт з $1/r$ з'являється, коли \mathbf{u} паралельний \mathbf{n}_0 , а також, коли \mathbf{u} перпендикулярна до \mathbf{n}_0 , а саме $l(0)=0$). Визначимо $l_1 = l(\cos\theta)$ і представимо енергію деформації у вигляді [1] $\delta F = 4\pi K l_1 \sin\theta \delta\theta$, з якого видно, що якщо орієнтація частинки паралельна до директора, то ми маємо мінімум енергії і l_1 буде додатною.

Якщо ми маємо суспензію ідентичних циліндричних частинок в просторових точках \mathbf{r}_p деформацію $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$, яка надійшла від усіх решти частинок, можна записати таким рівнянням:

$$\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \sum_p \frac{l_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|} \left[\mathbf{u}_{p\perp} - \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) \right].$$

Представлення $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p)$ означає, що частинка (p) не провокує довгих деформацій, коли вона паралельна до директора $\mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p)$.

В наближенні континуальної теорії $\sum \rightarrow c \int dV$, де c – концентрація частинок $c = N/V$. Після дії оператора ∇^2 на обидві сторони, можна

отримати

$$\delta \mathbf{n}(\mathbf{r}) = cl_1 \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-\xi_{\text{exp}} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{u}_{\perp}(\mathbf{r}') \quad (5.38)$$

при $\xi_{\text{exp}}^2 = 4\pi cl_1 > 0$. Ефект дії кожної частинки екранований на відстані більшій, ніж ξ_{exp}^{-1} . Таке екранування буде присутнє також і в потенціалі взаємодії, який в одноконстантному наближенні $K_{\mu\mu} = K_{33} = K$ набуває вигляду

$$U_{pp'} = -\frac{Q_{m,m'}^+}{8\pi K} \widehat{A}_m^p \widehat{A}_{m'}^{p'} \left[\frac{\exp(-\xi |\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}|)}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}|} \right], \quad (5.39)$$

де $\xi = \sqrt{\frac{c(a_{11} + a_{22})}{2K}}$. Це показує, що макроскопічна концентрація c частинок приводить до екранування парного потенціалу взаємодії з довжиною екранування $\xi^{-1} \approx \sqrt{K/WcS}$, де W – величина зчеплення, S – поверхня частинки. Концентрація входить в обернену величину довжини екранування ξ , так що в границі $c \rightarrow 0$ дає $\xi = 0$ і ми отримуємо попередній результат без екранування. Тензор $a_{\mu\nu}$ в виразі довжини екранування показує, що екранування має анізотропну природу, оскільки існує тільки для анізотропних деформаційних шуб. Для малих сферичних частинок без топологічних зарядів екранування рівне нулю. Реально $\alpha_{lm} = \alpha \delta_{lm}$ і $k_{\mu} k_{\nu} = \delta_{\mu\nu}$ звідки для малих сферичних частинок $a_{\mu\nu} \equiv 0$. Це означає, що в такому випадку екранування немає, екранування з'являється тільки для анізотропних деформаційних шуб. Для взаємодії частинок у пружному середовищі важливо, на якій відстані вони знаходяться. На відстанях, більших від довжини екранування $\xi^{-1} \gg \langle l \rangle = 1/\sqrt[3]{c}$, взаємодія суттєво зменшується.

Взаємодія в смектику. До цього часу розглядалася взаємодія колоїдних частинок у нематичному рідкому кристалі, де в повній мірі можна використати аналогію з електростатикою. Звичайно, що залишаються питання визначення характеру та величини колоїдної взаємодії в інших рідких кристалах, з іншим основним рівноважним розподілом директора. Крім того, експериментальні роботи по дослідженню поведінки колоїдних частинок в інших рідких кристалах демонструють цілу низку цікавих ефектів, які вимагають свого пояснення. Взаємодія та формування структур у системі частинок в об'ємі і на поверхні смектичного рідкого кристала вивчалися в роботах [145] - [148].

Попарова структура смектика з самого початку накладає обмеження на можливі деформації директора, які не можуть бути меншими, ніж

розмір шару, оскільки при цьому втрачається континуальність, а крім того, порушується сама рівноважна структура основного стану рідкого кристала. Подібні обмеження на можливі флуктуації були розглянуті в роботі [151]. Було показано, що поява в розрахунках таких флуктуацій, менших за довжину молекулярних розмірів, навіть змінює знак в індукованій флуктуаціями директора силі Казиміра між двома пластинками в смектичній коміріці. Спробуємо врахувати можливі обмеження на деформації директора використовуючи підхід [169]-[119] для визначення характеру та величини взаємодії між колоїдними частинками, внесеними в смектичний рідкий кристал. Як буде видно з подальшого, запропонований підхід буде придатний як для малих, так і для великих частинок, тобто і для випадку сильного зчеплення.

Якщо деформації, створені частинками, малі, 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. Феноменологічно в рамках такого континуального наближення вільна енергія кристала може бути представлена в такому вигляді [?]:

$$F_b = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [B(\nabla_z u)^2 + K(\nabla_{\perp}^2 u)^2], \quad (5.40)$$

де B – модуль стиснення, K – пружна константа, ∇_{\perp} – оператор градієнта в площині xy (вісь z вважаємо нормальною до смектичних шарів). Оскільки F_b має бути інваріантом відносно довільних поворотів системи, $\nabla_z u$ в (5.40) повинен бути замінений на $\nabla_z u - (\nabla u)^2/2$ [2]. При цьому неквадратичні (їх у такому випадку часто називають нелінійними) доданки, що з'являються після такої заміни, можуть суттєво впливати на поведінку системи. Якщо, наприклад, в упорядкуванні шарів виникають дислокації, то лінійна і нелінійна теорії дають істотно різні профілі зміщень. При цьому експериментально підтверджуються лише результати нелінійної теорії [3]. Незважаючи на це, величина взаємодії між двома дислокаціями є однаковою в обох підходах. У випадку слабого зчеплення $u(\mathbf{r})$ є всюди малими і гладкими, $\nabla u \ll 1$. Тому нелінійною частиною вільної енергії можемо знехтувати.

Ввівши деяку характеристичну довжину $\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$ порядку товщини шару, можемо спростити вираз (5.40):

$$F_b = \frac{B}{2} \int d\mathbf{r} [(\nabla_z u)^2 + \lambda^2(\nabla_{\perp}^2 u)^2]. \quad (5.41)$$

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

$$F_b = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{B}{2} [q_z^2 |u(\mathbf{q})|^2 + \lambda^2 q_\perp^4 |u(\mathbf{q})|^2]. \quad (5.42)$$

де $\mathbf{q} = (q_\perp, q_z)$ – хвильовий вектор зміщень.

Як і в нематиках та 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 усіх частинок:

$$F_s = \sum_p \oint ds W(s) [\nu \cdot \mathbf{n}]^2. \quad (5.43)$$

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

Далі розглядатимемо частинки зі слабким анкорінгом, $WR/K \ll 1$, де R – характерний розмір частинки. Зазвичай, $W \sim 10^{-5} J/m^2$ і $K \sim 10^{-11} J/m$. Очевидно, що для частинок співмірних з товщиною шару ($\sim 10^{-9} m$) умова малості зчеплення виконується. В цьому випадку запропонований нижче підхід дозволяє визначити, принаймні якісно, всі можливі деформації, створені частинкою довільної форми. У випадку сильного зчеплення така задача є нелінійною. В нематиках у такій ситуації на допомогу приходять наближення деформаційної шуби [126, 127, 120, 119, 155, 156]. Таким чином, всюди за межами шуби деформації можуть вважатися малими. Таке наближення може бути корисним і в смектичних рідких кристалах.

Будемо вважати, що відхилення директора від його основного 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 смектик-А, оскільки в ньому зв'язок між \mathbf{n} та u є найпростішим: $\delta\mathbf{n} = -\nabla_\perp u$, [2]. Тобто, $\delta n_x = -\frac{\partial u}{\partial x}$, $\delta n_y = -\frac{\partial u}{\partial y}$.

Тепер перепишемо поверхневу енергію (5.84) в термінах $u(\mathbf{r})$. В загальному випадку це можна зробити таким чином:

$$F_s = \sum_p \hat{A}_p(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}_p), \quad (5.44)$$

де оператор

$$\widehat{A}_p(\mathbf{r}) = -\widehat{a}_p \nabla_{\perp} \quad (5.45)$$

з явним представленням для \widehat{a}_p у вигляді ряду

$$\widehat{a}_p = \alpha_{zl} + \sum_m \beta_{zlm}(\mathbf{k}_m \cdot \nabla) + \sum_{m,n} \gamma_{zlmn}(\mathbf{k}_m \cdot \nabla)(\mathbf{k}_n \cdot \nabla) \quad (5.46)$$

p – індекс відповідної частинки [126, 127, 120, 119], $\alpha_{kl}, \beta_{klm}, \gamma_{klmn}$ є тензорними характеристиками, поверхні частинки (шуби), які містять всю інформацію про симетрію розподілу директора [153, 155]. В роботах [158, 159] вважалося, що $\widehat{A}_p(\mathbf{r}) = \psi \partial_z$, де ψ було сконструйовано з різних пружних моментів (дипольного, квадрупольного та інших). Введений оператор є більш доречним, оскільки він природно виникає в результаті представлення поверхневої енергії у вигляді енергії точкового джерела деформацій.

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

$$\frac{B}{2} [q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4] u^*(\mathbf{q}) = - \sum_p \widehat{A}_p(\mathbf{q}), \quad (5.47)$$

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

$$u(\mathbf{q}) = -\frac{2}{B} \sum_p \frac{A_p^*(\mathbf{q})}{[q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4]} \quad (5.48)$$

у вільну енергію системи і знаходимо, що

$$F = \sum_{p>p'} U_{pp'} + \sum_p U_p \quad (5.49)$$

де U_p – власна енергія p -ї частинки, $U_{pp'}$ – описує взаємодію між частинками p і p' [158, 159]:

$$U_{pp'}^0 = \frac{\widehat{a}_p \widehat{a}_{p'}}{\pi \lambda^2 B z} \exp\left(-\frac{r_{\perp}^2}{4\lambda z}\right). \quad (5.50)$$

Як бачимо, при $z \rightarrow 0$ $U_{pp'}^0 \rightarrow 0$. Тобто, частинки, розташовані в одному шарі, не взаємодіють між собою. Така ситуація видається вкрай дивною. Справді, в наведених вище розрахунках ми ніде не взяли до уваги

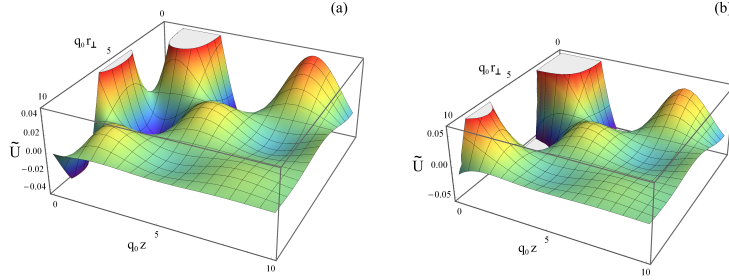


Рис. 5.13: Тривимірний профіль енергії взаємодії для деяких випадків форми частинки

шарувату структуру смектичного кристала. А така структура насправді накладає обмеження на хвильові вектори деформацій поля директора. Річ у тім, 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 описання рідких кристалів. Більше того, за наявності таких короткохвильових збурень сама можливість шаруватого впорядкування молекул викликає сумніви. Подібне обрізання хвильових векторів широко застосовується в дослідженнях ефекту Казимира в смектичних шарах для усунення нескінченних значень енергії [151, 152]. Параметр обрізання відповідає найбільш короткохвильовим флуктуаціям і є порядку обмеженої молекулярної довжини. Це природне обмеження для смектиків. Однак, строга умова $|\mathbf{q}| \geq q_0$ сильно ускладнює подальший розгляд. Щоб цього уникнути, трохи її послабимо, і будемо вимагати, щоб $|q_z| \leq q_0$ і $q_\perp \leq q_0$. Тоді енергія парної взаємодії між частинками визначається таким інтегралом:

$$U_{pp'} = \frac{2}{\pi^2 B} \hat{a}_\perp^p \hat{a}_\perp^{p'} \int_0^{q_0} q_\perp^3 dq_\perp \int_{-q_0}^{+q_0} dq_z \frac{\exp(-iq_z z) J_0(q_\perp r_\perp)}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4}. \quad (5.51)$$

Результати чисельного інтегрування для деяких спеціальних випадків наведені на рис.5.13, а для спеціальних випадків можна отримати аналітичні результати:

а) Асиметричні частинки. Для них першим ненульовим коефіцієнтом у розкладі оператора $\hat{A}_p \in \alpha_{z\perp} = \alpha$. Легко бачити, що цей потенціал, на відміну від $U_{pp'}^0$, не є нульовим при $z = 0$ і не має сингулярності в початку

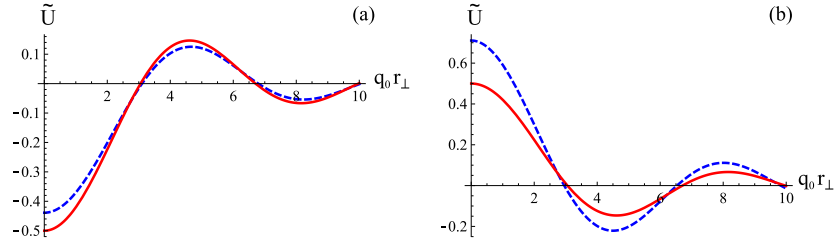


Рис. 5.14: Енергія взаємодії в межах одного шару

координат. Якщо $z \rightarrow 0$, то

$$U_{pp'} \rightarrow -\frac{4\alpha^2}{\pi^2 B} \left[2q_0 J_2(q_0 r_\perp) / r_\perp^2 - q_0^2 J_3(q_0 r_\perp) / r_\perp \right]. \quad (5.52)$$

Зі зростанням відстані енергія зменшується, повільно осцилюючи, див. рис.5.14,а. Крім того, маємо принципово іншу залежність $U_{pp'}(r_\perp)$, ніж знайдена в [158, 159]. Там, наприклад, було 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, енергія взаємодії має немонотонну природу:

$$U_{pp'} = \frac{\alpha^2 q_0^3}{2\pi^2 B} \left[-2 \cos q_0 z + i q_0 z E_1(i q_0 z) - i q_0 z E_1(-i q_0 z) \right]. \quad (5.53)$$

А, отже, вздовж осі z зони притягання і відштовхування змінюють одна одну, див. рис.5.15,а.

b) Аксиально симетричні частинки.

У випадку малих аксіально симетричних частинок з дипольною симетрією (конуси, скажімо) першим ненульовим коефіцієнтом в поверхневій енергії є $\beta_{zz\perp} = \beta$. В межах одного смектичного шару, коли $z = 0$, див. рис.5.14,б:

$$U_{pp'} = \frac{4\beta^2}{\pi^2 B} \left[2q_0^3 J_2(q_0 r_\perp) / r_\perp^2 - q_0^4 J_3(q_0 r_\perp) / r_\perp \right]. \quad (5.54)$$

Як і в попередньому випадку, енергія взаємодії між частинками, розташованими на осі z ($r_\perp = 0$), осцилює з відстанню (рис.5.15,б):

$$U_{pp'} = -\frac{\beta^2 q_0^3}{2\pi^2 B} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[-2 \cos q_0 z + i q_0 z E_1(i q_0 z) - i q_0 z E_1(-i q_0 z) \right]. \quad (5.55)$$

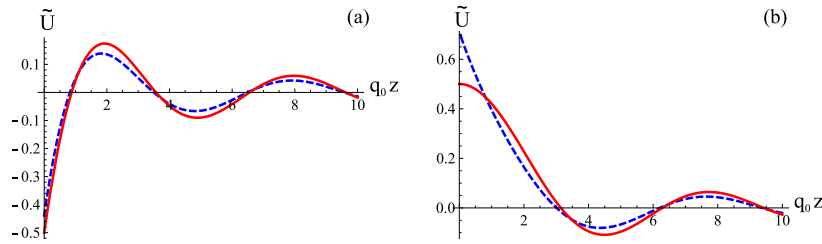


Рис. 5.15: Енергія взаємодії перпендикулярно шарам

Звернемо увагу на те, що $U_{pp'}^0 = -\frac{2\beta^2}{\pi\lambda^2 B} \frac{1}{z^3}$ передбачає лише притягання між такими частинками [158, 159].

Необхідно відзначити, що схожа немонотонна, але не осцилююча, залежність енергії від відстані була отримана в [161]. А саме: за межами параболи $r_{\perp}^2 = 4\lambda z$ частинки притягуються, всередині – відштовхуються. Така взаємодія нагадує водночас взаємодію між двома дислокаціями в смектичному рідкому кристалі [2].

Очевидно, якщо покласти $z = r_{\perp} = 0$, то отримаємо подвоєні значення власних енергій частинок. Як і енергії парних взаємодій, одночастинкові теж є скінченними. Зокрема, $U_p = -\frac{\alpha^2 q_0^3}{2\pi^2 B}$ та $U_p = \frac{\beta^2 q_0^5}{2\pi^2 B}$ для асиметричних і аксіально симетричних частинок, відповідно. Поки їхні абсолютні значення зростають зі збільшенням q_0 , $U_{pp'}$ як функція q_0 не є монотонною. Величину взаємодії між частинками, сумірними з товщиною шару λ , можна оцінити як

$$U_{pp'} \sim 8a^2 \left(\frac{R}{\lambda}\right)^4 \cdot K^2 / \lambda B, \quad (5.56)$$

де використано таке означення: $\beta = -4\pi K d$ [153, 155], а дипольний момент (тут він позначений через d) $d = aR^2$ [169]. В більшості випадків $B \sim 10^7 J/m^3$, $K \sim 10^{-11} J/m$. Тоді для $a \sim 2$ [169] і $R \sim 2\lambda$ енергія колоїдних взаємодій у смектичному рідкому кристалі становить порядку $10^2 kT$. Якщо частинки є більшими за λ , і не руйнують при цьому шарувату структуру, то в нагоді може стати наближення шуби, описане вище. При цьому можемо отримати значення енергії, які узгоджуються з експериментальними даними [165]. За порядком величини ($\sim 10^3 kT$) вони збігаються з типовими енергіями в нематичних рідкокристалічних колоїдах.

Таким чином, правильне врахування структури основного стану, а також обмеження на можливі деформації директора дають можливість визначити характер і величину взаємодії колоїдних частинок на довільних відстанях і відносній орієнтації. Важливим виявилось те, що взаємодія має осцилюючий характер, а по характеру взаємодії можна стверджувати про наявність необхідних умов для можливого формування різноманітних структур у системі малих колоїдних частинок, внесених у смектичну фазу, що є надзвичайно важливим під час вивчення таких біологічних об'єктів, як клітинні мембрани.

Взаємодія в холестеріку. Звичайно, що за рахунок інших можливих типів деформації, взаємодія колоїдних частинок у холестеричному рідкому кристалі може демонструвати і інший тип формування нових структур. Раніше визначення характеру взаємодії колоїдних частинок у холестеричному кристалі розглядалося через призму мінімізації вільної енергії Ландау – де-Жена [163, 164]. Експериментально було встановлено, що карта областей притягання і відштовхування між колоїдними частинками в холестеріку має зовсім інший, більш мозаїчний вигляд, ніж у випадку нематичних рідких кристалів. Крім того, теоретично, методом комп'ютерного розрахунку, було показано, що дефекти навколо сферичного включення мають зовсім іншу симетрію і форму, ніж у нематіку. Топологія дефектів повністю відмінна, за рахунок того, що спіральна структура основного стану вимагає закручення самих дисклінаційних петель і геометрія розподілу директора враховує наявність додаткового моменту рівноважного розподілу.

Пружна взаємодія в холестеричних рідких кристалах вивчалася в роботах [163, 164]. Пряма аналогія з електростатикою у випадку холестеричних рідких кристалів не проходить, та і знаходження функції Гріна для нелінійного рівняння розподілу директора навіть на великих відстанях втрачає сенс. Тому необхідно знайти допоміжні підходи й методи для правильного визначення взаємодії колоїдних частинок у холестеричних рідких кристалах, враховуючи симетрію основного, не збуреного стану мезофази. Ця задача в загальному випадку є надзвичайно складною, але ми спробуємо окреслити можливі шляхи її вирішення. Спочатку було розроблено підхід [166], де використано наближення самоузгодженого поля [114], але враховуючи отриманий розподіл директора навколо сферичного включення [164, 170], необхідно було прийняти до

уваги наявність нетривіальної закрученої форми деформаційної шуби і правильно її врахувати. Закручення такої деформаційної шуби спричиняє зміну поля директора в різних напрямках, а значить, як наслідок, приведе до зміни карти полів деформації і залежності характеру взаємодії від напрямку спостереження відносно осі закрутки спіральної структури основного стану мезофази. Надалі проілюструємо застосовність раніше запропонованого методу [126, 127, 119, 120] для холестеричних рідких кристалів і спробуємо, хоч в загальних рисах визначити характер і величину взаємодії колоїдних частинок в холестеричному рідкому кристалі. Отримана взаємодія в холестеричному рідкому кристалі буде мати незвичний ландшафт і характер залежно навіть від відносного розміщення частинок, тобто не тільки від радіуса-вектора відстані між ними, а і від абсолютного положення частинок відносно осі закручення спіральної структури. Звичайно, що така взаємодія є дуже привабливою з точки зору умов формування та існування можливих структур.

Енергія об'єму холестеричного рідкого кристала в рамках одноконстантного наближення може бути записана як

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int dV [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q)^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2], \quad (5.57)$$

де K – пружна константа, а q – хвильове число холестеричної спіралі. Цей функціонал мінімізується розподілом директора $\mathbf{n}_0(\mathbf{r}) = (\cos qz, \sin qz, 0)$, вісь спіралі при цьому збігається з віссю z , а q може бути як додатним, так і від'ємним. Для визначеності далі вважатимемо: $q > 0$.

Щоб описати відхилення директора від його основного стану $\mathbf{n}_0(\mathbf{r})$, які з'являються в колоїдних системах, достатньо ввести такі скалярні змінні $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$, що в загальному випадку

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\cos(qz + u) \cos v, \sin(qz + u) \cos v, \sin v). \quad (5.58)$$

Тоді F_{bulk} може бути переписана в термінах $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int dV [(\nabla v)^2 + \cos^2 v ((\nabla u)^2 - q^2) + \\ + q \left(\frac{\partial v}{\partial y} \cos(qz + u) - \frac{\partial v}{\partial x} \sin(qz + u) \right) + \\ + q \cos v \sin v \left(\frac{\partial u}{\partial x} \cos(qz + u) + \frac{\partial u}{\partial y} \sin(qz + u) \right)]. \quad (5.59)$$

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

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int dV [(\nabla v)^2 + (\nabla u)^2 + q^2 v^2 + q \left(\frac{\partial u}{\partial x} v - \frac{\partial v}{\partial x} u \right) \cos qz + q \left(\frac{\partial u}{\partial y} v - \frac{\partial v}{\partial y} u \right) \sin qz]. \quad (5.60)$$

Цей вираз збігається з використаними в роботах [118, 120], однак тут він представлений в реальному просторі. На відміну від попередніх досліджень, ми не робитимемо перетворення Фур'є для розв'язання рівнянь Ейлера–Лагранжа і знаходження $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$. Якщо $q = 0$, то (5.79) повністю відтворює об'ємну енергію нематичного рідкого кристала [126, 127].

Однак енергія колоїдної системи не вичерпується лише об'ємною енергією. Має бути врахована також взаємодія між молекулами рідкого кристала та поверхнями частинок. Як і в нематиках, можемо записати поверхневу енергію у вигляді

$$F_s = \sum_p \oint ds W(s) [\nu \cdot \mathbf{n}]^2, \quad (5.61)$$

де ν – зовнішня нормаль в точці \mathbf{s} на поверхні p -ї частинки. У випадку гомеотропного (нормального) анкорінгу, константа зчеплення $W(s)$ є від'ємною. І навпаки, у разі планарного (тангенціального) зчеплення. Завдяки таким поверхневим взаємодіям кожна частинка деформує рідкий кристал. Нижче ми обмежимося випадком малих деформацій. Це припущення є цілком виправданим за умови слабого анкорінгу. В більшості холестериків $W \sim 10^{-5} \text{ J/m}^2$, $K \sim 10^{-11} \text{ J/m}$. Відтак, умова слабкості $\frac{WR}{K} \ll 1$, де R – характерний розмір частинки, виконується для $R \lesssim 10^{-7} \text{ m} \approx 1/q$, що збігається з типовим кроком холестеричної спіралі. Ми ж, для спрощення, будемо додатково вимагати, щоб $R \ll 1/q$. Поблизу великих частинок ($R > 1/q$) деформації поля директора не є малими, і описуються нелінійними рівняннями. В такому разі можна, по аналогії з нематиками, скористатись наближенням шуби – деякої замкненої області, що оточує частинку, і містить всередині всі нелінійні деформації [126, 127, 120, 119]. 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 в поверхневу енергію F_s дають доданки, лінійні по $\delta\mathbf{n}$. Не забуваючи водночас про малість частинок, можемо

розкласти поле директора в ряд навколо центра мас \mathbf{r}_p p -ї частинки, і отримати

$$F_s \simeq 2 \sum_p \oint ds W(\mathbf{s}) \nu \cdot \mathbf{n}_0(\mathbf{s}) \{ \rho(\mathbf{s}) \cdot \delta \mathbf{n}(\mathbf{s}) \} \quad (5.62)$$

або

$$F_s \simeq 2 \sum_p \oint ds W(\mathbf{s}) \nu \cdot [\mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + (\rho \cdot \nabla) \mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) \cdots] \{ \rho(\mathbf{s}) \cdot [\delta \mathbf{n}(\mathbf{r}_p) + (\rho \cdot \nabla) \delta \mathbf{n}(\mathbf{r}_p) \cdots] \}. \quad (5.63)$$

Саме вимога $\rho q \ll 1$ виправдовує

$$\mathbf{n}_0(\mathbf{s}) \approx \mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + (\rho \cdot \nabla) \mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + (1/2)(\rho \cdot \nabla)(\rho \cdot \nabla) \mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) + \cdots \quad (5.64)$$

Нехтуючи далі доданками $\mathcal{O}(\nu^2 \rho^3)$ (фізична природа такого припущення буде пояснена нижче), можемо представити F_s в такій компактній формі:

$$F_s = \sum_p \widehat{A}_p^i \delta \mathbf{n}_i(\mathbf{r}_p), \quad (5.65)$$

де оператор \widehat{A}_p^i визначається формою p -ї частинки [14, 114, 120, 119, 166] та основним станом директора:

$$\begin{aligned} \widehat{A}_p^i = & \alpha^{ik} (\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{n}_0) + \beta^{ikl} \mathbf{k}_k (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) \mathbf{n}_0 + \gamma^{iklm} \mathbf{k}_k (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) (\mathbf{k}_m \cdot \nabla) \mathbf{n}_0 + \\ & + \beta^{ikl} (\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{n}_0) (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) + 2\gamma^{iklm} \mathbf{k}_k (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) \mathbf{n}_0 (\mathbf{k}_m \cdot \nabla) + \\ & + \gamma^{iklm} (\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{n}_0) (\mathbf{k}_l \cdot \nabla) (\mathbf{k}_m \cdot \nabla), \quad (5.66) \end{aligned}$$

де \mathbf{k}_i – орти координатної системи, пов'язаної з центром кожної частинки, $\alpha_{il}, \beta_{ilm}, \gamma_{ilmn}$ – тензорні характеристики поверхні частинки (або шуби), які містять всю інформацію про симетрію розподілу директора навколо неї [14, 114]. В більш розгорнутому вигляді

$$F_s = F_{source} = \sum_p \left\{ \widehat{A}_p^1 \delta \mathbf{n}_1 + \widehat{A}_p^2 \delta \mathbf{n}_2 + \widehat{A}_p^3 \delta \mathbf{n}_3 \right\}, \quad (5.67)$$

або в іншому еквівалентному вигляді

$$F_{source} = \sum_p \left\{ -\widehat{A}_p^1 u \sin qz + \widehat{A}_p^2 u \cos qz + \widehat{A}_p^3 v \right\}. \quad (5.68)$$

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

$$F_s = F_{source} = \sum_p \left\{ \widehat{B}_p u(\mathbf{r}_p) + \widehat{C}_p v(\mathbf{r}_p) \right\}. \quad (5.69)$$

Тепер, скориставшись методом, описаним в [14, 114, 126, 127, 119, 120], легко отримати енергію взаємодії колоїдних частинок в обмеженому холестеричному рідкому кристалі.

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

$$\frac{\delta(F_{\text{bulk}} + F_s)}{\delta u(\mathbf{r})} = \frac{\delta(F_{\text{bulk}} + F_s)}{\delta v(\mathbf{r})} = 0. \quad (5.70)$$

На відміну від нематиків, де змінні n_x та n_y є незалежними, вільна енергія холестериків містить доданки типу $\frac{\partial u}{\partial x} v$, $\frac{\partial v}{\partial x} u$ тощо. В результаті строгий розгляд F_{bulk} є досить складним. Тому ми підемо шляхом, запропонованим в [166]. Відкинемо недіагональні доданки, і знайдемо потенціал міжчастинкової взаємодії. А тоді покажемо, за яких умов цей потенціал є коректним. Після такого "розділення" змінних в (5.70), матимемо два незалежних лінійних рівняння для знаходження $u(\mathbf{r})$ і $v(\mathbf{r})$.

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

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{4\pi K} \sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{B}_p \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_p) G_u(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ v(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{4\pi K} \sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{C}_p \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_p) G_v(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (5.71)$$

де $G_u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $G_v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – відповідні функції Гріна і обидві є нульовими на обмежуючих поверхнях. Вираз (5.71) відіграє, фактично, роль принципу суперпозиції: деформація, створена системою частинок, є сумою деформацій, створених кожною частинкою окремо. Підставляючи (5.71) у вільну енергію системи, отримуємо її у вигляді

$$F_{\text{bulk}} + F_s = \sum_{p>p'} U_{p,p'} + \sum_p U_p, \quad (5.72)$$

де U_p – власна енергія p -ї частинки, а $U_{p,p'}$ – енергія взаємодії між частинками p та p' [126, 127, 119, 120]. Власні енергії зручно представити у вигляді

$$U_p = -\frac{1}{8\pi K} \left[\widehat{B}_p \widehat{B}_p H_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_p) + \widehat{C}_p \widehat{C}_p H_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_p) \right], \quad (5.73)$$

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

$$U_{p,p'} = -\frac{1}{4\pi K} \left[\widehat{B}_p \widehat{B}_{p'} G_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) + \widehat{C}_p \widehat{C}_{p'} G_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) \right]. \quad (5.74)$$

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

Повернемось тепер до ролі перехресних доданків ($\frac{\partial u}{\partial x} v$, $\frac{\partial v}{\partial x} u$ і т. д.) в об'ємній енергії (5.79). В загальному випадку строге послідовне врахування таких членів є складним. Проте, їхній вплив на взаємодію частинок легко оцінити. Справді, можемо вважати відкинуту раніше частину вільної енергії деяким джерелом деформацій:

$$F_{\text{source}}^{(2)} = Kq \sum_p \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} v - \frac{\partial v}{\partial x} u \right) \cos qz + \left(\frac{\partial u}{\partial y} v - \frac{\partial v}{\partial y} u \right) \sin qz \right]. \quad (5.75)$$

Тоді підставляючи "незбурені" розв'язки, побачимо, що недіагональна частина вільної енергії дає таку поправку до U_{QQ} :

$$U_{\text{QQ}}^{(2)} = \frac{q}{8\pi^2 K} \left\{ \cos qz_p \left[\widehat{B}_{p'} \frac{\partial G_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'})}{\partial x_p} \right] \left[\widehat{C}_{p'} G_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) \right] + \sin qz_p \left[\widehat{B}_{p'} \frac{\partial G_u(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'})}{\partial y_p} \right] \left[\widehat{C}_{p'} G_v(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) \right] \right\}. \quad (5.76)$$

Враховуючи асимптотику модифікованих функцій Бесселя при $x \rightarrow \infty$, отримуємо

$$\left| \frac{U_{\text{QQ}}^{(2)}}{U_{\text{QQ}}} \right| \propto \frac{\sum_{n,m} \exp[-(n+m)\pi\rho/L] / (\sqrt{nm}\pi\rho/L)}{\sum_n \exp[-n\pi\rho/L] / \sqrt{n\pi\rho/L}} \rightarrow 0, \quad \frac{\rho}{L} \rightarrow \infty. \quad (5.77)$$

Таким чином, перехресні доданки практично не впливають на взаємодію, якщо відстань між частинками перевищує товщину комірки. Щоб

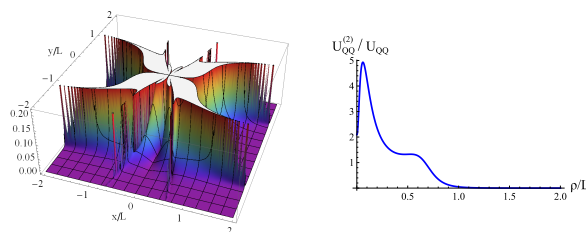


Рис. 5.16: Тривимірний профіль внеску енергії взаємодії за рахунок не-діагональних членів

пролити трохи світла на випадок малих відстаней, помістимо частинки всередину π -комірки, $z = z' = L/2$, див. рис.5.16. Аналізуючи рис.5.16, приходимо до висновку, що в такому випадку недиагональні доданки можуть бути важливими. Хоча їхній внесок залежить від взаємного розташування частинок, і за певних умов може бути нульовим. Таким чином, отримано попередні результати про взаємодію колоїдних частинок в обмеженому зразку холестеричного рідкого кристала. В цьому розділі вказано тільки один з можливих шляхів описання картини взаємодії внесених у холестеричний рідкий кристал частинок, але остаточне вирішення даної проблеми ще попереду.

Представлення взаємодії в довільному рідкому кристалі. Тепер спробуємо подати картину виникнення взаємодії в рідкому кристалі з більш загальних позицій. При цьому наше розуміння природи взаємодії буде відрізнитися від загальноприйнятого. Кожна колоїдна частинка своєю присутністю порушує симетрію розподілу директора основного рівноважного стану пружного середовища. В залежності від сили зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею окремого включення в розподілі директора може виникати топологічний дефект або бути відсутній, якщо вплив межових умов на поверхні включення малий [168, 169]. Виникнення топологічних дефектів залежить від сили впливу межових умов, а саме від величини енергії зчеплення, достатньої для утримання сильних деформацій. При цьому неперервний розподіл директора “рветься” і навколо внесеної частинки з’являється топологічний дефект. Звичайно, що з закону збереження топологічних дефектів їх повинно бути як мінімум два, але один з них знаходиться в області, зайнятій самою частинкою, тому візуально спостерігається один, або у вигляді диполь-

ної конфігурації в розподілі директора навколо включення, або у вигляді дисклінаційної петлі при нормальних межових умовах на поверхні включення, або у вигляді буджумів при тангенціальних межових умовах. Потрібно підкреслити, що саме форма розподілу директора навколо окремого включення і індукує певний розподіл директора в об'ємі рідкого кристала, а тим самим змінює вільну енергію середовища в присутності включення. Наявність відповідних змін в розподілі директора в присутності інших включень і є причиною зміни вільної енергії нового стану. Звичайно, що нова вільна енергія в присутності декількох включень буде відрізнятися від вільної енергії недеформованого рідкого кристала і буде залежати від положення включень в пружному середовищі. Цю частину енергії, яка залежить від відносного положення частинок можна трактувати як енергію взаємодії між ними. Звичайно, що в загальному вигляді вільної енергії присутня частина, яка залежить тільки від положення окремої частинки і цю частину можна інтерпретувати як власну енергію внесеної частинки в пружному середовищі. Точно вирахувати розподіл директора для такого нелінійного середовища, як рідкий кристал, майже неможливо, хоча спроби більш точного визначення вільної енергії успішно ведуться. Але є можливість більш спростити задачу, якщо приписати частинкам певні точкові властивості та використати формальну аналогію з відомими теоріями. Перше, що спадає на думку, це аналогія з електростатикою. Це можливо з двох причин. Перша полягає в тому, що формально точкові дефекти можна прийняти за “заряди” деформацій, які створюють певні конфігурації в розподілі директора, такі як дипольна конфігурація з присутністю звичайного та гіперболічного їжака, або квадрупольна конфігурація з присутністю дисклінаційної петлі (Saturning). Тепер, якщо частинки наділити характеристиками точкового джерела таких деформацій, то можна використати і другу найбільш гнучку аналогію з електростатикою. А саме той факт, що деформації поля директора на далеких відстанях визначаються з рівняння Пуасона і мають відповідний мультипольний розклад [166, 169]. Цей факт є основним для більшості якщо не всіх робіт, які публікуються в області теорії рідкокристалічних колоїдів. Такий підхід був запропонований в роботах [153, 169] і знайшов широке визнання. Хоча розуміння цього факту немає навіть по сьогоднішній день, а причина полягає в тому, що в більшості експериментальних робіт вивчаються частинки, які з самого початку можна приписати до частинок з сильним зчепленням, а з цієї причини для них завжди виникають топологічні дефекти, а це приводить до помилкової

думки, що взаємодія між частинками має топологічну природу. Потрібно зауважити, що топологія середовища надзвичайно важлива, але не вирішальна.

Вирішальним є те, як порушується симетрія неперервного розподілу пружного поля, що описує середовище. Звичайно зміна топології може впливати на деталі характеру взаємодії, але вона не є джерелом. Якщо б це було так, то взаємодія окремих дефектів, які створюються поверхнею, приводила б до зовсім іншого характеру взаємодії, як це показано раніше. Топологічні заряди в рідких кристалах не є звичайними зарядами в контексті електростатики. Тільки відповідні конфігурації можна з великою натяжкою ототожнювати з конфігураціями відповідних типів мультипольних коефіцієнтів. А самим важливим є те, що не можна вводити ніяку густину деформаційного заряду, бо такого заряду не існує, хоча насправді існує монопольний коефіцієнт в розподілі директора на великих відстанях від включення, але він пов'язаний тільки з симетрією розподілу директора [153, 126, 114]. Просто в теорії рідкокристалічних колоїдів допомагає той факт, що відхилення директора на далеких відстанях від окремого включення можна описати мультипольним розкладом, а потім використати принцип суперпозиції для лінеаризованої теорії, зхорвавши всі нелінійні ефекти в точкові характеристики частинок і тим самим полегшити собі життя.

Для інших типів рідких кристалів використання електростатичної аналогії не є таким однозначним, а наприклад, для смектичного рідкого кристала навіть рівняння для розподілу директора не має форми рівняння Пуасона. І тим не менше, можна визначити величину і характер енергії взаємодії навіть для таких рідких кристалів, використовуючи принцип порушення симетрії в розподілі директора основного стану рідкого кристала. Основна концепція пружної взаємодії в рідких кристалах полягає в підсумовуванні деформацій директора, спричинених включеннями, через межові умови на їх поверхнях. Характер взаємодії залежить від порушень симетрії розподілу основного стану пружного поля навколо окремих включень. Можливі деформації поля директора залежать від величини зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею і межових умов на цих поверхнях. Наявність або відсутність топологічних дефектів залежить від величини зчеплення, а їх розміщення індукує тільки відповідний розподіл директора. Взаємодіяти будуть і частинки, які не створюють ніяких топологічних дефектів, а присутність дефектів впливає тільки на характер взаємодії.

Порушення симетрії розподілу пружного поля є головною причиною відповідного характеру взаємодії на далеких відстанях від включень [114, 153]. Звичайно, що взаємодія між частинками з слабкою енергією зчеплення по величині є меншою, ніж у випадку сильного зчеплення. Взаємодіють не частинки, а взаємодіють області деформації поля директора, створені поверхнями окремих включень. Частинки являють собою тільки зародки відповідних деформацій і є їх джерелом [114]. Як приклад, можна привести результат експериментальних досліджень [102], де спостерігалася взаємодія окремих частинок з областю деформацій, створеною лазерним випромінюванням. В роботі [175] були представлені результати взаємодії колоїдних частинок з дисклінаційною лінією, яка являє собою дефект в розподілі директора. В тій самій роботі було показано, що електростатична аналогія є коректною тільки з певною натяжкою і не завжди має місце в загальному випадку. Таким чином, головна ідея нашого підходу полягає в тому, що взаємодія між частинками, внесеними в рідкий кристал, є результатом взаємодії областей можливих деформацій основного стану середовища, створених поверхнями окремих включень.

Спробуємо продемонструвати переваги такого підходу в математичному вигляді. Розглянемо феноменологічне описання різних рідких кристалів. Почнемо з вигляду об'ємної вільної енергії. В одноконстантному наближенні вільну енергію деформацій нематичного і смектичного рідкого кристала можна записати в такому вигляді:

$$F_{\text{def}} = \frac{K}{2} \int dV [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2], \quad (5.78)$$

де K – пружна константа Франка. В холестеричному рідкому кристалі присутній додатковий член, який враховує наявність закручення мезофази:

$$F_{\text{ch}} = Kq \int dV (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}), \quad (5.79)$$

де $q = \frac{2\pi}{p}$ – хвильовий вектор, який визначається через крок спіральної структури p основного рівноважного стану. Як було показано в [1], вільну енергію холестеричного рідкого кристала для довгохвильових деформацій можна записати в повністю аналогічному вигляді як для смектика. Такі деформації враховують можливі зміни шаруватої структури, якою і є структура холестерика, де товщина шару дорівнює розміру кроку спіралі.

Для всіх рідких кристалів маємо однакове описання, але різну симетрію основного рівноважного стану. Для всіх рідких кристалів можна ввести основну вісь природної структури. Для нематика – це оптична вісь вздовж середньої орієнтації директора, для смектика те саме, але одночасно це напрямок, перпендикулярний шарам структури, а в холестеріку – це напрямок закручення або вісь спіралі. Таку природну вісь симетрії направимо вздовж OZ. Перпендикулярну до виділеної осі площину позначимо як \perp напрямок. В усіх випадках основний стан рідкого кристала можна визначити як $n^0(\mathbf{r}) = (\mathbf{n}_\perp^0, n_z^0)$ і для нього існує тільки одна компонента $n^0(\mathbf{r}) = (0, 1)$ для нематика і смектика і $n^0(\mathbf{r}) = (1, 0)$ для холестеріка, але в останньому випадку $\mathbf{n}_\perp^0 = (n_x^0, n_y^0) = (\cos qz, \sin qz)$ в звичайній координатній системі.

Деформації, які індукує окрема частинка в рідкому кристалі, порушують симетрію розподілу директора основного стану. На коротких відстанях від частинки, деформації директора дуже важко визначити внаслідок природної нелінійності пружного середовища враховуючи те, що розподіл директора повинен задовольняти умові $\mathbf{n}^2(\mathbf{r}) = 1$. Топологія розподілу директора поблизу частинки залежить від величини зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею і від межових умов на її поверхні. Проте зміну симетрії в розподілі директора на великих відстанях можна визначити, ввівши концепцію деформаційної шуби [114]. В цій концепції, деформаційна шуба містить в собі всі нелінійні ефекти а також структуру дефектів, які виникають поблизу внесеної частинки. Проте, на далеких відстанях від частинки завжди можна визначити малі деформації пружного поля директора, приймаючи до уваги елементи порушеної симетрії в розподілі директора на малих відстанях від частинки [153, 114]. В цьому підході можна використовувати малі деформації поля директора, які залежать тільки від геометрії форми частинки або деформаційної шуби.

Кожна внесена в рідкий кристал частинка своєю поверхнею індукує деформації поля директора основного стану \mathbf{n}_0 , які являються малими на далеких відстанях від частинки: $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$, $|\delta\mathbf{n}| \ll 1$ і $\mathbf{n}_0 \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$. Можна ввести аналогічні компоненти поля директора $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\delta\mathbf{n}_\perp, \delta n_z)$. У випадку нематичного та смектичного рідкого кристала маємо тільки $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\delta\mathbf{n}_\perp, 0)$, а у випадку холестеріка $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\delta\mathbf{n}_\perp, \delta n_z)$. Для адекватного зрозумілого описання деформацій в різних рідких кристалах вводяться різні додаткові змінні. У випадку нематика $\delta\mathbf{n}_\perp(\mathbf{r}) = (\delta n_x, \delta n_y)$, а у випадку смектика $\delta\mathbf{n}_\perp = -\nabla_\perp u$, де $u(\mathbf{r})$ – зміщення шарів, і тоді

$\delta n_x = -\frac{\partial u}{\partial x}$, $\delta n_y = -\frac{\partial u}{\partial y}$ [2]. Позначення ∇_{\perp} являє собою оператор градієнта вздовж шарів $x - y$. У випадку холестеричного рідкого кристала $\delta \mathbf{n}(\mathbf{r}) = (-u \sin qz, u \cos qz, v)$, де $u(\mathbf{r})$ та $v(\mathbf{r})$ описують так звані деформації парасольки та азимутальні деформації основного стану.

У введених позначеннях деформацій основного стану можна записати об'ємну вільну енергію. Для нематика вона набуває дуже простого вигляду

$$F_{N\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int dV (\nabla \delta n_{\perp})^2. \quad (5.80)$$

Феноменологічну вільну енергію смектика відповідно до континуального представлення в гармонічному наближенні можна записати таким чином [2]:

$$F_{S\text{bulk}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [B(\nabla_z u)^2 + K(\nabla_{\perp}^2 u)^2], \quad (5.81)$$

де B – модуль стиску, а K – пружна константа Франка, яка відповідає за *splay* деформації. Друга частина вільної енергії смектика зобов'язана енергії Франка, враховуючи можливі *splay* деформації, аналогічні нематичному рідкому кристалу, а перший член враховує додаткове стискання шарів при можливих деформаціях. Нелінійна частина вільної енергії при малих деформаціях не враховується [2]. У випадку малих деформацій $u(\mathbf{r})$ та $v(\mathbf{r})$ вільну енергію холестерика можна представити у вигляді:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int dV [(\nabla v)^2 + (\nabla u)^2 + q^2 v^2 + q \left(\frac{\partial u}{\partial x} v - \frac{\partial v}{\partial x} u \right) \cos qz + q \left(\frac{\partial u}{\partial y} v - \frac{\partial v}{\partial y} u \right) \sin qz], \quad (5.82)$$

який при $q = 0$ повністю відтворює вільну енергію нематика [126, 127]. Якщо нехтувати недіагональними членами загального представлення [127], який не змінює характер взаємодії на великих відстанях між частинками, то вільну енергію холестеричного рідкого кристала можна записати у спрощеному вигляді

$$F_{Ch\text{bulk}} = \frac{K}{2} \int dV [(\nabla v)^2 + (\nabla u)^2 + q^2 v^2]. \quad (5.83)$$

У довільному рідкому кристалі деформації директора в об'ємі створюють поверхні внесених частинок. Поверхнева енергія є універсальною

в усіх рідкокристалічних фазах, і може бути представлена у вигляді суми інтегралів по поверхнях усіх частинок:

$$F_s = \sum_p \oint ds W(s) [\nu \cdot \mathbf{n}]^2. \quad (5.84)$$

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

Кожна частинка своєю поверхнею, відповідно до величини зчеплення та межових умов, приводить до деформації пружного поля директора. Ці деформації залежать від форми частинки і величини енергії зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею відповідної частинки. Ми розглянемо в першу чергу випадок слабкого зчеплення $\frac{WR}{K} \ll 1$, де R – характерний розмір частинки. У випадку сильного зчеплення можемо вживати те саме представлення для джерела деформацій приймаючи до уваги дійсний розподіл директора навколо окремої частинки [126, 127, 120, 119]. Деформації поля директора основного стану \mathbf{n}_0 приймаються малими всюди на далеких відстанях від частинки. За таких умов поле директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ повністю визначене в системі, включаючи присутність частинок. Відповідний розклад вільної поверхневої енергії F_s першого порядку по відхиленню директора $\delta\mathbf{n}$ можна представити у вигляді

$$\begin{aligned} F_s &\simeq 2 \sum_p \oint ds W(\mathbf{s}) \{ \nu(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}_0(\mathbf{s}) \} \{ \nu(\mathbf{s}) \cdot \delta\mathbf{n}(\mathbf{s}) \} \\ &= 2 \sum_p \oint ds W(\mathbf{s}) \{ \nu(\mathbf{s}) \cdot \hat{L}(\mathbf{s}) \mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) \} \{ \nu(\mathbf{s}) \cdot \hat{L}(\mathbf{s}) \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}_p) \}, \quad (5.85) \end{aligned}$$

де оператор $\hat{L}(\mathbf{s}) = [1 + (\rho \cdot \nabla) + (1/2)(\rho \cdot \nabla)(\rho \cdot \nabla)]$ залежить як від основного стану, так і від деформацій поля директора, ρ – радіус-вектор відстані точки поверхні, відрахованої від центра частинки \mathbf{r}_p [153, 114]. У випадку нематичного або смектичного рідкого кристала $\mathbf{n}_0(\mathbf{s})$ не залежить від точки простору, але у випадку холестеричного рідкого кристала основний стан залежить від просторових координат і в цьому випадку ми повинні враховувати загальний вигляд представлення поверхневої енергії. В усіх

випадках різних рідких кристалів ми можемо представити поверхневу енергію F_s у такому спрощеному вигляді:

$$F_s = \sum_p \widehat{A}_p^i \delta \mathbf{n}_i(\mathbf{r}_p), \quad (5.86)$$

де оператор \widehat{A}_p^i визначений на поверхні окремої частинки [153, 114], та поле директора основного стану $\widehat{A}_p^i = \oint ds W(\mathbf{s})(\nu(\mathbf{s}) \cdot \widehat{L}(\mathbf{s}) \mathbf{n}_0(\mathbf{r}_p) \nu_i \widehat{L}(\mathbf{s}))$. Таке визначення дозволяє використати добре розроблений підхід для визначення джерела деформацій на далеких відстанях від частинок, а тим самим і взаємодію між колоїдними частинками довільної форми.

Розподіл директора в присутності колоїдних частинок тепер визначається з мінімуму вільної енергії

$$\frac{\delta (F_{\text{bulk}} + F_s)}{\delta(\delta \mathbf{n}_\perp)} = \frac{\delta (F_{\text{bulk}} + F_s)}{\delta(\delta \mathbf{n}_z)} = 0. \quad (5.87)$$

Рішення рівнянь можна записати відповідно через функції Гріна у загальному вигляді

$$\delta \mathbf{n}_\perp = -\frac{1}{4\pi K} \sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{A}_p^\perp \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') G_\perp(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (5.88)$$

$$\delta n_z = -\frac{1}{4\pi K} \sum_p \int d\mathbf{r}' \widehat{A}_p^z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') G_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (5.89)$$

де G_\perp та G_z – функції Гріна рівнянь Ейлера – Лагранжа для відповідних деформацій поля директора.

Використовуючи лінійність рівнянь Ейлера – Лагранжа можемо використати тепер принцип суперпозиції для системи багатьох частинок і представити деформацію поля директора як суму деформацій пружного поля, створених окремими частинками. Підставивши знайдений розподіл директора в вільну енергію, прийдемо до результату, що $F_{\text{bulk}} + F_s = \sum_{p>p'} U_{p,p'} + \sum_p U_p$, де U_p буде представляти власну енергію p -ї частинки, а $U_{p,p'}$ можна інтерпретувати як енергію взаємодії між колоїдними частинками p -ї та p' -ї [153, 114, 126, 127]:

$$U_{p,p'} = -\frac{1}{4\pi K} \left[\widehat{A}_p^\perp \widehat{A}_{p'}^\perp G_\perp(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \widehat{A}_p^z \widehat{A}_{p'}^z G_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right]. \quad (5.90)$$

Таке загальне представлення парної енергії взаємодії колоїдних частинок має місце для довільних рідких кристалів. Займемося аналізом даної енергії взаємодії для конкретних рідких кристалів і спробуємо відповісти на питання про характер і величину взаємодії між колоїдними частинками у залежності від основного стану рідкого кристала та від форми самих частинок.

У випадку нематичного рідкого кристала маємо тільки одну компоненту деформації поля директора $\delta \mathbf{n}_\perp$. Поверхнева енергія в цьому випадку набуває вигляду

$$F_s = \sum_p A_\perp^p \delta \mathbf{n}_\perp(\mathbf{r}_p), \quad (5.91)$$

де оператор

$$A_\perp^p = 2 \oint ds W(\mathbf{s}) \nu_z \nu_\perp \widehat{L}(\mathbf{s}) = 2 \oint ds W(\mathbf{s}) \nu_z \nu_\perp (1 + (\rho \cdot \nabla) + (1/2)(\rho \cdot \nabla)(\rho \cdot \nabla)) \quad (5.92)$$

можна представити у вигляді мультипольного розкладу

$$A_\perp^p = (q_{z,\perp} + p_{z,z,\perp} \cdot \nabla z + (1/2)Q_{z,z,z,\perp} \nabla^2 z). \quad (5.93)$$

Кожен з введених мультипольних коефіцієнтів визначається через інтеграли по поверхні окремої частинки: $q_{z,\perp} = 2 \oint ds W(\mathbf{s}) \nu_z \nu_\perp$, $p_{z,z,\perp} = 2 \oint ds W(\mathbf{s}) \nu_z \nu_\perp \rho_z$ та $Q_{z,z,z,\perp} = \oint ds W(\mathbf{s}) \nu_z \nu_\perp \rho_z \rho_z$ і не залежить від інших умов, а тільки від форми самої частинки. Якщо взяти до уваги рівняння Ейлера – Лагранжа:

$$\Delta n_\perp = \sum_p A_\perp^p, \quad (5.94)$$

яке повністю аналогічне рівнянню для потенціалу класичної електростатики, то рішення цього рівняння можна представити у вигляді мультипольного розкладу, як

$$n_\perp(\mathbf{r}) = \frac{q_{z,\perp}}{r} + \frac{p_{z,z,\perp}}{r^3} + \frac{Q_{z,z,z,\perp}}{r^5} + \dots, \quad (5.95)$$

яке в нашому випадку справедливе на далеких відстанях. Звідси випливає, що взаємодія на далеких відстанях повністю контролюється мультипольними коефіцієнтами. Це зумовлено тим, що рівняння для визначення

деформацій нематичного рідкого кристала, створеного окремими колоїдними частинками, по формі повністю аналогічне рівнянню для потенціалу класичної електростатики. Використавши означення основного стану нематика, можна зробити такі висновки: монопольна взаємодія, типу кулонівської може виникати, якщо поверхня колоїдних частинок порушує всі елементи симетрії неперервного розподілу директора основного стану [114]. Дипольний момент виникає в тому випадку, якщо порушується горизонтальні елементи симетрії, а квадрупольний момент присутній для частинок або деформаційних шуб, які не порушать ні горизонтальні, ні вертикальні елементи симетрії основного стану рідкого кристала. Ми маємо тільки один дипольний момент, який може бути представлений у вигляді двох просторових компонент звичайної системи відліку. Реальний, деформаційний дипольний момент паралельний полю директора основного стану нематичного рідкого кристала.

У випадку смектичного рідкого кристала поверхневу енергію, в термінах введених нових змінних, які описують деформацію шарів, можна записати у такому вигляді:

$$F_s = \sum_p \hat{A}_p(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}_p), \quad (5.96)$$

де оператор $\hat{A}_p(\mathbf{r})$ визначається через форму p -ї частинки. Для колоїдних частинок довільної форми і слабкого зчеплення можна записати [126, 127, 120, 119]:

$$F_s = - \sum_p (q_{z,\perp} + p_{z,z,\perp} \cdot \nabla z + (1/2) Q_{z,z,z,\perp} \nabla^2 z) \nabla_{\perp} u, \quad (5.97)$$

де означено “заряд” $q_{z,\perp}$, дипольний $p_{z,z,\perp}$ та квадрупольний $Q_{z,z,z,\perp} \nabla^2 z$ моменти, які мають аналогічне представлення як у випадку нематичного рідкого кристала. З цього представлення можна знову зробити висновок, що частинки, які індукують деформаційний заряд, будуть взаємодіяти по дипольному закону, а частинки з дипольною конфігурацією взаємодіють як квадруполі електростатичної аналогії. Для симетричних частинок деформаційний заряд відсутній і з цієї причини диполь-дипольна взаємодія набуває вигляду квадрупольної електростатичної аналогії.

Є ще одна важлива особливість для взаємодії між колоїдними частинками в смектичному рідкому кристалі. Деформації директора в цьому

випадку, які визначаються з мінімуму вільної енергії в присутності колоїдних частинок в представленні Фур'є визначаються як

$$u(\mathbf{q}) = -\frac{2}{B} \sum_p \frac{A_p^*(\mathbf{q})}{[q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4]}, \quad (5.98)$$

де оператор $\hat{A}_p(\mathbf{q})$ – фур'є-представлення оператора $\hat{A}_p(\mathbf{r})$. Підставивши дане рішення в вільну енергію, можна визначити енергію взаємодії між p та p' колоїдними частинками у вигляді

$$U_{pp'}^0 = \frac{1}{\pi^3 B} \hat{A}_p \hat{A}_{p'} \partial_\perp \partial'_\perp \int d\mathbf{q} \frac{e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4}, \quad (5.99)$$

де $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}$ позначає відстань між частинками. З цього виразу можна зробити висновок про те, що взаємодія хоч і може бути представлена через мультипольні моменти електростатичної аналогії, але функція Гріна не відповідає функції Гріна рівняння електростатики. Таким чином, це тільки зручна форма представлення, а не загальний закон взаємодії для колоїдних частинок в смектичному рідкому кристалі. Це ще більше помітно в представленні взаємодії колоїдних частинок у холестеричному рідкому кристалі. Необхідно зазначити, що основним моментом мотивації того чи іншого характеру взаємодії в різних рідких кристалах є структура і симетрія розподілу директора в основному недеформованому стані. У випадку холестеричного рідкого кристала функції Гріна для обох введених змінних повністю відповідають електростатичній аналогії. Наприклад, для змінної $u(\mathbf{r})$ маємо звичайну функцію Гріна $G_u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$, а також екрановану функцію Гріна $G_v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \exp(q|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ для змінної $v(\mathbf{r})$. Але в цьому випадку виникають проблеми в інтерпретації поверхневої вільної енергії як джерела деформацій. Поверхнева енергія не може бути представлена напрямки через введені мультипольні коефіцієнти, а тільки через їх непрості комбінації, а крім того, самі константи починають залежати від точок простору, в яких вони визначаються. У випадку великих частинок, коли потрібно враховувати розподіл директора на поверхні можна використати таке представлення поверхневої енергії:

$$F_s = 2 \sum_p \oint ds W(\mathbf{s}) \nu_\perp \mathbf{n}_\perp^0(\mathbf{r}_p) \{ \nu_\perp \hat{L}(\mathbf{s}) \delta \mathbf{n}_\perp(\mathbf{r}_p) + \nu_z \hat{L}(\mathbf{s}) \delta \mathbf{n}_z(\mathbf{r}_p) \}, \quad (5.100)$$

з якого можна побачити, що у випадку холестеричного рідкого кристала існує два деформаційних заряди, і таким чином, існує кулонівська взаємодія для частинок зі звичайною дипольною конфігурацією деформацій директора основного стану. Для малих колоїдних частинок така взаємодія відсутня.

Таким чином, можна зробити такий загальний висновок з приводу взаємодії колоїдних частинок у різних рідких кристалах. Характер взаємодії між колоїдними частинками, в першу чергу, визначається характером порушень симетрії розподілу директора основного стану мезофази. При визначенні ефективної деформаційної взаємодії колоїдних частинок використовується лінійність теорії, яка може бути використана у випадку малих частинок або малих деформацій основного стану директора. У випадку великих частинок про буквальну аналогію з електростатикою мови бути не може і потрібно використовувати зовсім інші представлення для точного визначення характеру, а тим більше величини парної взаємодії колоїдних частинок у довільних рідких кристалах.

Розділ 6

Структури в системі колоїдних частинок

В даному розділі будуть розглянуті можливі структури в системі колоїдних частинок в рідких кристалах. Таких структур вже експериментально спостережено дуже багато і з цієї причини неможливо зупинятися на всіх. Предметом розгляду будуть тільки ті структури, до яких були або можуть бути причетні розроблені нами теоретичні підходи і розрахунки. Тим більше, що перша структура була спостережена за безпосередньої участі, а передбачені можливості побудови таких структур були просто використані іншими авторами.

Фізичні властивості рідкокристалічних колоїдів багатші за властивості звичайних колоїдів за рахунок існування додаткових пружних властивостей, індукованих додатковими ступенями вільності, що зумовлює орієнтаційне впорядкування. Деформація пружного поля приводить до появи додаткової ефективної взаємодії між колоїдними частинками. Виникаюча анізотропна взаємодія може приводити до появи нових структур у системі внесених колоїдних частинок. Так, наприклад, частинки з дипольною конфігурацією директора навколо включення формують лінійні ланцюжки вздовж основного стану директора \mathbf{n}_0 [12, 87]. Частинки з квадрупольною конфігурацією директора формують зламані ланцюжки, які розміщуються під деяким кутом до основного стану рідкого кристала [88, 89, 90, 91]. Автори роботи [89] знайшли, що тверді макрочастинки з тангенціальними межовими умовами формують ланцюжки під кутом 30° до основного стану \mathbf{n}_0 , рис.6.1.

Каплі гліцерину на поверхні рідкого кристала з повітрям формують

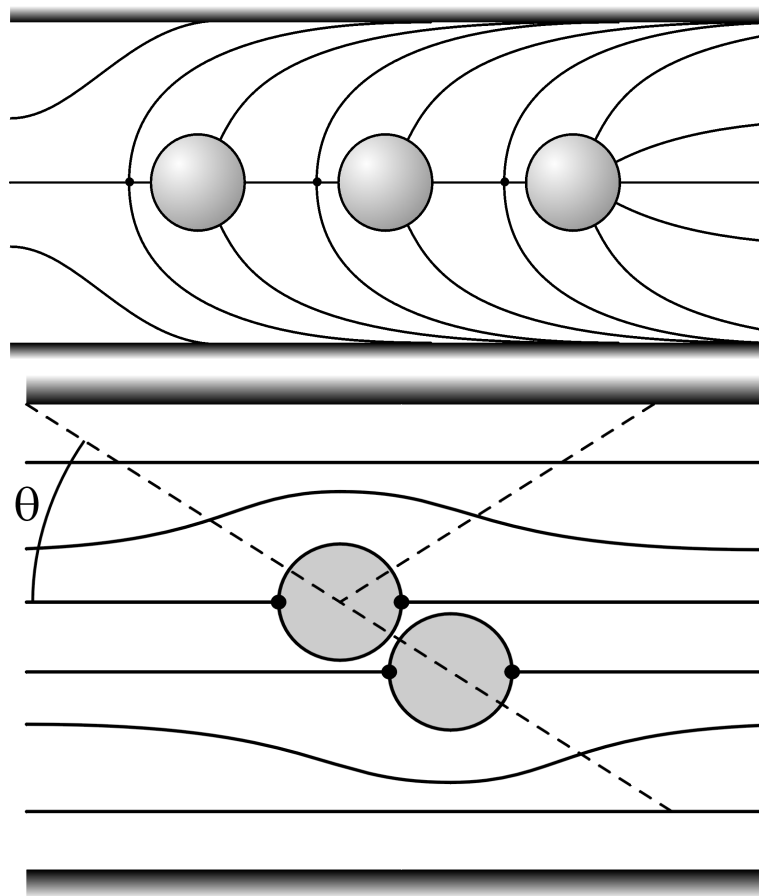


Рис. 6.1: Ланцюгові структури з дипольною і квадрупольною взаємодією

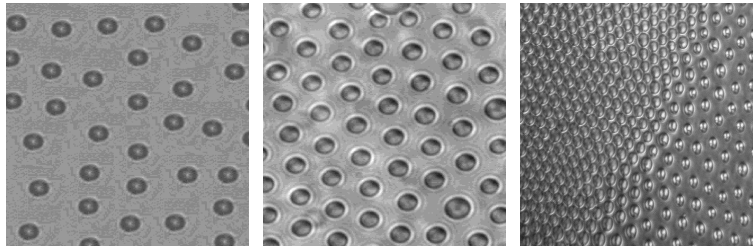


Рис. 6.2: Гексагональна структура в системі гліцеринових крапель на межі поділу рідкий кристал – повітря

2D гексагональну структуру з різними сталими ґратки [23, 96]. При цьому при однакових термодинамічних умовах можна спостерігати як звичайну, так і щільноупаковану гексагональну структури, рис.6.6.

Якщо до рідкого кристала додати оптично активні домішки, то за допомогою лазерного освітлення різної довжини хвилі можна змінювати сталу ґратки і формувати фотонні кристали з забороненими зонами для світла в мікрохвильовому діапазоні [97]. Були спостережені різні 2D кристалічні структури в тонких нематичних зразках, наприклад, 2D гексагональна квадрупольна структура [98], подібна антиферромагнетику 2D структура в системі дипольних частинок [98], а також гексагональна структура з частинок з мішаною конфігурацією директора в обмеженому зразку [101], 2D колоїдна структура з хіральних димерів у закрученому рідкому кристалі спостерігалася в [103]. Автори [99] стверджували, що спостерігали подібну структуру в суміші малих і великих колоїдних частинок. В таких системах малі частинки попадають в області великих деформацій, де присутні дефекти в розподілі директора, а вже такі комплекси не відрізняються від частинок з дипольним розподілом директора навколо такого включення. Не менш цікавим є формування 1D структур, побудованих за рахунок зміни локалізації топологічного дефекту [100]. Крім того, за ініціативою, але без участі автора, було побудовано також тривимірний колоїдний кристал [23]. Багато експериментальних результатів може бути пояснено з мінімуму вільної енергії Ландау – де-Жена [98], [104] методами комп'ютерного моделювання. Формування структур у плівці нематичного рідкого кристала, а також на межі поділу рідкого кристала з іншою речовиною інтенсивно вивчалася методом молекулярної динаміки в роботах [121] – [123].

Поведінка сукупності колоїдних частинок у рідкому кристалі.

Спробуємо аналітично описати поведінку системи включень, що внесені в пружне середовище з іншими фізичними властивостями. Мова буде йти про звичайні та рідкокристалічні колоїди, коли в рідину або в рідкий кристал вносяться вкраплення іншої речовини, розчинні або нерозчинні в цьому середовищі, які мають довільну форму, але відмінні від матриці діелектричні, механічні та інші властивості.

Перш за все зазначимо, що в такій системі включень, за рахунок перерозподілу зарядів та деформації пружного поля, що описує середовище, може виникати різної природи взаємодія між такими включеннями. А це, в свою чергу, може приводити до різного роду впорядкування в системі колоїдних частинок. Про природу взаємодії між макроскопічними частинками, які знаходяться в довільному середовищі, говорилося раніше, тепер мова буде йти про можливі механізми формування структур у системі таких включень.

Колоїдні частинки, внесені в рідке середовище, мають природну тенденцію до агрегації за рахунок притягання ван-дер-ваальса. Однак, у більшості випадків, частинки залишаються диспергованими, оскільки процес агрегації там відбувається досить повільно. Ще в 1809 році, Рассел визначив, що в багатьох природних колоїдах частинки заряджені. І тільки в кінці століття, було встановлено, що результуюче електростатичне відштовхування може бути достатнім для стабілізації колоїдів. Загалом, заряджені колоїдні частинки взаємодіють не тільки одна з одною, а й з оточуючими їх іонами.

Спочатку вивчалася поведінка частинок, які вносилися в довільну рідину. Це були прості колоїди та емульсії. Якщо частинки не повністю занурені в рідину, а знаходяться на поверхні, то вони своєю вагою будуть деформувати пружну поверхню і при цьому буде виникати і капілярна взаємодія. Якщо макроскопічні вкраплення знаходяться в рідкому кристалі, то як було показано вище, взаємодія за рахунок деформацій пружного поля директора на порядки більша за приведені. Тим не менше, при деяких обставинах вони можуть бути порівняні і тільки комбінація всіх сил може пояснити все, що відбувається під час дослідження колоїдів та емульсій на основі рідких кристалів.

Результати теоретичних розрахунків та експериментальних спостережень говорять про те, що можуть бути створені необхідні умови для виникнення різного роду структур у системі включень. Хоча у випадку сильного зчеплення навколо включення створюються дефекти, а у

випадку слабого зчеплення дефектів немає, тим не менше, як показано в роботі [114], в обох випадках на далеких відстанях взаємодія має однаковий характер. Наприклад, для сферичних включень ця взаємодія квадрупольна $\phi_2(r_{ij}) \propto r_{ij}^{-5}$, і залежить від кута θ_{ij} між директором та радіусом-вектором відстані між ними. Необхідно зазначити, що квадрупольна взаємодія завжди існує для сферичних включень незалежно від величини та характеру зчеплення.

Проаналізуємо умови, коли такий характер взаємодії може приводити до впорядкування в системі сферичних включень. При цьому врахуємо той факт, що два включення не можуть займати одне і те саме місце в реальному просторі, що приводить до додаткового відштовхування, коли вкраплення наближаються на відстань, рівну діаметру. З врахуванням цього додаткового відштовхування, аналогічного до відштовхування твердих сфер, вільну енергію системи включень можна записати в фур'є-представленні в термінах концентрації у вигляді:

$$F_c = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left\{ -\frac{1}{2} K(\alpha R_0^3)^2 \frac{(\mathbf{q}_\perp \mathbf{q}_z)^2}{\mathbf{q}^2} + NV \right\} c_{\mathbf{q}} c_{-\mathbf{q}}. \quad (6.1)$$

Можлива структура в даному випадку визначається з умови

$$-\frac{1}{2} K(\alpha R_0^3)^2 \frac{(\mathbf{q}_\perp \mathbf{q}_z)^2}{\mathbf{q}^2} + NV = 0, \quad (6.2)$$

звідки отримуємо хвильовий вектор можливої структури

$$\mathbf{q}_\perp^2 = \frac{NV \mathbf{q}_z^2}{\frac{1}{2} K(\alpha R_0^3)^2 \mathbf{q}_z^2 - NV}. \quad (6.3)$$

Тепер, якщо

$$\frac{1}{2} K(\alpha R_0^3)^2 \mathbf{q}_z^2 \succ NV, \quad (6.4)$$

то отримаємо

$$\mathbf{q}_\perp^2 = \frac{2NV}{K(\alpha R_0^3)^2}, \quad (6.5)$$

і можливе утворення періодичної структури з періодом

$$\lambda = \frac{K(\alpha R_0^3)^2 \pi}{NV}. \quad (6.6)$$

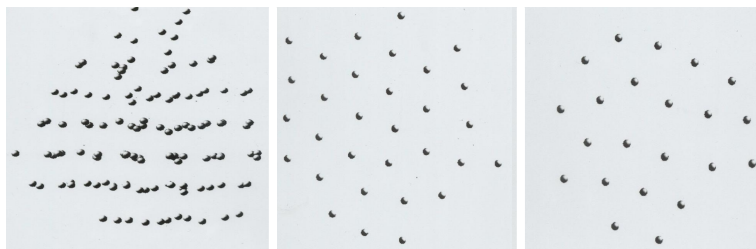


Рис. 6.3: Результати комп'ютерних розрахунків для системи твердих частинок в обмеженому кубічному зразку нематичного рідкого кристала

Таким чином, проілюстрована можлива структура, що може бути результатом такої взаємодії. В цьому випадку була врахована тільки взаємодія в системі крапель і не врахована температура. Результати комп'ютерних розрахунків, рис.6.3, підтверджують, що система включень в обмеженому зразку утворює декілька структур [28]. Перша структура пов'язана з періодичним розміщенням площин, де знаходяться включення, і вільним від включень простором. Друга структура утворюється в самих площинах, де можна відзначити двовимірне гексагональне впорядкування в системі включень, так і формування квазікристалічної структури. Результати комп'ютерних розрахунків збігаються з аналітичними результатами, хоча зразок при комп'ютерному моделюванні мав кубічну форму на відміну від циліндричної форми для аналітичних результатів [28]. Приведені теоретичні розрахунки показують, що в системі включень, які внесені в рідкий кристал, можуть виникати різного роду структури, що зумовлені взаємодією через деформацію пружного поля директора, рис.6.3.

Надструктури, індуквані включеннями. В цьому розділі розглянемо ще одну просторово-неоднорідну структуру, що може бути індуквана в системі включень в рідкому кристалі. Раніше вже описані структури, що пов'язані з впорядкуванням центрів мас. Цілком можливо, що при просторовому впорядкуванні відбувається ще й орієнтаційне впорядкування включень, коли вони не мають симетричної форми. Це можуть бути несиметричні циліндри або включення у вигляді бананів, які не симетричні по формі. В такій системі можуть бути два можливих переходи з просторовим та орієнтаційним впорядкування. Наприклад, спочатку

відбудеться просторове впорядкування центрів мас включень, а потім їх орієнтаційне впорядкування [153]. Це не виключає і зворотного: спочатку може відбутися орієнтаційне впорядкування, а потім центри мас включень створюють періодичний просторовий порядок.

Аналогічна форма молекул рідкого кристала індукує холестеричну фазу. Те саме може відбутися в системі хіральных макроскопічних включень, внесених в нематичний рідкий кристал. З попереднього теоретичного аналізу [153] випливає, що якщо включення мають хіральну форму, то відмінним від нуля є коефіцієнт β_{klm} з усіма різними індексами, це так званий повністю асиметричний тензор. В цьому випадку між хіральними включеннями через деформацію пружного поля директора існує взаємодія [153] :

$$U_{ch} = \beta_{123}\beta_{123} (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2) \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}_1)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}_2) - r^2(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2)}{r^5}, \quad (6.7)$$

де вектори $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ – одиничні базисні вектори головних осей хірального включення. Така взаємодія приводить до холестеричного впорядкування довгих осей хіральных включень і в системі таких включень імітується спіральна структура, аналогічна холестеричній фазі, за винятком того що структурною одиницею в цьому випадку є самі макроскопічні включення, а не молекули рідкого кристала. Було показано, що орієнтація довгих осей включень виходить з площини спіралі і цей вихід має періодичну поведінку. Отриманий період неспіввимірний ні з періодом початкової ґратки, ні з кроком спіральної структури орієнтації довгих осей включень. Таким чином, при просторовому впорядкуванні центрів мас хіральных включень в орієнтаційному впорядкуванні довгих осей включень може виникнути ще одна неспіввимірна структура [153].

Комірчана структура феронематика. В цьому розділі мова буде йти про колоїдні частинки, які мають магнітний або дипольний моменти. Подивимося, які основні характеристики частинки необхідні для того, щоб змінити саму матрицю. Рішення 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 $\delta\mathbf{n} = (\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y, 0)$, яке ми вже розглядали вище. 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 $\nabla^2 \omega_z = 0$. В цьому випадку,

найбільш загальний вигляд вектора ω , який зникає на великих відстанях від частинки, можна записати у вигляді

$$\omega = \frac{\alpha}{r} + \beta \nabla \frac{1}{r} + \dots, \quad (6.8)$$

де α – вектор, а β – тензор другого рангу, який не залежать від відстані, але залежать від орієнтації частинки. Тепер можна показати, 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 тільки член з α . Величина моменту кручення задається формулою

$$\Gamma_t = K \int_{\Sigma} d\Sigma \nabla \left(\frac{1}{r} \right) = 4\pi K \alpha. \quad (6.9)$$

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 буде діяти момент кручення. Обидва ці моменти повинні 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, і наявна деформація на далеких відстанях, яка спадає як $\frac{1}{r}$, що фактично і зумовлює взаємодію кулонівського типу на великих відстанях від частинок несиметричної форми.

За відсутності специфічного моменту кручення частинки, для яких $\alpha = 0$, а $\beta = -\beta_0$, оскільки ця величина повинна бути парною функцією від рівноважного директора і при обертанні навколо цього рівноважного розподілу ніщо не змінюється. Тоді маємо

$$\omega = -\beta_0 \nabla \left(\frac{1}{r} \right) = \beta_0 \frac{\mathbf{r}}{r^3}. \quad (6.10)$$

Оскільки ω – аксіальний вектор, а $\nabla \left(\frac{1}{r} \right)$, то β_0 – псевдоскаляр, який може бути відмінний від нуля, тільки, якщо внесена частинка не має дзеркальної симетрії.

Тепер можна розглянути сукупність таких частинок, що 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

$$\omega = - \sum_p \beta_0 \nabla \left(\frac{1}{r_p} \right), \quad (6.11)$$

де p визначає номер частинки. В такому вигляді величина ω ідентична електростатичному полю, створеного зарядами β_0 в довільних точках зразка. Тоді відповідно до рівняння Пуасона

$$\operatorname{div} \omega = 4\pi c \beta_0, \quad (6.12)$$

де c – концентрація, причому $\operatorname{rot} \omega = \mathbf{0}$. Рішення, 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, що не мають дзеркального відображення, внесені в нематичний рідкий кристал, приводять до виникнення спіральної структури в такому новому середовищі. Таке середовище можна назвати індукованим холестериком. Якщо частинки мають макроскопічні розміри, то таке закручування не важко зрозуміти, оскільки кожна частинка деформує пружне поле директора і області деформацій складаються, то природно, що самим вигідним станом такого нового деформованого частинками середовища може бути спіральна структура.

В 1970 році Брошар та де-Жен запропонували розглянути рідкокристалічну матрицю з феромагнітними зернами, які дозволяють переорієнтувати молекули рідкого кристала за допомогою слабого магнітного поля [174]. Автори описали таку систему теоретично і передбачили, що матриця з такими домішками в слабкому зовнішньому магнітному полі демонструє колективну переорієнтацію при $H \sim 10G$. Було передбачено ефект сегрегації, тобто концентрація таких зерен змінюється від точки до точки і залежить від прикладеного магнітного поля. В роботі [179] автори спостерігали експериментально колективну поведінку зерен у рідкому кристалі MBVA як деформацію директора за наявності слабого зовнішнього магнітного поля $H < 1G$. В цьому експерименті зерна покривалися активною речовиною, яка забезпечує нормальне зчеплення на поверхні, так що магнітні зерна повинні орієнтуватися перпендикулярно директору за відсутності магнітного поля. Така система також теоретично досліджувалася в роботі [59]. Автори показали, що при прикладанні магнітного поля з'являється кут відхилення зерна від директора \vec{n}_0 ,

який відмінний від $\pi/2$ або 0 для довільного зчеплення. Для описання експериментальної залежності від величини магнітного поля, а також концентрації магнітних зерен і товщини рідкого кристала, в роботі [59] було запропоновано такий вигляд густини вільної енергії:

$$F = \frac{1}{2} [K_{11}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2 + \mathbf{K}_{22}(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})^2 + \mathbf{K}_{33}(\mathbf{n} \times \operatorname{rot}\mathbf{n})^2] - \\ - M_s f \cdot (\mathbf{m}\mathbf{H}) + \frac{k_b T f \ln f}{v} - \frac{f W A (\mathbf{n}\mathbf{m})^2}{d}. \quad (6.13)$$

В даному виразі f – об’ємна доля, що займають частинки $f = cv$, v – об’єм частинки; M_s – намагніченість зерен, d – діаметр, $A \sim 1$ константа. Такий функціонал відрізняється від того, що пропонували автори [174] тільки останнім членом. Останній член малий для слабкого зчеплення $0 < \theta < \pi/2$. Мінімізуючи по величині f , при незмінній кількості частинок, отримуємо

$$f = f_0 \exp \left[\frac{\mu \mathbf{H} \mathbf{m}}{k_b T} + \frac{W A v (\mathbf{n}\mathbf{m})^2}{d k_b T} \right], \quad (6.14)$$

де f_0 визначається з повної кількості зерен $\bar{f} = Nv = \int f(r) dV$. Автори [59] знайшли, що зерна збираються в центрі зразка за наявності магнітного поля. Для слабкого поля $H < 10G$ залежність $f(z)$ має вигляд

$$f(z) = \bar{f} [1 + \rho^2 D^2 (1 - 12z^2/D^2)/48\lambda^2], \quad (6.15)$$

де $\lambda = \left(\frac{K_{33}v}{2fk_bT} \right)^{1/2}$, а D – товщина зразка, $\rho = M_s v H / k_b T$, $M_s \sim 340G$, $v \sim 2 \cdot 10^{-15} \text{cm}^3$. При великих полях концентрація збільшується в центрі більш швидко ніж було отримано при комп’ютерних розрахунках. Але при полях $H \sim 30G$ експериментально показано [179], що деформація орієнтаційного впорядкування ”утворює комірчану текстуру” з розмірами комірки порядку декількох мікрон. Критична кількість магнітних зерен у центрі групується в агрегати. Таку сегрегацію можна пояснити, якщо диполь-дипольна взаємодія між зернами менша за взаємодію зерна з магнітним полем.

Кожен магнітний момент $\mu = M_s v$ індукує взаємодію $E_{dd} = \mu^2/R^3$, де R – середня відстань між частинками $R^{-3} \sim c \sim 10^{10} \text{cm}^3$. При умовах експерименту дипольна взаємодія $E_{dd} \sim 4 \cdot 10^{-15} \text{erg}$, а енергія взаємодії з зовнішнім магнітним полем $H \sim 10G$ порядку $E_H = \mu H \sim 3 \cdot 10^{-12} \text{erg}$

і виконується зворотна умова $E_H \gg E_{dd}$. Таким чином, потрібно знайти додатковий механізм формування комірчаних структур.

Спробуємо пояснити індуковані магнітним полем комірчані текстури приймаючи до уваги пружну енергію взаємодії між зернами через деформацію пружного поля директора [57]. Ефективна енергія взаємодії в загальному випадку має вигляд

$$U_{pp'} = -\frac{1}{4\pi K} \widehat{A}_l^p \widehat{A}_{l'}^{p'} \circ Q_{l,l'}^+ \frac{\exp(-\xi R)}{R}, \quad (6.16)$$

де у визначенні \widehat{A}_l^p можна залишити тільки перший член розкладу $\widehat{A}_l = \alpha_{lm}(\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{k}_m)$, оскільки в наступних вищій степені спадання, ніж $1/R$. В нашому випадку $Q_{l,l'}^+ = 1$. Для циліндричних частинок, тензор $\alpha_{lm} = 2 \oint ds W(s) \nu_l(s) \nu_m(s)$ має такі компоненти: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = dL\pi W$, $\alpha_{33} = d^2\pi W$, а інші $\alpha_{lm} = 0$, L – довжина зерна, причому $\alpha_{33}/\alpha_{11} = d/L \sim 0.1$. Тоді енергію взаємодії між циліндричними частинками можна записати таким чином:

$$U_{cyl}(R) = -\frac{\alpha_{11}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \exp(-\xi(\theta) R)}{4\pi K R}. \quad (6.17)$$

При рівноважній орієнтації $\theta = 0, \pi/2$ взаємодія і екранування відсутні. Введемо позначення $e = \frac{\alpha_{11}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{4\pi K}$ і розглянемо систему частинок з законом взаємодії $U(r) = -e \frac{\exp(-\xi r)}{r}$. Густина вільної енергії для такої системи може бути записана в стандартному вигляді:

$$F = \frac{kT}{v} \int f(R) \ln f(R) dV + \frac{1}{2v^2} \int f(\mathbf{R}) f(\mathbf{R} + \mathbf{r}) U(\mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r}. \quad (6.18)$$

Тепер можна знайти умови, коли в системі настає нестійкість в однорідному розподілі частинок. Будемо шукати розподіл концентрації $f(\mathbf{R}) = \mathbf{f}_0 + \delta \mathbf{f}(\mathbf{R})$, у вигляді суми однорідної концентрації \mathbf{f}_0 та доданку, який описує неоднорідний розподіл. Для довгохвильових неоднорідностей, масштаби яких значно більші за розміри самих частинок, можна використати розклад

$$f(\mathbf{R} + \mathbf{r}) \approx \mathbf{f}(\mathbf{R}) + (\mathbf{r} \nabla) \mathbf{f}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} (\mathbf{r} \nabla)^2 \mathbf{f}(\mathbf{R}) \quad (6.19)$$

і отримати вільну енергію в термінах неоднорідної концентрації у вигляді

$$F - F_0 = \frac{1}{2} \int N \delta f^2(\mathbf{R}) + \mathbf{M} (\nabla \delta \mathbf{f})^2, \quad (6.20)$$

де

$$N = 2kT/v + \frac{1}{v^2} \int_{r_0}^{\infty} U(r)dr, \mathbf{M} = -\frac{1}{2\mathbf{v}^2} \int_{r_0}^{\infty} \mathbf{U}(\mathbf{r})\mathbf{r}^2 d\mathbf{r}, \quad (6.21)$$

r_0 – середній розмір частинок. Для нашого випадку $r_0 \ll 1$ і можна отримати явний вигляд $N \approx \frac{2kT}{f_0 v} - \frac{4\pi e}{\xi^2 v^2}$ та $M \approx \frac{12\pi e}{\xi^4 v^2}$. В критичній точці $N \sim \frac{4\pi e}{\xi^2 v^2}$, і тоді розмір просторової неоднорідності можна визначити як:

$$l_{inst} = \sqrt{2M/N} \sim \frac{1}{\xi}, \quad (6.22)$$

де $\xi^{-1}(\theta) = \sqrt{K/c|a(\theta)|}$ – довжина екранування. Для експерименту з циліндричними частинками [57] $S \approx RL$, з радіусом зерна $R \approx 0.05 \mu m$, та довжиною $L \approx 0.5 \mu m$ при пружній константі $K \sim 10^{-7} dyn$ та енергії зчеплення $W \sim 10^{-3} dyn/cm$, для концентрації $c \approx 10^{10} cm^{-3}$ ми знаходимо, що $\xi^{-1} \sim 60 \mu m$ порядку розміру комірки. Для таких концентрацій довжина екранування $\xi^{-1} \gg \langle l \rangle$. більша за середню відстань між частинками $\langle l \rangle \sim 5 \mu m$, і відповідає за просторову неоднорідність концентрації частинок. Концентрація та зчеплення можуть змінюватися і будуть змінюватися розміри комірки.

Комірчана структура звичайних колоїдів. Виникає питання, чи комірчані структури формуються тільки в системі циліндричних включень, чи це є основна структура в системі твердих частинок, що знаходяться в рідкому кристалі. Таким включенням може виступати і мікроскопічна частинка, навколо якої формується сольватна оболонка, яка може мати макроскопічні розміри. Таке сольватне утворення можна розглядати як макроскопічне включення і можна застосовувати раніше запропонований підхід [57]. Необхідно відзначити, що комірчані структури формуються в великій кількості систем незалежно від природи структурних одиниць. Експериментально спостерігалися комірчані структури в звичайних колоїдах [183, 184], в рідкокристалічних колоїдах [31, 179] та в багатьох інших системах.

Спочатку спробуємо дати термодинамічне описання формування комірчаних структур у системі взаємодіючих частинок в звичайних колоїдах. Якщо в системі частинок існує взаємодія, то вільну енергію системи в термінах концентрації можна записати у вигляді

$$F = F_p + F_s + F(n), \quad (6.23)$$

де перший член вільної енергії

$$F_p = \int U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{f}(\mathbf{r}) \mathbf{f}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots \quad (6.24)$$

являє собою енергію взаємодії в термінах функції просторового розподілу частинок $f(\mathbf{r})$, де $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ – енергія парної взаємодії між частинками,

$$F_s = \int \{f(\mathbf{r}) \ln f(\mathbf{r}) + [1 - f(\mathbf{r})] \ln [1 - f(\mathbf{r})]\} d\mathbf{r} \quad (6.25)$$

являє собою ентропійну частину вільної енергії і враховує той факт, що дві частинки не можуть займати одне й те саме просторове положення. Остання частина вільної енергії описує енергію змочування або зчеплення окремої частинки з середовищем, де вона знаходиться. Для звичайних колоїдних частинок – це енергія адгезії, а для частинок в рідкому кристалі – це енергія зчеплення:

$$F_n = \int f(\mathbf{r}) \sum_i \mathbf{W}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6.26)$$

де $W(r)$ включає мікроскопічну інформацію про взаємодію середовища з поверхнею окремої частинки. З мінімуму вільної енергії можна знайти самоузгоджене рішення для просторового розподілу частинок $f(r)$. Такий розподіл може бути як просторово однорідним, так і неоднорідним в залежності від характеру та величини взаємодії, концентрації та температури. Якщо розподіл частинок однорідний, то середнє значення $f(\mathbf{r}) = c$ рівне константі, де c – відносна концентрація частинок. Якщо концентрація неоднорідна, то додаткове відхилення від однорідного розподілу можна шукати у вигляді $f(\mathbf{r}) = c \pm \varphi(\mathbf{r})$, де $\varphi(\mathbf{r})$ враховує не однорідність в розподілі частинок. Тепер можна перейти до неперервного випадку, врахувавши довгохвильовий розклад для функції просторового розподілу:

$$\varphi(\mathbf{r}') = \varphi(\mathbf{r}) + \rho_i \partial_i \varphi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \rho_i \rho_j \partial_j \partial_i \varphi(\mathbf{r}) + \dots \quad (6.27)$$

Це завжди можна зробити, якщо ми цікавимося неоднорідностями в розподілі частинок набагато більшого масштабу, ніж розмір самих частинок. Якщо позначити відстань між частинками як $\rho = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, то зміну вільної енергії за рахунок неоднорідного розподілу можна записати як:

$$\Delta F(\varphi) = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} l^2 (\nabla \varphi)^2 - \frac{1}{2} \mu^2 \varphi^2 + \frac{1}{4} \lambda \varphi^4 - \varepsilon \varphi \right\}, \quad (6.28)$$

де

$$\mu^2 \equiv \left(V - \frac{kT}{c(1-c)} \right), \quad V = \int U(\rho) d\rho, \quad (6.29)$$

та

$$l^2 = \int U(\rho) \rho^2 d\rho, \quad (6.30)$$

λ враховує можливу нелінійність в системі за рахунок колективного характеру взаємодії. Коефіцієнт $\varepsilon = N4\pi R^2 W$ являє енергію змочування частинок середовищем, де R – розмір частинок, а W – величина енергії цього змочування. Для вирішення задачі про неоднорідний розподіл частинок, необхідно приймати до уваги умови нормування: $\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mathbf{N}$, $\int \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mathbf{0}$. Вираз для вільної енергії в цьому випадку не відрізняється від виразу вільної енергії, що описує фазовий перехід першого роду, на якому вже зупинялися неодноразово. Тепер очевидно, що за умови

$$kT_c = c(1-c)V \quad (6.31)$$

однорідний розподіл частинок вже не буде стійким, а з умови мінімуму функціонала вільної енергії

$$\Delta \varphi - \frac{dV}{d\varphi} = 0, \quad (6.32)$$

де

$$V = -\frac{1}{2} \mu^2 \varphi^2 + \frac{1}{4} \lambda \varphi^4 - \varepsilon \varphi, \quad (6.33)$$

можна знайти мінімальний розмір кластера або зародку “нової” фази $\tilde{R}_0 = \frac{2\varepsilon}{\lambda}$. Тепер зародок нової фази визначається повністю через параметри, що представлені тільки виключно через взаємодію в системі. Підставивши отриманий розмір “нової” фази в вільну енергію, можна знайти приріст енергії за рахунок формування такого неоднорідного розподілу $\Delta F = \frac{8\pi\sigma R^2}{3}$ і визначити ймовірність появи зародку “нової” фази:

$$P(\tilde{R}) = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{8\pi\sigma R^2}{3}\right), \quad (6.34)$$

Для того щоб описати особливості поведінки системи включень, що внесені в рідкий кристал, необхідно приймати до уваги ефективну пружну взаємодію таких включень через деформацію поля директора. Коли відома енергія взаємодії, можна досліджувати колективну термодинамічну поведінку системи включень і дослідити критерії формування можливих структур у такій системі.

Комірчані структури. Загальний підхід. Тепер спробуємо знайти більш загальний підхід до описання комірчаних структур. Як видно з попереднього викладу, для кожного випадку формування комірчаних структур доводиться знаходити свій механізм і причини для їх виникнення. Необхідно відзначити, що комірчані структури формуються в великій кількості систем незалежно від природи структурних одиниць. Як вже зазначалося, експериментально спостерігалися комірчані структури в звичайних колоїдах [183, 184], в рідкокристалічних колоїдах [32, 179] та в багатьох інших системах. Особливий інтерес становлять комірчані структури в системі галактик, що можна бачити, спостерігаючи за зоряним небом [185]. Комп'ютерне моделювання системи структурних одиниць з чистим гравітаційним притяганням приводить до дуже схожої картини розміщення галактик. Спробуємо знайти головні причини формування саме комірчаних структур у системі взаємодіючих частинок. Спочатку розглянемо систему невзаємодіючих частинок і визначимо умови формування пустоти (області, де немає частинок) в однорідному їх розподілі. Така задача вперше вирішена в [185] для однорідного розподілу частинок з густиною c . Розглянемо ймовірність формування однієї пори або пустоти (області, де немає частинок) розміру r . Дана ймовірність $p(r)dr$ присутності частинок на відстані між r та $r + dr$ рівна ймовірності того, що частинки відсутні в області розміру r , помноженій на ймовірність присутності на відстані, більшій за даний розмір. Дану умову можна записати за допомогою такого співвідношення:

$$p(r)dr = \left\{ 1 - \int_0^r p(r')dr' \right\} 4\pi cr^2 dr, \quad (6.35)$$

дане співвідношення можна записати в еквівалентній диференціальній формі:

$$\frac{d}{dr} \left\{ \frac{p(r)}{4\pi cr^2} \right\} = -p(r) = - \left\{ \frac{p(r)}{4\pi cr^2} \right\} 4\pi cr^2. \quad (6.36)$$

Отримане рівняння має рішення

$$p(r) = 4\pi cr^2 \exp\left(-\frac{4\pi cr^2}{3}\right). \quad (6.37)$$

Ймовірність знаходження частинки $p(r)dr$ на відстані між r та $r + dr$ еквівалентна ймовірності відсутності частинок в об'ємі V , помноженій на ймовірність $c dV$ знайти частинки в об'ємі між V та $V + dV$: $p(r)dr = cPdV$. З цього співвідношення можна знайти ймовірність формування області без частинок в об'ємі V у вигляді

$$P(V) = \exp(-cV) = \exp(-N), \quad (6.38)$$

що відповідає розподілу Пуассона. Таким чином, в системі невзаємодіючих частинок можна знайти область без частинок і ймовірність такого розподілу відповідає розподілу Пуассона. Чесно кажучи, нічого дивного в цьому результаті нема, оскільки в більшості випадків реалізація довільної події відповідає такому розподілу. Дивно, що саме такому.

Тепер спробуємо визначити ймовірність формування області без частинок в системі, де вони взаємодіють. Спробуємо знайти ймовірність формування пори об'єму V у випадку взаємодіючих частинок. Для цього використаємо розподіл великого канонічного ансамблю N частинок в об'ємі V при температурі T , стандартний вигляд якого можна записати як [185]:

$$W(N) = \exp\{\beta\mu N - \beta F\}, \quad (6.39)$$

де $\beta = \frac{1}{kT}$ – обернена температура, μ – хімічний потенціал, а $F(N, V, T)$ – вільна енергія системи, яку можна визначити за допомогою канонічного розподілу. За допомогою великого канонічного розподілу можна знайти середнє значення довільної фізичної величини, яка залежить від кількості частинок. Знайдемо середнє значення величини $\exp(qN)$, яка спеціальним чином залежить від кількості частинок. Середнє значення такої величини можна визначити як:

$$\begin{aligned} \langle \exp(qN) \rangle &= \sum_N \exp(qN) W(N) = \\ &G^{-1} \sum_N \exp\{(\beta\mu + q)N - \beta F\} \\ &\equiv \exp\{\Psi(\beta\mu + q) - \Psi(\beta\mu)\}, \end{aligned} \quad (6.40)$$

де використано відоме співвідношення між статистичною сумою великого канонічного ансамблю G і термодинамічним потенціалом:

$$\ln G(\mu, V, T) = \frac{PV}{kT} \equiv \Psi(\mu, V, T), \quad (6.41)$$

Отримане співвідношення можна переписати еквівалентним чином:

$$\sum_N z^N P(N) = \exp\{\Psi(z \exp(\beta\mu)) - \Psi(\exp(\beta\mu))\} = \exp(-\Psi) \exp(\Psi(z \exp(\beta\mu))), \quad (6.42)$$

де з лівого боку рівності написано визначення середнього значення довільної величини, що залежить від кількості частинок через функцію розподілу даної кількості частинок. З правого боку рівності визначено те саме середнє значення через великий канонічний розподіл. Якщо тепер отриманий вираз в правому боці рівності розкласти в ряд по z і прирівняти однакові члени ряду по z з обох боків рівності, то можна знайти функцію розподілу по кількості частинок в виділеному об'ємі у вигляді:

$$P(N) = \exp(-\Psi) \frac{\exp(\beta\mu)^N}{N!} (\exp\Psi)_0^N, \quad (6.43)$$

де

$$(\exp\Psi)_0^N = \left[\left(\frac{d}{d(z \exp(\beta\mu))} \right)^N \exp\Psi(z \exp(\beta\mu)) \right], \quad (6.44)$$

коли $z \exp(\beta\mu) = 0$. Після пророблених маніпуляцій можна записати ймовірність знайти область об'єму V , вільного від взаємодіючих частинок. Дану ймовірність можна записати у вигляді:

$$P(0) = \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right). \quad (6.45)$$

Якщо відоме рівняння стану системи, то в загальному випадку можна оцінити ймовірність формування області, де частинки відсутні у випадку системи взаємодіючих частинок. У випадку невзаємодіючих частинок відтворюється попередній результат розподілу Пуассона. Дана формула виглядає досить ілюстративною. Якщо згадати, що тиск, створений всередині пустоти, можна представити як тиск Лапласа $P = \frac{2\sigma}{R}$, де R – радіус пустоти, а σ – поверхневий натяг, створений частинками, то можна переписати ймовірність створення такої пустоти у вигляді:

$$P(0) = \exp\left(-\frac{8\pi\sigma R^2}{3kT}\right). \quad (6.46)$$

Отриманий результат являє собою ймовірність створення зародку “нової” фази при фазовому переході першого роду. Таким чином, ймовірність формування області без частинок визначається рівнянням стану системи взаємодіючих частинок, так ніби вони присутні в даній області. Крім того, формування порожнечи залежить від формування межі між частинками точно таким же чином, як при фазовому переході першого роду. Такі висновки є вагомим аргументом правильності запропонованого підходу для визначення ймовірності формування областей, вільних від частинок.

Тепер проведемо аналіз необхідних термодинамічних властивостей для формування областей, вільних від частинок, для систем слабозаємодіючих частинок. У загальному випадку, рівняння стану можна записати в стандартному вигляді:

$$\frac{PV}{kT} = N(1 - b), \quad (6.47)$$

де b – віральний коефіцієнт. Рівняння стану для газу твердих сфер можна записати як :

$$PV = kTN \frac{1 + \nu + \nu^2 - \nu^3}{(1 - \nu)^3}, \quad (6.48)$$

де $\nu = \frac{NV_0}{V}$ – фактор упакування, який визначається відношенням об’єму, що займають всі частинки до дозволеного об’єму.

Всі представлені рівняння стану мають вигляд рівняння Ван-дер-Ваальса, де окремо представлена взаємодія в системі. Тепер, якщо відомо рівняння стану системи, то можна оцінити ймовірність формування області без частинок у таких системах. Середній розмір області без частинок можна оцінити відстанню, де така ймовірність спадає в e раз. Для того щоб знайти середнє значення області без частинок, потрібно мати міру формування таких областей. На даний час така задача ще не вирішена і тому виявляється можливим проводити оцінки, використовуючи таке просте співвідношення. У випадку неззаємодіючих частинок можна записати, що $cV = 1$ або кількість частинок $N = 1$. Звідси випливає, що в системі неззаємодіючих частинок не можуть формуватися області без частинок! Якщо розглянути систему частинок, що слабо взаємодіють і використати рівняння стану, то можна оцінити об’єм області, вільний від частинок, таким чином:

$$\frac{PV}{kT} = N(1 - b) = 1, \quad (6.49)$$

або з рівності $(\frac{NV_0}{V})\frac{V}{V_0}(1-b) = 1$, що дає

$$V = V_0 \frac{1}{\nu(1-b)}, \quad (6.50)$$

де V_0 – об'єм однієї частинки, а ν – фактор упакування. Якщо $\nu \sim 1$ і віріальний коефіцієнт $b \ll 1$ малий, то можна стверджувати, що пустота в системі частинок, що слабо взаємодіють, створюватися не буде. Розмір пустоти може бути менший тільки за розмір частинки. Якщо фактор упакування зменшується і збільшується енергія взаємодії, то в такій системі можливе формування областей без частинок. Наприклад, якщо $\nu \sim 0,5$ або менший і $b = 0,5$, знаходимо, що $V \sim 3V_0$ або більший. Наступний приклад це газ твердих сфер. В цьому випадку в системі присутня короткодіюча взаємодія твердих сфер і з рівняння стану можна записати, що

$$V = V_0 \frac{(1-\nu)^3}{\nu(1+\nu+\nu^2-\nu^3)}. \quad (6.51)$$

Тепер, якщо $\nu \rightarrow 1$, отримаємо $V \rightarrow 0$. В цьому випадку реалізується щільно упакована структура і в такій системі не може формуватися область без частинок. Якщо $\nu \rightarrow 0$, то отримаємо $V = V_0 \frac{1}{\nu}$ що відповідає можливості формування області без частинок, що очевидно при даних припущеннях. Таким чином, можна зробити висновок про те, що формування областей, де частинки відсутні, повністю визначається величиною взаємодії в системі і концентрацією. У випадку, коли не можна записати в простому вигляді рівняння стану, аналіз формування областей, де частинки відсутні у системі взаємодіючих частинок, ускладнюється, але загальний висновок можна зробити і на підставі спрощеного розгляду.

Тепер можна стверджувати, що формування кластера нової фази, де концентрація частинок більша навколишньої, або області, вільної від частинок, має одну й ту саму природу. Кластер з іншою концентрацією, або пору в системі взаємодіючих частинок формує сама взаємодія. При відносній концентрації частинок, більшій за одну другу, будуть формуватися пори неперервного розподілу частинок, а при зменшенні концентрації – кластери з частинок та вільний простір. Співвідношення між областями, що займають частинки і вільним від них простором, залежить від концентрації частинок та від величини та характеру взаємодії в тому співвідношенні, яке дозволяє рівняння стану неперервного розподілу частинок.

Поведінка сукупності наночастинок в рідкому кристалі. Попередні дослідження стосувалися поведінки сукупності колоїдних частинок мікронних розмірів, для яких їх поверхня створює помітні деформації основного стану розподілу директора мезофази. На практиці, особливо в медицині і харчовій промисловості, становить інтерес дослідження сукупності частинок нанорозмірів [134]. Колоїдні розчини широко застосовуються як ліки, а також як харчові добавки з певними наперед заданими властивостями як самих частинок, так і середовища, де вони розчинені. Малі частинки, розчинені в рідких кристалах, являють собою композитні матеріали з унікальними властивостями. Механічні та оптичні властивості таких нових середовищ визначаються, в першу чергу, колективною поведінкою розчинених в мезофазі частинок. В залежності від розмірів такі частинки можуть формувати ланцюжки [12, 87, 88], анізотропні кластери [17], комірчані структури [31, 32], а також періодичні структури [14, 28]. Повідомлялося також про створення “м’якого” твердого тіла на основі рідкого кристала з розчиненими в ньому малими металічними частинками [43, 31]. Можливе формування структур у такій системі залежить від розмірів самих частинок, а також від розмірів комірки, тобто від величини та характеру взаємодії між колоїдними частинками. Про формування структур у системі макроскопічних частинок мова йшла раніше, а тепер розглянемо поведінку сукупності дуже малих колоїдних частинок в нематичному рідкому кристалі, рис.6.4. Поведінка малих за розмірами частинок у різних рідких кристалах може бути описана в одному теоретичному підході і деякі результати будуть справедливими як для смектиків, так і для холестериків, що показано в інших розділах книги.

Розглянемо особливості поведінки малих частинок у рідкому кристалі. В першу чергу необхідно відзначити, що малі частинки своєю поверхнею мало деформують пружне поле директора, але безпосередньо впливають на скалярний параметр порядку. Взаємодія через зміну скалярного параметра порядку досить короткодіюча і має притягуючий характер екранованої кулонівської взаємодії. Дана взаємодія була теоретично визначена вперше в роботах [37]. Тільки на малих відстанях енергія взаємодії стає більшою за теплову енергію і за цієї причини ентропійне розупорядкування відіграє вирішальну роль. Колективний характер взаємодії колоїдних частинок у рідкому кристалі за рахунок зміни скалярного параметра порядку було визначено в роботі [28]. На перший погляд виглядає, що такий характер взаємодії може приводити до формування

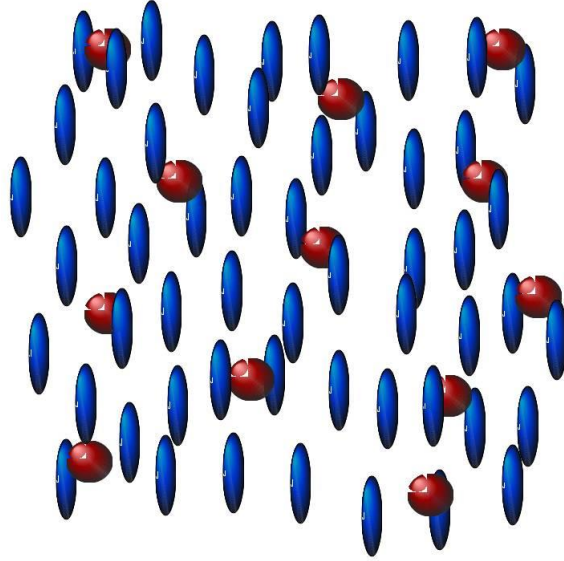


Рис. 6.4: Конфігурації розподілу директора навколо сферичного включення при тангенціальних та нормальних межових умовах на його поверхні

кластерів у системі таких частинок, а з цим і до формування комірчаних структур при великій концентрації колоїдних частинок. Спробуємо описати такий процес з точки зору причин формування можливих структур у системі малих колоїдних частинок у довільній мезофазі. Для цього можемо почати з виразу для густини об'ємної вільної енергії в термінах тензорного параметра порядку [56]:

$$f_b = \frac{1}{2} A Q_{ij}(\mathbf{r}) Q_{ij}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} L Q_{ij,k}(\mathbf{r}) Q_{ij,k}(\mathbf{r}), \quad (6.52)$$

де кома означає похідну по відповідній компоненті, а також підсумування по індексах, що повторюються, A – позитивна константа, оскільки ми вивчаємо сформований рідкий кристал після фазового переходу, $L > 0$ константа, що визначає величину енергії певних дозволених деформацій рідкого кристала. В подальшому будемо використовувати так зване одноконстантне наближення. Дію окремої колоїдної частинки на мезофазу можна врахувати через додатковий член у виразі для густини вільної енергії у вигляді

$$f_c = \frac{1}{2} W_{ij} f(\mathbf{r}) \mathbf{Q}_{ij}(\mathbf{r}), \quad (6.53)$$

де W_{ij} в загальному випадку – тензорний коефіцієнт, який визначає зв'язок між частинками і локальним параметром порядку, $f(\mathbf{r})$ – функція просторового розподілу частинок у рідкому кристалі. Тензорний параметр порядку для рідкого кристала задається відомим виразом:

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = S(\mathbf{r}) \left\{ \mathbf{n}_i \mathbf{n}_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right\}, \quad (6.54)$$

де \mathbf{n} – директор, а $S(\mathbf{r})$ – скалярний параметр порядку в об'ємі рідкого кристала. Тепер можемо записати вільну енергію системи в такому вигляді:

$$F_b = \frac{L}{2} \int d\mathbf{r} \{ Q_{n,j,k}(\mathbf{r}) Q_{ij,k}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\xi^2} Q_{ij}(\mathbf{r}) Q_{ij}(\mathbf{r}) + w_{ij} f(\mathbf{r}) \mathbf{Q}_{ij}(\mathbf{r}) \}, \quad (6.55)$$

де введені позначення кореляційної довжини $\xi^2 = \frac{L}{|A|}$ та $w_{ij} = \frac{W_{ij}}{L}$ нормалізованої константи зв'язку. Дана вільна енергія описує рідкий кристал в присутності колоїдних частинок. Зміни, внесені кожною частинкою, за наявності зв'язку між окремими частинками з рідким кристалом, приводять до зміни пружних властивостей нового середовища через зміну параметра порядку. Таким шляхом можна врахувати колективний ефект присутності колоїдних частинок і визначити самоузгоджену взаємодію між частинками у випадку високої їх концентрації. Сформульована проблема розпадається на дві простіші. Перша полягає в тому, щоб знайти розподіл параметра порядку в присутності частинок, а потім знайти колективну взаємодію між частинками відповідно до розмірів та їх геометричних характеристик (форми). Мінімум вільної енергії $\frac{\delta}{\delta Q_{ij}(\mathbf{r})} F = 0$ дає нам рівняння Ейлера – Лагранжа:

$$\Delta Q_{ij}(\mathbf{r}) - \frac{1}{\xi^2} Q_{ij}(\mathbf{r}) = w_{ij} f(\mathbf{r}), \quad (6.56)$$

рішення якого можна визначити у вигляді

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = w_{ij} \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (6.57)$$

де $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – функція Гріна попереднього рівняння, яка має вигляд

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{\xi}\right), \quad (6.58)$$

Даний результат являє собою просторовий розподіл параметра порядку у рідкому кристалі при функції просторового розподілу колоїдних частинок $f(\mathbf{r})$ малих розмірів. Підставимо знайдене рішення для $Q_{ij}(\mathbf{q})$ назад у вільну енергію і визначимо вільну енергію, яку створюють всі частинки, внесені в рідкий кристал. Дану вільну енергію можна записати у вигляді

$$F_b = \frac{Lw_{ij}^2}{2\xi^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r})f(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (6.59)$$

Цю вільну енергію можна розглядати як енергію взаємодії між областями рідкого кристала з концентрацією частинок $f(\mathbf{r})$ в різних просторових точках. Внесені частинки змінюють просторовий розподіл параметра порядку в залежності від концентрації і забезпечують ефективну взаємодію між різними областями рідкого кристала.

Отримавши пружну енергію внесених в рідкий кристал частинок, можна дослідити термодинамічні умови агрегації наночастинок і визначити умови формування нових структур у системі таких частинок. Критерій нестабільності однорідного розподілу частинок можна трактувати як умову формування просторово-неоднорідного розподілу при даній температурі, яка буде залежати від концентрації та характеристичної довжини нової структури. Для визначення термодинамічних умов формування просторово-неоднорідного розподілу частинок потрібно до пружної енергії додати ентропійну частину, яка може бути записана в стандартному вигляді:

$$F_s = kT \int \{f(\mathbf{r}) \ln f(\mathbf{r}) + [1 - f(\mathbf{r})] \ln[1 - f(\mathbf{r})]\} d\mathbf{r}. \quad (6.60)$$

Ентропійна частина враховує той факт, що дві класичні частинки скінчених розмірів не можуть займати одне й те саме просторове місце. Це свого роду принцип Паулі для класичних частинок.

Мінімум обох частин вільної енергії $F_b + F_s$ визначає самоузгоджене рішення для функції розподілу частинок у рідкому кристалі $f(r)$. Такий розв'язок являє собою деяку, термодинамічно стійку фазу поведінки частинок. Просторово неоднорідний розподіл частинок визначається характером взаємодії, температурою та концентрацією внесених частинок. Якщо розподіл частинок однорідний, то функція розподілу набуває значення відносної середньої концентрації частинок $f(\mathbf{r}) = c$, де c і визначає середню відносну концентрацію частинок. Неоднорідність розподілу частинок можна врахувати додатковим членом $f(\mathbf{r}) = c \pm \varphi(\mathbf{r})$, де $\varphi(\mathbf{r})$

описує просторову зміну функції розподілу частинок. Якщо неоднорідність розподілу частинок повільна і більша за міжчастинкову, то таким чином можна інтерпретувати зміну концентрації частинок у середовищі. Зміну вільної енергії неоднорідного розподілу можна записати як розклад по введених неоднорідності, використавши довгохвильовий розклад для концентрації. В цьому наближенні додаткову вільну енергію системи, як і раніше, можна записати в термінах зміни концентрації частинок у вигляді:

$$\Delta F(\varphi) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \{l^2 (\nabla\varphi)^2 + \mu^2 \varphi^2 + \}. \quad (6.61)$$

В нашому випадку $\mu^2 \approx \frac{kT}{c(1-c)} + 2\pi Lw_{ij}^2$, а $l^2 \approx +12\pi Lw_{ij}^2 \xi^2$. Ця система є нестійкою з довжиною нестійкості $\lambda = \sqrt{l^2/\mu^2} \sim 2\xi$ при $\frac{kT}{c(1-c)} < 2\pi Lw_{ij}^2$, ξ – кореляційна довжина. При оберненій нерівності довжина неоднорідності в розподілі частинок мала. Після формування областей з різною концентрацією частинок в областях їх скупчення виникає кулонівське притягання між ними на відстані декількох десятків нанометрів, що приводить до формування кластерів у системі малих частинок нанометрових розмірів [36, 37, 28]. В рідких кристалах кореляційна довжина $\xi \sim 1\mu m$, яка і є середнім розміром кластера з наночастинок. Формування кластерів є природним результатом пружної взаємодії областей з різною концентрацією частинок. Наявність частинок приводить до зміни впорядкування в самому рідкому кристалі, що, в свою чергу, зумовлює сегрегацію малих частинок. Рівноважний стан середовища являє собою просторово неоднорідний розподіл частинок з формуванням павутиноподібної комірчаної структури.

Експериментально спостережувані структури. В цьому розділі буде дано описання структур, що вже експериментально спостерігалися. Ґрунтуючись на отриманих раніше теоретичних результатах, дамо можливе пояснення таким структурам. Спочатку розглянемо можливі структури в звичайних колоїдах. Що формує такі структури? Для цього досить розглянути суму енергій взаємодії, описану вище. Для включень повністю занурених у рідину, треба прийняти до уваги відштовхування, спровоковане розподілом зарядів та ван-дер-ваальсівське притягання. Сума цих енергій більша, ніж декілька kT , а рівноважна відстань між частинками буде залежати від розміру включень. Для таких частинок

комп'ютерним моделюванням було показано, що вони можуть утворювати декілька структур. Спочатку однорідна рідка фаза у системі включень розбивається на шари, потім в цих шарах виникає кристалічне впорядкування, яке закінчується тривимірною кристалічною структурою. Якщо частинки плавають на поверхні рідини, то потрібно прийняти до уваги ще капілярну взаємодію, яка приводить до більшої різноманітності структур.

На поверхні рідини система частинок утворює ще хмари частинок, свого роду кластери, які плавають на поверхні рідини. Тут також була спостережена кристалічна структура. Слід зауважити, що такі структури формуються парною енергією взаємодії, яка за абсолютною величиною не перевищує декілька теплових енергій. Можна сказати, що такі структури досить стійкі, але мало пружні, бо енергія, яка їх об'єднує, не дуже велика. Як ми бачили раніше, енергія взаємодії між вкрапленнями в рідкому кристалі за рахунок деформації пружного поля директора значно більша і слід очікувати структури з більшою пружністю, тобто більш стійких до зовнішньої дії.

Ланцюгові структури

Вперше структури в системі включень в рідкому кристалі спостерігалися в роботі [17] і добре описані в [12]. Це були ланцюгові структури в системі крапельок води, що знаходяться в нематичному рідкому кристалі, рис.3.9. У воді знаходилася крапля нематика, в якій були менші крапельки води розмірами декількох мікрон. В краплі нематика краплі води утворювали ланцюгову структуру. Пізніше ті ж автори отримали ланцюгові структури крапель води в зразку рідкого кристала, що знаходиться між паралельними поверхнями, причому відстань між поверхнями була трохи більша за розміри крапель води. В роботі [88] було визначено, що енергія взаємодії між краплями має дипольний характер. Це можна визначити по швидкості, з якою краплі наближаються одна до одної. Якщо краплі залишити на довільній відстані і відпустити, то взаємодія між ними буде приводити до взаємного руху. Оскільки рідкий кристал являє собою в'язке середовище, то крім сил взаємодії присутня сила тертя. Якщо прирівняти силу тертя, яку в даному випадку можна представити як силу Стокса, силі, що виникає в результаті взаємодії, то можна по зміні швидкості взаємного руху визначити характер і величину взаємодії. В загальному випадку співвідношення між силою тертя та

силою взаємодії можна записати у вигляді:

$$6\pi\eta R_0 \frac{dr}{dt} = 2F(r), \quad (6.62)$$

де η – ефективний коефіцієнт тертя, а r – відстань між включеннями. Визначивши швидкість, можна відновити, як змінюється сила між частинками залежно від відстані. Експериментальні дані відтворили закон зміни сили як $F \sim \frac{1}{r^4}$, що відповідає дипольному характеру взаємодії.

Точно такий же характер взаємодії в тій самій експериментальній постановці був визначений для сферичних твердих частинок з розмірами від 4 до 11 мікрон з нормальними межовими умовами на поверхні. В обох випадках реалізуються умови сильного зчеплення і розподіл директора навколо включень має дипольну конфігурацію з особливостями в розподілі директора типу гіперболічного їжака. Оскільки розподіл директора має дипольну конфігурацію, то взаємодія має області притягання та відштовхування. При тангенціальних межових умовах за утворення ланцюгів відповідає квадрупольна взаємодія. У цьому випадку, мінімум енергії досягається, коли вектор відстані між частинками утворює деякий кут з напрямком директора. При квадрупольному характері взаємодії утворюються зигзагоподібні ланцюжки, а у випадку дипольної взаємодії – прямі.

Досліджувався також вплив на ланцюгові структури зовнішнього електричного поля. Якщо прикласти електричне поле вздовж ланцюжка, то виникає додаткова реальна диполь-дипольна взаємодія. За наявності різниці діелектричних сприйнятливостей включень та середовища, де вони знаходяться, з'являється реальний дипольний момент, індукований зовнішнім полем, і додаткова дипольна взаємодія

$$U_{dd} = 12\pi\epsilon_0\epsilon_{LC} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{LC}}{\epsilon + \epsilon_{LC}} \right)^2 \frac{R_0^6 E^2}{r^3}, \quad (6.63)$$

де ϵ – діелектрична константа води, ϵ_{LC} – діелектрична константа рідкого кристала, а E – напруженість прикладеного електричного поля. Така додаткова дипольна взаємодія приводить до того, що крапельки води в рідкому кристалі при збільшенні напруженості поля наближаються одна до одної і утворюють ланцюжок меншої довжини при незмінній кількості крапельок, що відповідає зміні величини взаємодії між краплями води в рідкому кристалі. А якщо прикласти електричне поле

перпендикулярно ланцюжку, то можна отримати звичайне електростатичне диполь-дипольне відштовхування, яке при збільшенні приведе до відштовхування крапель.

Двовимірні гексагональні структури

Вперше таку структуру спостерігали в системі гліцеринових крапель на поверхні рідкого кристала, що межує з повітрям [23]. Експеримент проводився в такій постановці: на поверхню гліцерину наносилася крапля рідкого кристала товщиною 20 – 200 мікрон. Потім вся система нагрівалася і молекули гліцерину за рахунок процесів дифузії входили в рідкий кристал. Потім, залежно від режиму охолодження, на поверхні рідкого кристала, що межує з повітрям, утворювалися краплі гліцерину. Розмір крапель залежить від режиму охолодження, але при всіх інших однакових умовах розмір крапель був майже однаковим. Таким чином, можна було організувати систему крапель гліцерину майже однакових розмірів від 1 до 20 мікронів. Одна частина крапель залишалася на межі поділу рідкого кристала з повітрям, а інша падала до межі поділу рідкого кристала та гліцерину. Оскільки межові умови для орієнтації директора різні для різних поверхонь (на межі поділу рідкий кристал – повітря директор був перпендикулярний поверхні, а на гліцерині виконуються умови тангенціального зчеплення, то директор був паралельний поверхні розділу рідкий кристал – гліцерин) створювалися умови гібридності зразка. На поверхні поділу рідкий кристал – повітря, спостерігали майже ідеальну двовимірну гексагональну структуру у системі крапель, а на межі поділу рідкий кристал – гліцерин спостерігалися вже відомі нам ланцюжкові структури, рис.6.5.

Саме по собі двовимірне впорядкування колоїдних частинок мікронного розміру викликає науковий інтерес. Для рідкого кристала сама взаємодія носить анізотропний характер і сама по собі не може приводити до ізотропного впорядкування, якою являється гексагональна структура. Крім звичайної гексагональної структури при однакових термодинамічних умовах можна було спостерігати поряд зі звичайною гексагональною структурою і щільноупаковану, див. рис.6.6. Надалі спробуємо пояснити і такий феномен в поведінці сукупності крапель, але спочатку потрібно в'яснити, де 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 являються повітря, рідкий кристал та гліцерин, визначаються співвідношенням поверхневих на-

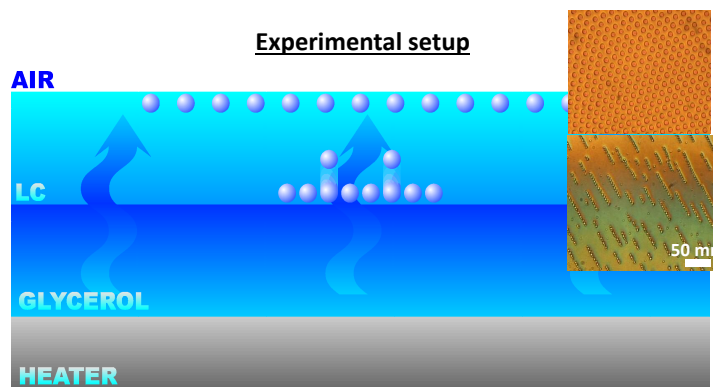


Рис. 6.5: Структури, які спостерігалися у системі гліцеринових крапель на поверхні поділу рідкий кристал – повітря

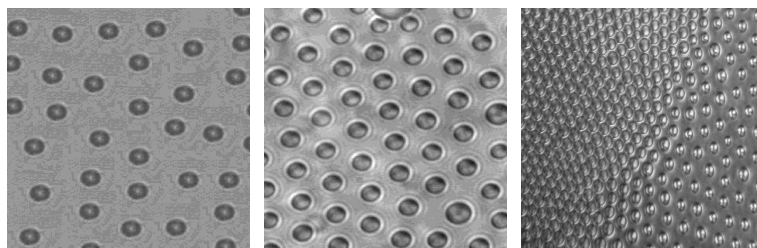


Рис. 6.6: Спостережувані звичайна та щільноупакована гексагональні структури в системі гліцеринових крапель на межі поділу рідкий кристал – повітря

тягів між відповідними фазами або речовинами. Значення поверхневих натягів відповідно такі: рідкий кристал – повітря ($\sigma_{LCA} = 3.9 \cdot 10^{-2} J/m^2$), рідкий кристал – гліцерин ($\sigma_{LCG} = 1.9 \cdot 10^{-2} J/m^2$) та повітря – гліцерин ($\sigma_{GA} = 5.5 \cdot 10^{-2} J/m^2$). При частковому зануренні краплі гліцерину з радіусом R_0 та з відстанню між центром краплі до поверхні поділу повітря – рідкий кристал h , можна записати зміни поверхневих енергій гліцерин – повітря :

$$U_{GA} = \sigma_{GA} 2\pi R_0^2 \left(1 - \frac{h}{R_0}\right), \quad (6.64)$$

гліцерин – рідкий кристал:

$$U_{GLC} = \sigma_{GLC} 2\pi R_0^2 \left(1 + \frac{h}{R_0}\right), \quad (6.65)$$

та рідкий кристал – повітря:

$$U_{LCA} = -\sigma_{LCA} \pi R_0^2 \left(1 - \frac{h^2}{R_0^2}\right), \quad (6.66)$$

$U_g = -\Delta m g (R_0 - h)$ – зміна гравітаційної енергії при зміні положення краплі гліцерину.

Мінімум суми всіх енергій $\frac{\partial(U_{GA}+U_{GLC}+U_{LCA}+U_g)}{\partial h} = 0$

$$-2\sigma_{GA}R_0 + 2\sigma_{GLC}R_0 + 2\sigma_{LCA}h + \Delta m g = 0 \quad (6.67)$$

дає рівноважну відстань центра краплі відносно поверхні поділу рідкий кристал – повітря

$$\frac{h}{R_0} = \frac{\sigma_{GA} - \sigma_{GLC}}{\sigma_{LCA}} - \frac{\Delta m g}{\sigma_{LCA} R_0}. \quad (6.68)$$

Приймаючи до уваги те, що $\Delta m = \Delta \rho \frac{4\pi}{3} R_0^3$ і експериментальні значення поверхневих натягів та нехтуючи гравітаційною частиною енергії можемо отримати, що $h = 0,89 R_0$. Звідси випливає, що краплі гліцерину не повністю занурені в рідкий кристал і висять на поверхні поділу з повітрям, що ускладнює поведінку системи таких крапель, рис.6.7.

Поведінка частинок всередині рідкого кристала, як видно з попереднього опису, досліджена досить добре [96], але як завжди природа вносить сюрпризи, оскільки тепер на передній план виступає проблема деформації поверхні поділу в присутності крапель іншої рідини. Виникає

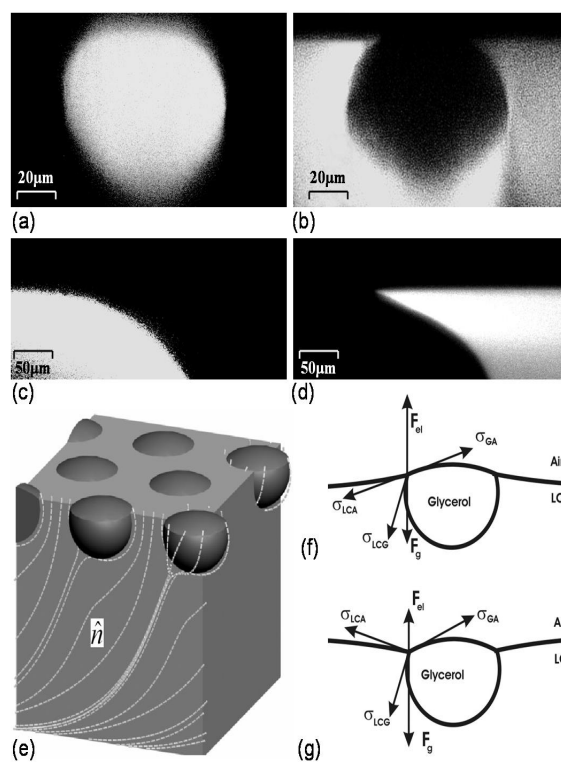


Рис. 6.7: Положення крапель гліцерину на межі поділу рідкий кристал – повітря

природне питання про причини формування таких ідеальних гексагональних структур. Звичайно, перше, що спадає на думку – це наявність капілярної взаємодії, парний потенціал якої можна записати як:

$$U_g(r) \approx \frac{2\pi R^6}{\sigma_{LCA}} g^2 \rho_{LC}^2 \ln\left(\frac{r}{\lambda}\right), \quad (6.69)$$

а також обов'язкова присутність ван-дер-ваальсової взаємодії

$$U_{vdW}(r) \approx -\frac{AR}{12(r-2R)}. \quad (6.70)$$

В попередніх формулах $\lambda = \sqrt{\sigma_{LCA} / (g\rho_{LC} - \frac{\partial\Pi}{\partial h})}$ – капілярна довжина; $\Pi \approx K/h^2$ – пружна частина тиску; $K \sim 10^{-11} N$ – пружна константа Франка і тоді, в загальному випадку, $\lambda \gg r$, оскільки $\lambda \approx 2mm$ коли $h \rightarrow \infty$ та $\lambda \approx 0.5mm$ коли $h = 5\mu m$; A – константа Гаммакера, порядку $10^{-19} J$ або менше. З оцінок випливає, що обидві енергії взаємодії порядку $k_B T \approx 410^{-21} J$, коли r порядку декількох мікрон. Така взаємодія на порядки менша за деформаційну і не може бути причиною створення просторових структур.

Виникає природне питання, яке додаткове притягання може виникати в рідкому кристалі, яке відсутнє в ізотропній фазі. Деформація директора виникає всередині нематика при зміні профілю поверхні рідкий кристал – повітря. Деформація директора, викликана краплею гліцерину, приводить до появи додаткової сили відштовхування, аналогічної силі Архімеда, але в даному випадку зумовлено природою тільки рідкого кристалу:

$$f_{el} = \frac{\partial}{\partial z} E_{el}(z) \sim \frac{\partial}{\partial z} \oint_{\Omega(z)} W(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\nu})^2 ds, \quad (6.71)$$

де $E_{el}(z)$ – загальна пружна енергія, що вносить окрема частинка, $\Omega(z)$ – 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 $f_{el} \approx 4\pi WR$, з $W = 10^{-5} J/m^2$, можна знайти, що $f_{el} \sim 10^{-10} N \sim 10K$, коли $R = 1\mu m$. 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 є меніск на лінії потрійного контакту з радіусом r_i . Вертикальна складова цієї деформації $\xi(r) \approx -r_i \sin\psi \ln\frac{r}{\lambda}$. В цьому випадку виникає інша

капілярна взаємодія $U_{elc} = -f_{el}\xi$ або

$$U_{elc}(r) = \frac{f_{el}^2}{2\pi\sigma_{LCA}} \ln\left(\frac{r}{\lambda}\right), \quad (6.72)$$

що відповідає звичайній капілярній взаємодії. Для $f_{el} \sim 10K$, можемо оцінити енергію взаємодії:

$$U_{elc} \sim 3 \times 10^{-19} J \sim 80k_B T. \quad (6.73)$$

Енергія взаємодії відповідає притяганню і значно слабше залежить від розміру краплі $U_{elc}(R)$ ніж $U_g(R) \propto R^6$ при гравітаційному механізмі капілярної взаємодії $E_{el}(R) \sim WR^2$ для $R \ll K/W$, та $E_{el}(R) \sim KR$ для $R \gg K/W$. Звичайно, що загальна енергія взаємодії $U(r)$ повинна складатися з двох частин $U_{elc}(r)$, що описують пружно-капілярну природу та $U_{elb}(r)$ для чисто внутрішньої пружної взаємодії.

Повернемося знову до об'ємної пружної взаємодії. В гібридній комірці розподіл директора визначається балансом між енергією зчеплення та пружною енергією деформацій. Об'ємну енергію взаємодії для нашого випадку можна апроксимувати тільки одним членом, який враховує диполь–дипольне відштовхування. Енергію відштовхування в цьому випадку можна записати у вигляді:

$$U_{elb,thick}(r) = K \frac{\alpha_z^2 R^4}{r^3}. \quad (6.74)$$

Парний потенціал взаємодії між краплями $U_{total} = U_{elc} + U_{elb,thick}$ має мінімум:

$$r_{eq}^{pair} = \left(\frac{6\pi\alpha_z^2\sigma_{LCA}R^4K}{f_{el}^2} \right)^{1/3}, \quad (6.75)$$

що відповідає рівноважному положенню крапель в гексагональній ґратці $r_{eq}^{pair} = 13\mu m$ для $f_{el} = 10^{-10}N$, $\alpha_z = 0.2$ та $R = 3\mu m$. Для $f_{el} \propto 4\pi WR$, передбачає залежність $r_{eq}^{pair} \propto R^{2/3}$, або

$$r_{eq}^{pair} = \gamma (\sigma_{LCA}R^2K/W^2)^{1/3}, \quad (6.76)$$

де γ – безрозмірна константа. Зауважимо, що залежність від розміру крапель нелінійна, що повністю узгоджується з експериментальними даними. В загальному випадку несиметричного розміщення буджума між краплями може виникати дипольна взаємодія загального вигляду:

$$U_{elb,thin}(r, \theta) = K \frac{\alpha_x^2 R^4}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta), \quad (6.77)$$

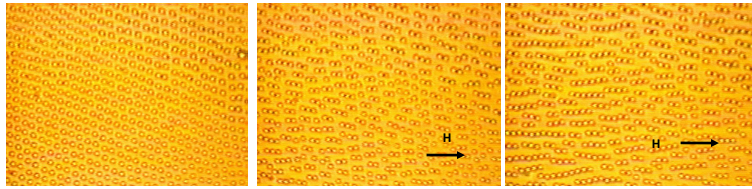


Рис. 6.8: Трансформація гексагональної структури в ланцюгову за наявності зовнішнього магнітного поля.

яка залежить від кута θ між радіусом-вектором відстані та директором. На межі поділу рідкий кристал – гліцерин $\theta = 0$ і отримуємо дипольне притягання, що формує ланцюжки, які також спостерігалися експериментально.

Спостерігалося також перетворення гексагональної структури в ланцюжки при зменшенні товщини рідкого кристала, що пояснюється в даній моделі. При зменшенні товщини, рівноважний розподіл директора в місцях знаходження крапель визначається межовими умовами на нижній поверхні, де він паралельний поверхні. Це змінює співвідношення між напрямком радіуса-вектора відстані між краплями і рівноважним розподілом директора. При цьому дипольне відштовхування перетворюється на притягання, що і формує ланцюжки. Зміна напрямку розміщення буджума може відбуватися і флуктуативно, що приводить до зміни величини дипольного притягання, а при деяких кутах відхилення може приводити і до притягання, що і пояснює наявність щільноупакованої структури.

Перетворення гексагональної структури в ланцюжки спостерігалося також, коли вздовж поверхні прикладалося магнітне поле, рис.6.8. Наявність магнітного поля по дії аналогічна поверхні з тангенціальними межовими умовами, але переорієнтація відбувається з боку поверхні. Прикладене поле вимагає переорієнтування директора на відстані кореляційної довжини від поверхні в напрямку поля, що знову змінює характер дипольної взаємодії з відштовхування на притягання, що і формує ланцюги. Зі збільшенням поля довжина ланцюжків зростає і система ланцюжків формує періодичну структуру.

В іншій постановці вдалося змінювати сталу ґратки сформованої гексагональної структури. Для цього в рідкий кристал вносилися оптично чутливі домішки, які при опроміненні світлом з довжиною хвилі (365nm)

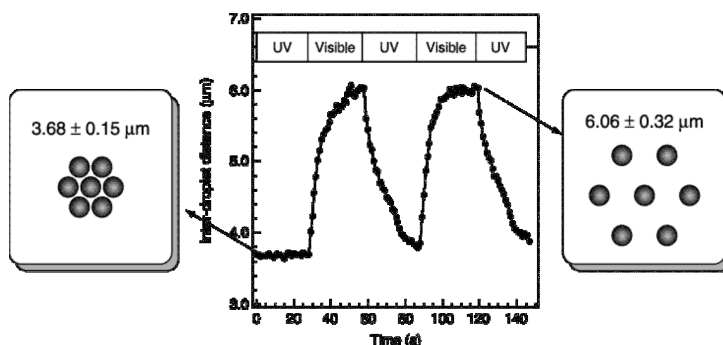


Рис. 6.9: Модуляція сталої ґратки гексагональної структури під дією лазерного випромінювання

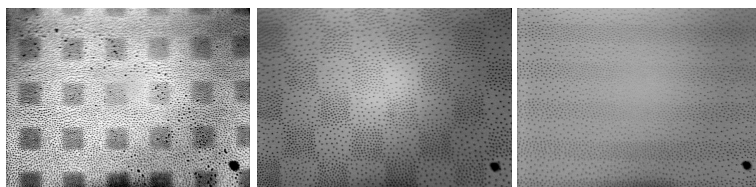


Рис. 6.10: Фотонні кристали, побудовані за допомогою рідкокристалічної емульсії

переходили в *cis* – стан, а при опроміненні світлом (435 nm) навпаки поверталися в незбуджений *trans* – стан. Оскільки при цьому змінювалась поверхнева енергія та зчеплення, то змінювалась і рівноважна відстань між краплями гліцерину на поверхні поділу рідкий кристал – повітря. Змінюючи періодично освітлення зразка, можна спостерігати часову модуляцію гексагональної структури зі зміною сталої ґратки, що також спостерігалось експериментально, рис.6.9. За допомогою цього механізму вдалося побудувати фотонні кристали з двома та трьома забороненими зонами в мікрохвильовому діапазоні світла, що можна зробити тільки на рідкокристалічних колоїдах, рис.6.10.

Потрібно звернути увагу на ще один механізм формування структур у системі твердих частинок, які знаходяться на межі поділу рідкий кристал – повітря [176]. Для таких колоїдних частинок більш важливим є капілярна взаємодія, описана вище, за рахунок деформації меніску. Як

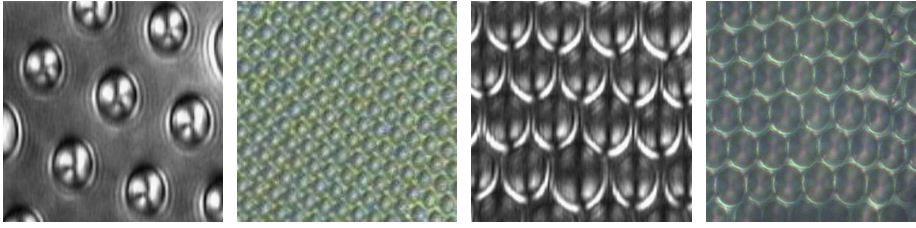


Рис. 6.11: Рівноважні гексагональні структури на межі розділу рідкий кристал – повітря

показано в роботах [17], така взаємодія може бути записана у вигляді

$$V_{cap}(r) = -12\pi\sigma\frac{R^4}{r^4}H_2, \quad (6.78)$$

де σ – поверхневий натяг, а H_2 – квадрупольний коефіцієнт, який можна визначити через форму меніску [178, 177]. Така взаємодія, експериментально досліджена для еліпсоїдів мікронних розмірів, досягає декілька порядків теплової енергії. Взаємодія буде мати місце при нормальних межових умовах для директора на межі рідкий кристал – повітря і тільки вона в основному буде визначати умови формування можливих структур, оскільки вона в 10^3 більша, ніж капілярна взаємодія, яка розглядалася раніше. З цієї причини, в системі твердих частинок на поверхні рідкого кристала і повітря може формуватися вігнерівський кристал, який індукується такою відштовхуючою взаємодією. Якщо ввести параметр $\Gamma = \frac{V_0 l}{k_B T}$, який визначає відношення енергії взаємодії до теплової енергії, то можна стверджувати, що виконуються умови для виникнення такої структури. При опроміненні області формування структур за рахунок різної концентрації фотоперетворених молекул створюється градієнт поверхневого натягу, що приводить до виникнення додаткової сили $F = S \frac{d\sigma}{dc} \nabla c$, де S – область опромінення а c – концентрація оптично активних домішок. Ця сила приводить до так званого потоку Марангоні, а значить до руйнування початкової структури. Саме така послідовність спостерігалася експериментально [176].

На межі поділу рідкого кристала з повітрям спостерігалися дві рівноважні гексагональні структури з різними сталими ґратки, рис.6.11. Зовсім не очевидна поява короткодіючої сили притягуючого характеру, і невідомо за рахунок яких фізичних явищ може виникати така додаткова

взаємодія. З теоретичних робіт відомо, що характер взаємодії визначається відносною орієнтацією дипольного або квадрупольного моментів по відношенню до радіуса – вектора відстані між вкрапленнями. Для пояснення звичайної гексагональної структури використовували той факт, що на далеких відстанях між вкрапленнями існує притягання за рахунок капілярної взаємодії, природа якої пояснена в роботі [23] і відштовхування за рахунок взаємодії через деформацію пружного поля директора. Треба мати відповідь і на питання, що може бути причиною формування щільної гексагональної структури при тих самих рівноважних умовах. Оскільки дві структури існують при тих самих рівноважних умовах, то в системі крапель тільки за рахунок зміни характеру взаємодії при зміні концентрації може відбуватися фазовий перехід першого роду з формуванням двох рівноважних структур. Очевидно, що при зміні відстані між краплями в результаті перекривання деформаційних шуб, що існують навколо кожної краплі, може змінюватися навіть характер взаємодії. Така задача, визначення рівноважного розподілу директора навколо двох вкраплень може вирішувалася тільки за допомогою комп'ютерного моделювання. Поки що немає можливостей дослідити реальну зміну розподілу директора при наближенні двох вкраплень, але можемо припустити, що в результаті такого наближення самі вкраплення формують розподіл директора між ними. Це свого роду колективний ефект і відповідно колективна перебудова розподілу директора. За рахунок такого процесу змінюється співвідношення між орієнтацією директора і радіусом-вектором відстані між вкрапленнями, а значить і характер взаємодії між вкрапленнями.

Як ми уже знаємо [14, 28, 20], основна взаємодія для симетричних частинок через деформації пружного поля директора має дипольний і квадрупольний характер, а саме

$$U_d(r) = \frac{\beta^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) + \frac{\gamma^2}{r^5} (3 - 30 \cos^2(\theta) + 35 \cos^4(\theta)), \quad (6.79)$$

де θ – кут між орієнтацією директора між вкрапленнями та радіусом-вектором відстані між ними. Крім того, кожне вкраплення вносить своє збурення в деформацію пружного поля директора. Енергія, яку вносить окреме вкраплення, можна записати у вигляді [14] $E = E_0 + \Delta E \cos^2(\theta)$, де друга частина являє собою деформаційну енергію, яку вносить окреме вкраплення в рідкий кристал.

Розглянемо тепер конфігураційну вільну енергію, яку можна записати у вигляді

$$F_c = Ec + c^2 \frac{1}{2} \int U_d(r) d^2r, \quad (6.80)$$

де c – концентрація вкраплень. Після інтегрування в двовимірному просторі (а саме по поверхні, де знаходяться вкраплення), отримуємо вільну енергію у вигляді

$$F_c = (E + \Delta E x)c + c^2 \left\{ \frac{\beta^2}{R} (1 - 3x) + \frac{\gamma^2}{R^3} (3 - 30x + 35x^2) \right\}, \quad (6.81)$$

де ми позначили $\cos^2(\theta) \equiv x$. Мінімум вільної енергії по можливому розподілу директора $\frac{\delta F}{\delta x} = 0$ досягається, коли $x \equiv \cos^2(\theta) \simeq \frac{3}{7}$ і тоді ефективна взаємодія між вкрапленнями буде мати характер притягання, а саме

$$U_d = -\frac{4\beta^2}{7r^3} - \frac{4\gamma^2}{7r^5}, \quad (6.82)$$

і вкраплення будуть тільки притягатися. Це стає можливим, коли концентрація при даних параметрах більша за $c \geq \frac{\Delta ER^2}{10\gamma^2}$.

Таким чином, при наближенні вкраплень може відбутися зміна розподілу директора між ними за рахунок чого зміниться і характер взаємодії між ними. Це приведе до того, що при збільшенні концентрації або середньої відстані між вкрапленнями виникає взаємодія, що приводить до формування щільної структури. Це є колективний ефект зміни розподілу директора за рахунок мінімізації вільної енергії. Це – фазовий перехід першого роду, оскільки щільна структура виникає, коли середня відстань між вкрапленнями стає меншою за критичну, яка визначається концентрацією вкраплень. Цілком можливо, що існує і інше пояснення співіснування простої та щільної гексагональної структури в системі вкраплень в рідкому кристалі.

Тривимірні кристалічні структури

В цьому розділі пропонується проста модель, яка пояснює формування дипольної 2D та 3D колоїдних структур у нематичних рідких кристалах. Колоїдні частинки взаємодіють через деформації пружного поля директора, а на близьких відстанях як тверді сфери з квадрупольним та октупольним моментами. Узагальнення даного підходу у випадку зовнішнього електричного поля пояснює гігантський ефект електрострикції в 3D колоїдних кристалах.

Раніше було описано формування різноманітних структур у системі колоїдних частинок внесених в нематичний рідкий кристал, таких як: 1D лінійні ланцюжки [12, 87], поламани вздовж директора ланцюги [88, 89], а також 2D колоїдні кристали [23]-[101]. Недавно було побудовано 3D колоїдний кристал [143]. Звичайно, комп'ютерні розрахунки мінімуму вільної енергії показали, що такий кристал може формуватися при використаних умовах. Але хотілося б мати аналітичне описання умов формування та фізичних параметрів утвореної структури.

Теоретичне описання взаємодії колоїдних частинок у нематичній фазі базується на електростатичній аналогії, оскільки рівняння для малих відхилень директора на великих відстанях задовольняє рівняння Лапласа. Такий підхід дозволяє користуватися мультипольним розкладом для знаходження розподілу директора. Для аксіальних симетричних частинок досить обмежуватися тільки дипольним та квадрупольним доданками і це дає досить добрі результати при експериментальному визначенні характеру та величини взаємодії [20]-[127], при цьому члени вищого порядку не враховуються [?]. Тепер спробуємо їх врахувати і застосувати для пояснення спостережуваного 3D колоїдного кристала. Інтуїтивно можна зазначити, що вищі моменти повинні відігравати певну роль при пружній взаємодії, оскільки вони наглядно проявляються в міжмолекулярній взаємодії. Як приклад можна привести взаємодію молекул метану CH_4 , які мають нульові як дипольний, так і квадрупольний моменти. В загальному випадку [?], грушеподібний розподіл зарядів має обов'язково відмінний від нуля октупольний момент. Розподіл директора навколо сферичного включення при сильному зчепленні також має грушеподібну форму і з цієї причини природно припустити, що в цьому випадку буде присутній пружний октупольний момент, який дасть свій внесок у взаємодію колоїдних частинок.

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

$$F_{har} = \frac{K}{2} \int d^3x (\nabla n_\mu)^2, \quad (6.83)$$

з якої випливає, що

$$\Delta n_\mu = 0. \quad (6.84)$$

Ангармонічна поправка до F_{har} може бути знайдена як

$$F_{anhar} = \frac{K}{2} \int d^3x (\nabla n_z)^2 \approx \frac{K}{8} \int d^3x (\nabla n_{\perp}^2)^2. \quad (6.85)$$

З врахуванням поправки

$$\Delta n_{\mu} + \frac{1}{2} n_{\mu} \Delta n_{\perp}^2 = 0. \quad (6.86)$$

Якщо основний внесок в n_{μ} дає дипольний доданок, то ангармонічна поправка веде себе як r_{μ}/r^7 . 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 (6.84) можуть бути знайдені у вигляді [?]

$$n_{\mu} = \sum_{l=1}^N a_l (-1)^l \partial_{\mu} \partial_z^{l-1} \frac{1}{r}, \quad (6.87)$$

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

Узагальнення ефективного функціонала на випадок вищих моментів є достатньо простим і очевидним:

$$\frac{U}{4\pi K} = \begin{cases} \sum_{l,l'=1}^3 a_l a_{l'} (-1)^{l'} \frac{(l+l')!}{r^{l+l'+1}} P_{l+l'}(\cos \theta), & r > 2r_c \\ \infty, & r \leq 2r_c, \end{cases} \quad (6.88)$$

де $a_1 = \alpha r_0^2$, $a_2 = -\beta r_0^3$, $a_3 = \gamma r_0^4$ – пружний дипольний, квадрупольний і октупольний моменти, відповідно. Будемо вважати шубу жорсткою сферою радіуса $r_c = 1.22r_0$. Цей розмір відповідає відстані розміщення дефекта (гіперболічного їжака). Згадані експерименти не дозволяють однозначно встановити положення центра шуби. Він повинен знаходитись десь між центром частинки і точкою, зміщеною в бік дефекту на $0.22r_0$. Нижче розглянемо обидва граничні випадки. Перший називатимемо симетричною шубою, другий – асиметричною, див. рис.6.12. Припустимо спочатку, що октупольний момент нульовий $a_3 = 0$. Автори роботи [186]

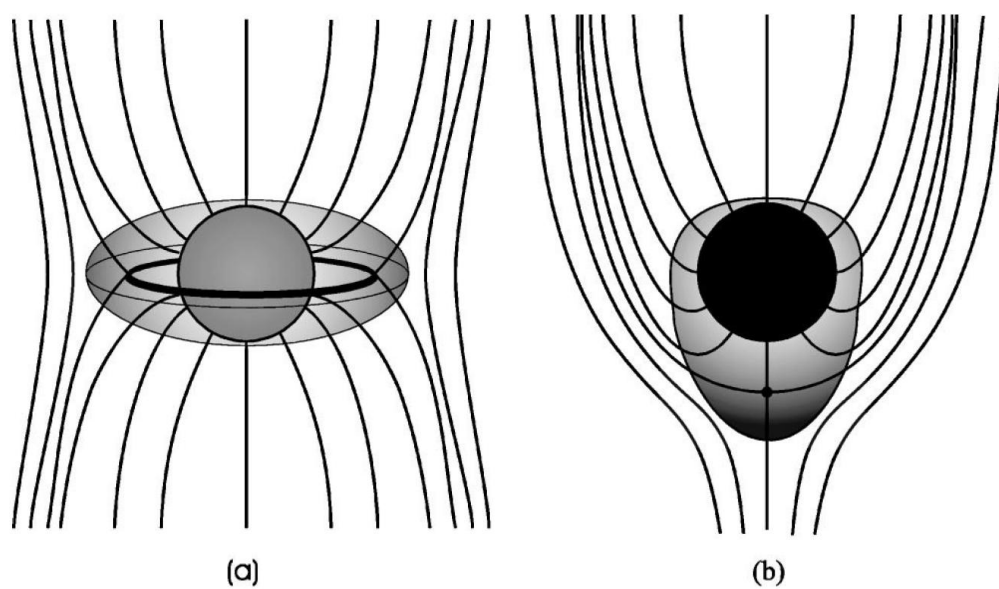


Рис. 6.12: Схематичний вигляд симетричної і несиметричної деформаційної шуби

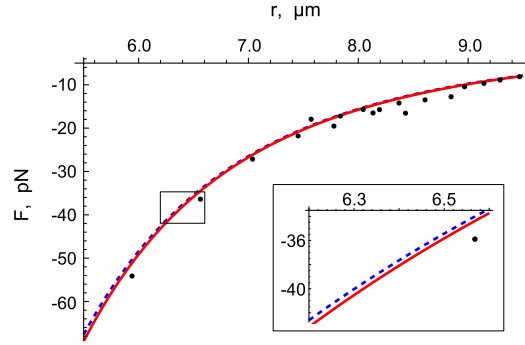


Рис. 6.13: Дипольна частина притягання двох паралельних диполей. Точки відповідають експериментальним результатам [186]. Суцільна лінія відповідає даним $\alpha_{exp} = 2.05$, $\beta_{exp} = 0.2$ та $\gamma = 0$. Преривиста лінія відповідає даним $\alpha_{theor} = 2.04$, $\beta_{theor} = 0.72$ та $\gamma = 0.157$. На вставці показано вибрану область в далекій області

використали сферичні залізни частинки з дипольною конфігурацією директора і змогли провести точні прямі вимірювання пружних сил, зрівноважуючи їх зовнішнім магнітним полем. Вони знайшли, що $\alpha_{exp} = 2.05$ і $\beta_{exp} = 0.2 \pm 0.1$. Водночас, в [20] на основі спеціального дипольного анзацу показано, що $\alpha_{theor} = 2.04$ і $\beta_{theor} = 0.72$. Поряд з хорошим збіганням дипольних моментів бачимо значну різницю між квадрупольними, хоча значення $\beta_{theor} = 0.72$ було отримане з двох різних анзаців [20]. А причина, як ми вважаємо, 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 в [20] квадрупольний момент $\beta = 0.72$ відповідає реальному, тоді октупольний момент може бути оцінений із 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 [186] виразом (6.88). Тоді $\gamma = 0.157$. При цьому різниця між двома кривими, $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.05, 0.2, 0)$ і $(2.04, 0.72, 0.157)$, не перевищує 0.3% для всіх експериментальних точок, див. рис.6.13

Давайте тепер розглянемо антипаралельні диполі в гомеотропній комірниці ($a_1 = -a'_1$ і $a_2 = a'_2$). Такі частинки утворюють квазі-2D колоїдний кристал. Його вертикальний переріз має зигзагоподібну форму з рівноважною відстанню між частинками $a \approx 2.3r_0$ та кутом $\theta_{min} \approx 60^\circ$. Щоб

пояснити існування такої структури, маємо мінімізувати енергію (6.88) за двома змінними: r і θ . Після нескладних розрахунків з $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.05, 0.2, 0)$ отримуємо для симетричної шуби $\theta_{\min} = 83.3^\circ$, а для асиметричної – $\theta_{\min} = 85.8^\circ$, що, очевидно, не відповідає реальності.

Якщо ж повторити таку процедуру для антипаралельних диполів з $(\alpha, \beta, \gamma) = (2.04, 0.72, 0.157)$ (тут $a_1 = -a'_1$, $a_2 = a'_2$ і $a_3 = -a'_3$), легко знайти, що $\theta_{\min} = 66.2^\circ$ для асиметричної, і $\theta_{\min} = 63^\circ$ для симетричної шуби. Ці значення є значно ближчими до спостережуваних. Варто зауважити, що врахування 16-польного пружного моменту посилює розбіжності між теоретичними і експериментальними величинами, а тому вважаємо, що $a_4 = 0$. Подібну 2D структуру утворюють і ланцюжки антипаралельних диполів у планарній комірці [98]. Елементарна комірka такого гексагонального кристала є паралелограмом з сторонами $a = 2.54r_0$, $b = 2.46r_0$ і кутом $\theta_{\min} = 61^\circ$ між ними. Вважаючи енергію такої системи сумою енергій парних взаємодій (6.88) 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 ж деформаційна шуба асиметрична, то $a = 2.52r_0$, $b = 2.44r_0$ і $\theta_{\min} = 67^\circ$.

Нещодавно в роботі [143] було вперше експериментально отримано 3D колоїдний кристал тетрагональної симетрії. В нематиках з позитивною анізотропією діелектричної проникності, 3D колоїдні кристали проявляють так званий ефект гігантської електрострикції – під дією електричного поля, паралельного до \mathbf{n}_0 , їхні бічні розміри зменшуються [143]. При цьому таке скорочення може досягати 30% (тому, власне, така електрострикція і є гігантською). В присутності поля колоїдні частинки взаємодіють за законом:

$$\frac{U}{4\pi K} = \begin{cases} -\sum_{l,l'=1}^3 a_l a_{l'} \partial_\mu \partial'_\mu \partial_z^{l-1} \partial_z^{l'-1} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') , & r > 2r_c \\ \infty , & r \leq 2r_c, \end{cases} \quad (6.89)$$

де

$$\partial_\mu \partial'_\mu = \partial_x \partial'_x + \partial_y \partial'_y \quad (6.90)$$

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \exp[-|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|/\xi] / |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \quad (6.91)$$

– функція Гріна для необмеженого нематика в зовнішньому полі, $\xi = \frac{1}{E} \sqrt{\frac{K}{4\pi\epsilon_0\Delta\epsilon}}$ – електрична довжина когерентності [97]. 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

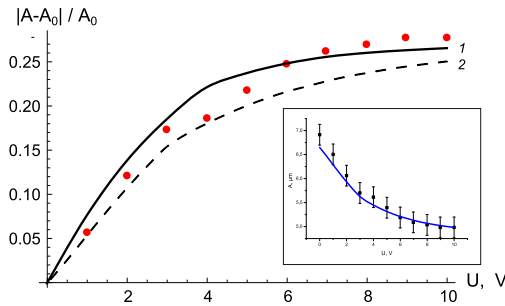


Рис. 6.14: Результати розрахунку величини деформації комірки в залежності від прикладеного поля

полем (нагадуємо, що $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}_0$). Поверхня частинки цьому протидіє. Зрозуміло, що чим далі від поверхні ми знаходимось, і чим меншою є пружна константа K , тим легше молекули можуть бути переорієнтовані. Інакше кажучи,

$$-\frac{dx}{dE} \propto \frac{x}{K}, \quad (6.92)$$

де $x = r_c - r_0$. З міркувань розмірності випливає, що (6.92) можна переписати у вигляді:

$$-\frac{dx}{x(E)} = \eta r_0 \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0\Delta\epsilon}{K}} dE \quad (6.93)$$

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

$$r_c = r_0 \left(1 + 0.22e^{-\frac{\eta r_0}{\xi}} \right). \quad (6.94)$$

Добре відомо, що при $r_0/\xi = 3.3$ відбувається перехід від конфігурації гіперболічного їжака до кільця Сатурна [111]. В експериментах з електрострикцією $r_0/\xi < 3.3$, і симетрія директора залишається дипольною. Тому можемо вважати, що шуби частинок не скорочуються вздовж осі дефектів (вздовж \mathbf{n}_0). Тобто, в полі шуби є, фактично, не сферами, а видовженими сфероїдами. “Висота” комірки, B , при цьому практично не залежить від E . Беручи це до уваги, та мінімізуючи енергію комірки по A і Ψ , можемо знайти “ширину” комірки, A , як функцію прикладеного поля. Результати таких розрахунків показані на рис.6.14. З нього, зокрема, випливає, що наближення асиметричної шуби з $\eta \approx 1.5$ є найбільш

вдалим, оскільки воно одночасно добре описує як відносне, так і абсолютне стиснення. Варто також відзначити, що гігантська електрострикція не є наслідком лише стиснення шуби. Справді, якщо припустити протилежне, легко переконатись: $|A - A_0|/A_0$ не перевищує 21%. Таким чином, внесок в ефект гігантської електрострикції дає і зміна потенціалу пружної взаємодії між частинками в зовнішньому полі. Таким чином, можна стверджувати, що октупольний момент відіграє вирішальну роль в формуванні 2D та 3D дипольних колоїдних кристалів. Теоретично передбачено, що октупольний момент $a_3 = \gamma r_0^4$ в присутності дефекту розподілу директора у вигляді інверсійного їжака дає значення $\gamma = 0.157$. Саме таке значення повністю пояснює спостережувані значення всіх характеристик 2D та 3D колоїдних структур, а також гігантський ефект електрострикції.

Розділ 7

Висновки

Дана книга – це перша спроба показати важливість та актуальність вже не дуже нового напрямку досліджень рідких кристалів. Традиційне їх використання в засобах відображення інформації увійшло в наше життя і стало звичним. Але ще скільки нового і цікавого залишається не вивченим і вимагає більшої уваги. Для цього не потрібно великих матеріальних затрат і за цієї причини дослідження наших експериментаторів знаходяться на рівні світових стандартів, а за деякими напрямками явно випереджають досягнення передових лабораторій. Такий широкий інтерес викликаний тим, що ці середовища знайшли широке 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 харчів та ліків, зумовлює всебічне їх вивчення та визначає актуальність даного напрямку досліджень на довгі роки.

Ця книга не претендує на повноту викладених результатів, отриманих в даному напрямку. В ній приведені результати теоретичних та експериментальних досліджень, до яких автор був причетний. Більш повне викладення матеріалу вимагає ще більш кропіткої роботи і є надія, що це буде зроблено в недалекому майбутньому у вигляді іншої книги. Є дуже багато результатів, які в силу тих чи інших причин не увійшли в дану книгу. Однією з причин, було те, що до цього часу в більшості робіт використовується зовсім інша концепція появи взаємодії або пояснення структур. На цьому аспекті слід зупинитися окремо.

Найважливіше полягає в тому, що для пояснення природи взаємодії використовується таке модне і мало зрозуміле слово як топологія. Вва-

жається, що для появи взаємодії між частинками в рідкому кристалі необхідна поява топологічних дефектів. Більшість статей в цьому напрямку присвячені саме цьому аспекту природи взаємодії. Не принижуючи значення топологічного підходу, варто зауважити, що сама по собі топологія розподілу пружного поля директора дуже важлива, але не вирішальна. Вирішальним є природа деформацій цього поля, а топологія може бути тільки причиною того чи іншого характеру взаємодії, але не її величини. В рідкому кристалі взаємодіють і малі частинки, які не приводять до появи дефектів в розподілі директора, просто ця взаємодія мала, оскільки малі деформації пружного поля. Вони малі навіть в сенсі того, що не приводять до появи дефектів, на створення яких потрібно затратити певну енергію. Поле директора в першу чергу деформує поверхню колоїдної частинки. Буде цей розподіл з дефектами чи без них залежить тільки від енергії деформацій, які вносить сама поверхня. З цієї причини величина взаємодії визначається, в першу чергу, величиною енергії зчеплення молекул рідкого кристала з поверхнею колоїдних частинок. Звичайно, що від розподілу цього пружного поля буде залежати характер взаємодії, оскільки від нього залежить вплив однієї частинки на розподіл директора, створеної іншою частинкою, а значить і вільна енергія деформацій, що внесені різними частинками. Поверхня частинок є джерелом деформацій пружного поля, розподіл якого і визначає величину взаємодії. Характер взаємодії між колоїдними частинками визначається природою деформацій пружного поля, які вони створюють. Напрямку взаємодіють не частинки, а деформації пружного поля створені їх поверхнями.

В більшості теоретичних робіт використовуються методи комп'ютерного моделювання. Вважається, що якщо підставити відповідний розподіл директора, що виник у голові кожного автора, в вираз для вільної енергії, то повністю стає зрозумілим звідки береться така взаємодія. За допомогою комп'ютерного моделювання вдається визначити розподіл директора навколо окремого включення, що аналітично зробити майже неможливо в силу природної нелінійності системи. Все це вкрай важливо і потрібно, але не може замінити аналітичний підхід де в силу тих чи інших припущень можна виділити головні причини і риси відповідної фізичної поведінки. А крім того, приводить до деяких непорозумінь в тарактовці результатів. Як приклад, можна навести використання електростатичної аналогії. Звичайно, така аналогія дуже корисна і потрібна, але при цьому забувається, що вона має місце на відстаннях, більших за

розміри частинок і навіть деформаційної шуби, де взагалі аналітично нічого зробити неможливо з причини великих деформацій і незастосовності лінійних рівнянь для визначення істинного розподілу директора. Ця аналогія вже не працює для смектиків і холестериків, в силу того, що рівняння для пружного поля на великих відстанях вже не мають вигляду рівняння Пуасона, а розподіл директора навколо окремого включення вже не можна представити у вигляді дипольної або квадрупольної конфігурації. Це ще не вдалося зробити, навіть використовуючи комп'ютерні розрахунки. Тим не менше, використовуючи підхід запропонований в роботі, можна визначити характер і величину взаємодії і для такого рівноважного розподілу директора.

У даній монографії в першу чергу було зосереджено увагу на фізичній природі можливої взаємодії між колоїдними частинками, що внесені в рідкий кристал. Використовуючи теоретичні та експериментальні результати появи ефективної взаємодії між включеннями в рідкому кристалі через деформацію пружного поля директора, було пояснено виникнення можливих структур в системі включень в рідкому кристалі, що зумовлені такою взаємодією. Було зосереджено увагу на відмінностях поведінки включень в звичайних рідинах, а також на формування структур як в звичайних, так і рідкокристалічних колоїдах. Розглянуто також питання впливу межових умов, а також основного стану середовища на зміну характеру взаємодії колоїдних частинок в обмежених рідких кристалах. Були представлені основні теоретичні результати в напрямку досліджень рідкокристалічних та звичайних колоїдів на даний час. Правда, не всім отриманим результатам в цьому напрямку автор приділив увагу. Деякі окремі результати були опущені свідомо. Причини цьому різні і не варто на них зупинитися.

Автор щиро вдячний своєму другові і прекрасному експериментатору Інституту фізики НАН України В.Г. Назаренку, за віру і взаєморозуміння. Більшість експериментальних робіт, які були зроблені в цьому напрямку, були ініційовані і проведені за безпосередньої його участі. Крім того, варто підкреслити, що при постановці самих експериментів було збагачено саме розуміння природи взаємодії, а особливо формування структур в рідкокристалічних колоїдах. Експерименти завжди виходили за рамки теоретичних передбачень і в більшості стимулювали правильне розуміння фізичної ситуації. Крім того, автор вдячний своїм учням С.Б Чернишуку і О.М. Товкачу, без участі яких просто не було б отримано цілу низку вагомих теоретичних результатів, особливо

результатів про колоїдну взаємодію в обмежених рідких кристалах, які і є предметом експериментальних досліджень. А починалися всі ці дослідження з роботи про природу взаємодії частинок у рідкому кристалі яка була ініційована моїм вчителем П.М. Томчуком. Ця робота вийшла майже одночасно з дуже відомою роботою Любенського і знайшла свій широкий відгук в науковій спільноті.

Автор вдячний рецензентам даної книги П. М. Томчуку та Ю. Б. Гадідею за уважне ознайомлення з викладеним матеріалом і критичні зауваження. Щира вдячність директору Інституту теоретичної фізики НАН України А.Г. Загородньому за цілковиту підтримку такого роду досліджень і дружні поради під час їх виконання. Більш повний розгляд всіх зазначених питань вимагає додаткових зусиль, які можуть привести до більш повного викладу матеріалу в новій монографії.

Бібліографія

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford ed 2, 1993).
- [2] A. F. Chaykin and T. C. Lubensky, *Principles of condensed Matter Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge), (1995)
- [3] M. Kleman and O. D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics: An Introduction*, Springer NY, 638 (2003)
- [4] H/ Yokoyama , *Phys. Rev. E*, **57**, 4245, (1993).
- [5] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Lowen and P. Tarazona, *Phys. Rev. E*, **55**, 4245, (1997),
- [6] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett*, **63**, 980, (1989)
- [7] V. M. Pergamenshchik, *Phys. Rev. E*, **55**, 4245, (1994)
- [8] Ю. С. Бараш, *Силы Ван-дер-Ваальса*, Наука, Москва (1988).
- [9] D. Y. C. Chan, J. D. Henry, and L. R. White, *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 410 (1981).
- [10] D. Bartolo, A. Ajdari, J- B. Fournier and R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 230601 (2002).
- [11] A. Ajdari, L. Peliti and J. Prost, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1481 (1991).
- [12] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky and D. A. Weitz. *Science* **275**, 1770 (1997).
- [13] P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, *Advances in Colloidal and Interface Science*, **85**, 145 (2000)

- [14] B. I. Lev and P. M. Tomchuk. Phys.Rev.E} **59**, 591 (1999).
- [15] B. I. Lev and P. M. Tomchuk. TMP } **60**, 121 (1974).
- [16] T. Turiv, I. Lazo, O. Brodyn, B. Lev , V. Reiffenrath, V. G. Nazarenko, and O. D Lavrentovych Science, **342**, 1351 (2013)
- [17] P. Poulin, V. A. Raghunathan, P. Richetti and D. Roux. J. Phys. I France, **4**, 1557 (1994).
- [18] J. Loudet, P. Barois, P. Poulin , Nature, **407**, 611 (2000).
- [19] M. Yada. J. Yamamoto and H. Yokoyama, Phys. Rev. Lett., **92**, 611 (2004).
- [20] T. C. Lubensky, D. Pettey, N. Currier and H. Stark. , Phys. Rev. E , **57**, 610 (1998).
- [21] D. Pettey, T. C. Lubensky and D. R. Link. Liquid Crystals **25**, 579 (1998)
- [22] M. Ravnik, PhD thesis, Ljublyana University (2007).
- [23] V. Nazarenko, A. Nych and B. Lev ,Phys. Rev. Lett , **87**, 13 August (2001).
- [24] I. Schmalyuh, S. B. Chernyshuk, B. I. Lev, V. G. Nazarenko. A. B. Nych, U. Ognysta and O. D. Lavrentovych. Phys. Rev. Lett. **94**, 185503 (2004)
- [25] P. V. Dolganov, E. I. Demikhov, V. K. Bolotin and K. Krolin. Eur. Phys. Jorrmal, **12**.593,(2003)
- [26] P. Cluzeau, G. Joly, H.T. Nguyen and V.K. Dolganov, JRETP **75**.482,(2002)
- [27] B. I. Lev, S. B. Chernyshuk, P. M. Tomchuk and H. Yokoyama, Phys. Rev E. **65**,(2002).
- [28] B. I. Lev, H. M. Aoki and H. Yokoyama, Mol. Cryst. Liq. Cryst, **413**,(2005)
- [29] S. H. Chen and N. M. Amer. Phys. Rev. Lett., **51**, 2298 (1983).

- [30] B. J. Liang and S. H. Chen. Phys. Rev. A, **39**, 1441 (1989).
- [31] V. G. Anderson, E. M. Terentjev, S. P. Meeker, J. Crain and W. G. K. Poon, Eur. Phys. E. **4**, 11 (2001)
- [32] V. G. Anderson and E. M. Terentjev, Eur. Phys. E. **4**, 21 (2001)
- [33] J. Bibeto, F. L. Calderon and P. Poulin. Rep. Prog. Phys. **62**, 969 (1999).
- [34] D. A. Soville W. B. Russel and W. R. Schowaiter: *Colloidal Dispersions*(Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [35] A. P. Ruhwandl and E. M. Zukoski *Adv. Collid. Interface Sci.* **30**, 153 (1989)
- [36] P. Galatola and J-B. Fournier ,Phys. Rev. Lett,**86**, 3915 (2001)
- [37] J-B. Fournier and P. Galatola, Phys. Rev. E,**65**, 031601 (2002)
- [38] O. V. Kuksenok, R. W. Ruhwandl, S. V. Shiyanovskii and E. M. Terentjev. Phys. Rev. E **54**, 5198 (1996).
- [39] P. Poulin, V. Cabuit and D. A. Weitz. Phys. Rev. Lett **79**, 4862 (1997).
- [40] J. C. Louder and P. Poulin Phys. Rev. Lett **87**, 165503 (2001).
- [41] D. Andrienko, G. Germano, and M. P. Allen. Phys. Rev. E **63**, 041701 (2001),
- [42] J. C. Louder and P. Poulin, Phys. Rev. Lett **87**, 165503 (2001).
- [43] D. Andrienko, M. Tasinkevych, P. Patricio, M. P. Allen, and M. M. Telo da Gama, Phys. Rev. E **68**, 051702 (2003)
- [44] O. V. Kuksenok, R. W. Ruhwandl, S. V. Shiyanovskii and E. M. Terentjev. Phys. Rev. E **54**, 5198 (1996).
- [45] E. D. Bilotsky, B. I. Lev and P. M. Tomchuk, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **378**, 67 (2002).
- [46] O. Guzman, E. B. Kim, S. Grollan, N. I. Abbott and J. J. Pablo. Phys. Rev. Lett. **91**, 235507 (2003).

- [47] Jun-ichi Fukuda H. Stark, M. Yoneya and H. Yokoyama. Phys. Rev. E **69**, 5198 (2004).
- [48] O. Guzman, E. B.Kim, S. Grollau, N. I. Abbott and J. J. Pablo Phys. Rev. Lett. **91**, 235507-1 (2003).
- [49] J-ichi Fukuda and H. Stark, Phys. Rev. E. **57**,1281.(1988)
- [50] H. Mori and H. Nakamishi, J. Phys. Soc. Jap, **57**, 1281 (1988)
- [51] J. C. Louder, O. Mondain-Monval and P. Polin, Eur. Phys. Lett., **7**, 205 (2002)
- [52] R. W. Ruhwandl and E. M. Terentjev. Phys. Rev. E, **55**, 2958 (1997)
- [53] R. W. Ruhwandl and E. M. Terentjev. Phys. Rev. E, **56**, 5561 (1997)
- [54] S. Grollau, N. I. Abbott and J. J. de Pahlo, Phys. Rev. E. **67**, 011702 (2001)
- [55] D. Andrienko, M. Tasinkevych, M. P. Allen and M. M. Telo de Gama, Phys. Rev. E.. **68**.051702,(2003)
- [56] F. Brochard and P. G. De Gennes. J. Phys.(Paris), **31**, 691 (1970).
- [57] S. B. Chernyshuk, B. I. Lev and H. Yokoyama , Sov.Phys.JETP, **120** 2001
- [58] C. S. Park, N. A. Clark and R. D. Noble. Phys. Rev. Lett. **72**, 1838 (1994).
- [59] S. V. Burylov and Yu. L. Raikher. J. Magn. Magn. Mater **122**, 62 (1993).
- [60] S. Ramaswamy, R. Nityananda, V. A. Raghunathan and J. Prost. Mol. Cryst. Liq. Cryst **288**, 175 (1996).
- [61] A. P. Ruhwandl and E. M. Zukoski, Adv. Collid. Interface Sci.**30**, 153 (1989).
- [62] V. A. Raghunathan, P. Richetti and D. Roux. Langmuir **12**, 3789 (1996).
- [63] V. A. Raghunathan et.al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **288**, 181 (1996).

- [64] A. P. Ruhwandl and E. M. Zukoski, *Adv. Collid. Interface Sci.* **30**, 153 (1989).
- [65] M. V. Kurik and O. D. Lavrentovich, *Usp. Fiz. Nauk* **154**, 381 (1988).
- [66] G. E. Volovik and O. D. Lavrentovich, *Sov. Phys. JETP* **85**, 199 (1983).
- [67] M. Kleman. *Liquid Crystals, Magnetic Systems and Various Disordered Media* (Wiley, New-York, 1983).
- [68] H. Stark, *Phys. Rev. E*, **66**, 041705 (2002)
- [69] V. J. Andersen, E. M Terentjev, S. P. Meeker, J. C. Crain and W. C. K. Poon, *Eur. Phys. E*, **4**, 11 (2001)
- [70] S. P. Meeker, W. C. K. Poon, J. C. Crain and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E.*,**61**, R6083, (2000)
- [71] D. Voloshenko, O. P. Pishayak, S. V. Shiyanovskii and O. D. Lavrentovich. *Phys. Rev E.*, 060701 (2002)
- [72] P. Schlitte, *Phys. Rev. E.*, **62**, 918 (2000)
- [73] H. Stark, Jun-ichi Fukuda and H. Yokoyama, *Phys, Rev. Lett*, **91**, 482 (2004)
- [74] D. Pattey, T. G. Lubensky and D. R. Link, *Liquid Crystal* **25**, 579 (1998).
- [75] J. C. Louder, P. Poulin and P. Barous, *Eur. Phys. Lett* **54**, 178 (2001).
- [76] J. I. West, A. Glushenko, G. Liao, Y. Reznikov, D. Andrienko and M. P. Allen, *Phys. Rev. E* **66**, 012702 (2002).
- [77] H. Stark, *Phys. Rev.E.* **66**, 032701 (2002).
- [78] J. C. Louder and P. Poulin , *Phys. Rev. Lett* **87**, 165501 (2001).
- [79] Y. Gu and N. I. Abbott, *Phys. Rev. Lett* **65**, 4719 (2000).
- [80] P. Schitter, *Phys. Rev. E.* **62**, 916 (2000).
- [81] J. C. Louder O. Mondain-Monval and P. Poulin , *Eur. Phys. Lett* **7**, 205 (2002).

- [82] A. Bogi, P. Martinot-Lagande, I. Dozov and M. Nobili , Phys. Rev. Lett **89**, 226601, (2002).
- [83] F. Chezzi and J. C. Earnshaw, J. Phys. Cond. Matt.**9**, L517, (2001).
- [84] J - B. Fournier and P. Galatola, Phys. Rev. E. **65**, 031601, (2002).
- [85] D. Bartold, D. Long and J-B. Fournier, Eur. Phys. Lett.**49**, 729, (2000).
- [86] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky and D. A. Weitz, Science **275**, 1770 (1997).
- [87] P. Poulin, V. Cabuil and D. A. Weitz , Phys. Rev. Lett **79**, 4862 (1997).
- [88] P. Poulin and D. A. Weitz, Phys. Rev. E **57**, 626 (1998).
- [89] I. I. Smalyukh, O. D. Lavrentovich, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski and P. N. Prasad, Phys. Rev. Lett. **95**, 157801 (2005).
- [90] I. I. Smalyukh, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, P. N. Prasad and O. D. Lavrentovich, Appl. Phys. Lett. **86**, 021913 (2005).
- [91] J. Kotar, M. Vilfan, N. Osterman, D. Babič, M. Čopič and I. Poberaj, Phys. Rev. Lett. **96**, 207801 (2006).
- [92] C. M. Noel, G. Bossis, A.-M. Chaze, F. Giulieri and S. Lacis, Phys. Rev. Lett. **96**, 217801 (2006).
- [93] K. Takahashi, M. Ichikawa and Y. Kimura, Phys. Rev. E. **77**, 020703(R) (2008)
- [94] T. Kishita, K. Takahashi, M. Ichikawa, Jun-ichi Fukuda and Y. Kimura, Phys. Rev. E. **81**, 010701(R) (2010)
- [95] N. Kondo, Y. Iwashita and Y. Kimura, Phys. Rev. E. **82**, 020701(R) (2010).
- [96] I. I. Smalyukh, S. Chernyshuk, B. I. Lev, A. B. Nych, U. Ognysta, V.G. Nazarenko and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. Lett. **93**, 117801 (2004).
- [97] B. I. Lev, S. B. Chernyshuk, T. Yamamoto, J. Yamamoto and H. Yokoyama, Phys. Rev. E. **78**, 020701 (2008).

- [98] I. Muševic, M. Škarabot, U. Tkalec, M. Ravnik and S. Žumer, *Science* **313**, 954 (2006).
- [99] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman and I. Muševic, *Phys. Rev. E* **77**, 031705 (2008).
- [100] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman and I. Muševic, *Phys. Rev. E* **76**, 051406 (2007).
- [101] U. Ognysta, A. Nych, V. Nazarenko, I. Muševic, M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, I. Poberaj and D. Babič, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 217803 (2007).
- [102] B. I. Lev, A. Nych, U. Ognysta, S. B. Chernyshuk, V. Nazarenko, I. Muševic, M. Škarabot, *Euro. Phys. Jour.E: Soft Matter* **20**, 215 (2006).
- [103] U. Tkalec, M. Ravnik, S. Žumer and I. Muševic, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 127801 (2009).
- [104] M. Vilfan, N. Osterman, M. Čopič, M. Ravnik, S. Žumer, J. Kotar, D. Babič and I. Poberaj, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 237801 (2008).
- [105] N. Kondo, Y. Iwashita and Y. Kimura, *Phys. Rev. E* **82**, 020701(R) (2010).
- [106] O. P. Pishnyak, S. Tang, J. R. Kelly, S. V. Shiyayanovskii and O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett* **99**, 127802 (2007).
- [107] C. P. Lapointe, S. Hopkins, T. G. Mason and I. I. Smalyukh, *Phys. Rev. Lett* **105**, 178301 (2010).
- [108] O. D. Lavrentovich, I. Lazo and Oleg P. Pishnyak, *Nature* **467**, 947 (2010)
- [109] B. I. Lev, A. B. Nych, U. Ognysta, D. Reznikov, S. B. Chernyshuk and V. G. Nazarenko, *Pis'ma Zh. Exp. Teor. Fiz* **75**, 393 (2002) [*JETP Lett.* **75**, 322, (2002)].
- [110] J. C. Loudet and P. Poulin, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 165503 (2001)
- [111] H. Stark, *Eur. Phys. J. B.* **10**, 311 (1999).

- [112] J. Fukuda, H. Stark, M. Yoneya and H. Yokoyama, Phys. Rev. E **69**, 041706 (2004).
- [113] D. Andrienko, M. Tasinkevych, P. Patricio, M. P. Allen, M. M. Telo da Gamma, Phys. Rev. E **68**, 051702 (2003).
- [114] B. I. Lev, S. B. Chernyshuk, P. M. Tomchuk and H. Yokoyama, Phys. Rev. E **65**, 021709 (2002).
- [115] V. M. Pergamenshchik and V. A. Uzunova, Phys. Rev. E **79**, 021704 (2009).
- [116] V. M. Pergamenshchik and V. A. Uzunova, Condensed Matter Physics **13**, No.3, 33602 (2010).
- [117] V. M. Pergamenshchik and V. A. Uzunova, Phys. Rev. E **83**, 021701 (2011).
- [118] J. Fukuda, B. I. Lev and H. Yokoyama, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3841 (2003).
- [119] J. Fukuda and S. Žumer, Phys. Rev. E **79**, 041703 (2009).
- [120] J. Fukuda, K. Aoki, B. I. Lev and H. Yokoyama, Phys. Rev. E **66**, 051711 (2002).
- [121] D. Andrienko, M. Tasinkevych and S. Dietrich, Europhys. Lett. **70**, 95 (2005).
- [122] M. Tasinkevych and D. Andrienko, Condensed Matter Physics **13**, No.3, 33603 (2010).
- [123] M. Oettel, A. Dominguez, M. Tasinkevych and S. Dietrich, Eur. Phys. J. E **28**, 99 (2009).
- [124] T. Kishita, K. Takahashi, M. Ichikawa, J. Fukuda, Y. Kimura, Phys. Rev. E **81**, 010701(R) (2010).
- [125] T. Kishita, K. Takahashi, M. Ichikawa, J. Fukuda, Y. Kimura, Phys. Rev. E **84**, 021704 (2011).
- [126] S. B. Chernyshuk and B. I. Lev, Phys. Rev. E **81**, 041701 (2010).

- [127] S. B. Chernyshuk and B. I. Lev, Phys. Rev. E **84**, 011707 (2011).
- [128] S. B. Chernyshuk, O. M. Tovkach and B. I. Lev, Phys. Rev.E **85**, 011706 (2012).
- [129] H. Stark, Phys. Rev. E **66**, 032701 (2002)
- [130] D. J. Klingenberg, C. F. Zukoski and J. C. Hill, J. Appl.Phys. **73**, 4644 (1993).
- [131] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, The classical theory of fields (4ed., Butterworth-Heinemann, 1994) p.106.
- [132] Jackson J. D. Classical electrodynamics (3ed.,Wiley,1999) p.140.
- [133] S. V. Shiyankovskii, A. Glushchenko, Yu. Reznikov, O. D. Lavrentovich and J. L. West, Phys. Rev. E **62**, R1477 (2000).
- [134] H. Stark, Phys. Rep. **351**, 387 (2001).
- [135] W. B. Russel, D. A. Saville and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989
- [136] Jun-ichi Fukuda, Journal of the Physical Society of Japan, **78**, 041003 (2009).
- [137] I. I. Smalyukh, O. D. Lavrentovich, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, and P. N. Prasad, Phys. Rev. Lett. **95**, 157801 (2005).
- [138] I. I. Smalyukh, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, P. N. Prasad, and O. D. Lavrentovich, Appl. Phys. Lett. **86**, 021913 (2005).
- [139] J. Kotar, M. Vilfan, N. Osterman, D. Babič, M. Čopič, and I. Poberaj, Phys. Rev. Lett. **96**, 207801 (2006).
- [140] V. Nazarenko, A. Nych, and B. Lev, Phys. Rev. Lett. **87**, 075504 (2001).
- [141] I. I. Smalyukh, S. Chernyshuk, B. I. Lev, A. B. Nych, U.Ognysta, V.G. Nazarenko, and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. Lett. **93**, 117801 (2004).
- [142] I. Muševic, M. Škarabot, U.Tkalec, M.Ravnik, and S. Žumer, Science **313**, 954 (2006).

- [143] A. Nych, U. Ognysta, M. Skarabot, M. Ravnik, S. Zumer, and I. Musevic, *Nature Communications* **4**, 1489 (2013).
- [144] J. Groenewold and G.H. Fredrickson, *Eur. Phys. J. E* **5**, 171 (2001).
- [145] M. S. S. Pereira, M. L. Lyra, and I. N. de Oliveira, *Phys. Rev. E* **87**, 022502 (2013).
- [146] I. N. de Oliveira, M. S. S. Pereira, M. L. Lyra, C. Filgueiras, C. Sátiro, and F. Moraes, *Phys. Rev. E* **80**, 042702 (2009).
- [147] C. Völtz and R. Stannarius, *Phys. Rev. E* **70**, 061702 (2004).
- [148] Hao Tu and R. A. Pelcovits, *Phys. Rev. E* **87**, 032504 (2013).
- [149] A. Jäkli, B. Senyuk, G. Liao, and O. D. Lavrentovich, *Soft Matter* **4**, 2471 (2008).
- [150] O. D. Lavrentovich, *Soft Matter*, DOI: 10.1039/c3sm51628h (2013).
- [151] Hao Li and Mehran Kardar, *Phys. Rev. A* **46**, 6490 (1992).
- [152] A. Ajdari, L. Peliti, and J. Prost, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1481 (1991).
- [153] B. I. Lev and P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. E* **59**, 591 (1999).
- [154] K. Aoki, B.I. Lev, and H. Yokoyama, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **367**, 537 (2001).
- [155] B. I. Lev, S. B. Chernyshuk, P. M. Tomchuk, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **65**, 021709 (2002).
- [156] O. M. Tovkach, S. B. Chernyshuk, and B. I. Lev, *Phys. Rev. E* **86**, 061703 (2012).
- [157] P. Schiller, *Phys. Rev. E* **62**, 918 (2000).
- [158] M. S. Turner and P. Sens, *Phys. Rev. E* **55**, R1275 (1997).
- [159] M. S. Turner and P. Sens, *Phys. Rev. E* **57**, 823 (1998).
- [160] T. Ishikawa and O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. E* **60**, R5037 (1999).
- [161] M. S. Turner and P. Sens, *Phys. Rev. E* **55**, 4394 (1997).

- [162] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2001), Sec. 8.5.
- [163] J. S. Lintuvuori, K. Stratford, M. E. Cates, and D. Marenduzzo, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 178302 (2010).
- [164] V. S. R. Jampani, M. Skarabot, S. Čopar, S. Žumer, and I. Mušević, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 177801 (2013).
- [165] R. P. Trivedi, I. I. Klevets, B. Senyuk, T. Lee, and I.I. Smalyukh, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **109**, 4744 (2012).
- [166] J. Fukuda, B. I. Lev, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **65**, 031710 (2002).
- [167] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3rd ed. (Wiley, 1999). See Problem 3.17(b) on page 140.
- [168] H. Stark, *Eur. Phys. J. B* **10**, 311 (1999).
- [169] T.C. Lubensky, D. Pettey, N. Currier, and H. Stark, *Phys. Rev. E* **57**, 610 (1998).
- [170] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman, and I. Mušević, *Phys.Rev.E* **77**, 031705 (2008).
- [171] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman, and I. Mušević, *Phys. Rev. E* **76**, 051406 (2007).
- [172] U. Ognysta, A. Nych, V. Nazarenko, I. Mušević, M.Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, I. Poberaj, and D. Babič, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 217803 (2007).
- [173] S. Ramaswamy, R. Nityananda, V. A. Gaghunathan, and J. Prost, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **288**, 175 (1996).
- [174] F. Brochard and P. G. De Gennes. *J. Phys.(Paris)* **31**, 691 (1970).
- [175] D. Pires and Y. Galerne, 20-th International Liquid Crystal Conference, Book of abstracts, COL-P012, 383 (2004).
- [176] T. Yamamoto and M. Yoshida, *Appl. Phys. Express* **2**, 101501 (2009); *Ibid.*, **5**, 101701 (2012).

- [177] J. Loudet, P. Barois, P. Poulin *Nature* **407**, 611 (2000).
- [178] J.-B. Fournier and P. Galatola, *Phys. Rev. E* **65**, 031601 (2000).
- [179] S. H. Chen and N. M. Amer, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2298 (1983).
- [180] B. J. Liang and S. C. Chen, *Phys. Rev. A* **39**, 1441 (1983).
- [181] S. V. Burylov and Yu. L. Raikher, *Phys. Rev. E* **50**, 358 (1994).
- [182] S. B. Chernyshuk, *Eur. Phys. J. E* **37**, 6 (2014).
- [183] J. Ruiz-Garsia, R. Gamez-Corraue and B. IH. Lowen, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1028 (1995).
- [184] F. Ghezzi and J. C. Earnshaw, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) L517.
- [185] W. C. Saslaw, *Gravitational Physics of Stellar and Galactic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987)
- [186] C. M. Noel, G. Bossis, A.-M. Chaze, F. Giulieri and S. Lacis, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 217801 (2006).