

ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СУСПЕНЗИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Д. А. Петров, А. Н. Захлевных, А. В. Манцуров*

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

Поступила в редакцию 15 апреля 2018 г.

Построена статистическая теория суспензий углеродных нанотрубок в нематическом жидком кристалле. Использовано приближение среднего поля, учтены дисперсионное притяжение и эффекты исключенного объема, диамагнетизм молекул жидкого кристалла и сильный диамагнетизм нанотрубок. Изучено влияние объемной доли примеси, температуры и магнитного поля на ориентационное упорядочение жидkokристаллической матрицы и углеродных нанотрубок. Исследованы концентрационные и температурные фазовые переходы в суспензии для разных значений напряженности магнитного поля. Изучены концентрационный и полевой сдвиги точки фазового перехода между нематической и изотропной либо паранематической фазами.

DOI: 10.1134/S0044451018080205

1. ВВЕДЕНИЕ

Суспензии коллоидных частиц в жидких кристаллах (ЖК) вызывают большой интерес, так как они удачно сочетают текучесть и ориентационный порядок ЖК со специфическими свойствами твердых частиц (ферромагнитных, сегнетоэлектрических, металлических, диэлектрических и др.) [1–4]. Внедрение небольших добавок анизометричных наночастиц модифицирует многие свойства ЖК и приводит к возможности получения новых композитных материалов, обладающих уникальными электро- и магнитооптическими свойствами, что открывает перспективы для новых практических приложений в оптоэлектронике, фотонике и дисплейной технике. С общезначимой точки зрения эти композитные материалы, способные к спонтанному упорядочению, интересны тем, что их свойства определяются взаимодействиями между внедренными частицами и принимающей матрицей. Свойства ЖК-суспензий наночастиц существенно зависят от материала частиц, их формы и размеров, а также от концентрации. Вытянутые наночастицы ориентируются в ЖК-матрице, что приводит к существенным изменениям электро- и магнитооптичес-

ких свойств композитного материала. Наночастицы, помещенные в ЖК, усиливают многие физические свойства, такие как восприимчивость к внешним полям. Таким образом, подход, основанный на идее управления свойствами композитов путем добавления небольшого количества (низкой концентрации) наночастиц в ЖК-матрицу, представляет большой интерес с общезначимой точки зрения.

Наиболее изученными в настоящее время являются суспензии анизометричных частиц в нематических ЖК (НЖК) [1, 3, 5]. В нематиках палочкообразные молекулы ориентированы в среднем вдоль некоторого направления, единичный вектор вдоль которого называют директором. Степень их ориентационного упорядочения вдоль директора характеризуется параметром порядка.

Внедрение вытянутых наночастиц в НЖК вызывает их упорядочение, которое зависит от условий взаимодействия их поверхности с ЖК-матрицей, называемого сцеплением. Это взаимодействие определяется не только формой и материалом частиц, но и условиями их обработки поверхностно-активными веществами и в известных случаях отвечает планарному либо гомеотропному сцеплению. В случае планарного сцепления в отсутствие внешних полей длинные оси частиц ориентированы в среднем вдоль директора НЖК, а при гомеотропном сцеплении — ортогонально директору.

* E-mail: anz@psu.ru

В последние годы интенсивно синтезируются и исследуются ЖК-суспензии с новыми типами частиц, например игольчатыми наночастицами феррита, углеродными нанотрубками, в том числе наполненными ферромагнетиком или ковалентно функционализированными ферромагнитными частицами [5–8]. Заметим, что выполненные к настоящему времени экспериментальные исследования посвящены в основном установлению характера равновесной ориентации директора и диспергированных частиц и измерению порогового поля перехода Фредерикса в разных геометриях. При этом объектом первичной важности является выяснение роли взаимодействия между молекулами ЖК и поверхностью внедренных в него частиц. Вопрос о конкретной форме анизотропной составляющей энергии ориентационного взаимодействия подсистем является одним из ключевых в физике ЖК-коллоидов [9, 10]. Многочисленные применения ЖК-нанокмозитов требуют понимания того, как наночастицы воздействуют на ориентационный порядок ЖК и термодинамическую устойчивость упорядоченной фазы. Ответы на эти вопросы может дать только статистическая теория.

В задачу настоящей работы входит построение статистической теории ЖК-суспензии углеродных нанотрубок (УНТ). Отличительной особенностью таких систем является аномально сильный диамагнетизм УНТ [11–15]. Современное состояние экспериментальных исследований ЖК-суспензий УНТ отражено в обзорных статьях [2–4]. Немногочисленные теоретические подходы к описанию ЖК-суспензий УНТ ограничены в основном феноменологической теорией фазового поведения [16–18] либо рассмотрением индуцированных магнитным полем переходов Фредерикса на основе континуальной теории [19, 20]. Отметим также работы [21, 22], в которых в рамках теории среднего поля рассмотрено фазовое поведение ЖК-суспензий стержнеобразных частиц с сильным сцеплением частиц с матрицей, однако влияние концентрации примеси, температуры и внешнего поля на ориентационное поведение суспензии остается неизученным.

В настоящей работе рассматривается статистическая теория ЖК-суспензии УНТ. Для ее построения мы обобщаем предложенную ранее теорию [23, 24] путем учета стерических и дисперсионных взаимодействий УНТ, а также внешнего магнитного поля, действующего как на УНТ, так и на ЖК-матрицу, имеющую положительную диамагнитную анизотропию. На основе этой теории изучаются температурные и полевые зависимости параметров поряд-

ка, фазовый переход в состояние изотропной жидкости и паранематическую фазу, а также зависимость точки фазового перехода от энергии сцепления, концентрации нанотрубок и их геометрических размеров.

2. УРАВНЕНИЯ ОРИЕНТАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

Согласно работе [23], будем рассматривать суспензию УНТ в НЖК как бинарную смесь двух компонент, состоящую из N_n молекул и N_p нанотрубок. Каждая из компонент представляет собой систему анизометричных частиц, способную к спонтанному ориентационному упорядочению. По этой причине ориентацию отдельной палочкообразной молекулы, находящейся в точке \mathbf{r}_α , и цилиндрической нанотрубки, находящейся в точке \mathbf{r}_β , будем характеризовать симметричным бесследовым тензором второго ранга

$$\begin{aligned} \nu_{ik}^\alpha &= \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\nu_{\alpha i} \nu_{\alpha k} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \\ e_{ik}^\beta &= \sqrt{\frac{3}{2}} \left(e_{\beta i} e_{\beta k} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь единичный вектор ν_α направлен вдоль главной оси α -й молекулы нематика ($\alpha = 1, 2, \dots, N_n$), единичный вектор \mathbf{e}_β направлен вдоль длинной оси β -й нанотрубки ($\beta = 1, 2, \dots, N_p$). Макроскопические тензоры ориентации компонент суспензии находятся путем статистического усреднения тензоров (1), соответственно

$$\eta_{ik} = \langle \nu_{ik}^\alpha \rangle, \quad S_{ik} = \langle e_{ik}^\beta \rangle. \quad (2)$$

Согласно работам [25–27], в отсутствие внешних полей направления преимущественной ориентации УНТ и молекул НЖК совпадают, т. е. характеризуются одним директором \mathbf{n} . По этой причине тензоры (2) можно представить в виде

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

Здесь введены скалярные параметры порядка η и S соответственно ЖК- и примесной подсистем, которые определены соотношениями

$$\eta = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \nu_\alpha) \rangle, \quad S = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta) \rangle, \quad (4)$$

вытекающими из определений (2) после подстановки в них формул (1) и (3). Здесь $P_2(x)$ — второй полином Лежандра, а значения η и S меняются от $-1/2$ до 1 и показывают степень упорядочения молекул нематика и нанотрубок вдоль направления \mathbf{n} .

Для построения теории ориентационного упорядочения ЖК-суспензии УНТ воспользуемся теорией среднего поля ЖК-суспензии анизометричных частиц [23]. Учтем дополнительно дисперсионное притяжение и стерическое отталкивание нанотрубок, а также аномально высокий диамагнетизм УНТ и их положительную анизотропию диамагнитной восприимчивости [13, 19, 28–30]. Будем полагать анизотропию диамагнитной восприимчивости НЖК положительной. Вследствие этого включение внешнего магнитного поля \mathbf{H} вызывает ориентацию директора и длинных осей нанотрубок вдоль направления поля, поэтому $\mathbf{H} = H\mathbf{n}$.

В приближении среднего поля функция распределения ансамбля анизометричных молекул и нанотрубок имеет вид

$$W = (W_n)^{N_n} (W_p)^{N_p},$$

где W_n и W_p представляют собой одночастичные функции распределения соответственно молекул и УНТ по ориентациям их длинных осей. Тогда свободная энергия ЖК-суспензии УНТ во внешнем магнитном поле принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{Fv_n}{\lambda V} = & -\frac{1}{2} y_n^2 \eta_{ik} \eta_{ik} - \frac{1}{2} y_p^2 \gamma (\omega_p + \kappa \tau) S_{ik} S_{ik} - \\ & - y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik} S_{ik} - \sqrt{\frac{2}{3}} h^2 n_i n_k (y_n \eta_{ik} + y_p \xi \gamma S_{ik}) + \\ & + y_n \tau \langle \ln W_n \rangle + \gamma y_p \tau \langle \ln W_p \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

По повторяющимся тензорным индексам подразумевается суммирование. Здесь $\lambda = A_n/v_n$ — константа среднего поля Майера–Заупе [34], отвечающая энергии взаимодействия A_n молекул НЖК, безразмерный параметр $\omega = A/A_n$ характеризует относительную роль энергии ориентационного взаимодействия A между нанотрубками и молекулами ЖК (энергия сцепления), а безразмерный параметр $\omega_p = A_p/A_n$ описывает относительную роль энергии взаимодействия A_p между примесными УНТ.

В выражении (5) определены объемные доли компонент:

$$y_n = v_n N_n / V, \quad y_p = v_p N_p / V = 1 - y_n$$

(v_n — объем молекулы ЖК, $v_p = \pi D_p^2 L_p / 4$ — объем цилиндрической нанотрубки, D_p — поперечный

диаметр, L_p — длина УНТ, V — объем суспензии), а также величины χ_a^n и χ_a^p — анизотропии диамагнитной восприимчивости соответственно молекулы и УНТ. Введены также безразмерная температура $\tau = k_B T / \lambda$ и безразмерная напряженность магнитного поля $h = H \sqrt{\chi_a^n / \lambda}$, а также параметры $\xi = \chi_a^p / \chi_a^n$ и $\gamma = v_n / v_p$.

В свободной энергии (5), согласно работам [31–33], учтен исключенный объем v_e для длинных цилиндрических УНТ ($L_p \gg D_p$, где D_p — поперечный диаметр и L_p — длина УНТ) с ориентациями \mathbf{e}_α и \mathbf{e}_β их длинных осей:

$$\begin{aligned} v_e(\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{e}_\beta) = & 2D_p L_p^2 |\mathbf{e}_\alpha \times \mathbf{e}_\beta| \approx \\ \approx & 2D_p L_p^2 \left[\frac{\pi}{4} - \frac{5\pi}{32} P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\alpha) P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Безразмерный параметр $\kappa = 5\pi D_p L_p^2 / (16v_n) = 5L_p / (4\gamma D_p)$ учитывает исключенный объем УНТ во втором вириальном приближении для цилиндрических частиц, т. е. стерическое отталкивание УНТ [31, 33].

При $\omega > 0$ в отсутствие поля свободная энергия (5) минимизируется, когда тензоры макроскопической ориентации η_{ik} и S_{ik} характеризуются одним директором \mathbf{n} , что отвечает планарному сцеплению УНТ с ЖК-матрицей.

В отсутствие примеси, т. е. при $y_p = 0$, формула (5) переходит в известное выражение для свободной энергии НЖК в модели Майера–Заупе [34], а при $\kappa = \omega_p = 0$ совпадает со свободной энергией ЖК-суспензии анизометричных частиц [23].

Выполняя варьирование свободной энергии (5) относительно функций распределения молекул и УНТ по ориентациям их длинных осей W_n и W_p с учетом определений (2) и (4), приходим к уравнению ориентационного равновесия

$$\eta = \frac{3}{2} \left[\frac{f'(\sigma_n)}{f(\sigma_n)} - \frac{1}{3} \right], \quad S = \frac{3}{2} \left[\frac{f'(\sigma_p)}{f(\sigma_p)} - \frac{1}{3} \right], \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} f(\sigma) \equiv & \int_0^1 \exp(\sigma x^2) dx, \\ f'(\sigma) \equiv & \frac{df(\sigma)}{d\sigma} = \int_0^1 x^2 \exp(\sigma x^2) dx. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь введены безразмерные параметры

$$\begin{aligned} \sigma_n = & \frac{1}{\tau} \left[\frac{3}{2} (y_n \eta + y_p \gamma \omega S) + h^2 \right], \\ \sigma_p = & \frac{1}{\tau} \left[\frac{3}{2} (y_n \omega \eta + y_p \gamma (\omega_p + \kappa \tau) S) + \xi h^2 \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Уравнения (7) определяют зависимости параметров порядка η и S ЖК- и примесной подсистем от температуры и магнитного поля. В отсутствие поля ($h = 0$) и при нулевых энергиях стерического отталкивания ($\kappa = 0$) и дисперсионного притяжения ($\omega_p = 0$) нанотрубок эти уравнения сводятся к уравнениям ориентационного равновесия ЖК-суспензии анизометричных частиц, полученным в работе [23].

Сделаем оценки безразмерных параметров суспензии. Для ЖК 5СВ [35] объем молекулы $v_n \approx 4.14 \cdot 10^{-22}$ см³, анизотропия диамагнитной восприимчивости молекулы жидкого кристалла $\chi_a^n \approx \chi_a V/N_n = \chi_a v_n \sim 10^{-28}$ см³, где $\chi_a = 1.7 \cdot 10^{-7}$ ед. СГС — анизотропия диамагнитной восприимчивости 5СВ. В рамках теории Майера–Заупе константа среднего поля λ пропорциональна температуре перехода T_c^{LC} нематик–изотропная жидкость: $\lambda \approx 4.55 k_B T_c^{LC}$ [34], что при $T_c^{LC} \sim 300$ К дает $\lambda \sim 10^{-13}$ эрг. Тогда безразмерное магнитное поле $h = \sqrt{\chi_a^n/\lambda} H$ становится порядка единицы лишь при $H \approx 10^7$ Э, т.е. значению $h = 10^{-3}$ отвечает $H \approx 10$ кЭ. Согласно работам [19, 29, 36, 37], анизотропия диамагнитной восприимчивости нанотрубок положительна и велика, $\chi_a^{CNT} \sim 10^{-6}–10^{-5}$. В этом случае для одной УНТ получаем значение $\chi_a^p \approx \chi_a^{CNT} v_p = 10^{-25}–10^{-21}$ см³, которое сильно зависит от объема УНТ. В результате находим $\xi = \chi_a^p/\chi_a^n \sim 10^3–10^7$. Как следует из работы [23], УНТ имеют большие значения параметра ω ориентационного сцепления с ЖК-матрицей, поэтому примем в дальнейших расчетах $\omega = 10$. Объемная доля УНТ в ЖК-суспензиях меняется в диапазоне $y_p = 10^{-4}–10^{-2}$ [4, 6, 7, 38, 39].

Оценим параметры γ и κ для различных длин и диаметров примесных УНТ. Длина УНТ в экспериментально реализованных ЖК-суспензиях [2, 4, 7, 25, 26, 40–45] варьировалась в диапазоне значений $L_p \sim 10^{-5}–10^{-3}$ см, толщина $D_p \sim 10^{-7}–10^{-6}$ см. Тогда для параметра $\gamma = v_n/v_p$ (здесь $v_p = \pi D_p^2 L_p/4$) получаем оценку $\gamma \sim 10^{-6}–10^{-4}$, а параметр $\kappa = 5L_p/4\gamma D_p$ меняется в пределах $\kappa \sim 10^4–10^6$. Из этих оценок видно, что для УНТ параметр κ принимает большие значения; тогда при малых концентрациях нанотрубок $y_p = 10^{-4}–10^{-2}$, диаметрах $D_p \sim 10^{-7}–10^{-6}$ см, длинах $L_p \sim 10^{-5}–10^{-4}$ см и температурах, близких к температуре перехода нематик–изотропная жидкость в чистом ЖК ($\tau \approx 0.2$), притяжение УНТ является пренебрежимо малым по сравнению со стерическим отталкиванием. Таким образом, в свободной энергии (5) и уравнениях ориентационного равновесия (7) в области существования упорядоченной и изо-

тропной фаз вклад этих взаимодействий ($\omega_p + \kappa\tau$) весьма близок к $\kappa\tau$, что позволяет в численных расчетах положить $\omega_p = 0$.

3. ТЕМПЕРАТУРА И КОНЦЕНТРАЦИЯ АБСОЛЮТНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЫ

Система уравнений ориентационного равновесия (7) в отсутствие поля допускает изотропное решение ($\eta = S = 0$), которое теряет устойчивость при понижении температуры. Вблизи точки потери устойчивости изотропной фазой, τ_* , называемой температурой Кюри–Вейсса, параметры порядка малы и уравнения (7) можно решить аналитически. В низшем порядке разложения по η и S находим выражение для температуры Кюри–Вейсса:

$$\tau_* = \frac{y_n(5 - y_p\gamma\kappa) + 5y_p\gamma\omega_p}{10(5 - y_p\gamma\kappa)} \times \left[1 + \sqrt{1 + \frac{20y_n y_p \gamma (5 - y_p\gamma\kappa)(\omega^2 - \omega_p)}{[y_n(5 - y_p\gamma\kappa) + 5y_p\gamma\omega_p]^2}} \right]. \quad (10)$$

В случае беспримесного ЖК, когда $y_p = 0$, выражение (10), как и должно быть, дает температуру Кюри–Вейсса чистого нематика $\tau_*^{LC} = 0.2$. Таким образом, как видно из формулы (10), наличие примеси приводит к изменению температуры Кюри–Вейсса, что согласуется с результатами работы [23].

В отсутствие стерических взаимодействий ($\kappa = 0$) из формулы (10) получаем

$$\tau_* = \frac{y_n + y_p\gamma\omega_p}{10} \times \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4y_n y_p \gamma (\omega^2 - \omega_p)}{[y_n + y_p\gamma\omega_p]^2}} \right]. \quad (11)$$

Как легко показать, подкоренное выражение в (11) положительно. При $\omega_p = 0$, т.е. в отсутствие дисперсионного притяжения УНТ, формула (11) совпадает с полученной в работе [23].

При $\omega_p = 0$, т.е. в отсутствие дисперсионного притяжения УНТ, формула (10) принимает вид

$$\tau_* = \frac{y_n}{10} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{20y_p\gamma\omega^2}{y_n(5 - y_p\gamma\kappa)}} \right]. \quad (12)$$

Как видно из формулы (12), должно выполняться неравенство $\kappa < \kappa_l = 5/(y_p\gamma)$, откуда с учетом определения параметра $\kappa = 5L_p/(4\gamma D_p)$ находим $y_p < y_p^{CNT} = 4D_p/L_p$. Заметим, что полученное значение y_p^{CNT} отличается от результата Онсагера $y_p^{CNT} = 3.3D_p/L_p$ для очень длинных жестких

стержней, поскольку при вычислении исключенного объема (6) мы ограничились лишь одним слагаемым, зависящим от взаимной ориентации УНТ. Отметим также, что это значение не зависит от температуры, так как система жестких частиц является атермичной. При $y_p > y_p^{CNT} = 4D_p/L_p$ система уравнений ориентационного равновесия (7) имеет решения, отвечающие устойчивой высокотемпературной паранематической фазе, в которой параметры порядка ЖК- и примесной подсистем отличны от нуля ($\eta \neq S \neq 0$). Эта паранематическая фаза индуцирована стерическими отталкиваниями нанотрубок.

Обсудим теперь общие условия устойчивости паранематической фазы. Поскольку ее существование в отсутствие поля обусловлено стерическими отталкиваниями УНТ, найдем критическую концентрацию y_p^* нанотрубок в суспензии.

Уравнения (7) допускают в отсутствие поля изотропное решение $\eta = S = 0$ при любых температурах и концентрациях УНТ. Однако, наряду с ним, при достаточно больших концентрациях $y \gg y_p^*$ нанотрубок имеется решение, отвечающее паранематической фазе, в которой длинные оси нанотрубок упорядочены силами стерического отталкивания, что вследствие ориентационного сцепления с молекулами приводит к частичному упорядочению молекул ЖК. В этом случае вклад $F_{int} \sim \sim y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik} S_{ik}$ с константой ω в выражении для свободной энергии (5), отвечающий ориентационному сцеплению нанотрубок с ЖК-матрицей, аналогичен влиянию поля: спонтанное упорядочение нанотрубок ($S_{ik} \neq 0$) индуцирует появление ориентационного порядка ЖК-матрицы ($\eta_{ik} \neq 0$). Таким образом, для концентраций УНТ выше некоторого порогового значения y_p^* изотропное решение перестает быть термодинамически устойчивым, так как благодаря стерическому отталкиванию происходит упорядочение УНТ.

Выясним условие существования нетривиального решения ($\eta \neq 0, S \neq 0$), отвечающего нематической фазе. Как показано Онсагером [31], в системе сильно вытянутых частиц одни только стерические взаимодействия приводят к нематическому упорядочению. Такая система, как известно, является атермической, а переход между упорядоченной и неупорядоченной (изотропной) фазами зависит от концентрации примеси.

Вблизи точки перехода y_p^* между упорядоченной и изотропной фазами параметры порядка ЖК- и примесной подсистем малы, что позволяет в низшем порядке разложения уравнений (7) по концен-

традии найти критическую концентрацию y_p^* нанотрубок, выше которой в отсутствие магнитного поля изотропная фаза является абсолютно неустойчивой:

$$y_p^* = \frac{5\tau - \gamma\omega^2 - \gamma(5\tau - 1)(\omega_p + \kappa\tau)}{2\gamma(\omega_p + \kappa\tau - \omega^2)} \times \left[1 + \sqrt{1 + \frac{20\tau\gamma(5\tau - 1)(\omega_p + \kappa\tau - \omega^2)}{[5\tau - \gamma\omega^2 - \gamma(5\tau - 1)(\omega_p + \kappa\tau)]^2}} \right]. \quad (13)$$

В предельном случае отсутствия ориентационной связи между ЖК и УНТ ($\omega = 0$) из формулы (13) получаем

$$y_p^*|_{\omega=0} = \frac{5\tau}{\gamma(\omega_p + \kappa\tau)}. \quad (14)$$

Из выражения (14) видно, что с ростом энергии притяжения ω_p либо энергии стерического отталкивания κ значение y_p^* уменьшается. При $\omega_p = 0$, т. е. при учете только стерического отталкивания, из формулы (14) находим полученный выше результат:

$$y_p^* = y_p^{CNT} = \frac{5}{\gamma\kappa} = \frac{4D_p}{L_p}.$$

Таким образом, в ЖК-суспензии УНТ при $y_p < y_p^*$ с ростом температуры в отсутствие магнитного поля происходит переход из упорядоченной фазы в изотропную жидкость. При $y_p > y_p^*$ из-за стерического отталкивания УНТ и их ориентационной связи с молекулами ЖК появление изотропной фазы становится термодинамически невыгодным при любых температурах даже в отсутствие магнитного поля.

На рис. 1 представлены зависимости параметров порядка ЖК и УНТ от объемной доли примеси y_p при температуре $\tau = 0.22$ для $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см, $L_p = 10^{-4}$ см и $\omega = 10$. Здесь $y_p^* = 0.00733$ вычислено по формуле (13). Вертикальные отрезки прямых на рис. 1 отвечают равновесному переходу первого рода между упорядоченной и изотропной фазами либо между изотропной и паранематической фазами. На рис. 1 видно, что при малых концентрациях нанотрубок $y_p \leq y_p^{Nc} = 0.00088$ суспензия находится в нематической фазе с параметрами порядка ЖК и УНТ соответственно $\eta \geq \eta_c^N = 0.42902$ и $S \geq S_c^N = 0.94911$. Добавление примесных частиц в ЖК-матрицу приводит к уменьшению ее параметра порядка η . При достижении объемной доли частиц значения y_p^{Nc} происходит переход первого рода суспензии из нематической в изотропную фазу, обусловленный эффектом разбавления ЖК [23, 24]. Обратный эффект — увеличение упорядоченности ЖК с ростом объемной доли примеси —

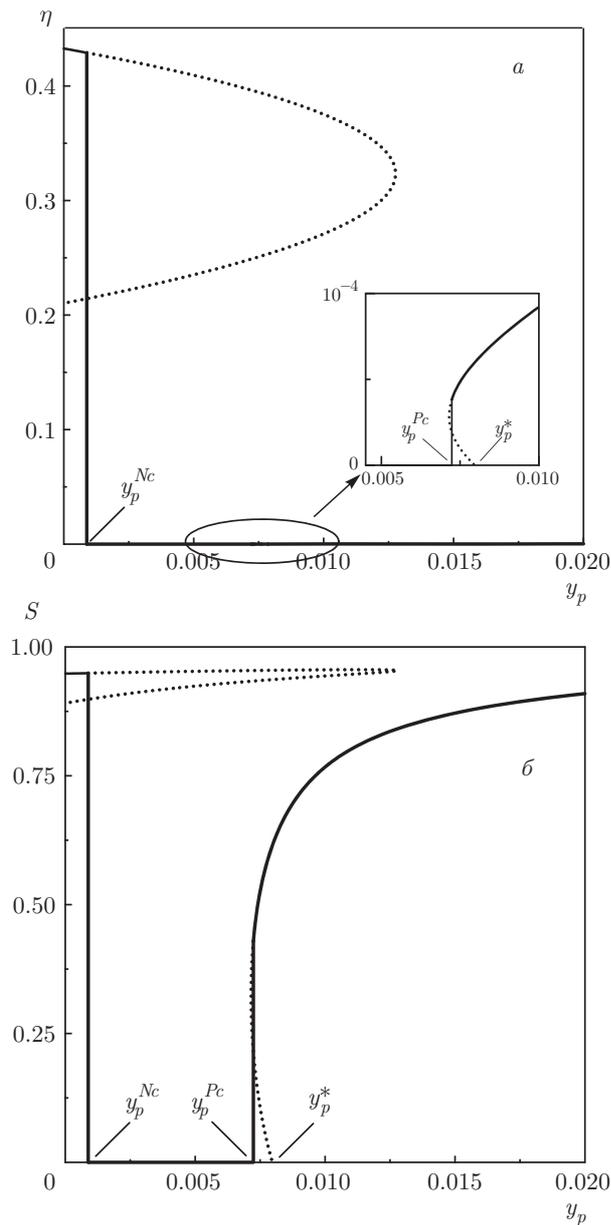


Рис. 1. Зависимости параметров порядка ЖК η (а) и нанотрубок S (б) от объемной доли нанотрубок y_p при температуре $\tau = 0.22$. Пунктирные кривые отвечают метастабильным и неустойчивым состояниям

возможен, если объем примесных частиц не столь существенно отличается от объема молекулы ЖК, т. е. при $\gamma > 10^{-2}$, в то время как в случае УНТ параметр $\gamma \sim 10^{-6} - 10^{-3}$ и наличие сильной ориентационной связи между компонентами суспензии компенсируют эффект разбавления. Для исследуемых нами значений материальных параметров имеется лишь уменьшение упорядоченности ЖК с ростом объемной доли УНТ. Величина объемной доли y_p^{Nc}

нанотрубок отвечает равновесному переходу первого рода нематик–изотропная жидкость, где η_c^N и S_c^N — значения скачков параметров порядка компонент суспензии. Благодаря стерическим взаимодействиям примесных частиц при достижении объемной долей УНТ значения $y_p^{Pc} = 0.00797$ происходит переход в паранематическую фазу со скачками параметров порядка матрицы и УНТ соответственно $\eta_c^P = 0.00004$ и $S_c^P = 0.42903$. С ростом y_p параметр порядка УНТ растет, в то время как параметр порядка ЖК-матрицы остается малым (см. вставку на рис. 1а).

Заметим, что если τ превышает температуру равновесного перехода нематик–изотропная жидкость в чистом ЖК, $\tau_c^{LC} = 0.22019$, то при малых значениях y_p суспензия находится в изотропной фазе и с ростом y_p происходит переход из изотропной фазы в паранематическую. Для $\tau < \tau_c^{LC} = 0.2$ (здесь τ_c^{LC} — точка Кюри–Вейсса в беспримесном ЖК) с ростом y_p сохраняется нематический порядок ЖК-матрицы и происходит переход из нематической в паранематическую фазу.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров порядка ЖК и УНТ при разных объемных долях примеси y_p для $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см, $L_p = 10^{-4}$ см и $\omega = 10$. В случае малых $y_p = 0.005 < y_p^{CNT} = 0.008$ (кривая 1 на рис. 2а) поведение параметра порядка ЖК-матрицы слабо отличается от случая чистого ЖК (кривая LC на рис. 2а), т. е. с ростом температуры нематическое упорядочение в суспензии исчезает скачком при τ_{c1} и происходит переход первого рода в изотропную фазу. Аналогичным образом себя ведет параметр порядка УНТ (кривая 1 на рис. 2б), но в этом случае имеется большой скачок его значения в точке перехода от значения $S_{c1}^N = 0.95479$ до нуля. Однако при больших $y_p = 0.02 > y_p^{CNT}$, когда, благодаря стерическому отталкиванию, с ростом температуры УНТ сохраняют сильный нематический порядок, и вместо перехода в изотропную фазу происходит переход в паранематическую фазу, чему отвечает небольшой скачок параметра порядка УНТ от значения $S_{c2}^N = 0.96801$ до $S_{c2}^P = 0.90934$ (см. вставку на рис. 2б). Параметр порядка ЖК вследствие ориентационной связи между компонентами суспензии испытывает в точке перехода скачок от $\eta_{c2}^N = 0.42878$ до $\eta_{c2}^P = 0.00024$ (см. вставку на рис. 2а).

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости скачков параметров порядка ЖК и УНТ в нематической (η_c^N, S_c^N) и паранематической (η_c^P, S_c^P) фазах для длинных ($L_p = 10^{-4}$ см) и коротких ($L_p = 10^{-5}$ см) УНТ. Сплошная и штриховая

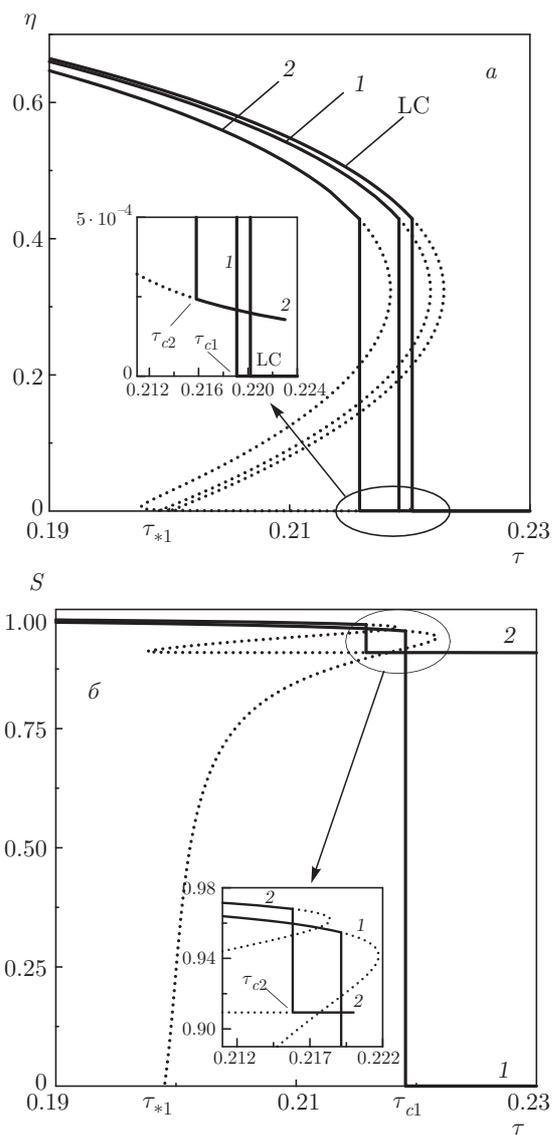


Рис. 2. Температурные зависимости параметров порядка ЖК η (а) и УНТ S (б) при разных значениях объемной доли примеси y_p : кривая 1 — $y_p = 0.005$, $\tau_{*1} = 0.19904$, $\tau_{c1} = 0.21910$, $\eta_{c1}^N = 0.42898$, $S_{c1}^N = 0.95479$; кривая 2 — $y_p = 0.02$, $\tau_{c2} = 0.21582$, $\eta_{c2}^N = 0.42878$, $S_{c2}^N = 0.96801$, $\eta_{c2}^P = 0.00024$, $S_{c2}^P = 0.90934$; кривая LC — беспримесный ЖК $y_p = 0$, $\tau_*^{LC} = 0.22019$, $\tau_*^{LC} = 0.2$, $\eta_c^{LC} = 0.42904$. Пунктирные кривые отвечают метастабильным и неустойчивым состояниям

кривые отвечают области значений соответственно $y_p > y_p^{cr1}$ и $y_p > y_p^{cr2}$, где в результате стерических взаимодействий возможно существование паранематической фазы, т. е. имеются скачки параметров порядка η_c^P и S_c^P . Пунктирные части кривых, где объемная доля примеси ниже порогового значения, для длинных (y_p^{cr1}) и коротких (y_p^{cr2}) УНТ отвечают слу-

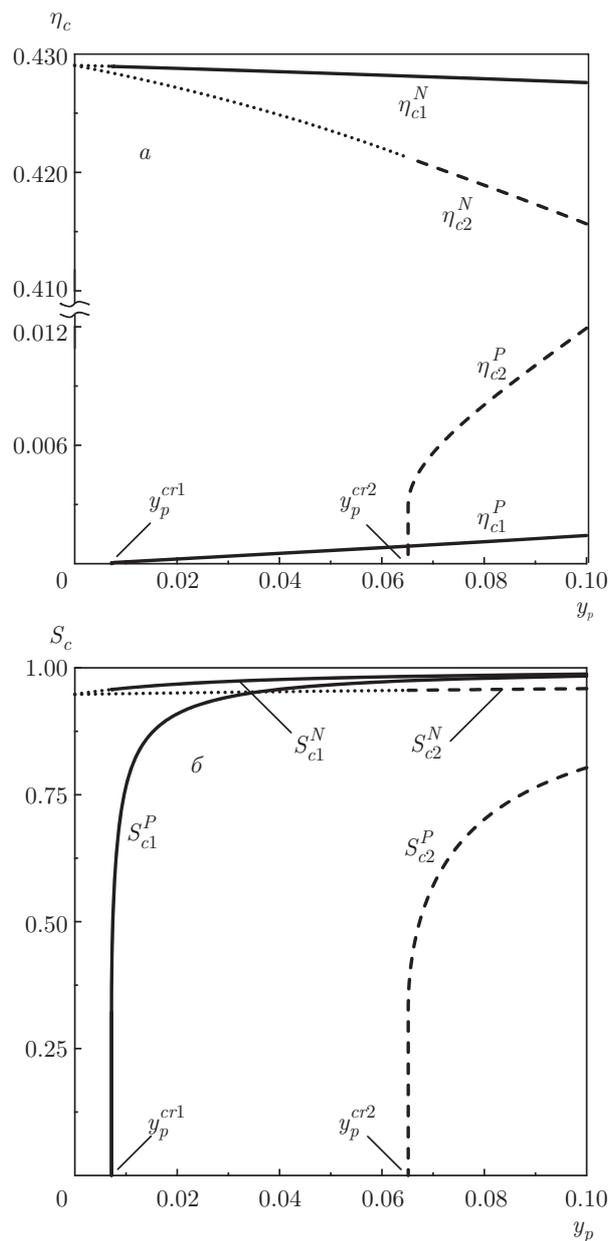


Рис. 3. Зависимости скачков параметра порядка ЖК (а) и УНТ (б) от объемной доли УНТ y_p для $\omega = 10$ и $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см. Сплошная кривая ($L_p = 10^{-4}$ см) и штриховая кривая ($L_p = 10^{-5}$ см) отвечают переходу из нематической фазы в паранематическую. Пунктирная кривая соответствует переходу из нематической фазы в изотропную жидкость. Здесь $y_p^{cr1} = 0.00715$, $y_p^{cr2} = 0.06513$

чаю, когда в суспензии происходит переход из нематической в изотропную фазу и скачки параметров порядка η_c^P и S_c^P отсутствуют. На рис. 3 видно, что с уменьшением объемной доли УНТ в суспензии скачок параметра порядка η_c^N нематической фазы растет, а скачок параметра порядка паранематической

фазы η_c^P уменьшается, в то время как для УНТ об скачка параметра порядка, S_c^N и S_c^P , уменьшаются. Отметим также, что в паранематической фазе упорядочение ЖК-матрицы (η_c^N и η_c^P) является очень малым (см. рис. 3а).

Для длинных УНТ стерические взаимодействия сильнее, чем для коротких, поэтому появление паранематической фазы становится возможным при малых значениях объемной доли примеси, $y_p^{cr1} < y_p^{cr2}$. На рис. 3 видно, что скачки параметров порядка нематической и паранематической фаз как для ЖК, так и для УНТ сближаются с ростом объемной доли y_p примеси, но для длинных УНТ разность $\eta_c^N - \eta_c^P$ уменьшается медленнее, чем для коротких. Иначе ведет себя разность скачков параметров порядка УНТ $S_c^N - S_c^P$: для длинных УНТ она быстро уменьшается, и уже при $y_p \approx 0.06$ значения S_c^N и S_c^P становятся слабо различимыми (сплошная кривая на рис. 3б), тогда как для коротких УНТ эта разница остается существенной даже при $y_p = 0.1$ (штриховая кривая на рис. 3б).

В работе [22] показано, что для суспензий жестких примесных частиц с аспектным отношением $L_p/D_p = 50$ их взаимное притяжение может приводить к непрерывному температурному переходу из нематической в паранематическую фазу, т.е. существует значение объемной доли примеси, отвечающее критической точке. На рис. 3а видно, что для исследуемых нами значений параметров суспензии [2–4, 25–28] такое возможно лишь для нереалистично больших значений y_p . Даже для коротких УНТ ($L_p = 10^{-5}$ см) переход становится непрерывным лишь при $\omega_p \sim 10^6$ и $\omega \sim 10^2$, а также при больших значениях объемной доли частиц $y_p \approx 0.1$.

На рис. 4 показаны диаграммы ориентационных фаз суспензии на плоскости температура–концентрация УНТ. Здесь рис. 4а построен для коротких УНТ, рис. 4б — для длинных. Области выше пунктирных кривых отвечают изотропной фазе, правее вертикальных кривых находится паранематическая фаза, а под пунктирными кривыми — нематическая. В отличие от работы [16], в которой рассмотрение проведено в рамках обобщенной теории Ландау – де Жена, с ростом объемной доли примесных частиц температура равновесного перехода из нематической фазы в изотропную либо из нематической фазы в паранематическую уменьшается с увеличением y_p .

На рис. 5 представлена зависимость приведенной температуры перехода от объемной доли УНТ. Здесь $\Delta T_c = T_c - T_c^{LC}$ ($T_c^{LC} = \lambda \tau_c^{LC}/k_B$ — абсолютная температура перехода из нематической в

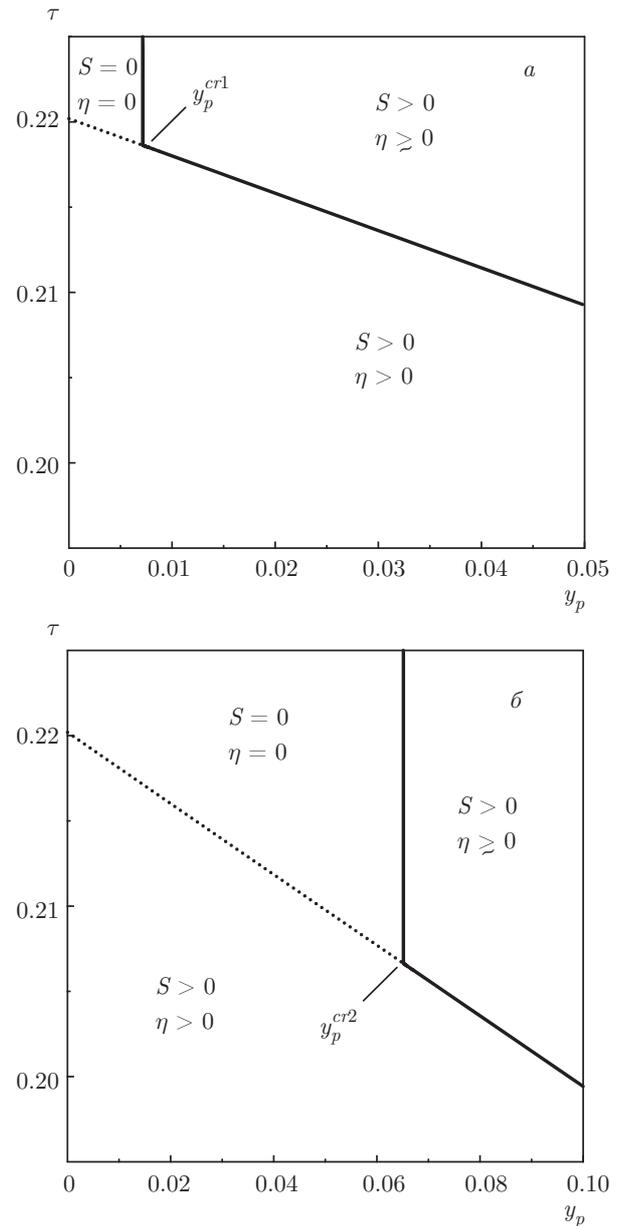


Рис. 4. Диаграммы ориентационных фаз суспензии для $\omega = 10$, $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см, $L_p = 10^{-4}$ см (а) и $L_p = 10^{-5}$ см (б). Здесь $y_p^{cr1} = 0.00715$, $y_p^{cr2} = 0.06513$

изотропную фазу в чистом ЖК). На рис. 5 видно, что с ростом объемной доли примесных частиц приведенные температуры переходов нематическая–изотропная фаза (пунктирная кривая) и нематическая–паранематическая фаза (сплошная и штриховая кривая) имеют отрицательные значения и линейно растут по абсолютному значению. Таким образом, УНТ оказывают разупорядочивающее влияние на ЖК-матрицу и уменьшают температуру перехода по сравнению с беспримесным ЖК, что согласуется с результатами экспериментов [46].

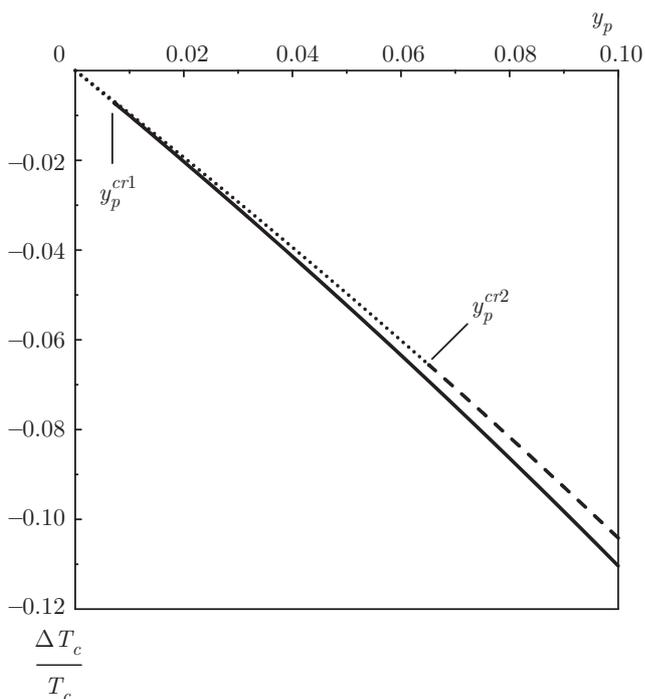


Рис. 5. Зависимость приведенной температуры перехода от объемной доли УНТ y_p для $\omega = 10$ и $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см: сплошная кривая — $L_p = 10^{-4}$ см; штриховая кривая — $L_p = 10^{-5}$ см. Пунктирная кривая отвечает переходу нематическая фаза–изотропная жидкость, сплошная и штриховая кривые отвечают переходу нематическая фаза–паранематическая фаза. Здесь $y_p^{cr1} = 0.00715$, $y_p^{cr2} = 0.06513$

4. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТОЧКУ ПЕРЕХОДА

Результаты численного решения системы уравнений (7) для разных значений напряженности магнитного поля представлены на рис. 6, 7. Термодинамически устойчивым состояниям отвечают сплошные линии, вертикальные отрезки прямых соответствуют скачкам параметров порядка в точке фазового перехода, а пунктирные линии отвечают неустойчивым и метастабильным состояниям. В отсутствие поля при высоких температурах суспензия длинных УНТ (кривые 1 на рис. 6а и 7а) находится в паранематической фазе с сильноупорядоченными УНТ $S > 0.9$ и слабоупорядоченной ЖК-матрицей. При той же самой объемной доле примесных частиц суспензия коротких УНТ при высоких температурах находится в изотропной фазе (кривые 1 на рис. 6б и 7б). В обоих случаях при понижении температуры происходит фазовый переход матрицы в нематическую фазу (соответственно при $\tau_{c1}^1 = 0.21582$ и $\tau_{c1}^2 = 0.21601$). Включение магнит-

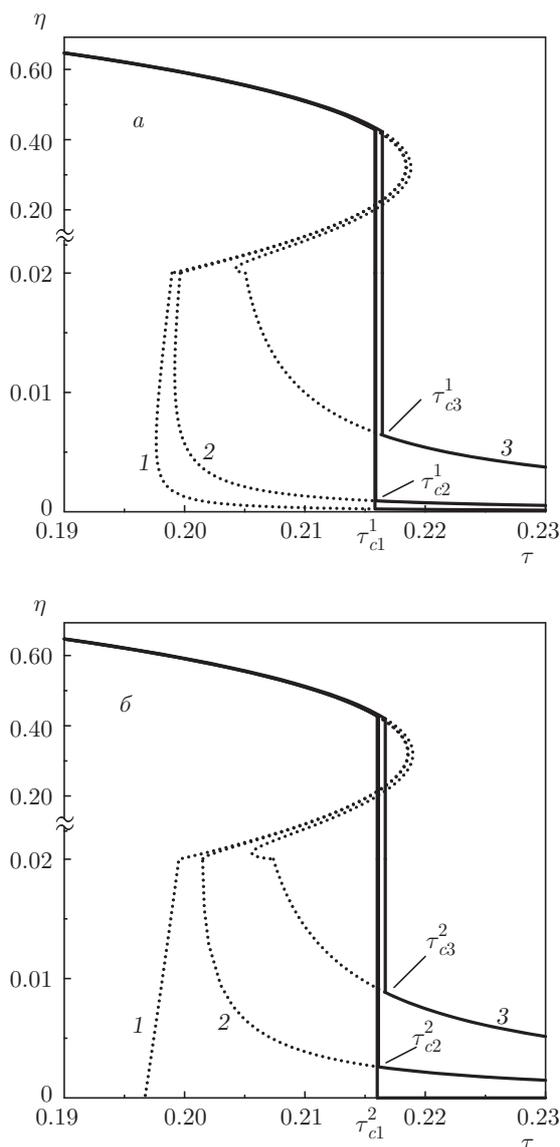


Рис. 6. Температурные зависимости параметра порядка ЖК η при $\xi = 10^4$, $\omega = 10$, $y_p = 0.02$, $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см для длинных $L_p = 10^{-4}$ см (а) и коротких $L_p = 10^{-5}$ см (б) УНТ. Кривые 1 — $h = 0$; 2 — $h = 0.01$; 3 — $h = 0.03$. Пунктирные кривые отвечают метастабильным и неустойчивым состояниям. Здесь $\tau_{c1}^1 = 0.21582$, $\tau_{c2}^1 = 0.21588$, $\tau_{c3}^1 = 0.21643$, $\tau_{*1}^2 = 0.19670$, $\tau_{c1}^2 = 0.21601$, $\tau_{c2}^2 = 0.21610$, $\tau_{c3}^2 = 0.21667$

ного поля при высоких температурах приводит к появлению паранематического упорядочения в суспензии коротких УНТ (кривые 2 и 3 на рис. 6б и 7б), которая находилась в изотропной фазе, и к росту ориентационного порядка в суспензии длинных УНТ (кривые 2 и 3 на рис. 6а и 7а). С понижением температуры в ЖК-матрице происходит фазовый переход в высокоупорядоченное нематическое

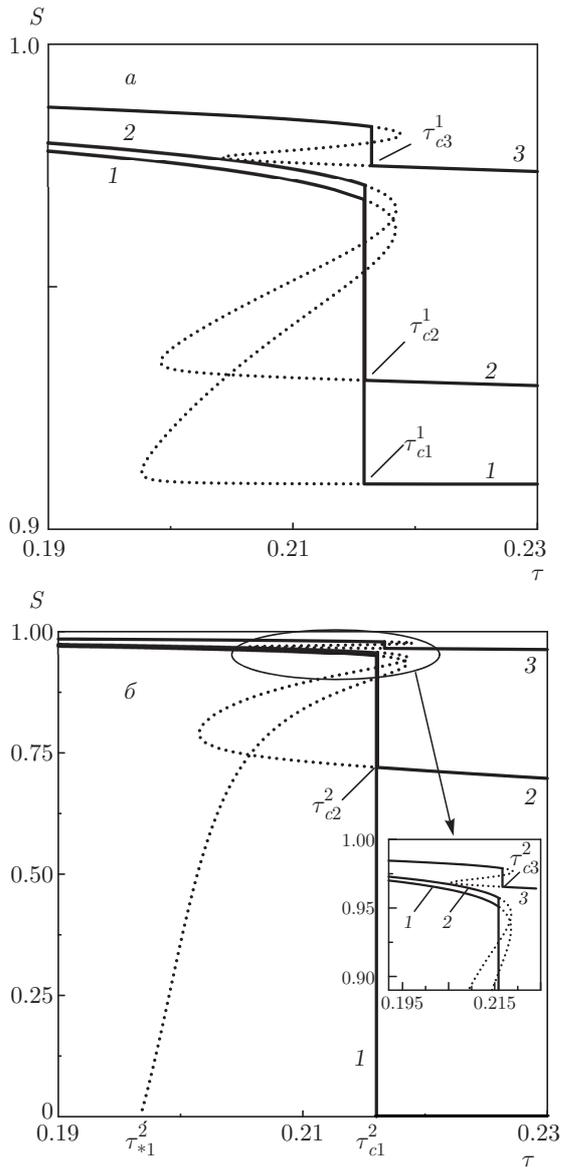


Рис. 7. Температурные зависимости параметра порядка УНТ S при $\xi = 10^4$, $\omega = 10$, $y_p = 0.02$, $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см для длинных $L_p = 10^{-4}$ см (а) и коротких $L_p = 10^{-5}$ см (б) УНТ. Кривые 1 – $h = 0$; 2 – $h = 0.01$; 3 – $h = 0.03$. Пунктирные кривые отвечают метастабильным и неустойчивым состояниям. Здесь $\tau_{c1}^1 = 0.21582$, $\tau_{c2}^1 = 0.21588$, $\tau_{c3}^1 = 0.21643$, $\tau_{*1}^2 = 0.19670$, $\tau_{c1}^2 = 0.21601$, $\tau_{c2}^2 = 0.21610$, $\tau_{c3}^2 = 0.21667$

состояние, которому отвечают вертикальные отрезки прямых линий. Как видно, температурные зависимости параметра порядка ЖК для суспензий длинных и коротких частиц слабо различаются (см. рис. 6), в то время как параметры порядка УНТ ведут себя по-разному. Для суспензий длинных УНТ включение магнитного поля $h = 0.01$ приводит к по-

вышению упорядочения УНТ в высокотемпературной паранематической фазе от $S \approx 0.91$ до $S \approx 0.93$ при $h = 0$ и до $S \approx 0.98$ при $h = 0.03$, в то время как для суспензий коротких УНТ упорядочение составляет $S \approx 0.72$ при $h = 0.01$ и $S \approx 0.97$ при $h = 0.03$ по сравнению с $S = 0$ в отсутствие поля. Таким образом, включение магнитного поля в случае, когда суспензия находится в изотропной фазе, сильно упорядочивает примесную подсистему и слабо влияет на ЖК-матрицу.

На рис. 8 представлены зависимости скачков параметров порядка ЖК-матрицы и УНТ от приложенного магнитного поля h в точке фазового перехода нематическая–паранематическая фаза. Верхняя часть кривой на рис. 8а отвечает значениям параметров порядка в нематической фазе, а нижняя – в паранематической. Из рис. 8а видно, что наличие как длинных (сплошная кривая), так и коротких (штриховая кривая) УНТ незначительно меняет величины скачков параметра порядка матрицы по сравнению с чистым ЖК (пунктирная кривая). При достижении магнитным полем значений $h_{c1} = 0.12381$, $h_{c2} = 0.12236$ и $h_c^{LC} = 0.12523$ для суспензий соответственно длинных, коротких УНТ и чистого ЖК значения параметров порядка в нематической и паранематической фазах совпадают; таким образом, исчезает различие между этими фазами, а указанные значения магнитных полей отвечают критической точке перехода. В магнитных полях, превышающих критическое значение, температурная зависимость параметров порядка суспензии становится непрерывной. На рис. 8б видно, что для суспензий длинных УНТ (сплошная кривая) скачки параметров порядка S_{c1}^N и S_{c1}^P , соответствующих нематической и паранематической фазам, с ростом магнитного поля сближаются. В суспензии коротких УНТ (штриховая кривая) включение магнитного поля приводит к быстрому росту скачка параметра порядка S_{c2}^P , отвечающего паранематической фазе, и при $h \approx 0.05$ это значение становится близким к скачку параметра порядка нематической фазы S_{c2}^N . Значения магнитных полей для критической точки температурного перехода отвечают крайне сильным полям $H \sim 10^6 - 10^7$ Э.

На рис. 9 представлены зависимости безразмерной и приведенной температур перехода от квадрата напряженности магнитного поля h , где $\Delta T_c^h = T_c - T_c|_{h=0}$. Видно, что температуры перехода линейно зависят от h^2 и увеличиваются с ростом магнитного поля.

На рис. 10 показаны концентрационные зависимости параметров порядка суспензии для разных

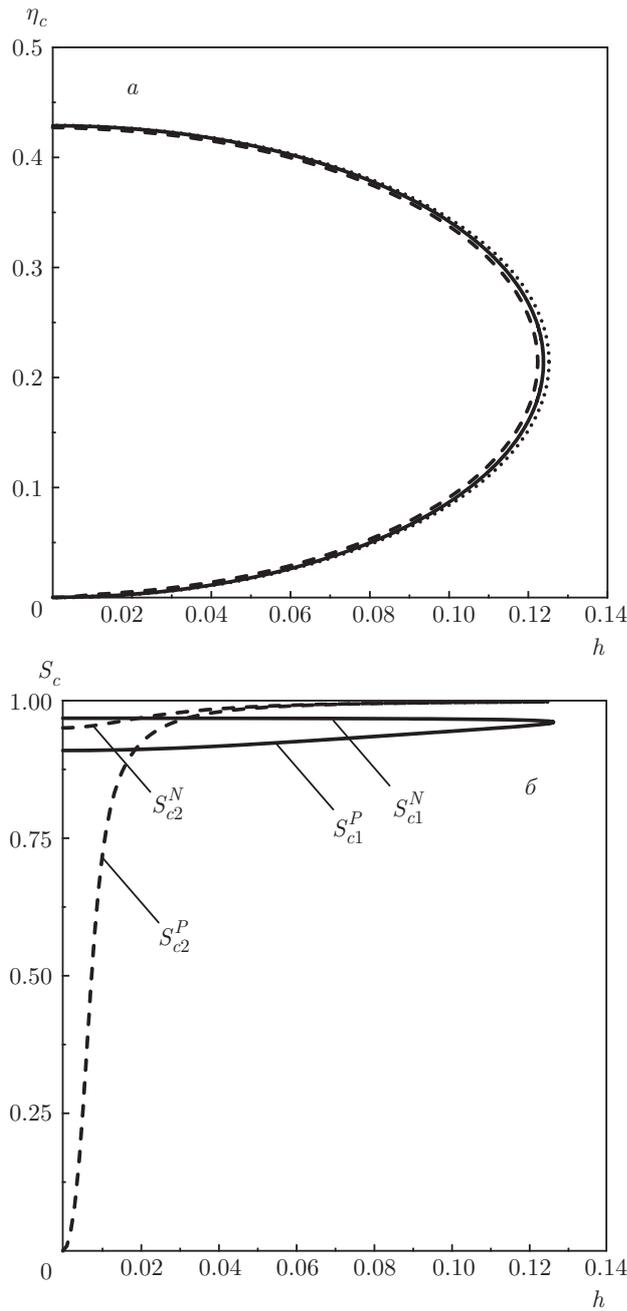


Рис. 8. Зависимости скачков параметров порядка ЖК (а) и УНТ (б) от напряженности магнитного поля h для $\xi = 10^4$, $\omega = 10$, $y_p = 0.02$, $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см: сплошные кривые — $L_p = 10^{-4}$ см, штриховые кривые — $L_p = 10^{-5}$ см. Пунктирная кривая отвечает чистому ЖК. Здесь $h_c^{LC} = 0.12523$, $h_{c1} = 0.12381$, $h_{c2} = 0.12236$

значений напряженности магнитного поля. Сплошным линиям отвечают устойчивые состояния, пунктирным — метастабильные и неустойчивые, вертикальные отрезки прямых соответствуют фазовому переходу между двумя паранематическими фазами

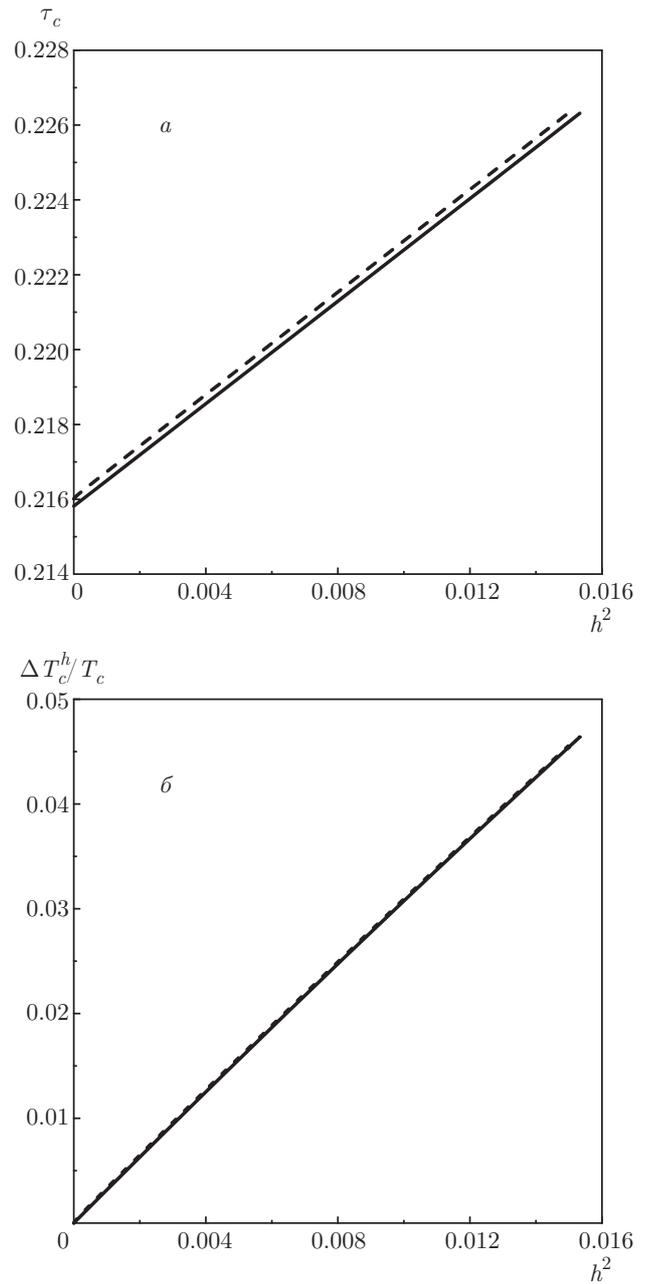


Рис. 9. Зависимости безразмерной температуры (а) и приведенной температуры (б) переходов паранематическая–паранематическая фаза (сплошная линия $L_p = 10^{-4}$ см) и нематическая–паранематическая фаза (штриховая линия $L_p = 10^{-5}$ см) от квадрата напряженности магнитного поля h для $\xi = 10^4$, $\omega = 10$, $y_p = 0.02$, $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см

($h \neq 0$) или изотропной и паранематической фазами ($h = 0$). Как отмечалось выше, в отсутствие магнитного поля для температуры $\tau = 0.22$ при достижении объемной долей примеси значения $y_p^{Pc} = 0.00797$ происходит фазовый переход из нематической в па-

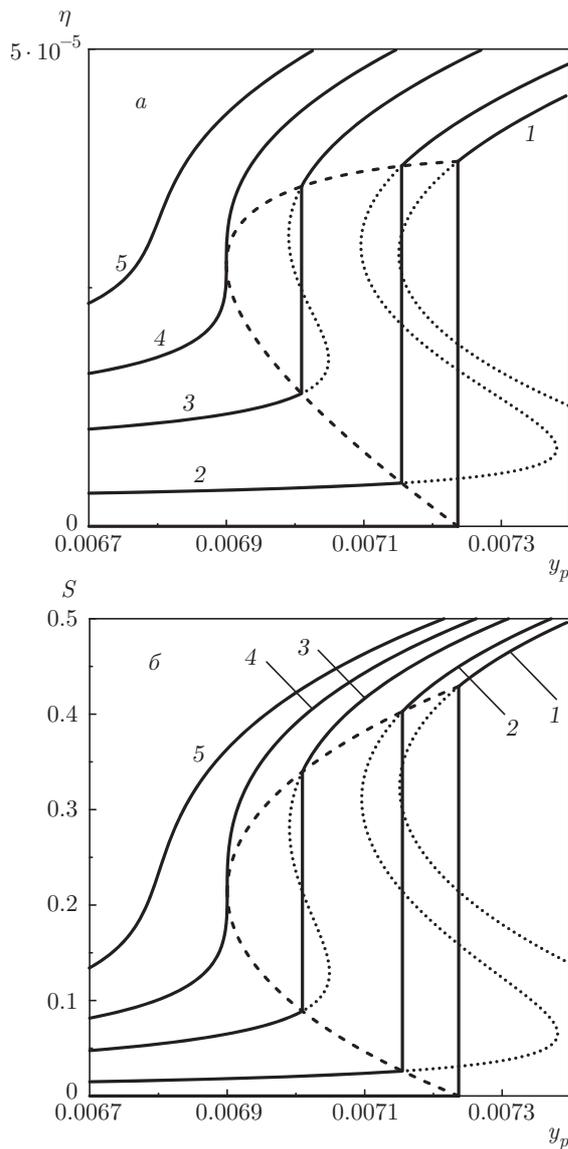


Рис. 10. Концентрационные зависимости параметров порядка ЖК η (а) и УНТ S (б) для $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см, $L_p = 10^{-4}$ см, $\omega = 10$, $\tau = 0.22$, $\xi = 10^4$ и разных значений магнитного поля: кривая 1 — $h = 0$; кривая 2 — $h = 6 \cdot 10^{-4}$; кривая 3 — $h = 10^{-3}$; кривая 4 — $h = 1.2168 \cdot 10^{-3}$; кривая 5 — $h = 1.4 \cdot 10^{-3}$. Пунктирные кривые отвечают метастабильным и неустойчивым состояниям, штриховые кривые — кривые сосуществования двух паранематических фаз

ранематическую фазу (кривая 1). Включение сколько угодно слабого магнитного поля приводит к появлению паранематического упорядочения в суспензии (вместо изотропной фазы), и с ростом объемной доли примесных УНТ происходит переход первого рода из слабоориентированной паранематической фазы в высокоориентированную паранематическую

фазу (см. кривые 2 и 3). При достижении магнитным полем критического значения $h = 1.2168 \cdot 10^{-3}$ (кривая 4) этот переход становится непрерывным. В полях, превышающих критическое значение (кривая 5), исчезает различие между слабоориентированной и сильноориентированной паранематическими фазами, и с ростом объемной доли УНТ параметры порядка монотонно увеличиваются. Заметим, что для малых значений объемной доли примеси, когда в отсутствие магнитного поля при $y_p^{Nc} = 0.00088$ имеет место переход из нематической в изотропную фазу (см. рис. 1), включение магнитного поля приводит к тому, что переход будет происходить в паранематическую фазу, а не в изотропную. Значения напряженности магнитного поля, отвечающие критической точке концентрационного перехода, довольно высоки ($H \sim 10^3 - 10^4$ Э), но вполне достижимы.

5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе построена статистическая теория среднего поля суспензии УНТ в НЖК в магнитном поле. Получены уравнения ориентационного равновесия суспензии, учитывающие дисперсионные притяжения между молекулами ЖК и между УНТ, а также стерические отталкивания УНТ. Наряду с диамагнетизмом ЖК учтен аномально сильный диамагнетизм УНТ.

Изучены температурные и концентрационные зависимости параметров порядка компонент суспензии для разных значений напряженности магнитного поля. Показано, что добавление анизометричных УНТ с высоким аспектным отношением существенно повышает ориентационный порядок ЖК-матрицы и приводит к сдвигу точки перехода в нематическую/паранематическую фазу, что согласуется с экспериментальными данными [25, 42–44, 46].

Найдено аналитическое выражение для температуры Кюри–Вейсса, ниже которой изотропное решение теряет абсолютную устойчивость. Получено аналитическое выражение для объемной доли примеси, выше которой силы стерического отталкивания приводят к упорядочению длинных осей УНТ. Показано, что это упорядочение сохраняется при высоких температурах, когда изотропное решение становится абсолютно неустойчивым.

Построены зависимости скачков параметров порядка в точке фазового перехода между нематической и изотропной либо паранематической фазами от температуры и объемной доли примесных

УНТ с различными аспектными отношениями. Построены диаграммы ориентационных фаз суспензии в терминах температуры и объемной доли примеси. Численно определено значение объемной доли примеси, выше которого температурный переход нематическая–изотропная фаза сменяется переходом нематическая–паранематическая фаза. Выяснено, что для исследуемых параметров УНТ увеличение объемной доли примесных частиц понижает температуру равновесного перехода нематическая–изотропная/паранематическая фаза.

Построены зависимости скачков параметров порядка в точке фазового перехода нематическая–паранематическая фаза от напряженности магнитного поля. Показано, что существует критическое значение магнитного поля, выше которого исчезает различие между нематической и паранематической фазами, а сам переход с изменением температуры происходит непрерывным образом.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. A. Garbovskiy and A. V. Glushchenko, *Sol. St. Phys.* **62**, 1 (2010).
2. L. Lisetski, M. Soskin, and N. Lebovka, *Springer Proc. Phys.* **171**, 243 (2015).
3. S. Schymura, J. H. Park, I. Dierking, and G. Scalia, in *Liquid Crystals with Nano and Microparticles*, ed. by P. F. J. Lagerwall and G. Scalia, World Sci. Publ. Corp. (2016), pp. 603–630.
4. S. P. Yadav and S. Singh, *Progr. Mater. Sci.* **80**, 38 (2016).
5. Y. Reznikov, A. Glushchenko, and Y. Garbovskiy, in *Liquid Crystals with Nano and Microparticles*, ed. by P. F. J. Lagerwall and G. Scalia, World Sci. Publ. Corp. (2016), pp. 657–693.
6. Z. Mitróová, N. Tomašovičová, M. Timko, M. Koneracká, J. Kováč, J. Jadzyn, I. Vávra, N. Éber, T. Tóth-Katona, E. Beaugnon, X. Chaud, and P. Kopčanský, *New J. Chem.* **35**, 1260 (2011).
7. O. Buluy, S. Nepijko, V. Reshetnyak, E. Ouskova, V. Zadorozhnyi, A. Leonhardt, M. Ritschel, G. Schönhense, and Yu. Reznikov, *Soft Matter* **7**, 644 (2011).
8. N. Podoliak, O. Buchnev, D. V. Bavykin, A. N. Kulak, M. Kaczmarek, and T. J. Sluckin, *J. Colloid Interf. Sci.* **386**, 158 (2012).
9. S. V. Burylov and Y. L. Raikher, *Phys. Rev. E* **50**, 358 (1994).
10. S. V. Burylov and A. N. Zakhlevnykh, *Phys. Rev. E* **88**, 012511 (2013).
11. H. Ajiki and T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2470 (1993).
12. P. Byszewski and M. Baran, *Europhys. Lett.* **31**, 363 (1995).
13. А. В. Елецкий, *УФН* **167**, 945 (1997).
14. В. И. Цебро, О. Е. Омеляновский, *УФН* **170**, 906 (2000).
15. С. В. Комогорцев, Р. С. Исаков, А. Д. Балаев, А. Г. Кудашов, А. В. Окотруб, С. И. Смирнов, *ФТТ* **49**, 700 (2007).
16. V. Popa-Nita and S. Kralj, *J. Chem. Phys.* **132**, 024902 (2010).
17. V. Popa-Nita, *J. Chem. Phys.* **140**, 164905 (2014).
18. V. Popa-Nita, *J. Chem. Phys.* **143**, 094901 (2015).
19. C. Cîrtoaje and E. Petrescu, *Physica E* **84**, 244 (2016).
20. D. A. Petrov, P. K. Skokov, and A. N. Zakhlevnykh, *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 2807 (2017).
21. A. Matsuyama, *J. Chem. Phys.* **132**, 214902 (2010).
22. A. Matsuyama and T. Ueda, *J. Chem. Phys.* **136**, 224904 (2012).
23. А. Н. Захлевных, М. С. Лубнин, Д. А. Петров, *ЖЭТФ* **150**, 1041 (2016).
24. Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, and A. N. Zakhlevnykh, *Soft Matter* **9**, 177 (2013).
25. I. Dierking, G. Scalia, P. Morales, and D. LeClerle, *Adv. Mater.* **16**, 865 (2004).
26. I. Dierking, G. Scalia, and P. Morales, *J. Appl. Phys.* **97**, 044309 (2005).
27. I. Dierking and S. E. San, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 233507 (2005).
28. M. Fujiwara, E. Oki, M. Hamada, Y. Tanimoto, I. Mukouda, and Y. Shimomura, *J. Phys. Chem. A* **105**, 4383 (2001).
29. S. Zaric, G. N. Ostojic, J. Kono, J. Shaver, V. C. Moore, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and Xing Wei, *Nano Lett.* **4**, 2219 (2004).

30. T. A. Searles, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Ajiki, J. A. Fagan, E. K. Hobbie, and J. Kono, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 017403 (2010).
31. L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
32. G. J. Vroege and H. N. W. Lekkerkerker, *Rep. Progr. Phys.* **55**, 1241 (1992).
33. R. F. Kayser and H. J. Raveche, *Phys. Rev. A* **17**, 2067 (1978).
34. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1993).
35. L. M. Blinov and V. G. Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*, Springer-Verlag, New York (1994).
36. A. P. Ramirez, R. C. Haddon, O. Zhou, R. M. Fleming, J. Zhang, S. M. McClure, and R. E. Smalley, *Science* **265**, 84 (1994).
37. M. Fujiwara, K. Kawakami, and Y. Tanimoto, *Mol. Phys.* **100**, 1085 (2002).
38. H. J. Yoo, S. Y. Lee, N.-H. You, D. S. Lee, H. Yeo, Y. M. Choi, M. Goh, J. Park, K. Akagi, and J. Wh. Cho, *Synth. Met.* **181**, 10 (2013).
39. M. Veveričík, P. Bury, P. Kopčanský, M. Timko, and Z. Mitróová, *Procedia Eng.* **192**, 935 (2017).
40. O. Trushkevych, N. Collings, T. Hasan, V. Scardaci, A. C. Ferrari, T. D. Wilkinson, W. A. Crossland, W. I. Milne, J. Geng, B. F. G. Johnson, and S. Ma-caulay, *J. Phys. D* **41**, 125106 (2008).
41. M. D. Lynch and D. L. Patrick, *Chem. Mater.* **16**, 762 (2004).
42. H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita, and T. Kyu, *Liq. Cryst.* **32**, 815 (2005).
43. N. Puech, C. Blanc, E. Grelet, C. Zamora-Ledezma, M. Maugey, C. Zakri, E. Anglaret, and P. Poulin, *J. Phys. Chem. C* **115**, 3272 (2011).
44. A. Alçılar, N. Kaya, and F. Akkurt, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **21**, 258 (2013).
45. H. Agha and Y. Galerne, *Phys. Rev. E* **93**, 042703 (2016).
46. T. Vimal, D. P. Singh, S. K. Gupta, S. Pandey, K. Ag-rahari, and R. Manohar, *Phase Transitions* **89**, 632 (2016).