

УДК 532.783

Н. В. Калинин, А. В. Емельяненко

**ВЛИЯНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА УПОРЯДОЧЕНИЕ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ**

**INFLUENCE OF SPHERICAL NANOPARTICLES ON THE ORDERING
AND PHASE TRANSITIONS IN NEMATIC LIQUID CRYSTALS**

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: emel@polly.phys.msu.ru.

В работе предложена молекулярно-статистическая теория для описания нематических комплексов с наночастицами. Исследовано влияние анизотропных свойств поверхности наночастицы, а также ее кривизны на распределение параметров нематического порядка в жидком кристалле, окружающем наночастицу. Параметры порядка и константы упругости оценены в рамках единого подхода, основанного на рассмотрении симметричных особенностей парного потенциала взаимодействия отдельных молекул жидкого кристалла. Объяснено двухступенчатое превращение нематической фазы, содержащей наночастицы, в изотропную жидкость при нагревании. Показано, что в отличие от случая плоской поверхности, переход из нематической фазы в изотропную жидкость вблизи сильно искривленной поверхности (первая ступень) происходит при меньших температурах, чем переход в объеме жидкого кристалла (вторая ступень). Определены молекулярные параметры, отвечающие за изменение параметров нематического порядка при указанных переходах, а также за ширину температурного интервала между переходами.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, нематики, наночастицы.

A molecular-statistical theory describing nematic complexes with nanoparticles is proposed. The influence of anisotropic properties of the nanoparticle surface as well as the curvature of nanoparticles on the nematic order parameter in the liquid crystal surrounding the nanoparticle is investigated. The order parameters and elastic constants are evaluated in the framework of a unified approach based on the consideration of symmetry features of the pair interaction potential of individual liquid crystal molecules. The two-step transformation from nematic phase containing nanoparticles into isotropic liquid on heating was explained. It was shown that unlike the case of flat surfaces, a transition from nematic phase to isotropic liquid state near the strongly curved surface (the first stage) occurs at lower temperatures than the transition in the volume of the liquid crystal (the second stage). The molecular parameters responsible for the change of the nematic order parameter as well as the width of the temperature interval between transitions are determined for these transitions.

Key words: liquid crystals, nematics, nanoparticles.

Введение

В настоящее время активно ведутся исследования структуры различных классов жидких кристаллов вблизи поверхности [1, 2]. Особое внимание уделяется исследованию индукции нематического упорядочения в изотропной фазе вблизи поверхности и связан-

ноту с ней эффекту памяти [3, 4]. Вблизи поверхности происходит спонтанное нарушение симметрии, что вызывает термодинамический фазовый переход из полностью изотропной фазы в фазу с локальным нематическим порядком, описываемым как переход смачивания, предсказанным в работе [5]. Похожий эффект наблюдается в обычных алкановых жидкостях, в ртути на поверхности сапфира и в сверхтекучем гелии на цезии [6]. В работе [7] был описан так называемый переход предсмачивания, связанный с образованием локального нематического порядка вблизи поверхности. Однако на данный момент не существует термодинамического описания локального упорядочения молекул вблизи искривленной поверхности, что существенным образом необходимо для изучения структур сложной топологии в нематических ЖК-композитах с твердыми наночастицами.

В работе [8] нами была развита молекулярная теория среднего поля для описания упорядочения нематического жидкого кристалла вблизи плоской поверхности. Была развита обобщенная теория Майера – Заупе, рассматривающая взаимодействия между молекулами как механизм переноса параметра порядка от поверхности вглубь объема. В рамках этой теории мы смогли описать превращение нематика в изотропную жидкость при нагревании посредством двух последовательных фазовых переходов, один из которых связан с объемными эффектами, а другой – с поверхностью. В частности, было показано, что переход, связанный с плоской поверхностью, всегда происходит при более высоких температурах, чем переход, имеющий отношение к объему. Теоретическое предсказание хорошо подтверждается в эксперименте [9]. В калориметрии узкий пик, соответствующий переходу вблизи плоской поверхности, наблюдается при более высокой температуре, чем широкий пик, соответствующий фазовому переходу в объеме ЖК.

Недавно был проведен другой эксперимент [10], в котором также наблюдались два фазовых перехода в процессе превращения нематика в изотропную жидкость. В этом эксперименте роль поверхности играли твердые сферические наночастицы кремнезема (SiO₂), распределенные в нематическом жидком кристалле. В этом случае высокочувствительная калориметрия также давала узкий и широкий пики, однако их последовательность была обратная: узкий пик, соответствующий приповерхностному переходу, наблюдается при более низкой температуре, чем широкий пик, соответствующий фазовому переходу в объеме ЖК.

Искривленная поверхность оказывает два конкурирующих влияния на ориентацию ЖК в составе композита: (1) ориентирующее влияние за счет анизотропного взаимодействия молекул ЖК с молекулами твердой поверхности; (2) дезориентирующее влияние за счет деформаций поля директора, которые возникают из-за кривизны поверхности. В настоящей работе мы предлагаем теоретическое описание этих двух конкурирующих явлений на основе молекулярно-статистического подхода. Будет установлена взаимосвязь между константами упругости и константами, отвечающими за перенос параметров порядка в нематической среде. Константы упругости и константы переноса будут оценены исходя из симметричных свойств потенциалов взаимодействия отдельных молекул жидкого кристалла.

Теория

Для простоты будем все наночастицы считать сферическими и рассмотрим задачу с нормальными граничными условиями на поверхности каждой наночастицы, когда дирек-

тор нематического порядка ориентирован перпендикулярно поверхности наночастицы. Логично предположить, что в объеме нематика будет наблюдаться деформация поперечного изгиба вблизи наночастиц, которая будет уменьшаться при удалении от них. Поскольку концентрация наночастиц в образце жидкого кристалла мала, будем считать, что каждая частица SiO окружена бесконечной нематической средой, в которой деформация директора может быть существенно сильной только вблизи наночастиц. В этом случае для качественного описания достаточно рассмотреть единственную сферическую наночастицу в центре большой сферической капли, заполненной нематическим жидким кристаллом со свободными граничными условиями на внешней границе капли (рис. 1). Внутри капли мы ожидаем возникновение нематической структуры типа «еж».

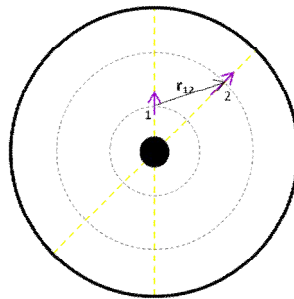


Рис. 1. Сферическая наночастица в центре большой сферической капли, заполненной нематическим жидким кристаллом со свободными граничными условиями на внешней границе капли,
 r_{12} – радиус вектор между двумя частицами нематика в положениях 1 и 2

Поскольку любое межмолекулярное взаимодействие быстро убывает с расстоянием между молекулами, поверхность частиц SiO влияет напрямую только на ближайшие молекулы, но это влияние передается вглубь объема нематика благодаря взаимодействию молекул жидкого кристалла между собой. Объемная свободная энергия жидкого кристалла в расчете на единичный телесный угол сферы, может быть записана в рамках теории Майера – Заупе, обобщенной на случай неоднородного распределения параметра нематического порядка вдоль радиуса капли.

$$F = \rho K_B T \int d^2 \mathbf{a}_1 \int r_1^2 dr_1 f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) \ln f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) + \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2 \mathbf{a}_1 \int d^2 \mathbf{a}_2 \int r_1^2 dr_1 \int d^3 r_{12} f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2), r_2) U_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, r_{12}), \quad (1)$$

где ρ – концентрация молекул жидкого кристалла, r_1 – расстояние от молекулы 1 жидкого кристалла до центра капли, совпадающего с центром наночастицы, r_{12} – вектор, соединяющий молекулы 1 и 2, \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 – длинные оси молекул 1 и 2, соответственно, а $U_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, r_{12})$ – потенциал взаимодействия молекул 1 и 2. В формуле (1) ориентационная функция распределения каждой молекулы $f((\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{n}_i), r_i)$ ($i = 1, 2$) зависит от расстояния соответствующей молекулы r_i до центра капли, тогда как директор \mathbf{n}_i в точке, в которой находится молекула i , зависит от угловой ориентации вектора r_i . Первое слагаемое в формуле (1) есть ориентационная энтропия, а второе слагаемое есть внутренняя энергия. Миними-

зируя функционал свободной энергии (1) по функции распределения $f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), r)$, принимая во внимание нормировку функции распределения и вводя локальные параметры нематического порядка

$$S_l(r) \equiv \int d^2 \mathbf{a} f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), r) P_l(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \quad (2)$$

зависящие от расстояния r до центра сферы, получаем:

$$S_l(r) = \frac{I_l(r)}{I_0(r)}, \quad (3)$$

где

$$I_l \equiv \int_{-1}^1 d^2 \mathbf{a} P_l(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \exp\left\{-\frac{U_{MF}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), r)}{k_B T}\right\}, \quad (4)$$

P_l – полином Лежандра степени l , а потенциал среднего поля, воздействующий на молекулу, расположенную в точке \mathbf{r}_1 , в которой директор нематического порядка имеет ориентацию \mathbf{n}_1 , записывается следующим образом:

$$U_{MF}((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) = \rho \int d^2 \mathbf{a}_2 \int d^3 r_{12} f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2), r_2) U_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, r_{12}). \quad (5)$$

Аппроксимируем межмолекулярный потенциал и потенциал взаимодействия молекул с поверхностью наночастицы сферическими инвариантами:

$$U_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, r_{12}) = -\sum_{l\lambda} J_{l\lambda}(r_{12}) T_{l\lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2), \quad U_s(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, k) = -\sum_{l\lambda} J_{l\lambda}^s T_{l\lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{k}, \mathbf{a}_2), \quad (6)$$

где $\mathbf{u}_{12} \equiv \mathbf{r}_{12}/|\mathbf{r}_{12}|$ – единичный вектор, направленный вдоль вектора \mathbf{r}_{12} , \mathbf{k} – единичный вектор вдоль нормали к поверхности. В аппроксимации (6) будем использовать следующие сферические инварианты:

$$\begin{aligned} T_{000}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) &= 1, \quad T_{202}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) = P_2(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}) = \frac{3}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^2 - \frac{1}{2}, \\ T_{222}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) &= \frac{9}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z}) - \frac{3}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^2 - \frac{3}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})^2 - \frac{3}{2}(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z})^2 + 1, \\ T_{404}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) &= P_4(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}) = \frac{35}{8}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^4 - \frac{15}{4}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^2 + \frac{3}{8}, \\ T_{242}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) &= \frac{35}{8}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})^2(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z})^2 - \frac{5}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z}) + \frac{1}{4}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^2 - \frac{5}{8}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})^2 - \frac{5}{8}(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z})^2 + \frac{1}{8}, \end{aligned} \quad (7)$$

а также соответствующие выражениям (7) сферические инварианты $T_{l\lambda}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) = T_{l\lambda}(\mathbf{z}, \mathbf{x}, \mathbf{y})$ и $T_{l\lambda}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) = T_{l\lambda}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, получаемые перестановкой аргументов. Вместо каждого из аргументов \mathbf{x} , \mathbf{y} и \mathbf{z} может быть подставлен каждый из векторов \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 или \mathbf{u}_{12} . Заметим, что усреднение каждого сферического инварианта $T_{l\lambda}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y})$ по любому из его аргументов дает параметр порядка вида (2) [степени l для \mathbf{x} , степени L для \mathbf{y} и степени λ для \mathbf{z}] с функцией распределения, характерной для данного вектора. Как для вектора \mathbf{a}_1 , так и для вектора \mathbf{a}_2

функция распределения есть $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}, r)$, а для вектора \mathbf{u}_{12} функция распределения есть $1/(4\pi)$, поскольку распределение вектора \mathbf{u}_{12} изотропно в нематической фазе. В частности, в однородной нематической фазе, где параметры порядка S_l и директор \mathbf{n} одинаковы во всем объеме, только сферические инварианты $T_{l0l}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2)$ (с индексом L , равным нулю, и с индексом λ , равным индексу l) дадут ненулевые средние значения. В то же время в деформированном нематическом состоянии и/или в нематике с градиентом параметров порядка дадут ненулевой вклад в среднем также и другие сферические инварианты. Коэффициенты $T_{lL\lambda}(r_{12})$ в формуле (6) зависят только от расстояния r_{12} между молекулами 1 и 2. Подставляя формулу (6) в формулу (5), получаем:

$$U_{MF}((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) = -\rho \int d^3 r_{12} \sum_{lL\lambda} J_{lL\lambda}(r_{12}) S_\lambda(r_2) T_{lL\lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}_2), \quad (8)$$

где \mathbf{n}_2 – директор нематического порядка в точке \mathbf{r}_2 . Будем использовать градиентное разложение для параметров порядка $S_\lambda(r_2)$:

$$S_\lambda(r_2) = S_\lambda(r_1) + \frac{1}{2} (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla)^2 S_\lambda(r_1) + \dots, \quad (9)$$

в котором отсутствуют нечетные степени градиента, поскольку упорядочение молекул неполярно, а также градиентное разложение для директора \mathbf{n}_2 :

$$\mathbf{n}_2 = \mathbf{n}_1 + (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla) \mathbf{n}_1 + \frac{1}{2} (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla)^2 \mathbf{n}_1 + \dots \quad (10)$$

Принимая во внимание то обстоятельство, что как параметры порядка, так и директор слабо зависят от расстояния r_{12} между молекулами по сравнению с функциями $J_{lL\lambda}(r_{12})$, можем оценить интеграл по расстоянию r_{12} в формуле (8) методом перевала. Вводя коэффициенты

$$J_{lL\lambda}^{(i)} \equiv \int_0^\infty dr_{12} r_{12}^{i+2} J_{lL\lambda}(r_{12}) \quad (11)$$

и рассматривая только степени градиентов по S или \mathbf{n} не выше второй, получаем:

$$U_{MF}((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) = -4\pi\rho \int \sum_{l=2,4} J_{l0l}^{(0)} S_l(r_1) P_l(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) + \Delta U_{MF}^S((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) + \Delta U_{MF}^n((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1), \quad (12)$$

где первое слагаемое есть среднее поле в однородной нематической фазе. Второе слагаемое в формуле (12) описывает градиент параметров порядка:

$$\begin{aligned} \Delta U_{MF}^S((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) &= -\frac{1}{2} \rho \sum_{lL\lambda} J_{lL\lambda}^{(2)} \int d^2 u_{12} T_{lL\lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}_1) (\mathbf{u}_{12} \cdot \nabla)^2 S_\lambda(r_1) = \\ &= -4\pi\rho \{ S_2''(r_1) [g_2 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) + g_4 P_4(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)] + S_4''(r_1) g_4 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) \}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $S_l''(r_1) \equiv \partial^2 S_l / \partial r^2 \Big|_{r=r_1}$, а константы проникновения g_2 и g_4 в случае сферической симметрии выражаются следующим образом:

$$g_2 = \frac{1}{6} J_{202}^{(2)} + \frac{1}{15} J_{222}^{(2)}, \quad g_4 = \frac{1}{30} [J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)}] \quad (14)$$

Третье слагаемое в формуле (12) отвечает за деформацию директора:

$$\begin{aligned} \Delta U_{MF}^S((a_1 \cdot n_1), r_1) &= -\frac{1}{2} \rho \sum_{l\lambda} J_{l\lambda}^{(2)} S_\lambda(r_1) \int d^2 u_{12} \{T_{l\lambda}(a_1, u_{12}, n_2) - T_{l\lambda}(a_1, u_{12}, n_1)\} = \\ &= \frac{2\pi}{7} \rho (\operatorname{div} n_1)^2 \left\{ (11k_{11} + 3k_{33}) S_2(r_1) P_2(a_1 \cdot n_1) - 3(k_{33} - k_{11}) \frac{S_2^2(r_1)}{S_4(r_1)} P_4(a_1 \cdot n_1) \right\}, \end{aligned} \quad (15)$$

где для структуры типа «еж» присутствует только деформация поперечного изгиба $\operatorname{div} n_1 \equiv 1/r_1$, а в общем случае три приведенных константы упругости $k_{11} \equiv K_{11}/S_2^2$, $k_{22} \equiv K_{22}/S_2^2$ и $k_{33} \equiv K_{33}/S_2^2$ выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} k_{11} &\equiv \frac{1}{4} J_{202}^{(2)} + \frac{1}{20} J_{222}^{(2)} - \frac{1}{8} [J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)}] \frac{S_4}{S_2}, & k_{22} &\equiv \frac{1}{4} J_{202}^{(2)} - \frac{1}{10} J_{222}^{(2)} - \frac{1}{24} [J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)}] \frac{S_4}{S_2}, \\ k_{33} &\equiv \frac{1}{4} J_{202}^{(2)} + \frac{1}{20} J_{222}^{(2)} + \frac{1}{6} [J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)}] \frac{S_4}{S_2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Заметим, что среднее от выражения (15) по вектору a_1 содержит только одну константу упругости k_{11} , как это и должно быть в случае чистой деформации поперечного изгиба. Поскольку константы проникновения (14) и константы упругости (16) записываются через одни и те же коэффициенты $J_{l\lambda}^{(2)}$, они оказываются линейно зависящими друг от друга:

$$g_2 \equiv \frac{2}{3} \bar{k} + \frac{4}{9} \left(\frac{5}{7} k_{11} - k_{22} + \frac{2}{7} k_{33} \right), \quad g_4 \equiv \frac{4}{35} (k_{33} - k_{11}), \quad (17)$$

где $\bar{k} \equiv (k_{11} + k_{22} + k_{33})/3$ – средняя константа упругости. Подставляя формулы (13)–(16) в формулу (12), получаем следующее выражение для интегралов (4):

$$I_l(r) \equiv \int_{-1}^1 dt P_l(t) \exp \left\{ \frac{\rho}{k_B T} [J_2(r) S_2(r) P_2(t) + J_4(r) S_4(r) P_4(t) + S_2''(r) (g_2 P_2(t) + g_4 P_4(t)) + S_4''(r) g_4 P_2(t)] \right\}, \quad (18)$$

где $t \equiv (a \cdot n)$,

$$J_2(r) \equiv J_{202}^{(0)} - \frac{1}{14r^2} (11k_{11} + 3k_{33}), \quad J_4(r) \equiv J_{404}^{(0)} + \frac{3}{14r^2} (k_{33} - k_{11}) \frac{S_2^2(r)}{S_4^2(r)} \quad (19)$$

и где константы упругости k_{11} и k_{33} также зависят от параметров порядка $S_2(r)$ и $S_4(r)$ в соответствии с формулой (16). Принимая во внимание то обстоятельство, что слагаемые с производными $S_2''(r)$ и $S_4''(r)$ малы по сравнению с другими слагаемыми в формуле (18), можем разложить экспоненту по ним в ряд Тейлора и оставить в этом разложении только первое не исчезающее слагаемое, явным образом зависящее от $S_2''(r)$ и $S_4''(r)$. Тогда вместо рекуррентного соотношения (3) получаем:

$$S_2''(r) = \Phi_2(S_2(r), S_4(r)), \quad S_4''(r) = \Phi_4(S_2(r), S_4(r)), \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned}\Phi_2(S_2(r), S_4(r)) &\equiv \frac{1}{g_4} \frac{I_{22}(S_4 I_{00} - I_{04}) - I_{24}(S_2 I_{00} - I_{02}) - I_{02}(S_4 I_{02} - S_2 I_{04})}{I_{24}(S_4 I_{02} - I_{24}) - I_{44}(S_2 I_{02} - I_{22}) - I_{04}(S_4 I_{32} - S_2 I_{34})}, \\ \Phi_4(S_2(r), S_4(r)) &\equiv -\frac{1}{g_4} \frac{I_{24}(S_4 I_{00} - I_{04}) - I_{44}(S_2 I_{00} - I_{02}) - I_{04}(S_4 I_{02} - S_2 I_{04})}{I_{24}(S_4 I_{02} - I_{24}) - I_{44}(S_2 I_{02} - I_{22}) - I_{04}(S_4 I_{32} - S_2 I_{34})} - \frac{g_2}{g_4^2} \Phi_2(S_2(r), S_4(r)),\end{aligned}\quad (21)$$

а интегралы $I_{mn}(S_2, S_4)$ определяются следующим образом:

$$I_{mn}(S_2, S_4) \equiv \int_{-1}^1 dt P_m(t) P_n(t) \exp\left\{ \frac{\rho}{k_B T} [J_2(r) S_2(r) P_2(t) + J_4(r) S_4(r) P_4(t)] \right\}. \quad (22)$$

Дифференциальные уравнения второго порядка (20) определяют зависимости параметров порядка S_2 и S_4 от расстояния r до центра наночастицы. Эти уравнения могут быть приведены к следующим дифференциальным уравнениям первого порядка:

$$S_2'(r) = \pm \sqrt{2 \int_{S_2(r)}^{S_2(\infty)} \Phi_2(S_2(r), S_4(r)) dS_2}, \quad S_4'(r) = \pm \sqrt{2 \int_{S_4(r)}^{S_4(\infty)} \Phi_4(S_2(r), S_4(r)) dS_4}, \quad (23)$$

которые могут быть решены численно, откуда могут быть получены зависимости $S_2(r)$ и $S_4(r)$ для каждой конкретной температуры. Подставляя формулу (18) и соответствующую функцию распределения в формулу (1) и в рамках теории возмущения пренебрегая небольшими слагаемыми, содержащими производные S_2'' и S_4'' , получаем следующее выражение для свободной энергии, записанное через параметры порядка S_2 и S_4 :

$$F = -\rho k_B T \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \ln I_{00}\{S_2(r), S_4(r)\} + \frac{1}{2} \rho^2 \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \left\{ \left[J_{202}^{(0)} - \frac{1}{r^2} k_{11} \right] S_2^2(r) + J_{404}^{(0)} S_4^2(r) \right\}, \quad (24)$$

которое мы использовали для определения температур фазовых переходов. Значения параметров порядка на поверхности наночастицы и на внешней границе капли брались из решения однородных уравнений Майера – Заупе с учетом аппроксимации потенциалов (6).

Результаты

Система дифференциальных уравнений (23) была решена численно для наночастиц разного размера. Если кривизна наночастицы мала (радиус большой), и деформация поперечного изгиба мала даже вблизи поверхности наночастицы, то, так же как и в случае плоской поверхности [8–9], происходит дополнительное упорядочение молекул нематика вблизи поверхности благодаря анизотропии их взаимодействия с поверхностью. Превращение нематика в изотропную жидкость при нагревании происходит посредством двух последовательных фазовых переходов, один из которых (при меньшей температуре) связан с объемными эффектами, а другой (при большей температуре) – с поверхностью.

В данной работе мы приведем уникальные результаты, относящиеся к случаю, когда кривизна наночастицы велика (радиус мал) и деформация поперечного изгиба вблизи поверхности наночастицы велика. В этом случае, наоборот, происходит разупорядочение молекул нематика вблизи поверхности благодаря деформации. Приповерхностный фазо-

вый переход становится более низкотемпературным, а объемный – более высокотемпературным.

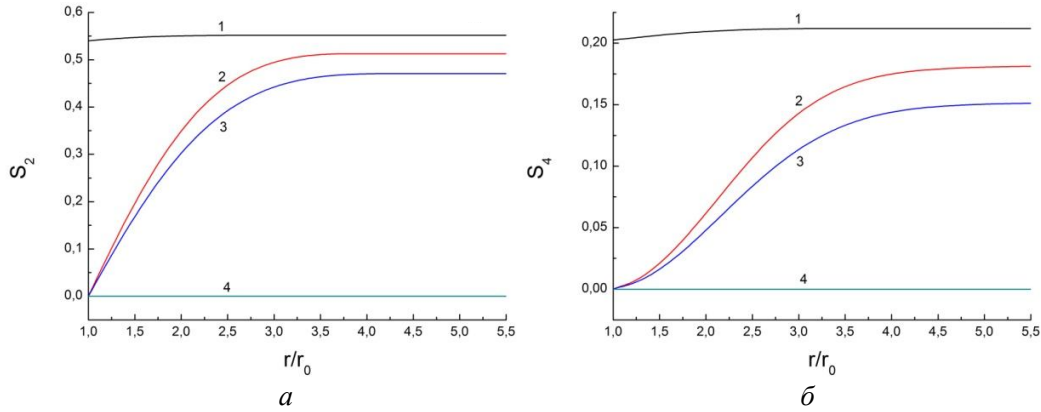


Рис. 2. Зависимости $S_2(r/r_0)$ (а) и $S_4(r/r_0)$ (б), где r_0 – радиус наночастицы, для $T = 310$ К (1); 315 К (2); 319 К (3); 322 К (4). Здесь $k_{11}/(k_B(R-r_0)^2) = 2.62$ К; К; $g_2/(k_B(R-r_0)^2) = 5.75$ К; $J_{202}^{(0)}/k_B = 1440$ К; $J_{404}^{(0)}/k_B = 144$ К; $J_{202}^s/k_B = 2.95$ К; $J_{404}^s/k_B = 2.6$ К; $r_0/(R-r_0) = 0.0097$; R – радиус сферической капли, заполненной нематиком.

Константы упругости заданы для $T = 310$ К вдали от наночастицы

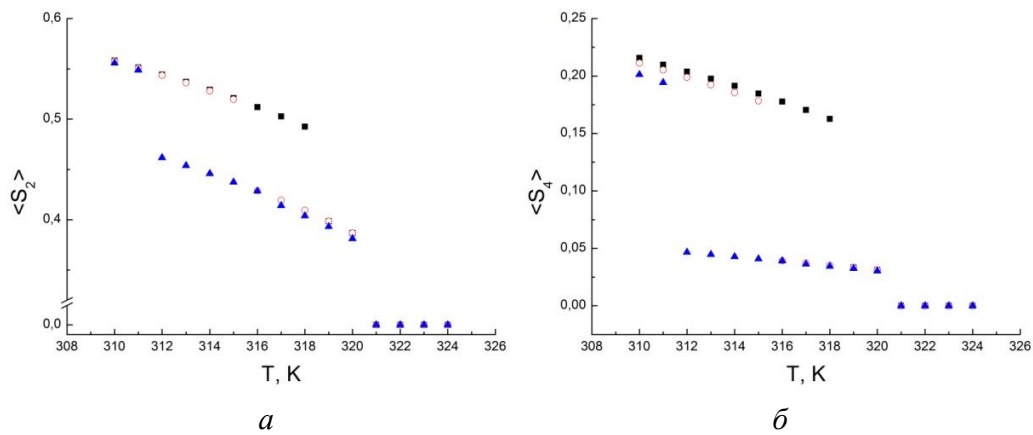


Рис. 3. Температурные зависимости средних значений параметров порядка $\langle S_2 \rangle$ (а) и $\langle S_4 \rangle$ (б) в капле для $k_{11}/(k_B(R-r_0)^2) = 1.31$ К (квадраты); 2.62 К (круги); 5.24 К (треугольники);

Остальные параметры выбраны такими же, как на рис. 2.

Константы упругости заданы для $T = 310$ К вдали от наночастицы

Профили зависимостей $S_2(r/r_0)$ и $S_4(r/r_0)$, где r_0 – радиус наночастицы, приведены на рис. 2, а и б, соответственно, для различных значений температур. Кривые 1 соответствуют температуре ниже температур обоих переходов (на поверхности и в объеме), когда параметры порядка существенно отличаются от нуля на любом расстоянии от наночастицы.

Кривые 2 и 3 соответствуют температуре между температурами фазового перехода на поверхности и в объеме, когда параметр порядка вблизи поверхности наночастицы мал и постепенно возрастает при удалении от поверхности. Кривые 4 соответствуют температуре выше температуры обоих переходов (на поверхности и в объеме), когда параметры порядка малы на любом расстоянии от наночастицы.

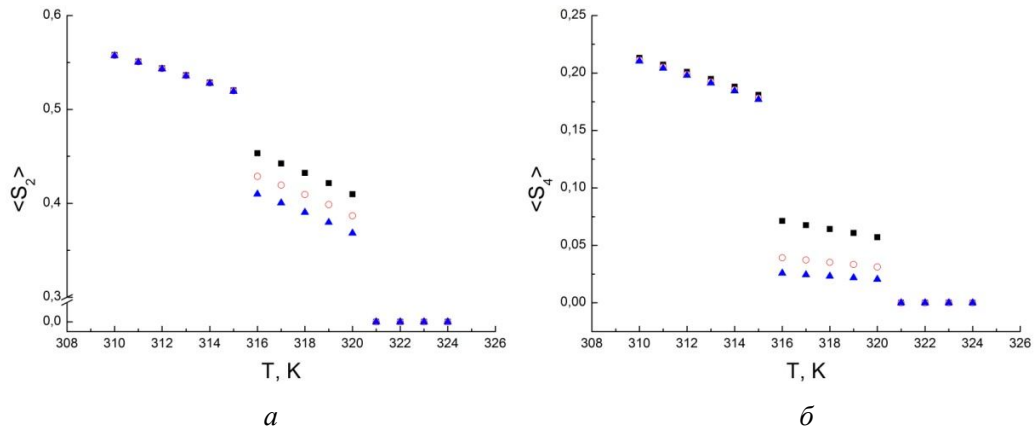


Рис. 4. Температурные зависимости средних значений параметров порядка $\langle S_2 \rangle$ (а) и $\langle S_4 \rangle$ (б) в капле для $k_{33}/(k_B(R-r_0)^2) = 1.77$ К (квадраты); 3.53 К (круги); 5.3 К (треугольники);
Остальные параметры выбраны такими же, как на рис. 2.
Константы упругости заданы для $T = 310$ К вдали от наночастицы

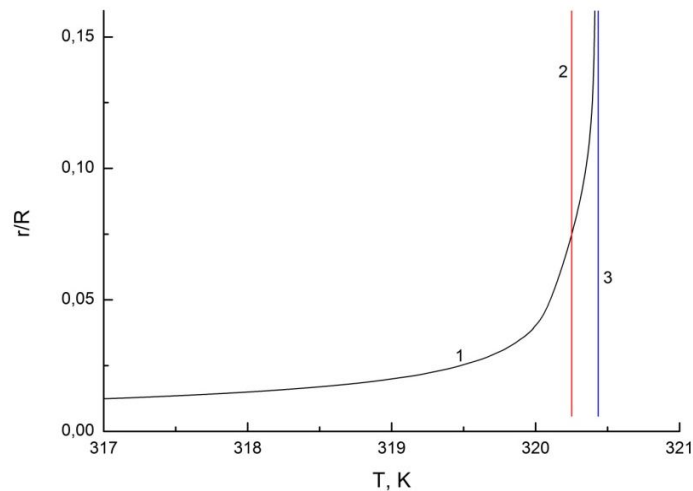


Рис. 5. Фазовая диаграмма «Температура – радиус наночастицы».
1 – соответствует переходу из нематической фазы в изотропную вблизи поверхности наночастицы;
2 – соответствует фазовому переходу в объеме нематика; 3 – асимптота для точки перехода в случае плоской поверхности. Все параметры выбраны такими же, как на рис. 2

Оценим средние параметры порядка $\langle S_2 \rangle$ и $\langle S_4 \rangle$ в капле. Для этого проинтегрируем профили $S_2(r/r_0)$ и $S_4(r/r_0)$ для разных значений температур. Полученные таким образом температурные зависимости средних параметров $\langle S_2 \rangle$ и $\langle S_4 \rangle$ представлены на рис. 3, а, б, соответственно, для разных значений константы упругости поперечного изгиба k_{11} и на рис. 4, а, б, соответственно, для разных значений константы упругости продольного изгиба k_{33} . Из рисунка следует, что константа упругости поперечного изгиба k_{11} регулирует температуру перехода на поверхности, поскольку является критерием сопротивления ЖК-материала существующей в данной геометрии деформации. Интересным результатом, следующим из рис. 4, является то, что константа упругости продольного изгиба k_{33} регулирует в данной геометрии величину параметров порядка между переходами на поверхности и в объеме, и тем самым, является мерой переноса параметров порядка от границы вглубь объема (вдоль директора). Наконец, на рис. 5 приведена фазовая диаграмма «Температура – радиус наночастицы», из которой следует, что в случае малых наночастиц переход на поверхности происходит при меньших температурах, чем переход в объеме, а в случае больших наночастиц – наоборот, при больших температурах, и асимптотически стремится к точке перехода для случая плоской поверхности.

Заключение

В работе была исследована нематическая система с добавлением небольшого количества наночастиц. В рамках предложенной модели (сферическая наночастица в сферической капле) были рассчитаны распределение параметров порядка, константы упругости и константы переноса параметров порядка исходя из симметрии потенциалов взаимодействия отдельных молекул нематика друг с другом и с поверхностью наночастицы. Установлена взаимосвязь между константами упругости и константами переноса. Объяснено двухступенчатое превращение нематика, содержащего наночастицы, в изотропную жидкость при нагревании. Построена фазовая диаграмма «Температура – радиус наночастицы», на которой присутствуют три фазы: нематическая, изотропная и промежуточная фаза, в которой нематическое упорядочение существует либо только вблизи наночастицы (в случае больших наночастиц), либо только вдали от наночастицы (в случае малых наночастиц). Различие фазового поведения для больших и малых наночастиц объяснено конкуренцией анизотропии взаимодействия с поверхностью и упругой деформации вблизи наночастицы.

Список использованной литературы

1. *Van Haaren J.* // Nature. London, 2001. Vol. 411. P. 29.
2. *Hong C.* // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 285201.
3. *Miyano K.* // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. P. 4108.
4. *Lee J. H., Atherton T. J., Barna V.* // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 167801.
5. *Cahn J. W.* // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. P. 3667.
6. *Taborek P., Rutledge J. E.* // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 71. P. 263.
7. *Boamfa M. I., Kim M.W., Maan J. C.* // Nature. London, 2003. Vol. 421. P. 149.
8. *Emelyanenko A. V., Aya S., Sasaki Yu. et al.* // Phys. Rev. E 2011. Vol. 84. P. 041701.
9. *Aya S., Sasaki Yu., Araoka F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 106. P. 117801.
10. *Aya S., Sasaki Yu., Araoka F. et al.* // Phys. Rev. E. 2011. Vol. 83. P. 061714.

Поступила в редакцию 2.12.2013 г.