

Научная статья

УДК: 532.783

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЛОКАЛЬНОГО Q-ТЕНЗОРА ДЛЯ ОПИСАНИЯ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА СУБМИКРОННОМ МАСШТАБЕ

Сергей Иванович Трашкеев^{1,2*}, Павел Анатольевич Стаценко^{1,3}, Максим Николаевич Хомяков¹,
Сергей Александрович Швецов⁴

¹*Институт лазерной физики СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

²*Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

³*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

⁴*Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения*

ИНФОРМАЦИЯ

АНОТАЦИЯ

История статьи:

Поступила 27.06.2023

Одобрена 1.08.2023

Принята 7.08.2023

Ключевые слова:

жидкий кристалл,
интегральный тензорный
параметр порядка,
корреляционная тензорная
функция,
свободная энергия,
фазовые переходы

В рамках феноменологического подхода вводится обобщенное понятие нелокального параметра порядка, имеющего вид бесследовой корреляционной тензорной функции или тензорного интегрального оператора. Получены основные соотношения, определяющие стационарные ориентационные состояния и фазовые переходы деформированного нематического жидкого кристалла. Полученное при этом выражение для свободной энергии квадратично относительно градиентов тензора параметра порядка. Предельный переход нелокального параметра порядка к локальному приводит к выражению, дополняющему классическую теорию упругости Озеена–Франка. В рассматриваемой модели содержатся восемь независимых упругих констант, из которых три относятся к «объемным», аналогичным константам Франка, еще три – к «поверхностным», и оставшиеся две определяют анизотропное воздействие градиента скалярного параметра порядка на поле директора, которые необходимы для рассмотрения состояния жидкого кристалла вблизи дефектов, а также для описания ориентационных эффектов, вызванных неоднородностью параметра порядка. Показано, что «поверхностные» члены в выражении для свободной энергии дают объемный вклад в ориентацию директора в случае непостоянства скалярного параметра порядка даже в приближении жестких граничных условий.

DOI:

[10.18083/LCAppl.2023.3.66](https://doi.org/10.18083/LCAppl.2023.3.66)

Для цитирования:

Трашкеев С. И., Стаценко П. А., Хомяков М. Н., Швецов С. А. Применение нелокального Q-тензора для описания упругих деформаций жидких кристаллов на субмикронном масштабе // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 3. С. 66–76.

*Адрес для переписки: sitrskv@mail.ru

© Трашкеев С. И., Стаценко П. А., Хомяков М. Н., Швецов С. А., 2023

Original Article

**NON-LOCAL Q-TENSOR APPROACH FOR DESCRIPTION OF ELASTIC DEFORMATIONS
OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS AT SUB-MICRON SCALE**

Sergey I. Trashkeev^{1,2*}, Pavel A. Statsenko^{1,3}, Maksim N. Khomyakov¹, Sergey A. Shvetsov⁴

¹*Institute of Laser Physics SB RAS, Novosibirsk, Russia*

²*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, Russia*

³*Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia*

⁴*Yerevan State University, Yerevan, Armenia*

ARTICLE INFO:

A B S T R A C T

Article history:

Received 27 June 2023

Approved 1 August 2023

Accepted 7 August 2023

Key words:

liquid crystal,
integral tensor order
parameter,
correlation tensor function,
free energy,
phase transitions

Within the framework of phenomenological approach, a generalized concept of a non-local order parameter, that have the form of a traceless correlation tensor function or a tensor integral operator, is introduced. The main relationships, which determine the equilibrium orientational states and the phase transitions of a deformed nematic liquid crystal, are described. The resulting expression for the free energy is quadratic with respect to the gradients of the order parameter tensor. The limiting transition of the non-local order parameter to the local one leads to an expression that complements the classical Oseen–Frank theory of elasticity. The considered model includes eight independent elastic constants. Three of them relate to "bulk" constants analogous to Frank constants, another three ones relate to "surface" constants, and the remaining two constants determine the anisotropic effect of the gradient of the scalar order parameter on the director field. The constants are necessary for the consideration of a liquid crystal state near defects, as well as for the description of orientation effects caused by the inhomogeneity of order parameter. It is shown that in the free energy expression, the "surface" terms contribute to the director orientation in the case of a non-constant scalar order parameter, even in the approximation of rigid boundary conditions.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.66

For citation:

Trashkeev S. I., Statsenko P. A., Khomyakov M. N., Shvetsov S. A. Non-local Q-tensor approach for description of elastic deformations of nematic liquid crystals at sub-micron scale. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, 23 (3), 66–76 (in Russ.).

*Corresponding author: sitrskv@mail.ru

© Trashkeev S. I., Statsenko P. A., Khomyakov M. N., Shvetsov S. A., 2023

Введение

Теоретическое описание состояния жидкокристаллов (ЖК), несмотря на многочисленные успехи, до сих пор остается актуальной проблемой [1]. Необходимость разработки новых математических моделей определяется прежде всего развитием современных технологий, позволяющих рассматривать материю на все более мелких, субмикронных масштабах [2–4]. Для получения моделей, позволяющих описывать ЖК-структуры на таких масштабах используются все имеющиеся на сегодняшний день подходы от континуальных до молекулярно динамических [5–9]. Современные модели зачастую используют не всегда адекватные приближения, например, малость скалярного параметра порядка и его градиента, или же не дают полного описания состояния жидкого кристалла в области дефектов, а также в случае жестких пространственных ограничений, например, в капиллярах.

В настоящей работе в рамках феноменологического подхода, предложенного П. де Женом [10], предлагается внести двухточечную переменную, которая при совпадении координат аналогична тензорному параметру порядка, и на ее основе построить математическую модель, характеризующую состояние ЖК, с учетом деформации и фазового состояния. Такая модель дает возможность описать многие состояния ЖК, в частности, в области

$$Q_{ij}n_j = \frac{2}{3}Qn_i, \quad Q_{ij}d_j = \left(P - \frac{1}{3}Q \right) d_i, \quad Q_{ij}h_j = \left(-P - \frac{1}{3}Q \right) h_i.$$

Общий подход к описанию состояния ЖК заключается в разложении функционала свободной энергии по степеням градиентов тензорного параметра порядка (1) с некоторыми определяемыми эмпирически коэффициентами [1]. Количество и степень членов разложения определяется постановкой конкретной задачи, например симметрией ЖК. Полученное таким образом выражение для функционала свободной энергии широко используется для численного моделирования ориентационных и фазовых состояний различных жидкокристаллических систем [11]. Однако такой подход накладывает ограничения на малость скалярного параметра порядка и его градиента.

дефектов. Для простоты изложения рассматривается только стационарная ориентационная теория упругости с неподвижными центрами масс молекул.

Интегральный тензорный параметр порядка

Континуальный феноменологический подход рассматривает в качестве переменных для описания ЖК бесследовый тензорный параметр порядка:

$$Q_{ij}(r) = \langle l_i(r)l_j(r) - \frac{1}{3}\delta_{ij} \rangle, \quad (1)$$

где неполярный единичный вектор l задает мгновенную ориентацию молекул ЖК в окрестности точки r , угловые скобки обозначают тепловое усреднение, δ_{ij} – символ Кронекера [10]. После усреднения в (1) получаем двухосное выражение

$$Q_{ij} = Q\left(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\right) + P(d_i d_j - h_i h_j). \quad (2)$$

Здесь $d = d(r)$ и $h = h(r)$ – два единичных вектора, ортогональных к директору n и друг к другу, $Q = Q(r)$ и $P = P(r)$ – скалярные параметры порядка. Если Q_{ij} рассматривать как алгебраический оператор, то параметры Q и P будут определяться собственными числами, а n , d и h собственными неполярными векторами, являющиеся тепловыми средними ориентациями осей ЖК, а именно:

$$S_{ij}(r) = \langle l_i(r)l_j(r) - \frac{1}{3}\delta_{ij} \rangle, \quad (3)$$

Определения тензорного параметра порядка (1), (2) и последующее вычисление плотности свободной энергии является «локальным»: значение энергии в точке пространства зависит только от переменных, определенных в этой же точке. В рамках настоящей работы предлагается вместо (1) рассмотреть более общее определение в виде корреляционной тензорной функции или двухточечного тензорного параметра порядка S -тензора [12] с нулевым следом

$$S_{ij}(r, r') = \langle l_i(r)l_j(r') - \frac{1}{3}\delta_{ij}l_k(r)l_k(r') \rangle, \quad (3)$$

Принятое соотношение имеет симметрию с одновременной перестановкой индексов и пространственных переменных $S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S_{ji}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ и

$$\mathbf{g} = \hat{S}\mathbf{f} \rightarrow g_i(\mathbf{r}) = \int_V S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_j(\mathbf{r}') \frac{dV'}{V}, \quad \hat{S} = S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S_{ji}(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (4)$$

Интегрирование подразумевается по всему объему V ($dV \equiv dx dy dz$), при этом ядро S_{ij} считается вещественным (в общем случае эрмитовым) и

$$\iint |S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 dV dV' \neq 0, \quad \iint |S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') S_{ji}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')| dV dV' \neq 0.$$

«Локальный» тензорный параметр порядка будет определяться значением при $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ или сверткой с дельта-функцией Дирака:

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \int S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV' = S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}). \quad (5)$$

$$\int S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') \frac{dV'}{V} = \frac{2}{3} Q(\mathbf{r}) n_i(\mathbf{r}), \quad \int S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d_j(\mathbf{r}') \frac{dV'}{V} = \left[-\frac{1}{3} Q(\mathbf{r}) + P(\mathbf{r}) \right] d_i(\mathbf{r}).$$

Предлагаемый подход в чем-то аналогичен подходу, используемому, например, в электродинамике сплошных сред, где в линейном варианте предполагается интегральная зависимость вектора индукции \mathbf{D} от значений электрического поля во всем объеме [13]:

$$D_i(\mathbf{r}) = \int_V \epsilon_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') E_j(\mathbf{r}') dV'.$$

Данная форма индукции эквивалентна интегральной записи (4) и используется далее для учета электрического вклада.

Для недеформированного (однородного по пространству, $\partial n_i / \partial x_k \rightarrow 0$) должно выполняться предельное условие для S -тензора, которое следует из модели Озеена–Франка

$$S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \xrightarrow[\substack{\partial n_i / \partial x_k = 0, \\ T, p = \text{const}}]{} Q_0 V \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left(n_i n_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right),$$

где $\mathbf{n} = \text{const}$, T, p , $-1/2 \leq Q_0 \leq 1$ – равновесные значения директора, температуры, давления и скалярного параметра порядка.

может выполнять интегральное преобразование векторов внутри объема V :

нормированным, то есть для корректности преобразования существуют отличные от нуля интегралы [12]:

Скалярные параметры порядка Q, P и направление осей ЖК \mathbf{n}, \mathbf{d} можно вычислить как собственные значения и векторы из решений уравнений Фредгольма второго рода (при условии, что они существуют):

Из определения (3) двухточечного параметра порядка следует изменение знака S_{ij} при смене направления $\mathbf{l}(\mathbf{r}) \rightarrow -\mathbf{l}(\mathbf{r})$ при сохранении знака $\mathbf{l}(\mathbf{r}')$, что приводит к принципиальному отличию от «локального» тензорного параметра порядка (1), квадратичного по вектору ориентации $\mathbf{l}(\mathbf{r})$. В соответствии с этим необходима инвариантность функционала плотности свободной энергии относительно смены знака $S_{ij} \rightarrow -S_{ij}$. Такая инвариантность является следствием симметрии инверсии неполярных нематиков и в чем-то аналогична требованию симметрии директора $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$ в классической теории Озеена–Франка. Данное требование для S -тензора (3) имеет исключение, так как его локальное значение (5) при $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ становится квадратичным по ориентации.

После введения S -тензора (3) дальнейшие рассуждения аналогичны работе П. де Жена [10]. Для получения уравнений состояния ЖК составляется выражение для плотности свободной энергии F , в которой деформационная часть $F_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и потенциал Ландау–де Жена $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ записывается в виде:

$$\begin{aligned}
 F &= \int (F_{el} + U) \frac{dV'}{V}, \\
 F_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{2} \left[M_1 S_{ij,k} S_{ij,k} + M_2 S_{ik,k} S_{ij,j} + M_3 S_{ij,k} S_{ik,j} + M_4 S_{ji,k} S_{ij,k} \right] + \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \rightarrow \frac{\partial}{\partial x'_k} \right], \\
 S_{ij,k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{\partial S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial x_k}, \quad Q_{ij}(\mathbf{r}) = S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}), \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 = x, y, z.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Подробный вывод соотношения (6) представлен в работе [12]. Отметим, что выражение (6) можно записать в более общем виде, учитывая хиральность ЖК. При записи F_{el} учтены только квадратичные члены, как окажется при дальнейшем анализе, этого будет достаточно. Для полной записи плотности свободной энергии требуется учитывать все возможные перестановки индексов при $S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq S_{ji}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$. Второе слагаемое в квадратных скобках $[\partial/\partial x_k \rightarrow \partial/\partial x'_k]$ обозначает член, аналогичный первому (тоже в квадратных скобках), но в котором дифференцирование производится по штриховым координатам \mathbf{r}' . Очевидно, после двойного интегрирования для получения полной энергии члены с дифференцированием по \mathbf{r}' в силу симметрии будут давать то же самое значение, что и слагаемое с дифференцированием по \mathbf{r} . Для записи F_{el} (6) введены константы $M_{1..8}$, не зависящие от параметра порядка S_{ij} .

Для более корректной записи свободной энергии необходимо добавить поверхностные члены в виде полных дивергенций, $\partial(\hat{S} \cdot \partial \hat{S}/\partial x)/\partial x$, не содержащихся в (6) и не дающих вклада в вариацию. Полный учет и анализ всех возможных поверхностных членов требует отдельного рассмотрения и не проводится в настоящей работе. Следует отметить, что добавление слагаемых, не дающих вклада в вариацию, часто используется для более удобной записи функционала свободной энергии.

$$F_E = -\frac{\mathbf{D}\mathbf{E}}{8\pi} = -\frac{E_i(\mathbf{r})}{8\pi} \int_V \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') E_j(\mathbf{r}') dV', \quad \varepsilon_{ij} = \frac{1}{3} (2\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\square}) \delta_{ij} + \varepsilon_a^0 S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \tag{7}$$

где ε_a^0 – часть диэлектрической анизотропии независящая от S -тензора.

Уравнение равновесия из (6) записывается на основе вариации как уравнение в шестимерном пространстве координат \mathbf{r} и \mathbf{r}' :

В общем случае в двухточечную функцию потенциала Ландау–де Жена $U=U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ должны войти полиномы скаляров, состоящих из сверточных интегралов произведений S -параметра со всем возможными перестановками индексов, как показано в [12]. Исключением будут только члены с нечетными степенями, которые для инвариантности относительно смены знака тензора (1) должны состоять только из локальных членов, т.е. компонентов тензора $Q_{ij}(\mathbf{r})$.

Для приводимых в работе примеров общая зависимость U от двух различных координат \mathbf{r} и \mathbf{r}' не понадобится, так как достаточно будет использовать ее приближенный (с точки зрения распределенной модели) локальный вид полинома четвертой степени

$$U(\mathbf{r}) = \frac{AQ_{ii}^2}{2} - \frac{BQ_{ii}^3}{3} + \frac{CQ_{ii}^4}{4}.$$

где A , B и C – константы потенциала Ландау–де Жена.

Влияние квазистационарных электрических полей \mathbf{E} на ЖК можно учесть, если записать добавку к плотности свободной энергии (6) через вектор индукции \mathbf{D} с учетом «распределенности» среды [13]

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial F}{\partial S_{ij,k}} \right) + \frac{\partial}{\partial x'_k} \left(\frac{\partial F}{\partial S_{ij,k}} \right) - \frac{\partial F}{\partial S_{ij}} + \lambda S_{ij} - a \delta_{ij} - b_{ij} = 0, \tag{8}$$

где множитель λ отвечает за условие ограниченности, а a , b_{ij} – за бесследовость и симметрию S -тензора (3).

Вариационные уравнения (8) описывают также фазовые переходы в произвольно деформированных ЖК. Используя симметрию S -тензора, эти уравнения можно упростить и свести их к трехмерным уравнениям, однако дальнейшее решение представляется затруднительным. Одним из возможных методов интегрирования является приближенный вариант, следующий из предельного перехода к «локальности» [12].

Следует отметить, что подобная идея введения «нелокальности» механических и электромагнитных свойств ЖК обсуждается в работе [14] без формулировки окончательной модели.

$$S_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left[n_i(\mathbf{r})n_j(\mathbf{r}') - \frac{\delta_{ij}}{3}n_k(\mathbf{r})n_k(\mathbf{r}') \right] + R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left[d_i(\mathbf{r})d_j(\mathbf{r}') - h_i(\mathbf{r})h_j(\mathbf{r}') \right],$$

$$Q(\mathbf{r}) = S(\mathbf{r}, \mathbf{r}), \quad P(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}, \mathbf{r}). \quad (9)$$

Для сравнения с теорией Озеена–Франка для одноосной среды необходимо рассчитать величину плотности свободной энергии (6), с учетом соотношения (9) при $R = 0$. Процедура вычисления может быть формально записана интегралом в виде свертки с δ -функцией:

$$F = F_{el}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}), \quad F_{el}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Q}{\partial x_i} D_{ij} \frac{\partial Q}{\partial x_j} + P_k \frac{\partial Q^2}{\partial x_k} \right) + F_{el}^{Frank} + F_E, \quad (11)$$

где

$$D_{ij} = D_{\perp} \delta_{ij} + D_a n_i n_j, \quad D_a = D_{\square} - D_{\perp},$$

$$\mathbf{P} = \mu_1 \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} + \mu_3 [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}],$$

$$F_{el}^{Frank} = \frac{K_1}{2} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{K_2}{2} [(\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}) + q]^2 + \frac{K_3}{2} [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}]^2 + \frac{K_2 + K_4}{2} \left[\frac{\partial n_i}{\partial x_k} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} - (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 \right], \quad (12)$$

$$F_E = -\frac{\varepsilon_a}{8\pi} (\mathbf{n} \mathbf{E})^2, \quad U(Q) = \frac{AQ^2}{2} - \frac{BQ^3}{3} + \frac{CQ^4}{4}, \quad K_{1-4} = k_{1-4} Q^2, \quad \varepsilon_a = \varepsilon_a^0 Q.$$

Константы упругости Франка K_{1-4} при этом пропорциональны квадрату параметра порядка

Предельный переход к локальности. Сравнение с теорией Озеена–Франка

Рассмотрим теперь предельный переход от «распределенной» модели к «локальной» и ее сравнение с моделью Озеена–Франка. Подобное сравнение – это некоторый критерий для феноменологических моделей, проводимый многими авторами [6, 8, 10, 14].

Если провести тепловое усреднение в (3), то получится выражение, которое можно записать через два скалярных параметра порядка $S = S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и $R = R(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и три неполярных единичных ортогональных вектора $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$, $\mathbf{d} = \mathbf{d}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{h} = \mathbf{h}(\mathbf{r})$ в виде

$$F_{el}(\mathbf{r}) = \int F_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV'. \quad (10)$$

Подробные вычисления функционала (10) приведены в [12] и дают с учетом электрического поля из (7) следующие выражения:

$K_{1-4} = k_{1-4} Q^2$, при этом величины k_{1-4} , D_{\perp} , D_{\square} , μ_1 , μ_3 однозначно выражаются через M_{1-8} :

$$\begin{aligned}
 D_{\square} &= \frac{2}{3}(M_1 + M_4) + \frac{4}{9}(M_2 + M_3 + M_5 + M_6 + M_7 + M_8), \\
 D_{\perp} &= \frac{2}{3}(M_1 + M_4) + \frac{1}{9}(M_2 + M_3 + M_5 + M_6 + M_7 + M_8), \\
 \mu_1 &= \frac{1}{3}\left(-M_3 + M_5 - \frac{1}{2}M_6 + 2M_7\right), \quad \mu_3 = \frac{1}{3}\left(M_2 + \frac{1}{2}M_5 - M_6 - 2M_8\right), \\
 k_1 &\equiv \frac{K_1}{Q^2} = M_1 + M_7 + M_8, \quad k_2 \equiv \frac{K_2}{Q^2} = M_1, \quad k_3 \equiv \frac{K_3}{Q^2} = M_1 + M_2 + M_3, \quad k_{24} = \frac{K_2 + K_4}{Q^2} = M_8.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Появившийся в (12) полярный вектор \mathbf{P} по своей записи идентичен вектору флексоэлектрической поляризуемости [1, 5, 7], где градиент скалярного параметра порядка ∇Q представляет собой некоторое «ориентирующее» поле, в какой-то степени аналогичное электрическому или магнитному полю. В данном контексте коэффициенты μ_1 и μ_3 , как и сам вектор \mathbf{P} , можно назвать «флексомеханическими».

Таким образом, полученное приближение локальности дает нам обобщение классической модели Озенна–Франка с восемью коэффициентами, из которых три (k_{24} , μ_1 и μ_3) можно отнести к поверхностным, еще три (k_1 , k_2 , k_3) – к объемным, эквивалентным франковским, и оставшиеся два (D_{\parallel} , D_{\perp}), определяют анизотропное воздействие на ориентацию директора полем градиента скалярно-

го параметра порядка. «Поверхностные» константы во многих частных случаях можно записать в виде линейной комбинации от величин k_{24} , μ_1 и μ_3 . Отметим, что «поверхностные» вклады в плотность объемной энергии при интегрировании сводятся к интегралу по поверхности и, таким образом, ими часто пренебрегают, объясняя это приближением «жесткости» граничных условий.

Для сравнения с подходами других авторов необходимо в выражении для энергии (11) выделить члены с полными дивергенциями. Проведем известные выражения для «поверхностных» вкладов в плотность упругой энергии F_{sf} , запись которых отличается в зависимости от определения упругих констант и используемых приближений:

$F_{sf} \xrightarrow{Q \rightarrow \text{const}} \approx (Q^2/2) \operatorname{div}[(\mu_1 + k_{24}) \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} + \mu_3 [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}]]$	[15], настоящая работа
$F_{sf} \xrightarrow{Q \rightarrow \text{const}} \approx (Q^2/2) \operatorname{div}(\mu \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} - (\mu/2)[\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}] + k_{24} \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n})$	[6, 8], где $\mu = \mu_1 = -2\mu_3$
$F_{sf} = (K_{13} - K_{24}) \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} - K_{24} [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}]$	[9, 16, 17]
$F_{sf} = (K_{22} + K_{24})(\mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} + [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}])$	[18]

Следует отметить, что выражение энергии «поверхностных» упругих деформаций из (12) для настоящей и [6, 8, 15] работ записано приближенно, так как получено в случае $Q \rightarrow \text{const}$. Флексомеханические константы μ_i появляются и в модели [6, 8] но они оказываются зависимы друг от друга

$$\begin{aligned}
 F_{el} &= \frac{1}{2} \left[B_{\perp} (\nabla Q)^2 + B_a (\mathbf{n} \nabla Q)^2 \right] + \\
 &+ \frac{k_1}{2} \left(Q \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} + \widetilde{\sigma_1 \nabla Q} \right)^2 + \frac{k_2}{2} \left(Q (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}) + \widetilde{q Q} \right)^2 + \frac{k_3}{2} \left(Q [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}] + \widetilde{\sigma_3 \nabla Q} \right)^2,
 \end{aligned} \tag{14}$$

в виде соотношения $\mu = \mu_1 = -2\mu_3$ с учетом одноосного приближения $R = 0$ в (9).

Приведем более удобную форму записи свободной энергии (11), (12) в виде эквивалентного соотношения:

где для упрощения положено $k_{24} = 0$ и введены переобозначенные константы из (13):

$$B_{\perp} = D_{\perp} - \frac{\mu_1^2}{k_1} - \frac{\mu_3^2}{k_3}, \quad B_{\parallel} = D_{\parallel} - \frac{\mu_1^2}{k_1} - \frac{\mu_3^2}{k_3}, \quad B_a = B_{\parallel} - B_{\perp} = D_a, \quad \sigma_1 = \frac{\mu_1}{k_1}, \quad \sigma_3 = \frac{\mu_3}{k_3}.$$

Как следует из (14), нематический порядок (в отсутствие хиральной закрутки, то есть при $q = 0$) может иметь некоторую флексомеханическую деформацию, обязанную векторам \mathbf{P} и ∇Q , наличие которых приводит к появлению волновых векторов $\mathbf{q}_{\text{play}} = \mu_1 \nabla Q / k_1$ и $\mathbf{q}_{\text{bend}} = -\mu_2 \nabla Q / k_3$.

Отметим, что коэффициенты D_{\parallel} и D_{\perp} или B_{\parallel} и B_{\perp} показывают взаимосвязь между директором \mathbf{n} и градиентом скалярного параметра порядка. В частности, они используются для описания термоориентационного эффекта, исследуемого в работах [19–21]. Чтобы записать уравнения термоориентационного взаимодействия, необходимо подставить в (11) зависимость скалярного параметра порядка Q от температуры $T(\mathbf{r})$. При такой зависимости градиенты будут связаны соотношением:

$$\nabla Q = \frac{\partial Q}{\partial T} \nabla T,$$

которое входит в функционал свободной энергии (14). После вариации полученного выражения по T и \mathbf{n} в итоге запишутся уравнения термоориентационного эффекта. Для полного совпадения с моде-

лью работы [20] необходимо дополнительно пре-небречь зависимостью упругих параметров от Q ($K_1 = k_1 Q^2 \approx \text{const}$, $K_2 = k_2 Q^2 \approx \text{const}$, $K_3 = k_3 Q^2 \approx \text{const}$) и считать нулевыми флексомеханические коэффициенты $\mu_1 = \mu_3 = 0$. Если сравнить D_{\parallel} и D_{\perp} с аналогичными из работы [20], то получится соотношение пропорциональности:

$$D_{\parallel} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)^2 \sim \alpha_{\parallel}, \quad D_{\perp} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)^2 \sim \alpha_{\perp}, \quad \alpha_a = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp},$$

где α_{\parallel} и α_{\perp} коэффициенты теплопроводности ЖК. Приведенные соотношения дают возможность определить знак анизотропной части тензора D_{ij} . В экспериментальных работах [19, 21] директор в тепловом потоке ориентировался вдоль градиента температуры при $\alpha_a > 0$ и, соответственно, должно выполняться условие $D_a \sim -\alpha_a$.

Из общего вида свободной энергии (11), (12) переход к уравнениям равновесия должен осуществляться варьированием по переменным Q и компонентам единичного \mathbf{n} . Итоговые выражения имеют вид:

$$\operatorname{div} \left[D_{\perp} \nabla Q + D_a \mathbf{n} (\mathbf{n} \nabla Q) \right] + Q \left(\operatorname{div} \mathbf{P} - 2\Lambda \right) + \frac{\varepsilon_a^0 (\mathbf{n} \mathbf{E})^2}{8\pi} - \frac{\partial U}{\partial Q} - w = 0, \quad (15)$$

$$\mathbf{H} - \mathbf{n} (\mathbf{n} \mathbf{H}) = 0, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \nabla \left\{ (k_1 - k_{24}) Q^2 \operatorname{div} \mathbf{n} + \mu_1 Q (\mathbf{n} \nabla Q) \right\} + k_{24} \operatorname{div} (Q^2 \nabla \mathbf{n}) - \\ & - \operatorname{rot} \left\{ Q^2 \left[(k_3 + k_{24}) \operatorname{rot} \mathbf{n} - (k_3 - k_2) \mathbf{n} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}) \right] + \mu_3 Q [\mathbf{n} \nabla Q] + 2k_2 Q^2 q \mathbf{n} \right\} + \\ & + Q^2 (k_3 - k_2) (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}) \operatorname{rot} \mathbf{n} - \mu_1 Q \nabla Q \operatorname{div} \mathbf{n} + \mu_3 Q [\nabla Q \operatorname{rot} \mathbf{n}] - D_a \nabla Q (\mathbf{n} \nabla Q) + \frac{\varepsilon_a^0 Q}{4\pi} \mathbf{E} (\mathbf{n} \mathbf{E}), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Lambda = \frac{F_{el}^{Frank}}{Q^2} = \frac{k_1}{2} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{k_2}{2} \left[(\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}) + q \right]^2 + \frac{k_3}{2} [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}]^2 + \frac{k_{24}}{2} \left[\frac{\partial n_i}{\partial x_k} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} - (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 \right],$$

$$\left[\operatorname{div} (Q^2 \nabla \mathbf{n}) \right]_i \equiv \frac{\partial}{\partial x_k} \left(Q^2 \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \right), \quad i = x, y, z.$$

Неопределенный множитель Лагранжа w необходим для выполнения условия ограниченности $-0,5 < Q < 1$. Чтобы не вычислять

w из неравенств, можно сразу переопределить Q от новой переменной ω через второй полином Лежандра $P_2(\cos \omega)$:

$$Q(\omega) = P_2(\cos \omega) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \omega - 1) \leftrightarrow \omega(Q) = \arccos \sqrt{\frac{2Q+1}{3}},$$

область значения которого при любых ω всегда находится в допустимом интервале значений Q .

При $Q = \text{const}$ уравнение равновесия (16) с соотношениями (17) совпадает с уравнением общего вида в модели Оззена–Франка [1, 5] (все упругие константы различаются между собой, т.е. $K_1 \neq K_2 \neq K_3 \neq K_{13} \neq K_{24}$). Следует дополнительно подчеркнуть, что при $\forall Q \neq 0$ «поверхностные» члены μ_1, μ_3 и K_{24} дают объемный вклад в ориентацию молекул ЖК даже при приближении бесконечно жестких граничных условий.

Для упрощенного учета динамики $Q(t)$ и $\mathbf{n}(t)$ в правые части уравнений (15), (16) необходимо подставить первые производные по времени от соответствующих искомых величин ($\gamma \partial Q / \partial t$ и $\gamma Q^2 \partial \mathbf{n} / \partial t$) с коэффициентом вращательной вязкости γ . В приводимом варианте «распределенной» модели ЖК не исследуются динамические процессы. Следует также отметить, что коэффициенты вязкости при первых производных по времени от Q и \mathbf{n} в общем случае могут быть разными, что, в частности, аналогично работе [22], где рассмотрена двухточечная по времени функция корреляции параметра порядка.

Структура НЖК в сферическом объеме

В качестве примера использования предложенной модели приведем расчет структуры нематического жидкого кристалла (НЖК) в сферическом объеме, полученной на основе численного решения уравнений равновесия (15)–(17). В качестве НЖК рассмотрим 4-*p*-пентил-4-цианобифенил (5ЦБ) в сферическом объеме диаметром $2R = 0,3$ мкм с вырожденным планарным сцеплением. Такой объект соответствует функциональному элементу полимер-диспергированных жидкокристаллов [23]. Сцепление для простоты принимается вырожденным планарным и бесконечно жестким, хотя физически это не вполне корректно, так как требует крайне высоких значений плотности энергии сцепления $W \gg K/R$ (K – среднее значение упругой постоянной), зато такой масштаб позволяет непосредственно наблюдать особенности распределения скалярного параметра порядка вблизи дефектов.

Структура капли в такой геометрии обычно биполярная, с двумя точечными дефектами на поверхности (буджумами). Часто для биполярных капель нематических ЖК встречается небольшая двойная закрутка [24]. Такую особенность объясняют за счет вклада K_{24} в упругую деформацию, при этом пренебрегая вкладом K_{13} [24]. Здесь же мы используем следующие параметры, учитывающие весь набор как объемных, так и «поверхностных» членов свободной энергии: $\mu_1 = 0,6K_3/Q_0^2$, $\mu_3 = 0,2K_3/Q_0^2$, $D_{\parallel} = 0,5K_3/Q_0^2$, $D_{\perp} = K_3/Q_0^2$, $k_{24} = -0,75K_3/Q_0^2$, где Q_0 – равновесное значение недеформированного НЖК. Остальные необходимые константы взяты из [1]: $K_1 = k_1 Q_0^2 = 10,4$ пН, $K_2 = k_2 Q_0^2 = 5,4$ пН, $K_3 = k_3 Q_0^2 = 13,8$ пН, $A = -0,13 \cdot 10^6$ Дж/м³, $B = 1,6 \cdot 10^6$ Дж/м³, $C = 3,9 \cdot 10^6$ Дж/м³. Выбранные значения упругих констант, за исключением K_1, K_2, K_3 , можно отнести к тестовым. Величины D_{\parallel} и D_{\perp} определялись из их пропорциональности теплопроводным коэффициентам на основе измерений работы [20]. Значения μ_1, μ_3 и k_{24} по порядку величины совпадающими с $k_{13} = -0,2K_1$ и $k_{24} = -0,1K_1$ из работы [25]. Проведенные расчеты показали, что $|k_{24}| \ll K_1$ качественно слабо влияют на структуру нематической капли.

На рисунке 1 приведена зависимость скалярного параметра порядка в сечении с $y = 0 - Q(x, y = 0, z)$. Пространственные координаты измеряются в единицах $2R$. Видно, что в области ориентационных дефектов формируются области, в которых скалярный параметр порядка стремится к нулю $Q \rightarrow 0$, что согласуется с выводами [11] об изотропности НЖК в области дисклинации. Вне этих областей значение $Q \approx Q_0 = 0,48$, которое определяется из решения квадратного уравнения $\partial U / \partial Q = 0 \rightarrow A - BQ + CQ^2 = 0$. Размер области дисклинации порядка 10 нм.

На рисунке 2 приведена проекция линий поля директора на плоскость, касающуюся сферы с НЖК к точке ориентационного дефекта. Как следует из рисунка, «закрутка» директора происходит в области градиента параметра порядка и для деформации типа «*splay*» на полюсах определяется в основном константой μ_1 , что соответствует рассуждениям, приведенным после выражения (14).

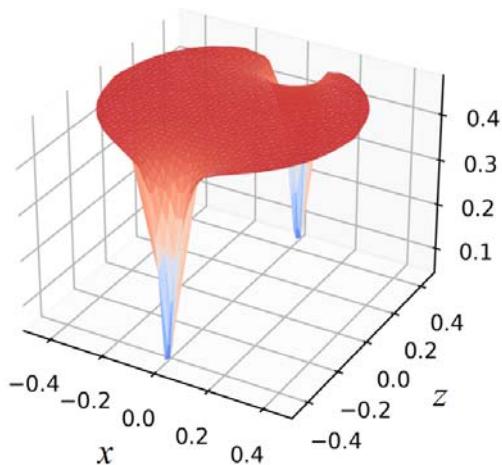


Рис. 1. Распределение скалярного параметра порядка в плоскости $y = 0$ в зависимости от x и z , нормированных на диаметр сферы $2R$

Fig. 1. Distribution of scalar order parameter in the plane $y = 0$ as a function of x and z normalized to the sphere diameter $2R$



Рис. 2. Проекция линий поля директора с верхней полусфера на плоскость, касающуюся полюса шара

Fig. 2. Projection of director field lines from the upper hemisphere onto a plane tangent to the ball pole

Выводы

Проведенные расчеты позволяют сделать следующие выводы:

1. При выбранных параметрах НЖК формируется биполярная структура капли с небольшой закруткой против часовой стрелки, направление которой из (14) определяется знаком вектора $\mathbf{q}_{\text{splay}} = \mu_1 \nabla Q/k_1$;
2. В рассмотренной задаче степень закрутки определяется в большей степени параметром μ_1 ;
3. Непрерывное падение скалярного параметра происходит вблизи области дефектов.

В заключение отметим, что предложенная модель в приближении $Q = \text{const}$ согласуется с классическим подходом Озенна–Франка, а также позволяет адекватно описывать эффекты, связанные с взаимным влиянием скалярного параметра порядка и распределением директора. В частности, такая модель позволяет рассматривать процессы переориентации НЖК за счет градиента температуры, а также предсказывает резкое, но неразрывное падение параметра порядка в области ~ 10 нм от центра нематических дефектов.

Таким образом, предложенная модель согласуется с имеющимися и широко используемыми подходами для рассмотрения ориентационного и фазового состояний жидких кристаллов, включая

«поверхностные» вклады в упругую деформацию, а также дает адекватное описание ориентационных эффектов, вызванных неоднородностью скалярного параметра порядка.

Благодарность: работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 годы), регистрационный № 1021062211014-7-1.3.6. Швэцов С. А. выражает благодарность научному комитету Армении за финансирование, предоставленное в рамках соглашения № 23PostDoc-1C008.

Acknowledgments: the research was supported by the Program of Fundamental Scientific Research in the Russian Federation for a long-term period (2021-2030), project N 1021062211014-7-1.3.6. Shvetsov S.A. acknowledges funding from Science Committee of Armenia under the Grant Agreement No. 23PostDoc-1C008

Список источников / References

1. Blinov L.M. Structure and properties of liquid crystals. Springer, 2011, 439 p.
DOI: 10.1007/978-90-481-8829-1.
2. Huber P. Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2015, **27** (10), 103102.
DOI: 10.1088/0953-8984/27/10/103102.

3. Urbanski M., Reyes C.G., Noh J., Sharma A., Geng Y., Subba Rao Jampani V., Lagerwall J.P.F. Liquid crystals in micron-scale droplets, shells and fibers. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2017, **29** (13), 133003.
DOI: 10.1088/1361-648X/aa5706.
4. Shen Y., Dierking I. Perspectives in Liquid-crystal-aided nanotechnology and nanoscience. *Appl. Sci.*, 2019, **9** (12), 2512. **DOI:** 10.3390/app9122512.
5. Де Жен П. Физика жидких кристаллов М.: Мир, 1977. 400 с. [De Gennes P.G. The physics of liquid crystals Moscow: Mir, 1977, 444 p (in Russ.)].
6. Longa L., Monselesan D., Trebin H.-R. An extension of the Landau-Ginzburg-de Gennes theory for liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 1987, **2** (6), 769–796.
DOI: 10.1080/02678298708086335.
7. Khoo I.-C. Liquid crystals, 2nd ed. Wiley, 2007, 383 p.
8. Spencer T.J., Care C.M. Lattice Boltzmann scheme for modeling liquid-crystal dynamics: Zenithal bistable device in the presence of defect motion. *Phys. Rev. E*, 2006, **74** (6), 061708.
DOI: 10.1103/PhysRevE.74.061708.
9. Emelyanenko A.V., Filimonova E.S., Khokhlov A.R. Molecular origin of the heterogeneity in the nematic and smectic liquid crystals: Elastic constants, gradients of order parameters, and visualization of small objects. *Phys. Rev. E*, 2021, **103** (2), 022709.
DOI: 10.1103/PhysRevE.103.022709.
10. De Gennes P.G. Short range order effects in the isotropic phase of nematics and cholesterics. *Mol. Cryst.*, 1971, **12** (3), 193–214.
11. Ravnik M., Žumer S. Landau-de Gennes modelling of nematic liquid crystal colloids. *Liq. Cryst.*, 2009, **36** (10–11), 1201–1214. **DOI:** 10.1080/02678290903056095.
12. Kudryavtsev A.N., Purtov P.A., Trashkeev S.I. Nonlocal tensor order parameter of the deformed state of liquid crystals. 2017. Available at: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1706/1706.05220.pdf>
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред М.: Наука, 1982. 652 с. [Landau L.D., Lifshitz E.M. Electrodynamics of continuous media. Moscow: Nauka, 1982, 652 p (in Russ.)].
14. Eringen A.C. Nonlocal continuum theory of liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, **75** (1), 321–343.
DOI: 10.1080/00268948108073623.
15. Erickson J.L. Liquid crystals with variable degree of orientation. *Arch. Rational Mech. Anal.*, 1991, **113** (2), 97–120. **DOI:** 10.1007/BF00380413.
16. Kleman M., Lavrentovich O.D. Soft matter physics. An introduction. Springer, 2003, 637 p.
17. Emelyanenko A.V., Khokhlov A.R. Simple theory of transitions between smectic, nematic, and isotropic phases. *Chem. Phys.*, 2015, **142** (20), 204905.
DOI: 10.1063/1.4921684.
18. Pieranski P., Godinho M.H. Liquid crystals: new perspectives. Wiley-ISTE, 2021, 368 p.
DOI: 10.1002/9781119850809.
19. Demenev E.I., Pozdnyakov G.A., Trashkeev S.I. Non-linear orientational interaction of a nematic liquid crystal with a heat flux. *Tech. Phys. Lett.*, 2009, **35** (7), 674–677. **DOI:** 10.1134/S1063785009070256.
20. Trashkeev S.I., Britvin A.V. Thermal orientation effect in a nematic liquid crystal. *Tech. Phys.*, 2011, **56** (6), 747–753. **DOI:** 10.1134/S1063784211060247.
21. Shvetsov S.A., Zolot'ko A.S., Voronin G.A., Emelyanenko A.V., Avdeev M.M., Bugakov M.A., Statsenko P.A., Trashkeev S.I. Light-induced umbilical defects due to temperature gradients in nematic liquid crystal with a free surface. *Opt. Mater. Express*, 2021, **11** (6), 1705. **DOI:** 10.1364/OME.425926.
22. Vitoriano C. Density–Density correlation function in the isotropic phase of nematic liquid crystals. *Braz. J. Phys.*, 2022, **52** (4), 144. **DOI:** 10.1007/s13538-022-01142-3.
23. Prishchepa O.O., Shabanov A.V., Zyryanov V.Y., Parshin A.M., Nazarov V.G. Friedericksz threshold field in bipolar nematic droplets with strong surface anchoring. *Jetp Lett.*, 2007, **84** (11), 607–612.
DOI: 10.1134/S0021364006230081.
24. Kitzerow H.-S., Bahr C. Chirality in liquid crystals (Partially Ordered Systems), Springer, 2001, 516 p.

Вклад авторов:

¹Трашкеев С. И. – разработка концепции научной работы, консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования, написание текста статьи.

²Стасенко П. А. – проведение исследований, отладка расчетных кодов.

³Хомяков М. Н. – проведение исследований, разработка расчетных кодов, редактирование текста статьи.

⁴Швецов С. А. – выбор расчетного примера, формулировка выводов, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors:

¹Trashkeev S. I. – development of the concept of scientific work, consultation on planning, methodology and research implementation, writing the text of the article.

²Statsenko P. A. – research, debugging of calculations codes.

³Khomyakov M. N. – research, development of calculations codes, editing the text of the article.

⁴Shvetsov S. A. – selection of a calculation example, formulation of conclusions, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0001-5758-7138>

²<https://orcid.org/0000-0002-5396-7990>

³<https://orcid.org/0000-0001-8095-2092>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-5227-9443>