

ОБ ОДНОЙ ПРОСТОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СУСПЕНЗИИ АНИЗОМЕТРИЧНЫХ ЧАСТИЦ

*А. Н. Захлевных**, *М. С. Лубнин*, *Д. А. Петров*

*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, Россия*

Поступила в редакцию 5 мая 2016 г.

Построена молекулярно-статистическая теория среднего поля суспензий анизометричных наночастиц в нематических жидких кристаллах. Рассмотрено известное в физике ферромагнетиков сферическое приближение, позволяющее аналитически вычислить свободную энергию и получить простые уравнения ориентационного состояния суспензии, описывающие температурные зависимости параметров порядка ее компонент. Изучены зависимости температуры перехода из упорядоченной фазы в изотропную и скачков параметров порядка в точке фазового перехода от энергии сцепления дисперсных частиц с матрицей, концентрации примесной фазы и размеров частиц. Предложенный подход позволяет обобщить модель на случай двусосного упорядочения.

DOI: 10.7868/S0044451016110249

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей современной физики жидких кристаллов (ЖК) является улучшение их физических свойств физическими методами, т. е. без использования химического синтеза новых веществ. Одним из таких способов является приготовление коллоидных суспензий на основе ЖК. Если внедряемые в ЖК частицы являются наноразмерными (10–100 нм), то они слишком малы и не вызывают существенных ориентационных искажений в ЖК-среде, но являются добавками, способными существенно изменить эффективные свойства среды-носителя. Особый интерес представляют суспензии вытянутых дипольных (ферромагнитных или сегнетоэлектрических) частиц [1–6]. Эксперименты показывают, что крайне низкие их концентрации (порядка сотых долей процента по объему) приводят к изменению ориентационной упорядоченности композитной системы, смещению точки перехода из упорядоченной в изотропную фазу и понижению управляющих полей ориентационных переходов, а также увеличивают магнитную и оптическую анизотропию и электро-/магнитооптический отклик.

* E-mail: anz@psu.ru

Начало систематическим исследованиям суспензий на основе ЖК положила теоретическая работа [1]. Впоследствии она была скорректирована [7–10] путем учета мягкого (т. е. конечного) ориентационного сцепления между внедренными частицами и ЖК-матрицей. После того как удалось синтезировать устойчивые суспензии на основе термотропных ЖК [11–15], начались их экспериментальные исследования и патентование устройств отображения информации, использующих ЖК-суспензии в качестве рабочей среды. В последние годы интенсивно синтезируются и исследуются ЖК-суспензии с новыми типами частиц, например, игольчатыми наночастицами феррита, углеродными нанотрубками, наполненными ферромагнетиком либо ковалентно-функционализированными ферромагнитными частицами [16–25]. Заметим, что выполненные к настоящему времени экспериментальные исследования посвящены, в основном, установлению характера равновесной ориентации директора и намагниченности и измерению порогового поля перехода Фредерикса в разных геометриях.

В последние несколько лет возник большой интерес к экспериментальным исследованиям температурного поведения ЖК-суспензий, в том числе во внешних полях, и перехода из упорядоченной в изотропную фазу [25–29]. В имеющихся работах по теории суспензий на основе нематических ЖК (НЖК)

подробно изучаются их свойства в мезоморфном состоянии, т. е. в температурной области, расположенной ниже точки просветления ЖК-матрицы. Это позволяет пренебрегать влиянием температуры на параметры порядка и вести рассмотрение в рамках континуальной теории [1, 7–10]. Последняя хорошо описывает имеющееся нематическое состояние, но непригодна для решения задач, касающихся возникновения мезофазы. В результате остаются невыясненными такие важные проблемы, как сдвиг точки фазового перехода ЖК-суспензии по сравнению с температурой просветления чистого нематика, тип фазового превращения, температурные зависимости ориентационных состояний ЖК-матрицы и ансамбля взвешенных в ней наночастиц. Ответы на эти вопросы дает подход, основанный на модели среднего поля. Отметим работы, в которых развиваются статистические модели ЖК-суспензий сегнетоэлектрических [6, 30, 31] и магнитных частиц [32]. В них рассматривается, однако, только одноосное упорядочение (планарное сцепление частиц с матрицей в отсутствие внешнего поля либо в поле, направленном вдоль директора и вектора поляризации или намагниченности). За пределами существующих теоретических работ остаются суспензии с гомеотропным типом ориентационной связи частиц с матрицей [14, 17, 23, 33–35] и возможности более общего двуосного упорядочения [24, 33, 36–39], возникающего во внешнем поле при конкуренции ориентационных механизмов.

В задачу настоящей работы входит построение теории среднего поля ЖК-суспензии анизотропных частиц, пригодной для рассмотрения как планарной, так и гомеотропной связи частиц с ЖК-матрицей, в том числе двуосного характера упорядочения, и построение точно решаемой сферической модели суспензии.

2. МЕТОД СРЕДНЕГО ПОЛЯ

Наиболее простая и плодотворная молекулярно-статистическая теория нематической фазы была предложена Майером и Заупе [40]. Она основана на модели среднего поля, аналогичной модели Вейсса в теории ферромагнетизма. Вычисляемая в этой теории зависимость параметра порядка от температуры удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными во всей области существования мезофазы. Теория Майера–Заупе, несмотря на ее зрелый возраст, остается основным теоретическим инструментом для описания сложных ЖК-систем.

Тем не менее для суспензий анизотропных наночастиц в НЖК этот подход не использовался в течение долгого времени. По сравнению с чистым ЖК в ЖК-суспензиях наличие твердой примеси исключает некоторый объем из мезофазы и добавляет к свободной энергии слагаемое, которое учитывает ориентационную связь между принимающей ЖК-матрицей и ансамблем частиц. Будучи относительно простой, модель среднего поля обеспечивает удобное рассмотрение ориентационных эффектов, которые могут увеличивать или уменьшать температуру перехода в упорядоченное состояние.

Ниже мы построим тензорный вариант модели среднего поля [31, 32] для суспензии с мягким планарным сцеплением анизотропных частиц с матрицей. Преимущество тензорной записи гамильтониана системы заключается в том, что в зависимости от симметрии упорядоченной фазы эти макроскопические тензоры ориентации можно записать в одноосном или двуосном виде. Заметим, что двуосный характер упорядочения присущ недавно синтезированным суспензиям ферромагнитных нанопластинок в НЖК [24, 36], а также суспензиям стержнеобразных магнитных частиц с гомеотропным характером сцепления с матрицей [37, 38].

Рассматривая ЖК-суспензию как бинарную смесь N_n мезогенных молекул и N_p анизотропных частиц, удобно характеризовать оба компонента однотипными параметрами порядка. Ориентацию отдельной стержнеобразной молекулы ЖК в точке \mathbf{r}_α будем описывать симметричным бесследовым тензором второго ранга

$$\nu_{ik}^\alpha = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\nu_{\alpha i} \nu_{\alpha k} - \frac{1}{3} \nu_\alpha^2 \delta_{ik} \right), \quad (1)$$

где ν_α — единичный вектор вдоль главной оси α -й молекулы нематика ($\alpha = 1, \dots, N_n$). Для ансамбля примесных частиц аналогичным образом построим величину

$$e_{ik}^\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(e_{\beta i} e_{\beta k} - \frac{1}{3} e_\beta^2 \delta_{ik} \right), \quad (2)$$

где e_β — единичный вектор вдоль главной оси анизотропной частицы ($\beta = 1, \dots, N_p$). Нормировочный коэффициент в определениях (1) и (2) выбран так, что $\nu_{ik}^\alpha \nu_{ik}^\alpha = e_{ik}^\beta e_{ik}^\beta = 1$. Здесь и далее по повторяющимся тензорным индексам подразумевается суммирование.

Макроскопические тензоры ориентации компонентов суспензии получаем статистическим усреднением тензоров (1) и (2):

$$\eta_{ik} \equiv \langle \nu_{ik}^\alpha \rangle, \quad S_{ik} \equiv \langle e_{ik}^\beta \rangle. \quad (3)$$

Полагая, что ориентации примесных частиц и ЖК-матрицы в равновесии связаны между собой, представим тензоры (3) через единичный вектор в направлении преимущественной ориентации молекул ЖК — директор \mathbf{n} :

$$\begin{aligned} \eta_{ik} &= \sqrt{\frac{3}{2}}\eta \left(n_i n_k - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right), \\ S_{ik} &= \sqrt{\frac{3}{2}}S \left(n_i n_k - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь введены скалярные параметры порядка

$$\eta = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) \rangle, \quad S = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}) \rangle, \quad (5)$$

где $P_2(x)$ — второй полином Лежандра; область изменения параметров порядка η и S занимает интервал от -0.5 до 1 .

Ориентационную часть энергии ЖК-суспензии можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_{np}, \quad (6)$$

где энергия взаимодействия молекул нематика

$$\mathcal{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} A(r_{\alpha\beta}) \nu_{ik}^\alpha \nu_{ik}^\beta, \quad (7)$$

энергия взаимодействия между молекулами нематика и примесными частицами

$$\mathcal{H}_{np} = -\sum_{\alpha}^{N_n} \sum_{\beta}^{N_p} B(r_{\alpha\beta}) \nu_{ik}^\alpha e_{ik}^\beta. \quad (8)$$

В этих выражениях $A(r_{\alpha\beta})$ и $B(r_{\alpha\beta})$ — энергии взаимодействия, зависящие от расстояния $r_{\alpha\beta} = |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$ между молекулами либо между молекулами и частицами. Здесь $A(r_{\alpha\beta}) > 0$, что отвечает минимуму энергии (7) при параллельной упаковке длинных осей молекул ($\boldsymbol{\nu}_\alpha \parallel \boldsymbol{\nu}_{\alpha'}$), а $B(r_{\alpha\beta})$ может иметь любой знак. Если $B(r_{\alpha\beta}) > 0$, то минимуму энергии (8) в отсутствие внешних полей отвечает параллельная ориентация длинных осей молекул и дисперсных частиц (планарное сцепление, $\boldsymbol{\nu} \parallel \mathbf{e}$), в противном случае — перпендикулярная ориентация (гомеотропное сцепление частиц с ЖК-матрицей, $\boldsymbol{\nu} \perp \mathbf{e}$). Таким образом, при $B(r_{\alpha\beta}) > 0$ основному состоянию суспензии в отсутствие внешних полей отвечает одноосное упорядочение типа «легкая ось» \mathbf{n} , а при $B(r_{\alpha\beta}) < 0$ — «легкая плоскость» \mathbf{n} .

При записи выражения (6) мы пренебрегли взаимодействием частиц, предполагая, что их концентрация мала.

Слагаемое \mathcal{H}_n описывает взаимодействия внутри ЖК-матрицы, т.е. представляет собой энергию межмолекулярных взаимодействий в нематике (модель Майера–Заупе [40]); оно ответственно за параллельное (нематическое) упорядочение молекул. Слагаемое \mathcal{H}_{np} описывает ориентационное взаимодействие молекул нематика с ансамблем наночастиц, т.е. взаимодействие между подсистемами.

Представим теперь тензор ориентации ν_{ik}^α как сумму среднего η_{ik} и флуктуации $\nu_{ik}^\alpha - \eta_{ik}$ и перепишем выражение (7) в тождественном виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} A(r_{\alpha\beta}) \left\{ (\nu_{ik}^\alpha - \eta_{ik})(\nu_{ik}^\beta - \eta_{ik}) + \right. \\ \left. + \eta_{ik} \nu_{ik}^\alpha + \eta_{ik} \nu_{ik}^\beta - \eta_{ik} \eta_{ik} \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Пренебрегая квадратами флуктуаций параметра порядка (произведение выражений в круглых скобках в (9)), находим

$$\mathcal{H}_n = \rho_n A \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left(\frac{1}{2} \eta_{ik} - \nu_{ik}^\alpha \right) \eta_{ik}. \quad (10)$$

Аналогично выражение (8) примет вид

$$\mathcal{H}_{np} = -\rho_n B \sum_{\beta=1}^{N_p} \eta_{ik} e_{ik}^\beta - \rho_p B \sum_{\alpha=1}^{N_n} (\nu_{ik}^\alpha - \eta_{ik}) S_{ik}, \quad (11)$$

где введены обозначения для плотностей $\rho_n = N_n/V$, $\rho_p = N_p/V$ и параметров среднего поля

$$\sum_{\beta=1}^{N_n} A(r_{\alpha\beta}) \equiv \rho_n A, \quad \sum_{\alpha=1}^{N_n} B(r_{\alpha\beta}) \equiv \rho_n B,$$

$$\sum_{\beta=1}^{N_p} B(r_{\alpha\beta}) \equiv \rho_p B.$$

Окончательно в приближении среднего поля гамильтониан (6) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \left[\frac{1}{2} N_n \rho_n A \eta_{ik} \eta_{ik} + N_n \rho_p B \eta_{ik} S_{ik} \right] - \\ - \sum_{\alpha=1}^{N_n} [\rho_n A \nu_{ik}^\alpha \eta_{ik} + \rho_p B \nu_{ik}^\alpha S_{ik}] - \sum_{\beta=1}^{N_p} \rho_n B e_{ik}^\beta \eta_{ik}. \end{aligned} \quad (12)$$

Определим объемные доли компонент

$$y_n \equiv \rho_n v_n \equiv \frac{N_n v_n}{V}, \quad y_p \equiv \rho_p v_p \equiv \frac{N_p v_p}{V} = 1 - y_n$$

(здесь v_n — объем молекулы НЖК, v_p — объем частицы), в терминах которых выражение (12) принимает вид

$$\mathcal{H} = \left[\frac{1}{2} N_n \frac{y_n}{v_n} A \eta_{ik} \eta_{ik} + N_n \frac{y_p}{v_p} B \eta_{ik} S_{ik} \right] - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left[\frac{y_n}{v_n} A \nu_{ik}^{\alpha} \eta_{ik} + \frac{y_p}{v_p} B \nu_{ik}^{\alpha} S_{ik} \right] - \sum_{\beta=1}^{N_p} \frac{y_n}{v_n} B e_{ik}^{\beta} \eta_{ik}. \quad (13)$$

Здесь роль константы среднего поля играет величина $\lambda \equiv A/v_n$, имеющая размерность энергии. Выполним замену $A \equiv v_n \lambda$ и введем обозначения $\gamma = v_n/v_p$, $\omega = B/A$. Здесь параметр ω описывает относительную роль анизотропного ориентационного взаимодействия между частицами и ЖК-матрицей, параметр γ является относительным размером наночастиц.

В этих обозначениях выражение (12) преобразуется к виду

$$\mathcal{H} = \lambda \left\{ \left[\frac{1}{2} y_n N_n \eta_{ik} \eta_{ik} + y_p N_n \omega \gamma \eta_{ik} S_{ik} \right] - \sum_{\alpha=1}^{N_n} [y_n \eta_{ik} + y_p \omega \gamma S_{ik}] \nu_{ik}^{\alpha} - \sum_{\beta=1}^{N_p} y_n \omega \eta_{ik} e_{ik}^{\beta} \right\}. \quad (14)$$

Таким образом, рассматриваемая модель содержит два независимых средних поля. Одно из них описывает взаимодействия внутри ЖК-матрицы, другое связано с перекрестным эффектом — взаимным влиянием дисперсной (наночастицы) и жидкокристаллической (матрица) подсистем.

Покажем теперь, что свободная энергия и уравнения ориентационного состояния совпадают с полученными ранее в работах [31, 32].

Подставляя в выражение (14) явный вид тензоров (1), (2) и (4), находим

$$\mathcal{H} = \lambda \left\{ \frac{1}{2} [y_n N_n \eta(\eta + 1) + y_p N_n \omega \gamma S(2\eta + 1) + 2N_p y_n \omega \eta] - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{3}{2} (y_n \eta + y_p \omega \gamma S) \cos^2 \theta_{\alpha} - \sum_{\beta=1}^{N_p} \frac{3}{2} y_n \omega \eta \cos^2 \theta_{\beta} \right\}. \quad (15)$$

Здесь $\cos \theta_{\alpha} = \mathbf{n} \cdot \nu_{\alpha}$ и $\cos \theta_{\beta} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_{\beta}$.

Полученное выражение позволяет вычислить статистический интеграл

$$Z = \int \prod_{\alpha=1}^{N_n} d\nu_{\alpha} \prod_{\beta=1}^{N_p} d\mathbf{e}_{\beta} \exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right) \quad (16)$$

и свободную энергию

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (17)$$

Подставляя в статистический интеграл (16) выражение (15), находим

$$\frac{F v_n}{\lambda V} = \frac{1}{2} [y_n^2 \eta(\eta + 1) + y_p N_n \omega \gamma S(2\eta + 1) + y_n y_p \omega \gamma \eta] - y_n \tau \ln f(\sigma_n) - y_p \gamma \tau \ln f(\sigma_p). \quad (18)$$

Здесь $\tau = k_B T / \lambda$ — безразмерная температура,

$$f(\sigma) \equiv \int_0^1 \exp(\sigma x^2) dx \quad (19)$$

и введены безразмерные параметры

$$\sigma_n = \frac{3}{2} \frac{y_n \eta + y_p \omega \gamma S}{\tau}, \quad \sigma_p = \frac{3}{2} \frac{y_n \omega \eta}{\tau}. \quad (20)$$

Условия термодинамического равновесия

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial F}{\partial S} = 0 \quad (21)$$

дают систему уравнений

$$\eta = \frac{3}{2} \left[\frac{f'(\sigma_n)}{f(\sigma_n)} - \frac{1}{3} \right], \quad S = \frac{3}{2} \left[\frac{f'(\sigma_p)}{f(\sigma_p)} - \frac{1}{3} \right], \quad (22)$$

где

$$f'(\sigma) \equiv \frac{df(\sigma)}{d\sigma} = \int_0^1 x^2 \exp(\sigma x^2) dx. \quad (23)$$

Уравнения (22) совпадают, как и должно быть, с уравнениями самосогласования (5), где усреднение выполняется с функцией распределения

$$W = Z^{-1} \exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right). \quad (24)$$

Решения системы уравнений (22) определяют зависимости параметров порядка η и S от температуры τ . Уравнения самосогласования (22) совпадают с полученными в работах [31, 32].

Уравнения (22) позволяют найти температуру Кюри–Вейсса, ниже которой изотропная фаза становится абсолютно неустойчивой:

$$\tau_* = \frac{y_n}{10} \left[1 + \sqrt{1 + 4 \frac{y_p \omega^2 \gamma}{y_n}} \right]. \quad (25)$$

Полагая согласно оценкам работы [32] для типичных ЖК-суспензий $\omega \leq 3$, $y_p = 0.02$, $\gamma = 0.06$, находим $y_p \omega^2 \gamma / y_n \ll 1$, поэтому выражение (25) принимает вид

$$\tau_* \approx \frac{y_n}{5} \left[1 + \frac{y_p \omega^2 \gamma}{y_n} \right]. \quad (26)$$

В заключение этого раздела отметим преимущества тензорной записи (14) гамильтониана ЖК-сuspензии анизометричных частиц. В отличие от работ [31,32], в которых рассмотрены одноосные фазы, выражение (14) является более общим, так как допускает возможность двуосного упорядочения. Предлагаемый подход позволяет, задавая симметрию макроскопических тензоров ориентации (3) примесной и ЖК-подсистем, рассматривать в дальнейшем как оптически одноосные, так и двуосные фазы.

3. СФЕРИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Разобранная выше модель среднего поля, хотя и принадлежит к классу точно решаемых моделей, достаточно сложна, так как требует численного решения системы нелинейных интегральных уравнений самосогласования для двух (одноосный случай (22)) или четырех (двуосный случай) параметров ориентационного порядка. Простую и наглядную версию этой модели можно получить, если использовать сферическое приближение, известное в теории магнетизма [41]. В этом случае при вычислении статистического интеграла условие единичности вектора, характеризующего направление длинной оси молекулы, заменяется более слабым, а именно, задается сумма квадратов всех таких векторов (так называемая сферическая связь). Это позволяет точно вычислить статистический интеграл и найти все необходимые средние по ансамблю. Такая сферическая модель в физике ЖК была впервые применена в работе [42] для описания ориентационного упорядочения НЖК.

Применим это приближение для описания ЖК-сuspензии анизометричных наночастиц. Для этого запишем снова гамильтониан среднего поля (14), но откажемся теперь от условия единичности вектора ν , полагая, однако, сумму квадратов всех таких векторов заданной (сферическая связь):

$$\sum_{\alpha=1}^{N_n} \nu_{\alpha}^2 = N_n. \tag{27}$$

Легко видеть, что написанное условие означает, что векторы ν в среднем остаются единичными:

$$\langle \nu_{\alpha}^2 \rangle \equiv \frac{1}{N_n} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \nu_{\alpha}^2 = 1. \tag{28}$$

Таким образом, замена условия $\nu_{\alpha}^2 = 1$ более слабым условием (27) сохраняет правильное среднее значение (28) и не допускает [41] больших (порядка

N) флуктуаций величины ν_{α}^2 . Аналогичное условие сферической связи можно написать и для единичных векторов длинных осей частиц:

$$\sum_{\beta=1}^{N_p} \mathbf{e}_{\beta}^2 = N_p. \tag{29}$$

Поскольку для индивидуальной молекулы или частицы векторы ν и \mathbf{e} не являются теперь единичными, вернемся к определению тензора ориентации молекулы (1) и тензора ориентации частицы (2), в которых теперь ν_{α}^2 и \mathbf{e}_{β}^2 единичны только в среднем. При вычислении статистического интеграла (16) условия сферической связи (27), (29) учитываются методом множителей Лагранжа. Для этого вначале запишем гамильтониан в виде

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} + \lambda \kappa_1 \left[\sum_{\alpha=1}^{N_n} \nu_{\alpha}^2 - N_n \right] + \lambda \kappa_2 \left[\sum_{\beta=1}^{N_p} \mathbf{e}_{\beta}^2 - N_p \right]. \tag{30}$$

Здесь слагаемое \mathcal{H} определено соотношением (14), κ_1 и κ_2 — множители Лагранжа (имеющие смысл химических потенциалов в большом каноническом распределении).

В отсутствие внешних полей направление директора \mathbf{n} вырождено; положим для определенности $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$. Вычисляя свертки тензоров (1), (2) и (4), находим

$$\tilde{\mathcal{H}} = \lambda \left\{ U + \sum_{\alpha=1}^{N_n} [a \nu_{\alpha z}^2 + b (\nu_{\alpha x}^2 + \nu_{\alpha y}^2)] + \sum_{\beta=1}^{N_p} [c e_{\beta z}^2 + d (e_{\beta x}^2 + e_{\beta y}^2)] \right\}, \tag{31}$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} y_n N_n \eta^2 + y_p N_n \omega \gamma S \eta - \kappa_1 N_n - \kappa_2 N_p, \\ a &= \kappa_1 - (y_n \eta + y_p \omega \gamma S), \\ b &= \kappa_1 + \frac{1}{2} (y_n \eta + y_p \omega \gamma S), \\ c &= \kappa_2 - y_n \omega \eta, \quad d = \kappa_2 + \frac{1}{2} y_n \omega \eta. \end{aligned} \tag{32}$$

Далее находим статистический интеграл

$$\begin{aligned} Z &= \int \prod_{\alpha=1}^{N_n} d\nu_{\alpha x} d\nu_{\alpha y} d\nu_{\alpha z} \prod_{\beta=1}^{N_p} de_{\beta x} de_{\beta y} de_{\beta z} \times \\ &\quad \times \exp \left(-\frac{\tilde{\mathcal{H}}}{k_B T} \right). \end{aligned} \tag{33}$$

Встречающиеся здесь интегралы легко вычисляются по формуле

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0. \quad (34)$$

Это позволяет найти свободную энергию (17), которая в безразмерной форме имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{F} \equiv F \frac{v_n}{\lambda V} = & \frac{1}{2} y_n^2 \eta^2 + y_n y_p \omega \gamma \eta S - \kappa_1 y_n - \kappa_2 \gamma y_p + \\ & + \frac{1}{2} y_n \tau \ln a + y_n \tau \ln b + \frac{1}{2} \gamma y_p \tau \ln c + \gamma y_p \tau \ln d. \end{aligned} \quad (35)$$

Уравнения ориентационного равновесия и множители Лагранжа определяются из условий минимума свободной энергии (35):

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial F}{\partial S} = \frac{\partial F}{\partial \kappa_1} = \frac{\partial F}{\partial \kappa_2} = 0. \quad (36)$$

Заметим, что эта же система уравнений получается, как и должно быть, из определения параметров порядка (5) и условий $\langle \nu_\alpha^2 \rangle = \langle e_\beta^2 \rangle = 1$. Усреднение в этих выражениях проводится с помощью функции распределения

$$W = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{\tilde{H}}{k_B T} \right\}. \quad (37)$$

Решая систему уравнений (36), находим лагранжевы множители

$$\begin{aligned} \kappa_1 = & (y_n \eta + y_p \omega \gamma S) + \frac{3\tau}{2(1+2\eta)}, \\ \kappa_2 = & y_n \omega \eta + \frac{3\tau}{2(1+2S)} \end{aligned} \quad (38)$$

и получаем уравнения ориентационного состояния

$$\begin{aligned} 3\eta\tau = & (1-\eta)(1+2\eta)(y_n \eta + y_p \omega \gamma S), \\ 3S\tau = & y_n \omega \eta (1-S)(1+2S). \end{aligned} \quad (39)$$

Эти уравнения дают правильные низкотемпературные асимптоты для параметров порядка. В самом деле, при $\tau = 0$ находим $\eta = 1$ или $\eta = -1/2$, а также $S = 1$ и $S = -1/2$. В чистом (беспримесном) нематике ($y_p = \omega = 0, y_n = 1$) получаем уравнение

$$\tau = \frac{1}{3}(1-\eta)(1+2\eta), \quad (40)$$

совпадающее с результатами работы [42], в которой рассмотрена сферическая модель для чистого нема-

тика. Для температуры Кюри–Вейсса из системы уравнений (39) находим

$$\begin{aligned} \tau_* = & \frac{y_n}{6} \left[1 + \sqrt{1 + 4 \frac{y_p \omega^2 \gamma}{y_n}} \right] \approx \\ \approx & \frac{y_n}{3} \left[1 + \frac{y_p \omega^2 \gamma}{y_n} \right]. \end{aligned} \quad (41)$$

Сопоставляя полученное значение с формулой (25), приходим к выводу, что сферическое приближение перенормирует температуру (или константу среднего поля λ) по сравнению с «точной» моделью среднего поля [32].

Подставляя значения лагранжевых множителей (38) в свободную энергию (35), получаем

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{F} = & -\frac{1}{2} y_n^2 \eta^2 - y_n y_p \omega \gamma \eta S - \\ & - \frac{1}{2} y_n \tau \ln [(1+2\eta)(1-\eta)^2] - \\ & - \frac{1}{2} \gamma y_p \tau \ln [(1+2S)(1-S)^2]. \end{aligned} \quad (42)$$

Здесь $\Delta \tilde{F} \equiv \tilde{F} - \tilde{F}_{is}$, где $\tilde{F}_{is} \equiv \tilde{F}|_{\eta=S=0}$ – свободная энергия изотропной фазы.

Условия минимума

$$\frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial \eta} = \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial S} = 0 \quad (43)$$

приводят, как и должно быть, к уравнениям ориентационного состояния (39).

Для чистого ЖК ($y_p = 0, y_n = 1$) из (42) получаем

$$\Delta \tilde{F} = -\frac{1}{2} \eta^2 - \frac{1}{2} \tau \ln [(1+2\eta)(1-\eta)^2], \quad (44)$$

и первое из уравнений (43) дает известное из работы [42] уравнение (40) для параметра порядка НЖК.

Заметим еще, что в случае $\gamma = \omega = 1$, когда частицы и молекулы тождественны ($S \equiv \eta$), уравнения ориентационного состояния (39) для η и S совпадают.

4. ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СУСПЕНЗИИ

Ниже представлены результаты исследований уравнений равновесия (39) и свободной энергии (42).

На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости параметров порядка ЖК-матрицы, η , и ансамбля наночастиц, S . Кривая 1 на рис. 1 отвечает

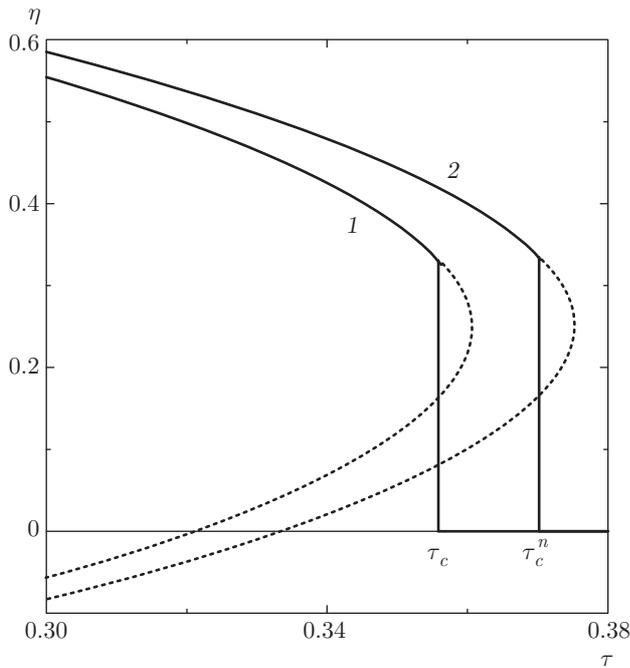


Рис. 1. Температурные зависимости параметра порядка η ЖК-суспензии (кривая 1) и чистого нематика (кривая 2) при $y_p = 0.05$, $\gamma = 0.06$ и $\omega = 2$. Здесь $\tau_c^n = 0.3702$, $\eta_c^n = 0.3345$, $\tau_c = 0.3559$, $\eta_c = 0.3306$. Сплошные линии — термодинамически устойчивые ветви, пунктирные — метастабильные и неустойчивые

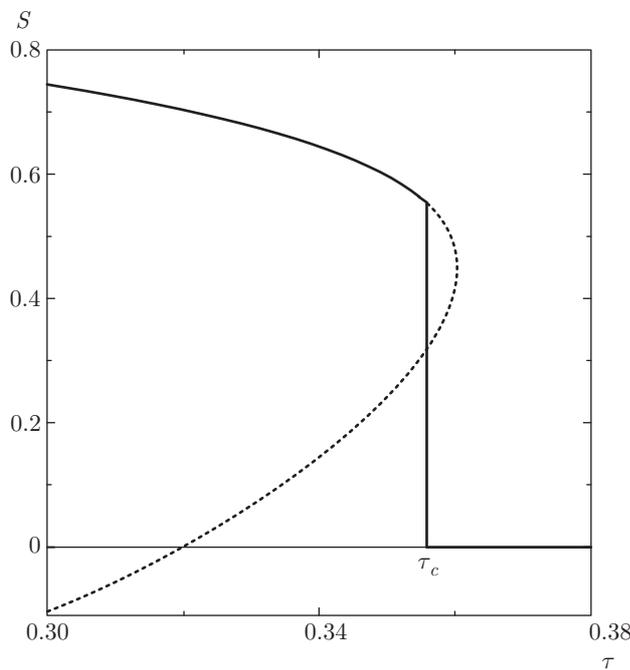


Рис. 2. Температурная зависимость параметра порядка S наночастиц при $y_p = 0.05$, $\gamma = 0.06$ и $\omega = 2$. Здесь $\tau_c = 0.3559$ и $S_c = 0.5535$

ЖК-суспензии, кривая 2 — чистому нематику ($\tau_c = 0.3559$ и $\tau_c^n = 0.3702$ — температуры равновесного фазового перехода первого рода соответственно в ЖК-суспензии и чистом нематике). Метастабильные и неустойчивые ветви кривых показаны пунктирными линиями. Температурная зависимость параметра порядка наночастиц, показанная на рис. 2, отвечает кривой 1 на рис. 1.

Из рис. 1 и 2 видно, что при высоких температурах ЖК-суспензия изотропна ($\eta = S = 0$). При охлаждении ниже некоторой температуры τ_c появляются условия для спонтанного упорядочения ЖК-матрицы — в точке $\tau = \tau_c$ возникает возможность скачкообразного изменения параметра порядка от нуля до $\eta(\tau_c) \equiv \eta_c$. Этим переходом индуцируется также установление ориентации $S(\tau_c) \equiv S_c \neq 0$ в ансамбле наночастиц. Поскольку скачки параметров порядка η_c и S_c отличны от нуля, переход между упорядоченной и изотропной фазами является переходом первого рода. Значения η_c , S_c и τ_c определяются путем решения уравнений (39) совместно с условием $\Delta\tilde{F} = 0$ (см. (42)). С понижением температуры параметры порядка растут, стремясь к насыщению ($\eta \rightarrow 1$, $S \rightarrow 1$) при $\tau \rightarrow 0$. Как видно, зависимости $\eta(\tau)$ и $S(\tau)$ неоднозначны; термодинамически устойчивые ветви (показаны сплошной линией) отвечают минимуму свободной энергии (42). Поскольку на устойчивых ветвях $\eta > 0$, $S > 0$, ниже точки фазового перехода τ_c суспензия упорядочена по типу «легкая ось» \mathbf{n} , т. е. длинные оси молекул и частиц ориентированы преимущественно вдоль \mathbf{n} .

Для сравнения на рис. 1 показаны полученные с помощью уравнения (40) результаты расчета зависимости $\eta(\tau)$ для чистого нематика (кривая 2). Заметим, что по сравнению с точной моделью Майера–Заупе [40], сферическое приближение, как уже отмечалось, перенормирует температуру перехода и дает меньшее значение параметра порядка в точке перехода в изотропную фазу. В самом деле, в теории Майера–Заупе $\tau_c^n = 0.2202$, $\eta_c^n = 0.4292$ [40], а в сферической модели для выбранных на рис. 1 и 2 значений параметров имеем $\tau_c^n = 0.3702$, $\eta_c^n = 0.3345$. Таким образом, при выбранных значениях параметров суспензии диспергирование частиц в нематическую матрицу приводит к понижению температуры перехода между упорядоченной и изотропной фазами, что подтверждается экспериментами [29, 43–47] и моделированием Монте-Карло [48].

Проанализируем теперь влияние концентрации y_p наночастиц и энергии сцепления ω на температуру τ_c перехода между упорядоченной и неупорядоченной (изотропной) фазами. Результаты расче-

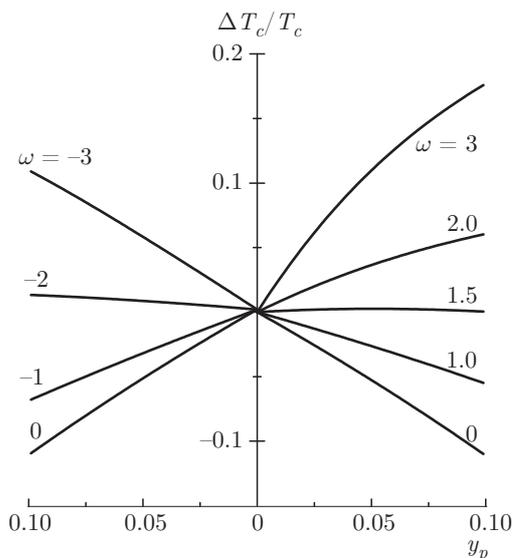


Рис. 3. Зависимости приведенной температуры перехода от объемной доли наночастиц y_p для $\gamma = 0.5$ при разных энергиях сцепления ω

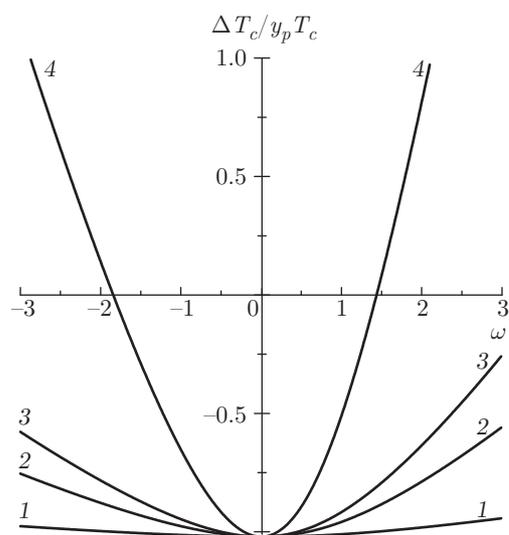


Рис. 4. Зависимости приведенной температуры перехода от энергии сцепления ω наночастиц с ЖК-матрицей для $y_p = 0.02$. Кривая 1 — $\gamma = 0.01$; 2 — $\gamma = 0.06$; 3 — $\gamma = 0.1$; 4 — $\gamma = 0.5$

тов приведены соответственно на рис. 3 и 4. Здесь $\Delta T_c = T_c - T_c^n$, где T_c — температура фазового перехода в ЖК-суспензии, T_c^n — в чистом нематике. Заметим, что температуры перехода для ЖК-суспензии с $\omega < 0$ и $\omega > 0$ показаны соответственно в левой и правой частях рис. 3, а на рис. 4 относительное смещение температуры перехода нормировано на концентрацию примесных частиц y_p .

Как видно из рис. 3 и 4, при малых ω наличие примесных частиц приводит к понижению температуры перехода по сравнению с чистым нематиком, что согласуется с экспериментами [29, 43–48]. Это проявление так называемого эффекта разбавления [31], связанного с тем, что примесные частицы исключают занятый ими объем в ЖК-матрице. Однако, как отмечалось в работе [32], наличие конечного сцепления частиц с ЖК-матрицей приводит к тому, что анизотричные частицы усиливают спонтанное упорядочение матрицы. Суммарный результат зависит от соотношения параметров ω и γ , поэтому при достаточно больших ω примесные частицы вызывают рост температуры перехода в изотропную фазу в сравнении с чистым нематиком. В наиболее реалистичном случае (кривая 2 на рис. 4, для которой $\gamma = 0.06$), повышение температуры перехода $\Delta T_c = T_c - T_c^n > 0$ возможно только при достаточно больших (по модулю) значениях энергии сцепления ω . Как показано в работе [31], параметр ω учитывает не только энергию сцепления, но и анизотропию формы частиц: он пропорционален энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей и форм-фактору частиц. По этой причине достаточно анизотричным частицам отвечают большие значения ω , что характерно для ЖК-суспензии многослойных углеродных нанотрубок [49] и суспензии вытянутых магнитных наностержней [50], в которых экспериментально обнаружен рост температуры перехода по сравнению с чистым нематиком.

Заметим, что, несмотря на перенормировку температуры в сферической модели, относительные изменения температуры перехода оказываются весьма близкими к их значениям в точной модели среднего поля (ср. рис. 4 настоящей работы с рис. 3 из работы [32], а также рис. 3 с рис. 2 работы [31]).

На рис. 5 показаны зависимости скачков параметров порядка ЖК-матрицы, η_c , и примесных частиц, S_c , от энергии сцепления ω для $\gamma = 0.06$ и нескольких значений концентрации частиц y_p от 0.01 до 0.1. При малых ω скачок параметра порядка η_c слабо чувствителен к изменению ω и y_p и наночастицы слабо упорядочены, но с ростом ω его изменения становятся существенными. Видно, что присутствие примесных частиц, достаточно сильно связанных с ЖК-матрицей, приводит к уменьшению скачка параметра порядка η_c в точке фазового перехода, т. е. к ослаблению перехода первого рода. Этот эффект усиливается с ростом концентрации наночастиц (ср. кривые 1 и 3 на рис. 5а), т. е. по мере увеличения y_p и ω скачок параметра порядка η_c ЖК-матрицы уменьшается, а скачок параметра

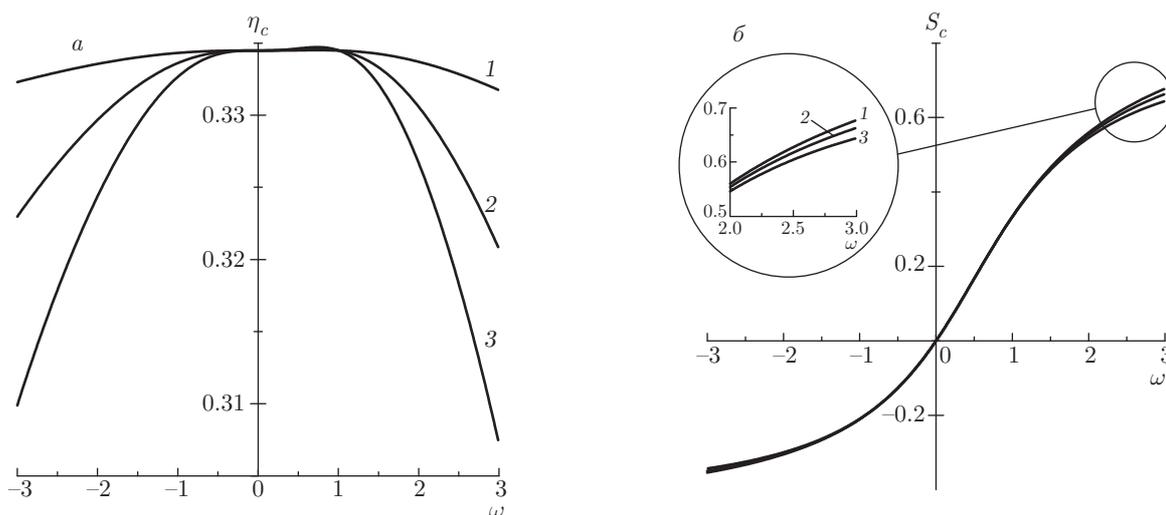


Рис. 5. Зависимости скачка параметра порядка η_c ЖК-матрицы (а) и скачка параметра порядка S_c наночастиц (б) от энергии сцепления ω для $\gamma = 0.06$. Кривые 1 — $y_p = 0.01$; 2 — $y_p = 0.05$; 3 — $y_p = 0.1$

порядка S_c слабо зависит от концентрации частиц.

Как отмечалось выше, согласно работе [31], параметр ω пропорционален энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей и форм-фактору частиц. Последний обращается в нуль, если частицы имеют сферическую форму, т. е. ω является также мерой анизотропности частиц. По этой причине на рис. 5б скачок параметра порядка S_c обращается в нуль при $\omega = 0$.

Таким образом, рис. 5 показывает ослабление фазового перехода первого рода, вызванное присутствием наночастиц в ЖК-суспензии, как в случае анизотропии типа «легкая ось» \mathbf{n} ($\omega > 0$), когда длинные оси частиц в среднем ориентированы вдоль директора \mathbf{n} , так и в случае анизотропии типа «легкая плоскость» \mathbf{n} ($\omega < 0$), когда длинные оси наночастиц ориентированы в плоскости, перпендикулярной директору \mathbf{n} . В последнем случае параметр порядка наночастиц S отрицателен и при $\tau \rightarrow 0$ стремится к предельному значению -0.5 .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом среднего поля построен тензорный вариант молекулярно-статистической теории ЖК-суспензии анизотропных наночастиц. Для этого предложен гамильтониан суспензии с конечной энергией сцепления частиц с ЖК-матрицей (так называемое мягкое сцепление), в котором ориентация каждой из подсистем (молекулы ЖК и диспергированные анизотропные наночастицы) характеризуется симметричными бесследовыми

тензорами второго ранга, построенными на единичных векторах вдоль длинных осей молекул или наночастиц. Статистическое усреднение этих тензоров позволяет ввести макроскопические тензоры ориентации ЖК-матрицы и ансамбля наночастиц. Преимущество тензорной записи гамильтониана заключается в том, что он позволяет, задавая симметрию макроскопических тензоров ориентации примесной и ЖК-подсистем, рассматривать в дальнейшем гомеотропное сцепление частиц с матрицей, а также оптически одноосные либо двуосные фазы.

На основе предложенного подхода для ЖК-суспензии анизотропных наночастиц построено сферическое приближение, известное в теории магнетизма [41, 42]. В этом случае при вычислении статистического интеграла условие единичности векторов, характеризующих направления длинной оси молекулы или наночастицы, заменяется более слабым, а именно, задается сумма квадратов всех таких векторов (так называемая сферическая связь). Это позволяет точно вычислить статистический интеграл и найти все необходимые средние по ансамблю, свободную энергию и получить простые уравнения ориентационного равновесия.

В рамках этого подхода изучены температурные зависимости параметров порядка ЖК-матрицы и ансамбля наночастиц, построены зависимости точки фазового перехода в изотропную фазу от энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей, от концентрации дисперсной фазы и геометрических размеров частиц (отношения объемов). Показана возможность

повышения или понижения температуры перехода по сравнению с чистым нематиком. Проведенные расчеты в рамках сферической модели сопоставлены с результатами работ [31,32]. Показано, что даже малые концентрации примесных наночастиц существенно изменяют параметры перехода между упорядоченной и изотропной фазами ЖК-суспензии. В зависимости от параметра ω , являющегося мерой энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей и степени анизотропности частиц, температура перехода в изотропную фазу может как увеличиваться, так и уменьшаться по сравнению с температурой перехода в чистом ЖК.

В заключение заметим, что предложенный подход может быть применен для анализа других моделей сложных ЖК-систем. Он позволяет получить простые выражения для термодинамических величин в приближении среднего поля. Заметим также, что в предложенном подходе уравнения ориентационного равновесия (39) имеют простой алгебраический вид. Однако в отличие от теории Ландау–де Жена [40], в которой уравнения равновесия также имеют алгебраический вид, область применимости полученных нами уравнений гораздо шире. Уравнения равновесия в теории Ландау–де Жена как известно, применимы только в окрестности точки фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-02-00196).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Brochard and P. G. de Gennes, *J. de Phys.* **31**, 691 (1970).
2. Y. A. Garbovskiy and A. V. Glushchenko, *Sol. St. Phys.* **62**, 1 (2010).
3. A. Glushchenko, Chae Il Cheon, J. West et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **453**, 227 (2006).
4. F. Li, O. Buchnev, Chae Il Cheon, A. Glushchenko et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 147801 (2006).
5. O. Buchnev, A. Dyadyusha, M. Kaczmarek et al., *J. Opt. Soc. Amer. B* **24**, 1512 (2007).
6. L. M. Lopatina and J. R. Selinger, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 197802 (2009).
7. S. V. Burylov and Y. L. Raikher, *Phys. Rev. E* **50**, 358 (1994).
8. S. V. Burylov and Y. L. Raikher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **258**, 107 (1995).
9. S. V. Burylov and Y. L. Raikher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **258**, 123 (1995).
10. S. V. Burylov and A. N. Zakhlevnykh, *Phys. Rev. E* **88**, 012511 (2013).
11. S.-H. Chen and N. M. Amer, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2298 (1983).
12. I. Potočova, M. Koneracká, P. Kopčanský et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 578 (1999).
13. O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, and P. Litvin, *Ukr. J. Phys.* **49**, A48 (2004).
14. C. Tyszkiewicz, T. Pustelny, and E. Nowinowski-Kruszelnicki, *Eur. Phys. J. Special Topics* **154**, 221 (2008).
15. P. Kopčanský, N. Tomašovičová, M. Koneracká et al., *Phys. Rev. E* **78**, 011702 (2008).
16. Z. Mitroova, N. Tomašovičová, M. Timko et al., *New J. Chem.* **35**, 1260 (2011).
17. O. Buluy, S. Nepijko, V. Reshetnyak et al., *Soft Matter* **7**, 644 (2011).
18. N. Podoliak, O. Buchnev, D. V. Bavykin et al., *J. Colloid Interf. Sci.* **386**, 158 (2012).
19. Xiang Wang, Shengli Pu, Hongzhu Ji, and Guojun Yu, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 249 (2012).
20. Yu. Garbovskiy, J. R. Baptist, J. Thompson et al., *Appl. Phys. Lett.* **101**, 181109 (2012).
21. O. Buluy, D. Burseva, M. R. Hakobyan et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **560**, 149 (2012).
22. M. F. Prodanov, M. A. Kolosov, A. I. Krivoshey et al., *Liq. Cryst.* **39**, 1512 (2012).
23. Hyeon Su Jeong, Sang Cheon Youn, Yun Ho Kim, and Hee-Tae Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9493 (2013).
24. A. Mertelj, D. Lisjak, M. Drofenik, and M. Čopič, *Nature* **504**, 237 (2013).
25. V. Gdovinová, N. Tomašovičová, N. Éber et al., *Liq. Cryst.* **41**, 1773 (2014).
26. N. Tomašovičová, M. Timko, V. Závíšová et al., *Int. J. Thermophys.* **35**, 2044 (2014).
27. M. S. Zakerhamidi, S. Shoarinejad, and S. Mohammadpour, *J. Mol. Liq.* **191**, 16 (2014).
28. N. Tomašovičová, M. Timko, N. Éber et al., *Liq. Cryst.* **42**, 959 (2015).

29. Y. Lin, R. Douali, F. Dubois et al., *Eur. Phys. J. E* **38**, 103 (2015).
30. L. M. Lopatina and J. V. Selinger, *Phys. Rev. E* **84**, 041703 (2011).
31. M. V. Gorkunov and M. A. Osipov, *Soft Matter* **7**, 4348 (2011).
32. Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, and A. N. Zakhlevnykh, *Soft Matter* **9**, 177 (2013).
33. M. Krasna, M. Cvetko, and M. Ambrozic, *Beilstein J. Org. Chem.* **6**, 74 (2010).
34. B. Kinkead and T. Hegmann, *J. Mater. Chem.* **20**, 448 (2010).
35. Liu Gui-Xiang and Jin Xiang, *Chin. Phys. B* **23**, 044216 (2014).
36. A. Mertelj, N. Osterman, D. Lisjak, and M. Čopič, *Soft Matter* **10**, 9065 (2014).
37. S. D. Peroukidis and S. H. L. Klapp, *Phys. Rev. E* **92**, 010501 (2015).
38. S. D. Peroukidis, K. Lichtner, and S. H. L. Klapp, *Soft Matter* **11**, 5999 (2015).
39. M. Gonzalez-Pinto, Y. Martinez-Raton, E. Velasco, and S. Varga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6389 (2015).
40. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
41. T. H. Berlin and M. Kac, *Phys. Rev.* **86**, 821 (1952).
42. G. Vertogen and B. W. Van der Meer, *Physica A* **99**, 237 (1979).
43. K. Denolf, G. Cordoyiannis, C. Glorieux, and J. Thoen, *Phys. Rev. E* **76**, 051702 (2007).
44. M. Gupta, I. Satpathy, A. Roy, and R. Pratibha, *J. Colloid Interf. Sci.* **352**, 292 (2010).
45. N. Tomašovičová, M. Timko, N. Éber et al., *Liq. Cryst.* **42**, 959 (2015).
46. M. Mishra, R. S. Dabrowski, J. K. Vij et al., *Liq. Cryst.* **42**, 1580 (2015).
47. T. Vimal, D. P. Singh, S. K. Gupta et al., *Phase Transitions* **89**, 632 (2016).
48. S. Orlandi, E. Benini, I. Miglioli et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2428 (2016).
49. H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita, and T. Kyu, *Liq. Cryst.* **32**, 815 (2005).
50. P. Kopčanský, N. Tomašovičová, M. Koneracká et al., *Int. J. Thermophys.* **32**, 807 (2011).