

**Научная статья**

УДК 532.783

## ДИСКОТИЧЕСКОЕ НЕМАТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ В СИСТЕМЕ СТЕРЖНЕОБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ

Александр Вячеславович Емельяненко<sup>1\*</sup>, Сергей Александрович Швецов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

---

### ИНФОРМАЦИЯ

#### **История статьи:**

Поступила 7.12.2022

Одобрена 28.12.2022

Принята 12.01.2023

---

#### **Ключевые слова:**

жидкие кристаллы,  
дискотическая  
нематическая фаза,  
наночастицы

### АННОТАЦИЯ

Методами молекулярно-статистической физики доказывается возможность существования дискотической нематической мезофазы в системе стержнеобразных молекул с отрицательной диэлектрической анизотропией. Дискотическое нематическое состояние реализуется вместо изотропной жидкости в присутствии электрического поля. Также показана возможность существования дискотического нематического состояния вместо каламитного нематического в присутствии наночастиц примеси. Описаны фазовые переходы по температуре между каламитной и дискотической фазами при фиксированном значении электрического поля. Показано, что для любой напряженности электрического поля существует определенный диапазон температур, в котором наблюдается каламитная мезофаза вблизи наночастиц и дискотическая мезофаза вдали от наночастиц. Получены пространственные распределения параметров ориентационного порядка. Показано, что расстояние, на которое может распространяться конфигурация жидкокристаллического состояния, индуцированная источником неоднородности, пропорционально корню квадратному из разницы между константами упругости продольного и поперечного изгиба.

---

#### **DOI:**

10.18083/LCAppl.2023.1.78

---

#### **Для цитирования:**

Емельяненко А. В., Швецов С. А. Дискотическое нематическое состояние в системе стержнеобразных молекул // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 1. С. 78–89.

---

\*Адрес для переписки: [emel@polly.phys.msu.ru](mailto:emel@polly.phys.msu.ru)

© Емельяненко А. В., Швецов С. А., 2023

**Research Article**

**DISCOTIC NEMATIC STATE IN A SYSTEM OF ROD-LIKE MOLECULES**

Alexander V. Emelyanenko<sup>1\*</sup>, Sergey A. Shvetsov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

---

**ARTICLE INFO:**

**Article history:**

Received 7 December 2022

Approved 28 December 2022

Accepted 12 January 2023

---

**Key words:**

liquid crystals,  
discotic nematic phase,  
nanoparticles

**ABSTRACT**

The possibility of the existence of discotic nematic phase in a system of rod-like molecules with negative dielectric anisotropy is proved by the methods of molecular-statistical physics. The discotic nematic state is realized instead of isotropic liquid in the presence of electric field. The possibility of existence of discotic nematic state instead of calamitic nematic one in the presence of nanoparticles impurity is also shown. Temperature-induced phase transitions between calamitic and discotic phases at fixed value of electric field are described. It is shown that for any electric field value there is certain temperature range in which calamitic phase is observed near nanoparticles and discotic phase is observed far away from nanoparticles. The spatial distributions of orientational order parameters are obtained. It is shown that the distance over which the liquid crystal configuration induced by inhomogeneity source can propagate is proportional to the square root of the difference between the bend and splay elastic constants.

---

**DOI:**

**10.18083/LCAppl.2023.1.78**

---

**For citation:**

Emelyanenko A. V., Shvetsov S. A. Discotic nematic state in a system of rod-like molecules. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (1), 78–89 (in Russ.).

---

\*Corresponding author: [emel@polly.phys.msu.ru](mailto:emel@polly.phys.msu.ru)

© Emelyanenko A. V., Shvetsov S. A., 2023

## Введение

Обычно стержнеобразные молекулы жидкого кристалла (ЖК) формируют каламитную нематическую мезофазу, в которой их главные оси преимущественно ориентируются вдоль директора. Дискотическая нематическая мезофаза, как правило, характерна для дискообразных молекул. При нагревании обе фазы переходят в фазу изотропной жидкости, в которой реализовано максимальное число (три) вращательных степеней свободы молекулы. В обеих нематических фазах (каламитной и дискотической) частично заморожена одна вращательная степень свободы молекулы: в каламитной мезофазе – вращение длинной оси молекулы вокруг короткой, а в дискотической – вращение короткой оси молекулы вокруг длинной. Однако часто бывают случаи, когда характерное направление вытянутости или сплюсненности молекулы не очевидно, когда все три молекулярных направления различаются существенным образом. Например, для двuosных молекул будет присутствовать одновременно и направление вытянутости, и направление сплюсненности. Для таких молекул, в зависимости от температуры, может быть частично заморожено либо вращение длинных осей вокруг коротких, либо наоборот. Интуитивно понятно, что энергия активации вращения длинных осей выше, чем энергия активации вращения коротких. Тогда при повышении температуры, прежде чем произойдет переход в изотропную фазу (в которой все три степени свободы разморожены), сначала может произойти переход из каламитной мезофазы в промежуточную – дискотическую мезофазу. Однозначного экспериментального подтверждения этого факта для термотропных ЖК на данный момент не существует, но есть множество косвенных данных о том, что такое возможно. Например, в работах [1–6] исследован дополнительный фазовый переход по температуре внутри диапазона существования нематической фазы, в результате которого в гомеотропной ячейке появляется двулучепреломление. Молекулы ЖК считаются вытянутыми, но аксиальное соотношение у них невелико. Аналогичный эффект [7] наблюдается в независимом эксперименте для вещества, молекулы которого считаются дискообразными, но у этих дисков присутствует направление вытянутости. Заметим также, что факт существования каламитной и дис-

котической мезофаз в одних и тех же молекулярных системах подтверждается экспериментально для лиотропных ЖК [8].

Особенный интерес вызывает поведение вытянутых молекул с отрицательной диэлектрической анизотропией в электрическом поле. Вполне очевидным представляется тот факт, что в изотропной фазе короткие оси молекул станут вытягиваться вдоль приложенного электрического поля, тогда как длинные оси «постараются» реализовать максимальное доступное число квантовых ориентаций. В этом случае вместо изотропной фазы может возникнуть дискотическая, в которой длинные оси молекул будут свободно вращаться вокруг коротких осей, а вращение коротких осей вокруг длинных будет частично заморожено. В свете этих работ интересным представляется другой экспериментальный факт, рассмотренный в работе [9], который состоит в возникновении двулучепреломления в гомеотропной ячейке нематического ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией с добавлением небольшого процента примеси сегнетоэлектрических наночастиц в электрическом поле.

В данной работе теоретически будет рассмотрен ЖК, обладающий отрицательной диэлектрической анизотропией, с добавлением небольшого процента примеси сегнетоэлектрических наночастиц. Будем считать, что анизотропное взаимодействие молекул ЖК с наночастицами слабое, так что молекулы ЖК позволяют наночастицам ориентироваться в электрическом поле исключительно так, как им выгодно с точки зрения их собственного анизотропного взаимодействия с электрическим полем. Действительно, наночастицы гораздо больше молекул ЖК, и в этом случае их взаимодействие с окружающими молекулами ЖК следует рассматривать скорее как анизотропное сцепление молекул ЖК с искривленными поверхностями наночастиц. Известно, что поверхностное сцепление практически не может подавить влияние электрического поля на молекулы ЖК. Однако оно может существенно влиять на симметрию ЖК-структур, возникающих в электрическом поле, и сдвигать фазовые переходы по температуре. В частности, наночастицы, добавленные в нематический ЖК с однородным распределением директора, могут создавать деформацию поля директора.

Поэтому рассмотрим следующие три возможные структуры нематического ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией с добавлением небольшого процента сегнетоэлектрических наночастиц в присутствии электрического поля, которые представлены на рис. 1. Для каждой из

структур, представленных на рис. 1, предположим, что продольные диполи вытянутых сегнетоэлектрических наночастиц, диспергированных в ЖК, ориентированы параллельно электрическому полю независимо от ориентации окружающих молекул ЖК.

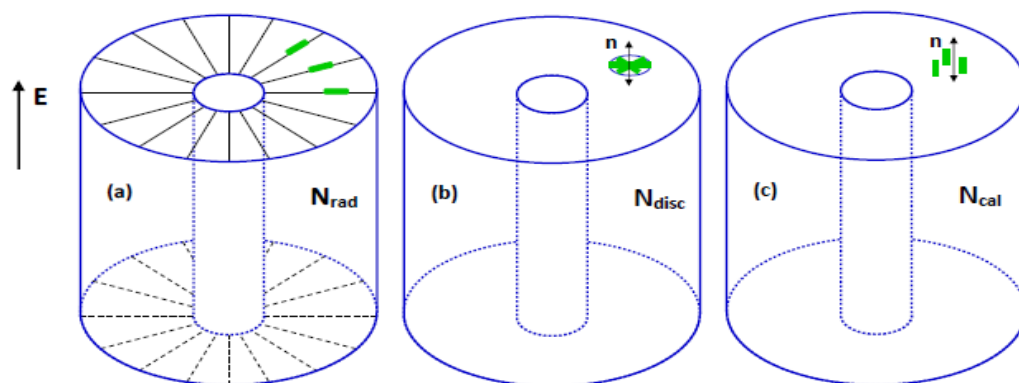


Рис. 1. Радиальная (a), дискотическая (b) и каламитная (c) структуры нематического ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией в электрическом поле в присутствии наночастиц

Fig. 1. Radial (a), discotic (b), and calamitic (c) structures of a nematic LC with negative dielectric anisotropy in an electric field in the presence of nanoparticles

В случае вытянутых сегнетоэлектрических наночастиц с продольными диполями локальная ЖК-структура вокруг каждой наночастицы имеет цилиндрическую симметрию во всех случаях, представленных на рис. 1. Если наночастицы имеют другую форму, распределение директора ЖК вблизи каждой наночастицы в общем случае будет более сложным. Однако из-за наличия электрического поля и в силу отрицательности диэлектрической анизотропии ЖК аксиальная симметрия распределения директора вокруг каждой наночастицы сохранится. Конфигурация, представленная на рис. 1, a, учитывает тот факт, что из-за отрицательной диэлектрической анизотропии директор нематического ЖК ориентирован перпендикулярно электрическому полю в каждой точке пространства. Однако в такой конфигурации поле директора должно испытывать значительную деформацию из-за присутствия наночастиц. Чтобы избежать сильной деформации поля директора на небольших расстояниях от наночастиц, молекулы ЖК могут предпочесть организовать в дискотическую нематическую фазу, как показано на рис. 1, b. В дискотической нематической фазе длинные оси

молекул предпочитают ориентироваться в плоскости, перпендикулярной директору, который направлен вдоль электрического поля.

Следует отметить, что в случае стержнеобразных молекул даже в отсутствие электрического поля дискотическая нематическая фаза соответствует второстепенному минимуму свободной энергии (метастабильному состоянию) в теории Майера-Заупе [10] ниже температуры абсолютной потери устойчивости изотропной фазы (рис. 2). Как в каламитной, так и в дискотической нематических фазах заморожена одна вращательная степень свободы, при этом число возможных квантовых ориентаций длинной молекулярной оси в дискотической фазе больше, чем в каламитной, и меньше, чем в изотропной.

Таким образом, дискотическая нематическая фаза является компромиссом между каламитной нематической фазой и изотропной фазой, но она не может реализоваться в отсутствие электрического поля. В данной работе будет показано, что дискотическая нематическая фаза в системе стержнеобразных молекул может реализоваться в присутствии электрического поля.

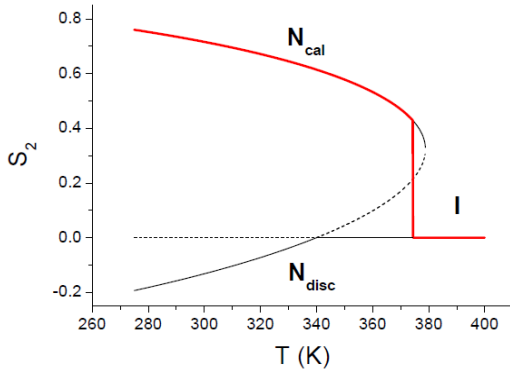


Рис. 2. Температурная зависимость основного параметра ориентационного порядка в чистом ЖК при  $E=0$  и  $\sigma_0 J^{(0)}_{202}/k_B = 1700$  К, полученная из теории Майера-Заупе. Устойчивое равновесное решение представлено толстой красной линией. Решение, соответствующее метастабильному состоянию (второстепенному минимуму свободной энергии), представлено сплошной черной тонкой линией. Решение, соответствующее максимуму свободной энергии (неустойчивое равновесие), представлено пунктирной линией

Fig. 2. Temperature dependence of the prime orientational order parameter in a pure LC at  $E=0$  and  $\sigma_0 J^{(0)}_{202}/k_B = 1700$  K obtained from the Mayer-Saupe theory. A stable equilibrium solution is represented by thick red line. The solution corresponding to the metastable state (secondary free energy minimum) is represented by solid black thin line. The solution corresponding to the maximum free energy (unstable equilibrium) is represented by dotted line.

Параметр ориентационного порядка в дискотической нематической фазе, состоящей из стержнеобразных молекул, отрицателен и стремится к  $-1/2$  при стремлении температуры к нулю. Наконец, необходимо также предположить, что в слабом электрическом поле из-за дефектов, создаваемых наночастицами, молекулы ЖК могут даже предпочесть ориентироваться вдоль электрического поля (с уменьшенным параметром ориентационного порядка), чтобы избежать деформации поля директора. Соответствующая структура представлена на рис. 1, с.

#### Распределение Больцмана для молекул ЖК в неоднородном нематическом состоянии в присутствии электрического поля

Локальные ориентационные параметры порядка ЖК  $S_m(\mathbf{r})$  (являющиеся усредненными поли-

номами Лежандра  $\langle P(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r})) \rangle_{\mathbf{a}}$ , где  $\mathbf{a}$  – главная ось молекулы, а  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  – директор в точке с координатой  $\mathbf{r}$  удовлетворяют следующему рекуррентному соотношению [11–12]:

$$S_m(\mathbf{r}) = I_m(\mathbf{r})/I_0(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где интегралы  $I_m(\mathbf{r})$  (с любым индексом  $m$ ) определяются следующим образом:

$$I_m(\mathbf{r}) = \int P_m(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \exp \left\{ -\frac{U_{MF+E}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r})}{k_B T} \right\} d^2 \mathbf{a}, \quad (2)$$

где  $U_{MF+E}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r})$  — потенциал молекулы с главной осью  $\mathbf{a}$ , находящейся в точке  $\mathbf{r}$ , в среднем молекулярном поле и электрическом поле. Можно записать следующее выражение для равновесной плотности свободной энергии:

$$4\pi V_0 \left. \frac{\partial F_{eq}}{\partial V} \right|_{\mathbf{r}} = -k_B T \ln I_0(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int d^2 \mathbf{a} f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}) U_{MF+E}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}), \quad (3)$$

где  $V_0$  — объем молекулы и ее ближайшего окружения. Аппроксимируем эффективное межмолекулярное взаимодействие  $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$  сферическими инвариантами [13–14]:

$$U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) = - \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}(r_{12}) T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2), \quad (4)$$

где  $\mathbf{u}_{12} = \mathbf{r}_{12}/|\mathbf{r}_{12}|$  — единичный межмолекулярный вектор. Введем коэффициенты

$$J_{\ell L \lambda}^{(i)} \equiv \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dr_{12} r_{12}^{i+2} J_{\ell L \lambda}(r_{12}). \quad (5)$$

Используя градиентное разложение для параметров ориентационного порядка и директора и рассматривая его только с точностью до второй степени градиенты либо по  $S$ , либо по  $\mathbf{n}$ , получаем следующее выражение для  $U_{MF+E}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r})$ , где среднее поле получается усреднением потенциала (4) по положению и ориентации одной из двух взаимодействующих молекул:

$$U_{MF+E}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}) = U_{MF+E}^{(0)}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}) + \Delta U_{MF}^S((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}) + \Delta U_{MF}^n((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}), \quad (6)$$

где первый член такой же, как и в однородном нематическом состоянии (представляет собой потенциал молекулы в однородном среднем молекуляр-

ном и электрическом полях):

$$U_{MF+E}^{(0)}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}) = -\sigma_0 J_{202}^{(0)} P_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) S_2(\mathbf{r}) - \Delta \varepsilon E^2 P_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{e}), \quad (7)$$

где  $E$  – величина электрического поля,  $\Delta \varepsilon$  – диэлектрическая анизотропия ЖК материала, деленная на количество молекул в единице объема, а  $\mathbf{e}$  – единичный вектор вдоль электрического поля. При отсутствии трансляционного упорядочения сферические инварианты с индексом  $L$ , отличным от нуля, и неравными индексами  $\ell$  и  $\lambda$  обращаются в нуль в среднем по межмолекулярному вектору  $\mathbf{u}_{12}$  в однородном среднем поле. Мы также пренебрегли вкладом  $J_{404}^{(0)}$  в формуле (7), поскольку он не дает никакой новой информации о симметрии среднего поля. В то же время пространственные градиенты параметров ориентационного порядка регулируются параметром  $J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)}$ , что автоматически подразумевает рассмотрение индексов  $\ell$  и  $\lambda$  не ниже 4 и индекса  $L$  не ниже 2 в неоднородной части среднего поля, а значит, оба параметра порядка,  $S_2$  и  $S_4$ , следует учитывать в общем случае. Второй член в уравнении (6) отражает градиенты параметров ориентационного порядка [11]:

$$\Delta U_{MF}^S((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sigma_0 \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}^{(2)} P_\ell(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \hat{g}_L S_\lambda(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где индекс  $L$  равен либо 0, либо 2, а операторы  $g_0 = \nabla^2/3$  и  $g_2 = -\nabla^2/15 + (\mathbf{n} \cdot \nabla)^2/5$  действуют на параметры ориентационного порядка  $S_\lambda(\mathbf{r})$ . Третий член в уравнении (6) отвечает за деформацию поля директора (деформацию поперечного изгиба в случае цилиндрического распределения директора):

$$\Delta U_{MF}^n((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}) = k_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2, \quad (9)$$

где  $(\nabla \cdot \mathbf{n}) = 1/r$ ,

$$k_{11} = \sigma_0 \left[ J_{202}^{(2)} + \frac{1}{5} J_{222}^{(2)} \right] P_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) S_2(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sigma_0 \left[ J_{422}^{(2)} P_4(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) S_2(\mathbf{r}) + J_{224}^{(2)} P_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) S_4(\mathbf{r}) \right]. \quad (10)$$

Подставляя формулы (6)–(9) в формулу (2), получаем следующие выражения для интегралов  $I_m(\mathbf{r})$ , входящих в рекуррентное уравнение (1) для параметров порядка:

$$I_m(\mathbf{r}) = \int_{-1}^1 dt P_m(t) \exp \left\{ \frac{1}{k_B T} \left[ \sigma_0 J_{202}^{(0)} P_2(t) S_2(\mathbf{r}) + \frac{\sigma_0}{2} \sum_{\ell L \lambda} J_{\ell L \lambda}^{(2)} P_\ell(t) \hat{g}_L S_\lambda(\mathbf{r}) + \Delta \varepsilon E^2 P_2(t) P_2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) - \Delta U_{MF}^n(t, \mathbf{r}) \right] \right\}, \quad (11)$$

где  $t = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$ . Уравнения (1) и (11) описывают равновесное состояние нематической фазы в присутствии наночастиц.

### Фазовая диаграмма и температурные зависимости параметров порядка и констант упругости

Структура на рис. 1, *a* предполагает сильную деформацию поля директора, вызванную присутствием наночастиц. Ниже показано, что влияние этой деформации настолько сильно, что может вызывать фазовые переходы в структуры (*b*) и (*c*). Поэтому пренебрежем вторым слагаемым в распределении Больцмана (11), так как ожидается, что градиенты параметров порядка будут намного меньше дивергенции (и других деформаций) поля директора. Эффект неоднородности распределения параметров порядка будет рассмотрен в следующем разделе. Подставляя уравнение (6) для средней энергии поля в уравнение (3) и вводя нормирующие интегралы для функции распределения по ориентациям без учета каких-либо неоднородностей распределения (как параметров порядка, так и директора)

$$I_{000}(\mathbf{r}) = \int_{-1}^1 dt \exp \left\{ \frac{1}{k_B T} \left[ \sigma_0 J_{202}^{(0)} P_2(t) S_2(\mathbf{r}) + \Delta \varepsilon E^2 P_2(t) P_2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) \right] \right\}, \quad (12)$$

получаем следующее выражение для равновесной плотности свободной энергии:

$$\frac{\partial F_{\text{eq}}(\mathbf{r})}{\partial V} = \frac{\partial F_0(\mathbf{r})}{\partial V} + \frac{\partial F_n(\mathbf{r})}{\partial V}, \quad (13)$$

где

$$4\pi V_0 \frac{\partial F_0(\mathbf{r})}{\partial V} = -k_B T \ln I_{000}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sigma_0 J_{202}^{(0)} S_2^2(\mathbf{r}) \quad (14)$$



– равновесная однородная плотность свободной энергии, умноженная на  $4\pi V_0$ ,

$$\frac{\partial F_n(\mathbf{r})}{\partial V} = \frac{1}{2} K_{11}(\mathbf{r}) (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \quad (15)$$

– равновесная плотность свободной энергии, связанная с деформацией поля директора, где в случае цилиндрической деформации поперечного изгиба  $(\nabla \cdot \mathbf{n}) = 1/r$ , а  $K_{11}(\mathbf{r})$  – константа упругости поперечного изгиба:

$$4\pi V_0 K_{11} = \frac{1}{2} \sigma_0 \left[ J_{202}^{(2)} + \frac{1}{5} J_{222}^{(2)} \right] S_2^2 - \frac{1}{4} \sigma_0 \left[ J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)} \right] S_2 S_4. \quad (16)$$

В общем случае все константы упругости могут быть выражены через коэффициенты  $J_{\ell\ell\lambda}^{(2)}$ , введенные в уравнении (5), и параметры порядка  $S_2(\mathbf{r})$  и  $S_4(\mathbf{r})$ . Температурные зависимости всех констант упругости при конкретном выборе коэффициентов  $J_{\ell\ell\lambda}^{(2)}$  представлены на рис. 3. Следует отметить, что могут быть получены разумные соотношения упругих констант, соответствующие многочисленным экспериментальным наблюдениям.

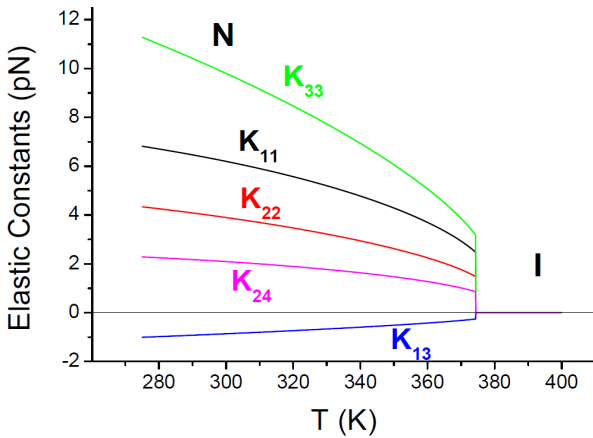


Рис. 3. Температурные зависимости констант упругости в однородном ЖК при  $E = 0$ ,  $\sigma_0 J_{202}^{(0)}/k_B = 1700$  К,  $\sigma_0 J_{202}^{(2)}/k_B = 12,92$  К  $\mu\text{м}^2$ ,  $\sigma_0 J_{222}^{(2)}/k_B = 10,81$  К  $\mu\text{м}^2$  и  $\sigma_0 J_{422}^{(2)}/k_B = \sigma_0 J_{224}^{(2)}/k_B = 5,87$  К  $\mu\text{м}^2$ .  
 Здесь  $V_0 = 1,1 \cdot 10^{-24}$  м<sup>3</sup>

Fig. 3. Temperature dependences of elastic constants in a homogeneous LC at  $E = 0$ ,  $\sigma_0 J_{202}^{(0)}/k_B = 1700$  К,  $\sigma_0 J_{202}^{(2)}/k_B = 12,92$  К  $\mu\text{м}^2$ ,  $\sigma_0 J_{222}^{(2)}/k_B = 10,81$  К  $\mu\text{м}^2$  and  $\sigma_0 J_{422}^{(2)}/k_B = \sigma_0 J_{224}^{(2)}/k_B = 5,87$  К  $\mu\text{м}^2$ .  
 Here  $V_0 = 1,1 \cdot 10^{-24}$  м<sup>3</sup>

Наоборот, коэффициенты  $J_{\ell\ell\lambda}^{(2)}$  можно оценить по константам упругости:

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi V_0} J_{202}^{(2)} S_2^2 &= \bar{K}, \quad \bar{K} \equiv (K_{11} + K_{22} + K_{33})/3, \\ \frac{1}{8\pi V_0} J_{222}^{(2)} S_2^2 &= \frac{25}{21} (K_{11} - K_{22}) + \frac{10}{21} (K_{33} - K_{22}), \\ \frac{1}{8\pi V_0} J_{422}^{(2)} S_2 S_4 &= \frac{1}{8\pi V_0} J_{224}^{(2)} S_2 S_4 = \frac{3}{7} (K_{33} - K_{11}), \\ \frac{1}{8\pi V_0} J_{220}^{(2)} S_2 &= \frac{1}{8\pi V_0} J_{022}^{(2)} S_2 = -5K_{13} - \frac{1}{6} (K_{11} - K_{22}) \\ &\quad - \frac{2}{3} (K_{33} - K_{22}). \end{aligned} \quad (17)$$

Из формулы (17), в частности, следует, что коэффициент  $J_{202}^{(2)}$  описывает только так называемое одноконстантное приближение, коэффициент  $J_{222}^{(2)}$  описывает разницу между константами продольного/поперечного изгиба и константой кручения, коэффициенты  $J_{422}^{(2)}$  и  $J_{224}^{(2)}$  характеризуют разницу между константами продольного и поперечного изгиба и, наконец, коэффициенты  $J_{220}^{(2)}$  и  $J_{022}^{(2)}$  в основном определяют константу  $K_{13}$ , а между упругими константами справедливо соотношение, уменьшающее их независимое число [11]:

$$K_{24}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} K_{13}(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} K_{11}(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} K_{22}(\mathbf{r}). \quad (18)$$

Подставляя электрическое поле  $\mathbf{e}$ , параллельное или перпендикулярное директору  $\mathbf{n}$ , в уравнения (11)–(12) и вводя при необходимости деформацию поля директора, можно оценить плотность свободной энергии структуры, представленной на рис. 1, а, на любом расстоянии  $r$  от местоположения наночастицы и сравнить ее с плотностью свободной энергии структур, представленных на рис. 1, б, с, при любом значении электрического поля.

Соответствующая фазовая диаграмма  $r-E^2$  представлена на рис. 4, из которого, главным образом, следует, что структура (а) с деформацией поля директора возникает только на достаточно большом расстоянии от каждой наночастицы (по крайней мере,  $r$  должно быть больше 0,19  $\mu\text{м}$ ). Следует отметить, что расстояние от наночастицы размером 20–60 нм всегда меньше, чем 0,19  $\mu\text{м}$  при объемном процентном содержании наночастиц выше, чем 0,05 %. Таким образом, реальная конкуренция возникает только между каламитной нематической фазой  $N_{cal}$  (оптимальной в случае слабого электрического поля) и дискотической нематической фазой  $N_{disc}$  (оптимальной в случае сильного электрического поля).

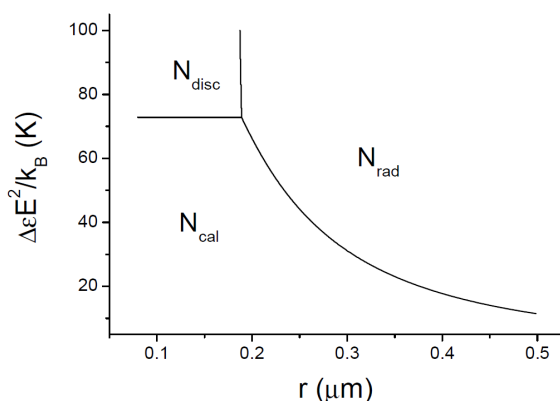


Рис. 4. Фазовая диаграмма  $r$ - $E^2$

Fig. 4. The  $r$ - $E^2$  phase diagram

Соответствующие температурные зависимости параметров порядка  $S_2$  и  $S_4$  при нескольких значениях электрического поля представлены на рис. 5, *a* и *b*, соответственно. При  $E = 0$  наблюдается фазовый переход первого рода из каламитной нематической фазы в изотропную. При  $E > 0$  вместо изотропной фазы наблюдается дискотическая нематическая фаза, а температура перехода из каламитной мезофазы в дискотическую уменьшается с ростом величины электрического поля. Чтобы описать анизотропию сцепления ЖК с поверхностью наночастиц, к среднему полю в уравнениях (11)–(12) следует добавить поверхностный член  $-J_{surf}P_2(t)$ .

Соответствующие температурные зависимости параметров порядка  $S_2$  и  $S_4$  на поверхности наночастиц представлены пунктирными линиями на рис. 5, *a* и *b*, соответственно. Следует отметить, что в большей части температурного интервала параметры порядка на поверхности наночастиц очень мало отличаются от таковых в объеме ЖК (вдали от наночастиц). В то же время при каждом значении электрического поля существует свой узкий интервал температур, где вблизи каждой наночастицы наблюдается каламитная мезофаза, а вдали от каждой наночастицы наблюдается дискотическая фаза. Для таких случаев важно рассмотреть распределение параметров ориентационного порядка в пространстве, что будет сделано в следующем разделе.

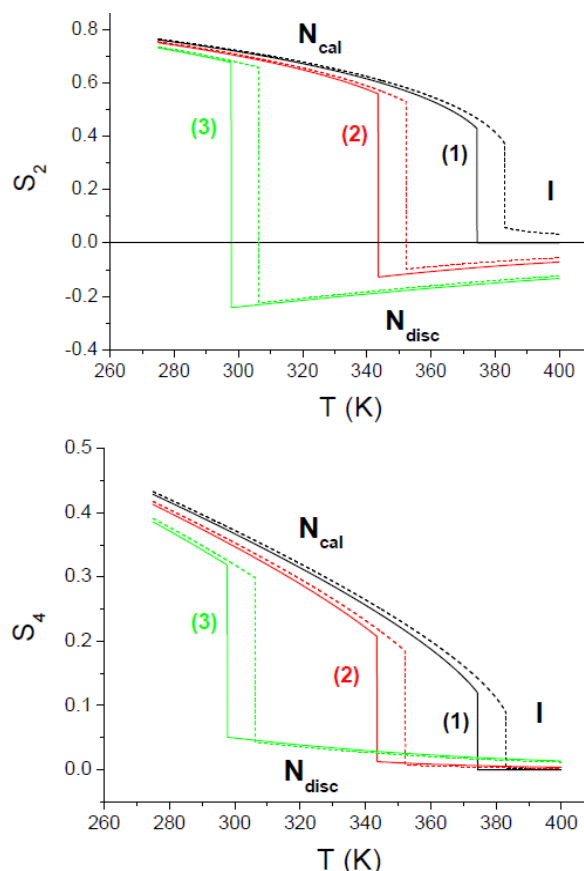


Рис. 5. Температурные зависимости параметров порядка  $S_2$  (a) и  $S_4$  (b) вдали от наночастиц (сплошные линии) и вблизи наночастиц (пунктирные линии) при  $\sigma_0 J^{(0)}_{202}/k_B = 1700$  К,  $J_{surf}/k_B = 8,5$  К мкм<sup>2</sup> и  $\Delta\epsilon E^2/k_B = 0$  К (1); 30 К (2) и 75 К (3)

Fig. 5. Temperature dependences of the  $S_2$  (a) and  $S_4$  (b) order parameters far away from nanoparticles (solid lines) and near nanoparticles (dashed lines) at  $\sigma_0 J^{(0)}_{202}/k_B = 1700$  К,  $J_{surf}/k_B = 8,5$  К мкм<sup>2</sup> and  $\Delta\epsilon E^2/k_B = 0$  К (1); 30 К (2) and 75 К (3)

### Распределение параметров ориентационного порядка в пространстве

В предыдущем разделе было отмечено, что при разумном (не экстремально низком) процентном содержании наночастиц в ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией деформация директора не наблюдается, а структура ЖК пред-



ставляет собой либо каламитную нематическую фазу с пониженным ориентационным параметром порядка (в случае слабого электрического поля), либо дискотическую нематическую фазу (в сильном электрическом поле). В обоих случаях директор ориентирован вдоль электрического поля, а последний член в распределении Больцмана (11) равен нулю. Предполагая, что вклад, отражающий градиенты параметров порядка, также очень мал, и раскладывая экспоненту в уравнении (2) в ряд

Тейлора по малому градиентному члену (8), можно получить следующее дифференциальное уравнение для параметра ориентационного порядка  $S_2(\mathbf{r})$ :

$$\hat{g}_2 S_2(\mathbf{r}) = 2k_B T \Phi_2 \left\{ S_2(\mathbf{r}) \right\}, \quad (19)$$

где градиентный оператор  $g_2$  определен сразу после уравнения (8), функция  $\Phi_2(S_2)$  определяется следующим образом:

$$\Phi_2(S_2) \equiv 2 \left( J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)} \right)^{-1} \frac{I_{22}(S_4 I_{00} - I_{04}) - I_{24}(S_2 I_{00} - I_{02}) - I_{02}(S_4 I_{02} - S_2 I_{04})}{I_{24}(S_4 I_{02} - I_{24}) - I_{44}(S_2 I_{02} - I_{22}) - I_{04}(S_4 I_{22} - S_2 I_{24})}, \quad (20)$$

где

$$I_{nm}(\mathbf{r}) = \int_{-1}^1 dt P_n(t) P_m(t) \exp \left\{ \frac{1}{k_B T} \left[ \sigma_0 J_{202}^{(0)} P_2(t) S_2(\mathbf{r}) + \Delta \varepsilon E^2 P_2(t) \right] \right\}. \quad (21)$$

Также следует учесть, что при отсутствии деформации поля директора в соответствии с формулами (1) и (2) параметр порядка  $S_4(\mathbf{r})$  является явной функцией параметра порядка  $S_2(\mathbf{r})$ , если полностью пренебречь какими-либо градиентными членами. Функция  $\Phi_2(S_2)$ , определенная формулой (20), описывает способность параметров порядка к распространению внутри неоднородного ЖК. Она обратно пропорциональна коэффициентам  $J_{422}^{(2)} = J_{224}^{(2)}$ , которые, в свою очередь, пропорциональны разнице между константами упругости продольного и поперечного изгиба  $K_{33} - K_{11}$ , в соответствии с уравнением (17). В цилиндрической геометрии  $(\mathbf{n} \cdot \nabla)^2 = \nabla^2$ , и легко получить  $g_2 = 2\nabla^2/15$ . Можно использовать следующее уравнение:

$$\int \nabla^2 S_2 dS_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\nabla S_2(\mathbf{r})]^2, \quad (22)$$

для того чтобы перейти от дифференциального уравнения (19) второго порядка к следующему дифференциальному уравнению первого порядка:

$$\frac{\partial S_2(r)}{\partial r} = \pm \left\{ \frac{15k_B T}{\sigma_0} \int_{S_2(r)}^{S_2(\infty)} \Phi_2[S_2(r)] dS_2 \right\}^{1/2}. \quad (23)$$

Мы также предполагаем, что вдали от наночастиц структура уже однородна, поэтому в уравнении (23) в верхних пределах используется знак бесконечности. Таким образом, зная параметры ориентационного порядка  $S_2(r_0)$  и  $S_4(r_0)$  на поверхности наночастицы (при  $r_0$ ), можно шаг за шагом решить уравнение (23) на любом большем расстоянии  $r$ . Решения  $S_2(r)$  и  $S_4(r)$  при определенной величине приложенного электрического поля и нескольких значениях температуры (ниже внутри и выше диапазона температур, где вблизи наночастицы наблюдается каламитная фаза, а вдали от наночастицы наблюдается дискотическая фаза, представлены на рис. 6, *a* и *b*, соответственно. Следует заметить, что в общем случае параметры порядка распределены в пространстве непрерывно.

В частности, структура может непрерывно трансформироваться из каламитной в дискотическую [кривые (2) на рис. 6, *a*, *b*]. Рисунок 6 наглядно демонстрирует, что наноскопические источники неоднородностей в анизотропных средах могут управлять структурой всего материала на масштабах, значительно превосходящих размеры этих источников. Механизм этого управления состоит в передаче ориентационного порядка соседними молекулами друг другу и описывается дифферен-

циальным уравнением (19) [или частным его случаем (23)].

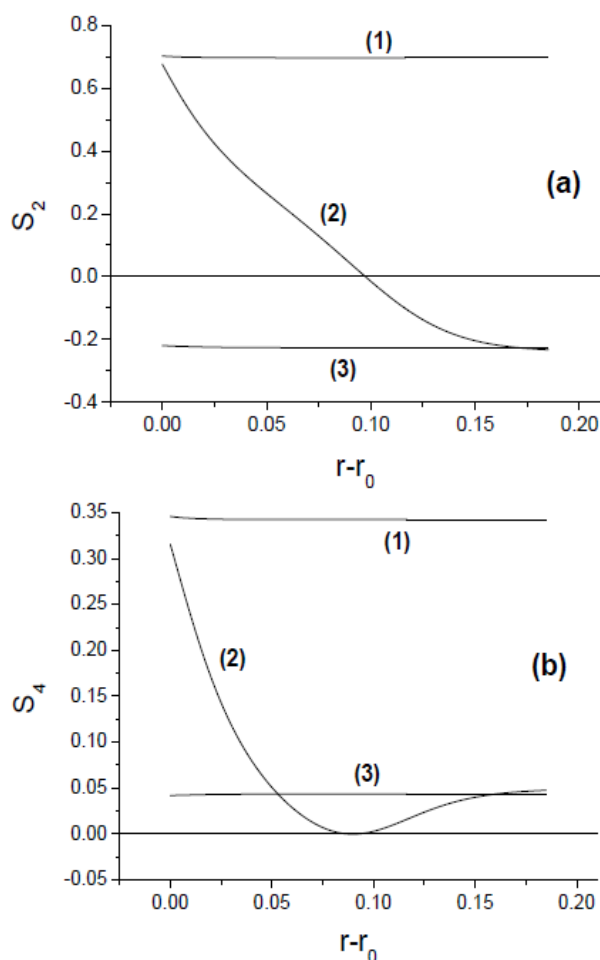


Рис. 6. Пространственное распределение параметров порядка  $S_2$  (a) и  $S_4$  (b) при  $\sigma_0 J^{(0)}_{202}/k_B = 1700$  К,  $\Delta \varepsilon E^2/k_B = 75$  К и  $T = 290$  К (1); 300 К (2) и 310 К (3)

Fig. 6. Spatial distribution of the  $S_2$  (a) and  $S_4$  (b) order parameters at  $\sigma_0 J^{(0)}_{202}/k_B = 1700$  К,  $\Delta \varepsilon E^2/k_B = 75$  К and  $T = 290$  К (1); 300 К (2) and 310 К (3)

### Выводы

Разработана молекулярно-статистическая теория, описывающая возникновение дискотической нематической мезофазы в системе стержнеобразных молекул. Рассмотрен ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией, содержащий небольшой процент примеси сегнетоэлектрических наночастиц. В предположении, что диполи сегнетоэлектрических наночастиц ориентируются

вдоль электрического поля независимо от структуры окружающих ЖК, показано, что в присутствии сегнетоэлектрических наночастиц в ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией возможны три конфигурации директора: радиальная, дискотическая и каламитная. В радиальной конфигурации директор выстраивается перпендикулярно диполям наночастиц и внешнему электрическому полю и испытывает деформацию поперечного изгиба. В дискотической и каламитной конфигурациях директор параллелен электрическому полю, деформация директора не наблюдается, оптическая структура одноосна. В рамках разработанной теории описаны фазовые переходы между радиальной, дискотической и каламитной фазами.

Разработаны методики, согласно которым можно предсказывать пространственно-неоднородную структуру анизотропных сред (распределения директора, параметров порядка и констант упругости в пространстве) на основе свойств симметрии межмолекулярных потенциалов (свойств отдельных молекул). В рамках разработанных методик можно построить температурные зависимости пяти констант упругости и предсказать структуру ЖК при каждой температуре. Показано, что структура с деформацией поля директора может наблюдаться только при небольшой концентрации ( $< 0,05$  %) примеси сегнетоэлектрических наночастиц – на большом удалении от них. В противном случае должна наблюдаться однородная дискотическая фаза (при большом электрическом поле) или однородная каламитная фаза (при слабом электрическом поле или в его отсутствие).

Описаны эволюция дискотической фазы от метастабильной к стабильной с увеличением электрического поля и фазовые переходы по температуре между каламитной и дискотической фазами при фиксированном значении электрического поля.

Показано, что для любой напряженности электрического поля существует определенный диапазон температур, в котором наблюдается каламитная фаза вблизи сегнетоэлектрических наночастиц и дискотическая фаза вдали от сегнетоэлектрических наночастиц.

Дано качественное и количественное объяснение механизмов, с помощью которых наноразмерные источники неоднородностей в анизотропных средах могут управлять структурой всего

материала в целом. Механизм этого управления состоит в передаче ориентационного порядка соседними молекулами друг другу и описывается соответствующим дифференциальным уравнением. Исследованы пространственные неоднородности параметров ориентационного порядка и констант упругости как в отсутствие, так и в присутствии электрического поля. Получены пространственные распределения параметров ориентационного порядка. Показано, что расстояние, на которое может распространяться конфигурация ЖК, индуцированная источником неоднородности, пропорционально корню квадратному из разницы между константами упругости продольного и поперечного изгиба.

**Благодарность:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00391, <https://rscf.ru/project/22-23-00391/>

**Acknowledgments:** The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-23-00391, <https://rscf.ru/en/project/22-23-00391/>

#### Список источников / References

1. Dhara S., Kim J.K., Jeong S.M., Kogo R., Araoka F., Ishikawa K., Takezoe H. Anchoring transitions of transversely polar liquid-crystal molecules on perfluoropolymer surfaces. *Phys. Rev. E*, 2009, **79** (6), 060701-1–060701-4. DOI: 10.1103/PhysRevE.79.060701.
2. Dhara S., Kumar T.A., Ishikawa K., Takezoe H. Thermotropic uniaxial nematic liquid crystal with  $\pm 1/2$  strength disclinations: defect–antidefect production and correlation. *J. Phys.: Condens. Mater.*, 2009 **21** (50), 505103-1–505103-5. DOI: 10.1088/0953-8984/21/50/505103.
3. Kim J.K., Araoka F., Jeong S.M., Dhara S., Ishikawa K., Takezoe H. Bistable device using anchoring transition of nematic liquid crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 063505-1–063505-3. DOI: 10.1063/1.3202781.
4. Kim J.K., Le K.V., Dhara S., Araoka F., Ishikawa K., Takezoe H. Heat-driven and electric-field-driven bistable devices using dye-doped nematic liquid crystals. *Appl. Phys.*, 2010, **107**, 123108-1–123108-4. DOI: 10.1063/1.3446826.
5. Lee G., Jeong H.-C., Araoka F., Ishikawa K., Lee J.G., Kang K.-T., Cepic M., Takezoe H. Anchoring transition of bent-rod liquid crystal dimers on different surfaces. *Liq. Cryst.*, 2010, **37**, 883–892. DOI: 10.1080/02678292.2010.481904.
6. Kumar T.A., Sathyanarayana P., Sastry V.S.S., Takezoe H., Madhusudana N.V., Dhara S. Temperature- and electric-field-induced inverse Freedericksz transition in a nematogen with weak surface anchoring. *Phys. Rev. E*, 2010, **82**, 011701-1–011701-6. DOI: 10.1103/PhysRevE.82.011701.
7. Brunet T., Thiebaut O., Charlet E., Bock H., Kelber J., Grelet E. Anchoring transition in confined discotic columnar liquid crystal films. *EPL*, 2011, **93**, 16004-p1–16004-p6. DOI: 10.1209/0295-5075/93/16004.
8. Sonin A.S. Lyotropic nematics. *Soviet Physics Uspekhi*, 1987, **30** (10), 875–896. DOI: 10.1070/PU1987v030n10ABEH002967.
9. Garbovskiy Y., Emelyanenko A.V., Glushchenko A. Inverse “guest–host” effect: ferroelectric nanoparticles mediated switching of nematic liquid crystals. *Nanoscale*, 2020, **12**, 16438–16442. DOI: 10.1039/d0nr05301e.
10. Maier W., Saupe A. A simple molecular-statistical theory of the nematic liquid crystalline phase. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 1959, **14**, 882–889.
11. 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**, 022709-1–022709-19. DOI: 10.1103/PhysRevE.103.022709.
12. Emelyanenko A.V., Rudyak V.U., Shvetsov S.A., Araoka F., Nishikawa H., Ishikawa K. Emergence of paraelectric, improper antiferroelectric, and proper ferroelectric nematic phases in a liquid crystal composed of polar molecules. *Phys. Rev. E*, 2022, **105**, 064701-1–064701-12. DOI: 10.1103/PhysRevE.105.064701.
13. Blum L., Toruella A.J. Invariant expansion for two-body correlations: Thermodynamic functions, scattering, and the Ornstein–Zernike equation. *Chem. Phys.*, 1972, **56**, 303–310. DOI: 10.1063/1.1676864.
14. Stone A.J. The description of bimolecular potentials, forces and torques: the S and V function expansions. *Mol. Phys.*, 1978, **36**, 241–256. DOI: 10.1080/00268977800101541.

#### Вклад авторов:

<sup>1</sup>Емельяненко А. В. – разработка концепции статьи, проведение исследования, написание текста статьи.

<sup>2</sup>Швецов С. А. – проведение исследования, написание текста статьи, редактирование текста статьи.

***Contribution of the authors:***

<sup>1</sup>*Emelyanenko A. V.* – development of the paper concept, conducting research, writing the text of the article.

<sup>2</sup>*Shvetsov S. A.* – conducting research, writing the text of the article, editing the text of the article.

***The authors declare no conflicts of interests.***

<sup>1</sup>*Orcid* – 0000-0002-9771-8523

<sup>2</sup>*Orcid* – 0000-0001-5227-9443

***Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

*Поступила 7.12.2022, одобрена 28.12.2022, принята 16.01.2023*  
*Received 7.12.2022, approved 28.12.2022, accepted 16.01.2023*