

PACS numbers: 05.50.+q, 05.65.+b, 61.30.Dk, 61.30.Gd, 61.30.Jf, 61.30.Pq, 82.70.Kj

Нестабільність домішконаповнених мезофаз щодо утворення модульованих структур

А. В. Клецонок, В. Ю. Решетняк, В. А. Татаренко*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра теоретичної фізики,
вул. Акад. Глушкова, 2/1,
03022 Київ-22, Україна*

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Аналізуються необхідні термодинамічні умови появи шаруватих структур при неодноріднім розподілі домішкових цупких кулястих частинок у мезоморфнім середовищі. Використовуються метода статичних флюктуаційних хвиль та наближення самоузгодженого поля в моделю квазіґратницевого газу. Вважається, що за формування структур відповідає залежна від зовнішніх умов далекосяжна непряма взаємодія між домішковими частинками, що індукується інтерференцією статичних полів викривлення директора. Такий підхід дозволяє оцінити температуру, за якої можуть з'являтися модульовані структури, та їх просторовий період.

Necessary thermodynamic conditions of appearance of modulated lamellar-structures within the framework of the non-uniform distribution of impurity rigid-ball-like particles intruded into the mesomorphic host medium are analyzed. The method of static fluctuation waves and the self-consistent-field approximation within the quasi-lattice-gas model are used. The external-condition-dependent long-range indirect elastically-controlled interaction between impurity particles is induced by an interference of static director-field curvatures and is considered as being responsible for the formation of superstructures. Such approach allows estimating the temperature of formation of the possible modulated structures and their spatial period.

Анализируются необходимые термодинамические условия появления слоистых структур при неоднородном распределении примесных жестких шаровых частиц в мезоморфной среде. Применяются метод статических флуктуационных волн и приближение самосогласованного поля в модели квазирешеточного газа. Считается, что за формирование структур отвечает зависимое от внешних условий дальнедействующее взаимодействие

между примесными частицами, которое индуцируется интерференцией статических полей искривления директора. Такой подход позволяет оценить температуру, при которой могут появляться модулированные структуры, и их пространственный период.

Ключові слова: домішконоповнені рідкі кристали, модульовані структури, пружня взаємодія, мікронеоднорідності густини, втрата стійкості.

(Отримано 5 лютого 2008 р.)

1. ВСТУП

В останній час багато уваги приділяється ріжнومانітним суспензіям та кольоїдам на основі нематичних рідких кристалів (НРК). Такі матеріали мають усі властивості, що притаманні рідкокристалічній фазі; разом з тим, можлива нетривіальна поведінка системи домішок: створення модульованих структур, що значно впливатимуть на фізичні властивості всієї системи. Вже виконано багато теоретичних та експериментальних робіт, де досліджуються гексагональні структури в системі гліцеринових капель на межі поділу рідкого кристалу та повітря, ланцюгові структури в системі водяних крапель у нематіку, ріжнومانітні «ґратницеві» структури в нематичнім та смектичнім рідких кристалах. Такі системи є дуже чутливими до зміни зовнішніх умов (температури, зовнішніх магнетного і електричного полів), що дозволяє керувати їх структурою й властивостями. Актуальність таких досліджень зумовлена потребою у передбаченні тих структурних станів рідкокристалічних систем з домішками, механічні й фізичні властивості яких (поряд з хімічними характеристиками) можуть знайти прикладне застосування як у розробці, так і експериментальнім дослідженні нових рідкокристалічних матеріалів для оптичних, детекторних, телевізійних пристроїв і навіть медичних приладів тощо [1–3].

В даній роботі розглядається розчин домішкових сферичних частинок у рідкокристалічнім (РК) носії (мезофазі). Таким носієм може виступати речовина, що перебуває у нематичній фазі. Молекулі рідких кристалів є суттєво анізотричними з лінійними розмірами порядку 2–3 нм і внаслідок взаємодії між собою утворюють пружне середовище. Розрізняють два випадки включень. Перший, коли в рідкий кристал втілюють тверді частинки, називають рідкокристалічним кольоїдом (суспензією). В другім випадку в рідкому кристалі розчиняють краплини іншої рідини з відмінними від мезофази густиною та діелектричними властивостями. Таке середовище має назву рідкокристалічної емульсії. З точки зору теоретичного опису обидва середовища є еквівалентними, якщо не приймати до уваги можливу зміну форм крапель іншої рідини в рідкім кри-

талі. В якості домішкових сферичних частинок можуть виступати макромолекули або, наприклад, частинки аеросилу чи аерогелю з порівняно великою молекулярною масою та діаметром порядку $10\text{--}10^3$ нм, що є значно більшим, ніж характерний розмір молекул рідкокристалічного середовища.

При втіленні в носій таких кулястих частинок відбувається спотворення рідкокристалічної структури завдяки наявності зчеплення (з ненульовою енергією) оточуючих молекул рідкого кристалу з частинками домішок. Розрізняють випадки сильного та слабого зчеплення. У випадку слабого зчеплення спотворення поля директора навколо домішок є малим, і розподіл директора задається фізичними властивостями всього зразка і його межовими обмеженнями. У випадку сильного зчеплення, в першу чергу, самі домішки спотворюють структуру РК. Такі спотворення поля директора РК можуть простягатися в об'ємі, що суттєво перевищує розміри самих домішкових частинок. Якщо області спотворень, наведених різними домішковими частинками, перекриваються, то кожна з тих частинок буде реагувати на ці спотворення поля директора, тобто ефективно взаємодіяти з іншими. Завдяки далекосяжному характеру непрямой взаємодії між домішковими частинками через їх взаємодію з молекулами рідкого кристалу енергія взаємодії між домішковими частинками значно перевищує їхню пряму Ван дер Ваальсову взаємодію (причому, навіть на характерних віддальях порядку їхнього діаметра) [4–6]. Головна особливість таких домішкових систем — це можливе формування у них модульованих структур з певним просторовим періодом.

В даній роботі описується нестабільність однорідних домішкових систем щодо появи таких взагалі-то анізотропних структур, причому всі одержані аналітичні результати перевіряються на прикладах і порівнюються з наявними експериментальними даними та чисельним моделюванням. Така робота має самостійне теоретичне значення, оскільки її виконано за методом й у формі, що можуть бути застосованими при теоретичному розгляді властивостей інших неоднорідних дисперсних конденсованих систем.

2. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Рідкий кристал — речовина у агрегатному стані, властивості якого є проміжними між кристалічним твердим тілом і аморфною рідиною [7]. Рідкі кристали поділяються на нематичні та смектичні. В свою чергу, нематичні рідкі кристали бувають власне нематичними та холестеричними. Для характеристики розташування молекул рідкого кристалу вводять одиничний вектор \mathbf{n} (власне директор), який вказує на напрямок переважної орієнтації довгих осей молекул. Найбільш упорядкованими є смектичні рідкі кристали. Вони

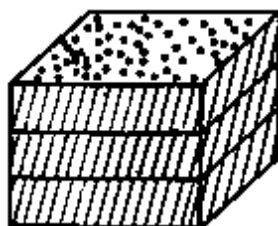


Рис. 2.1. Схематична будова смектичного рідкого кристалу.

представляють собою тривимірні рідкі кристали, але з шаровою структурою, в яких центри мас молекул розташовані в «квазидво-вимірних» шарах, але директор кожного шару не лежить у «площині» шару, а утворює з нею певний кут. Одну з можливих конфігурацій смектика показано на рис. 2.1.

У власне нематичних рідких кристалах центри мас молекул розташовані в просторі хаотично. Проте вісі молекул розташовані приблизно в одному напрямі, і спостерігається далекий порядок тільки стосовно їх орієнтації (див. рис. 2.2).

Холестеричні рідкі кристали є більш симетричними. В невеликих за розміром областях вони не відрізняються від нематиків, але на великих віддалях у них спостерігається спіральне упорядкування їхніх молекул. Центри мас молекул лежать у шарах і не є упорядкованими. Директор знаходиться в «площині» шарів, але при переході від одного шару до іншого він повертається на деякий кут, в результаті чого виникає спіральне упорядкована структура (див. рис. 2.3).

Надалі в роботі будемо розглядати нематичні рідкі кристали (НРК) як носії для створення суспензій. Такі системи спостерігають досить давно, і експериментально виявлено велику кількість цікавих ефектів: від самоорганізації домішок до впливу домішок на ефект пам'яті, що виникає у НРК як необоротній електрооптичний відгук під дією електричного поля [8, 9].

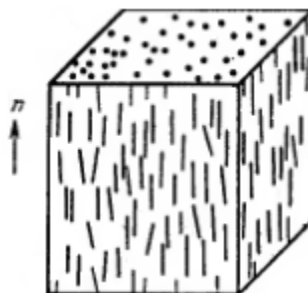


Рис. 2.2. Схематична будова нематичного рідкого кристалу.

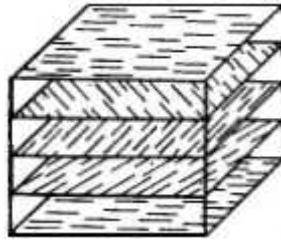


Рис. 2.3. Схематична будова холестеричного рідкого кристалу.

Перейдемо тепер до огляду розроблених феноменологічних теорій нематичних кольоїдів. У перших роботах [6, 10] на цю тему автори розглядають взаємодію сторонніх макромолекул між собою, коли вони знаходяться в нематичнім або смектичнім носіях. Домішкова макромолекула створює навколо себе спотворення рідкого кристалу. Спотворення поля директора РК можуть простягатися в об'ємі, що суттєво перевищує розміри самих домішкових частинок. Якщо області спотворень, наведених різними домішковими частинками, перекриваються, то кожна з тих частинок буде реагувати на ці спотворення поля директора, тобто ефективно взаємодіяти з іншими. В роботі [6] одержано асимптотичні вирази для енергій взаємодії в граничній випадку великих віддалей між домішками; також показано, що на типових віддальях (порядку десятків нанометрів) енергія взаємодії через середовище значно перевищує енергію прямої Ван дер Ваальсової взаємодії. Крім того, було розглянуто вплив магнетного поля, яке прикладене до комірки, і показано, що воно здійснює екранування взаємодії між домішковими частинками. Нажаль, автори не врахували (навіть у наближенні середнього самоузгодженого поля) ентропійні внески у вільну енергію системи «НРК–домішка» від розчину домішкових частинок, а також статистичного розподілу молекул самого рідкокристалічного носія, що, як буде показано далі, вносить суттєве доповнення до внутрішньої енергії системи.

Також в літературі обговорювалася взаємодія між Бровновими частинками у в'язкім рідкім середовищі [11]. Автор довів, що з урахуванням в'язкості та Бровнового руху частинок, між ними виникає слабка, але далекосяжна відштовхувальна взаємодія диполь–дипольного характеру. Фізична суть явища полягає в тім, що частинка, яка рухається, спричиняє рух і в навколишніх шарах середовища, що, в свою чергу, може впливати на сусідні частинки. В середньому такий рух не компенсується, а призводить до того, що завжди між частинками ефективно діють цілком детерміновані сили, але врахування таких сил є суттєвим лише тоді, коли взагалі відсутні інші механізми взаємодії між частинками.

Крім непрямой взаємодії через викривлене поле директора, між домішковими частинками завжди є мала пряма притягальна Ван дер Ваальсова взаємодія, що виникає завдяки тепловим флюктуаціям внутрішніх електричних диполів домішок. Для кулястих частинок однакового радіуса d_{im} її енергія має вигляд [12]:

$$U_{vdw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2d_{im}^2}{R(R+4d_{im})} + \frac{2d_{im}^2}{(R+2d_{im})^2} + \ln \frac{R(R+4d_{im})}{(R+2d_{im})^2} \right], \quad (2.1)$$

де R — віддаль між центрами частинок, A — Хамакєрова константа, яка у випадку втілення частинок у типовий РК в якості середовища модифікується до значення $A = 1, 1k_B T$. Ця взаємодія теж виявляється суттєвою на дуже малих віддальах або ж за відсутності інших типів взаємодій.

Автори роботи [13] показали, що з точністю до квадратичних членів, малих за збуренням директора, розподіл директора на великих віддальах від домішкової частинки в системі «НРК–домішка» матиме вигляд (з деяким параметром A^μ):

$$n_\mu = \frac{A^\mu}{r} + \frac{(\mathbf{p}^\mu, \mathbf{r})}{r^3} + \frac{c_{ij}^\mu r_i r_j}{r^5} + \dots, \quad (2.2)$$

де $\mathbf{p}^\mu(\mathbf{r})$ — ефективний чи то умовний «дипольний» момент системи (взагалі-то неелектричного походження), а $c_{ij}^\mu(\mathbf{r})$ — ефективний «квадрупольний» момент. З міркувань симетрії (стосовно інваріантності поля директора щодо обертань навколо виділеного директором напрямку та зміни знаку «дипольного» члена при переміщенні топологічного дефекту РК, спотвореного домішкою, згори донизу відносно тієї домішки) значення вказаних моментів матимуть наступний вигляд: $\mathbf{p}^\mu = (\mathbf{p}, \mathbf{n}_0)\mathbf{e}^\mu$, $c_{ij}^\mu = c(n_{0_i}e_j^\mu + e_i^\mu n_{0_j})$, де $\{\mathbf{e}^\mu\}$ — одиничні вектори у спотвореній середовищі, які відповідають напрямкам $\mu = x, y$ у середовищі з незбуреним директором $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. А в роботі [14] розглянуто розподіли директора навколо сферичної домішкової частинки у двох граничних випадках сильного та слабого зчеплення на поверхні частинки.

Для розгляду взаємодії між домішками вводяться топологічні «заряди», які описують дефекти в нематиках та взаємодіють між собою за законами, аналогічними до законів взаємодії електричних зарядів в електродинаміці [7]. У випадку сильного гомеотропного зчеплення [7] молекул нематика з шаровою домішковою частинкою ця частинка індукує топологічний «заряд» +1 («радіальний їжак») у РК. Повний «заряд» системи повинен залишитися незмінним (нульовим). Тому одна з можливостей компенсації топологічного «заряду», який виник внаслідок втілення («нейтральної») частинки в середовище, — це утворення «дипольної» конфігурації де-

фектів поля директора РК. Це означає, що дефект, який виник внаслідок втілення частинки має супроводжуватись створенням й дефекту типу «гіперболічного їжака» з топологічним «зарядом» -1 . Саме така ситуація є найбільш типовою в експериментах. Інша можливість — утворення дефекту типу кільця Сатурну (з топологічним «зарядом» $-1/2$) навколо екватора частинки. Така дисклінація може рухатися вздовж поверхні частинки, але єдиним стабільним положенням її має бути таке, що розташовується у екваторіальній площині, що перпендикулярна до незбуреного директора. Обидві, вище зазначені ситуації, є еквівалентними і неперервно переходять одна в іншу. Якщо енергія зчеплення знижується, то поле директора стає більш гладким і «кільце Сатурну» наближається безпосередньо до екватору на поверхні частинки [15]. Таке розташування дефектів навколо кулястої частинки домішки проілюстровано на рис 2.4. В літературі також досліджують взаємодію домішкової частинки (яка супроводжується індукованим нею дефектом) з топологічними дефектами (лініями дисклінації) самого РК [16]. Зазначимо, що топологічні дефекти спостерігаються не лише у РК-розчинах, а й у інших системах, наприклад, у системі «вода-піна» [17].

Експериментально виявлено, що у системі «НРК-домішка» є далекою кореляції густини [18]. Автори ж [13] показали, що й сила взаємодії пари кулястих домішок має мультипольний характер:

$$\frac{F}{4\pi K} = -\alpha^2 d_{1im}^2 d_{2im}^2 \frac{6}{R^4} + \beta^2 d_{1im}^3 d_{2im}^3 \frac{120}{R^6} - \alpha\beta d_{1im}^2 d_{2im}^2 (d_{1im} - d_{2im}) \frac{24}{R^5}, \quad (2.3)$$

де R — віддаль між домішками, d_{1im} , d_{2im} — радіуси домішок, α , β — безрозмірні матеріальні параметри НРК-середовища, K — середнє значення параметрів пружності НРК. Отже, домінуючою є диполь-дипольна взаємодія, а взаємодія типу диполь-квадруполь відсутня для частинок однакового радіуса. Такі висновки знайшли й експериментальне підтвердження [19]. В одній з останніх праць автори [20] одержують аналогічні результати як в межах мікроскопічної теорії (за допомогою рівнянь Орнштейна-Церніке), так і в рамках феноменологічної теорії.

Автори робіт [4, 5] теж знайшли вираз для енергії далекою парної взаємодії домішкових частинок, який узгоджується з виразом для сили (2.3); крім того, вони врахували ще й відмінності форми включень від сферичної і відповідну зміну значень енергії зчеплення нематичного середовища з домішками. Коли в системі присутня велика кількість домішкових частинок, зазначені відмінності призводять до додаткового екранування парної взаємодії, яка залежить від геометричної форми тих частинок. У випадку шарових включень, що розглянемо, таке екранування відсутнє. Також у тих роботах показано принципову можливість формування просторових структур з певним просторовим періодом.

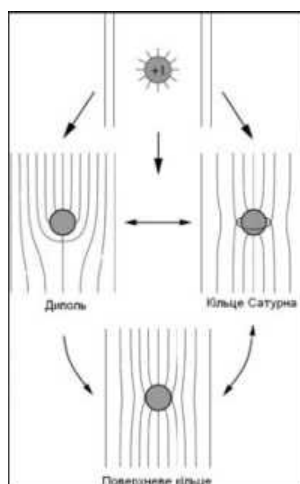


Рис. 2.4. Схема розташування дефектів в околі кулястої домішки [15].

Перейдемо до огляду експериментів, в яких досліджувалися кольоїди на основі НРК. Виконано багато експериментів, в яких спостерігалось формування модульованих структур у НРК, але здебільшого досліджувались двовимірні надструктури (рис. 2.5, 2.6) або одновимірні ланцюги [21].

Характерні значення періодів двовимірних структур становлять $2,4-3,0d_{im}$, де d_{im} — радіус силікатної домішкової частинки (5–25 нм); досліджуваний рідкий кристал — 5СВ. Початкову структуру було сформовано лазерним пінцетом, а потім одну частинку було переміщено і відпущено з оптичної пастки. З часом ця частинка знову зайняла відповідне положення в попередньо сформованій групі частинок. В експерименті, відображенім на рис. 2.6, автори виконали також мірювання енергії взаємодії відокремленої кольоїд-

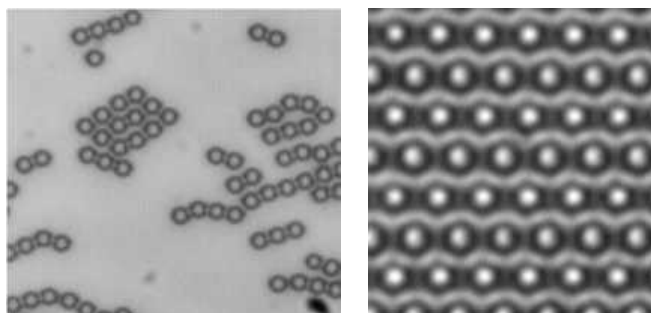


Рис. 2.5. Будова модульованих домішкових структур у НРК [22].

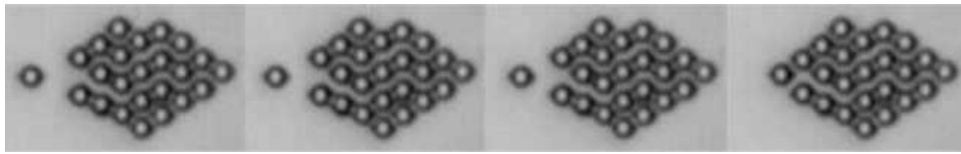


Рис. 2.6. Еволюція самовпорядкування двовимірних кільоїдів на основі НРК в часі (з інтервалом у 5 с) за експериментальними даними [22].

ної частинки з тією групою частинок в залежності від її віддалі до незайнятої позиції в кутку утвореної структурної групи (рис. 2.7). Також в літературі досліджують взаємодію частинок за температурою над фазовим переходом «нематик–ізотропна фаза», де домішкові частинки оточені шаром нематичної фази, що індукована змочуванням на їх поверхні [23].

Також в літературі описано прямі вимірювання сили, що діє між двома домішковими частинками в НРК. Автори [24] використовували в якості домішок краплини ферофлюїду з радіусом 16 нм, 28 нм, 50 нм, а в якості матриці слугував РК ZLI2248. Потім, прикладаючи зовнішнє магнетне поле, яке індукувало великі магнетні диполі в домішках, розміщали краплини на віддалі порядку 200 нм одна від одної. Після вимкнення магнетного поля далекосяжна взаємодія через поля викривлення директора нематика примушувала домішки знову наближатися одна до одної. На поверхні домішок виконувалися гомеотропні межові умови. З кожною частинкою був спряжений дефект типу «гіперболічного їжака» (рис. 2.4). В результаті було відновлено наступну емпіричну залежність сили, що діє між частинками, від віддалі між ними:

$$F(R) \cong CKd_{im}^4 / R^4, \tag{2.4}$$

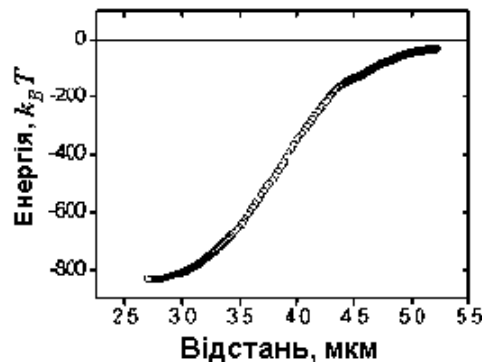


Рис. 2.7. Залежність енергії взаємодії однієї частинки з групою частинок за експериментом (при температурі T), відображеним на рис. 2.6 [22].

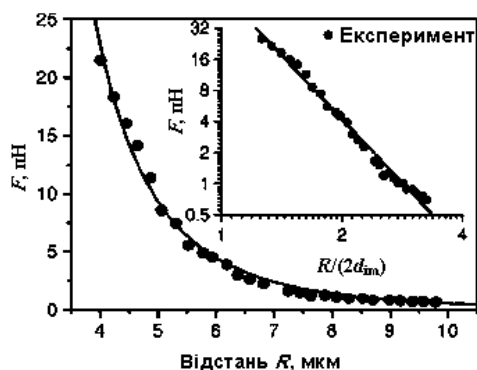


Рис. 2.8. Залежність сили, що виникає між кольоїдними частинками, від віддалі між ними (на вкладці — у логаритмічній шкалі) [25].

де K — середнє значення параметрів пружності нематика, d_{im} — радіус домішки, R — віддалі між центрами домішок, C — безрозмірна стала, експериментальне значення якої $C \cong 70$. Зазначимо, що комбінація $F(R)/d_{im}^4$ є тут незалежною від розміру частинок.

Автори [25] теж виконували прямі вимірювання сили взаємодії між кольоїдними частинками радіусом $d_{im} = 15$ нм у РК ZLI2806 (рис. 2.8). За допомогою лазерного пінцету з фіксованим світловим пучком одну з частинок занурювали в оптичну «пастку», а іншу переміщували за допомогою сканівного жмута. При переміщенні однієї частинки на деяку віддалі R від другої потужність лазера повільно зменшували доки домішка не звільнялась з «пастки». В момент звільнення й вимірювалась сила взаємодії між частинками,

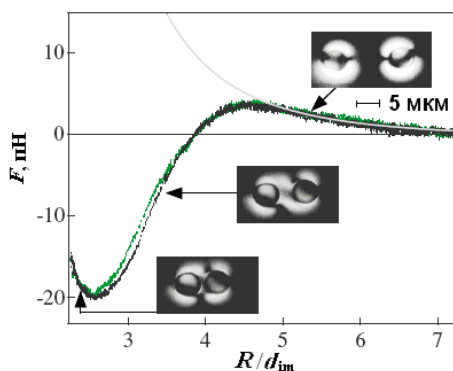


Рис. 2.9. Залежність сили, що діє між кольоїдними частинками, від віддалі між ними у випадку (б) за роботою [26] (значення 2 на вісі абсцис R/d_{im} відповідає віддалі центрів контактуючих домішок).

яка дорівнювала силі з боку оптичної «пастки». В експерименті реалізувалися гомеотропні умови зчеплення з поверхнею домішки, а топологічні «диполі» були паралельними щодо незбуреного директора \mathbf{n}_0 . Виявлена експериментальна залежність співпадає з (2.4), але зі сталою $C \cong 98$, що й проілюстровано на рис. 2.8.

В роботі [26] виконано прямі вимірювання сили взаємодії між кольоїдними частинками радіусом $d_{\text{im}} = 25,5$ нм у НРК MJ032358. На поверхні частинок забезпечено гомеотропні умови зчеплення з молекулами НРК. На відміну від попередніх робіт, автори [26] розглянули три випадки: (а) паралельну конфігурацію топологічних «диполів», які розташовані один за одним, (б) антипаралельну, де дефекти типу «гіперболічних їжаків» розташовані між частинками, (в) антипаралельну, коли між частинками немає дефектів. У випадках (а) і (в) експериментальні результати не відрізняються від наведених вище, а у випадку (б) залежність сили від віддалі між центрами частинок є немонотонною (рис. 2.9).

Автори пояснюють немонотонність сили взаємодії між кольоїдними частинками на малих віддальях зміною орієнтації топологічного «диполя», яка, в свою чергу, пояснюється тим, що при тих віддальях між двома частинками взаємодія між однією частинкою і дефектом, що спряжений з другою частинкою, посилюється.

В літературі є й приклади дослідження впливу немалої кількості домішкових частинок на фазові перетворення в рідких кристалах [27–29]. В цих експериментах вивчалися розчини кольоїдних частинок з розмірами порядку 7–10 нм на основі рідких кристалів 8CB, 4O.8, 8S5. При цьому застосовувалися аерофільні частинки двох типів: гідрофобні та гідрофільні. Автори міряли залежність тепломісткості від температури і значенню температури, за якої спостерігалась особливість тепломісткості, зіставляли фазове перетворення. При збільшенні концентрації домішок, температури фазових перетворень знижуються як для перетворення нематик–ізотропна фаза, так і для перетворення нематик–сметик А. Така залежність температури фазового перетворення від концентрації домішки є характерною для обох зазначених типів її частинок.

Доречно розглянути й роботу [30], де експериментально досліджено вплив порівняно великої концентрації домішкових частинок (5 ваг.%) на фазові перетворення рідких кристалів. В ній автори на прикладі системи, що складалася з НРК 5CB і домішок розмірами 100–250 нм та знаходилася в комірці з розмірами 0,5 мм між паралельними пластинами, спостерігали фазове перетворення з появою комірчастих структур (див. рис. 2.10) та виміряли його характеристики. Схема експерименту була наступною. За температури, що перевищує температуру ізотропізації бездомішкового НРК ($T_1 \cong 318$ К), домішки були розподілені рівномірно в об'ємі системи. При зниженні температури відбувається розпад системи з виділенням фаз з

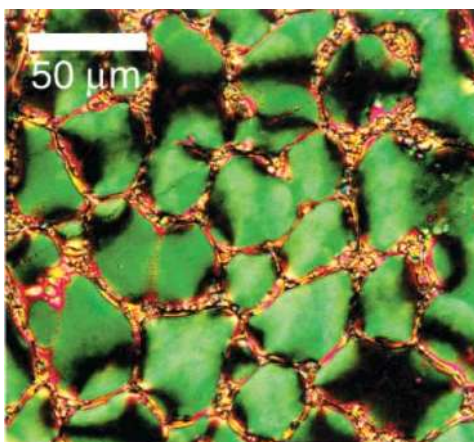


Рис. 2.10. Зображення комірчастої структури в тонкій плівці НРК з домішками [30].

ріжними концентраціями домішок.

Такий ефект розмежування можна пояснити гетерофазними флюктуаціями з появою зародків нематичної фази у верхнім околі температури переходу ізотроп–нематик. За температури, що нижче за температуру ізотропізації, системі енергетично вигідно зменшити концентрацію домішок у певних областях, а потім перетворити такі області в нематичну фазу; області ж з підвищеною концентрацією домішок утворюють залишкову ізотропну фазу. Тепер, коли в системі присутні дві фази, на межі поділу між ними виникає тиск, спричинений «середнім полем» нематика (так називаний «нематичний тиск»). З подальшим зниженням температури такий «нематичний тиск» зростає, і при досяганні деякого критичного значення (за певної температури $T_{0c} \cong 306,7\text{--}307,3\text{ K}$, що залежить від розміру частинок домішки) роздільна межа фаз зникає, а решта ізотропної рідини переходить у нематичний стан. Проте, нерівномірність розподілу домішок, яка була спричинена зазначеними процесами розмежування, залишається. А отже, таким чином формується комірчаста структура в НРК. Зниження температури за точку фазового перетворення лише підвищує «нематичний тиск», який на цьому етапі вже стабілізує нерівномірний розподіл домішок (і домішкова структура «зміцнюється»). Експериментально також було виявлено, що зі зменшенням розміру домішок одержуються більш цупкі структури.

Крім прямих мірянь сили взаємодії між кількоідними частинками, в літературі описано й численні комп'ютерні експерименти [31–36] (див., наприклад, рис. 2.11), в яких методами молекулярної динаміки, Монте-Карло і функціоналу густини розраховано

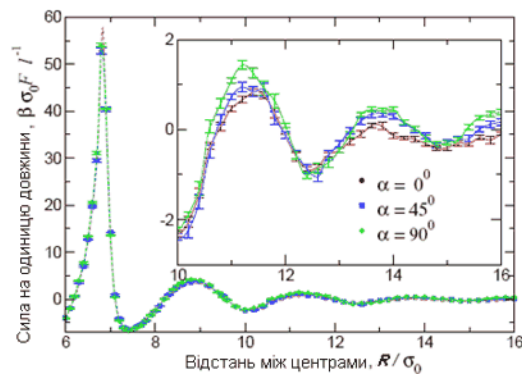


Рис. 2.11. Результати моделювання зведеної залежності нормальної компоненти сили взаємодії, що діє між кольоїдними частинками, від віддалі між ними [31] (на вкладці — залежність сили на немалих віддалях для різних орієнтацій α радіус-вектора, що з'єднує кольоїдні частинки в площині незбуреного директора, щодо системи координат).

ефективні сили взаємодії між кольоїдними частинками в НРК.

Зокрема, в роботі [32] виконано розрахунок розподілу густини НРК навколо одиничних домішок різних радіусів. Виявлено, що в такій системі присутні відхилення густини від її асимптотичного значення вдалині (вглиб об'єму нематика) від домішки, які є найбільш значимими в напрямку незбуреного директора. Чим менша за

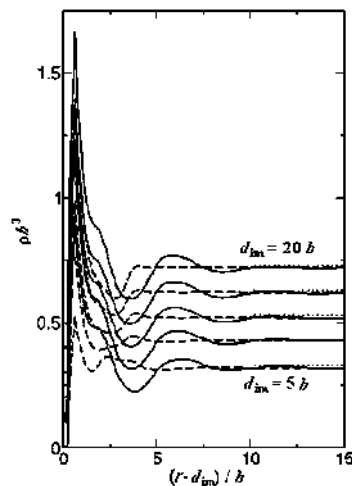


Рис. 2.12. Результати моделювання залежності профілю густини НРК від віддалі до поверхні частинки домішки [32] (суцільна лінія — густина НРК у напрямку незбуреного директора, пунктирна — в перпендикулярнім напрямку; b — довжина малої вісі молекулі НРК).

розміром домішка, тим такі відхилення густини простягаються у більший об'єм. Найбільші відхилення спостерігаються на поверхні домішки, а потім, осцилюючи, вони спадають зі збільшенням віддалі від поверхні. Зазначимо, що на немалих віддалях від поверхні домішки, які власне й цікавлять нас при побудові феноменологічної теорії взаємодії домішок у НРК, такі відхилення густини можуть бути значними, складаючи, наприклад, як і у [32], до 30% густини однорідного незбуреного нематика. Це проілюстровано на рис. 2.12, де зображено залежність профілю густини нематика від віддалі до поверхні частинки домішки заданих радіусів.

Автори [31] пояснили характер взаємодії домішка-домішка на близьких віддалях зміною відносного розташування і внутрішньої будови топологічних дефектів, що виникають при втіленні домішкових частинок, у НРК.

Зазначимо, що дослідження кількоїдних систем стикається з досить загальними фізичними проблемами, а методи дослідження наповнених рідких кристалів є спільними для багатьох фізичних систем з домішками [37–42].

3. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Розглянемо дисперсну систему, що займає об'єм V і складається із взаємодіючих підсистем — нематичного носія і сукупності домішкових кулястих частинок. В якості домішкових шарових частинок можуть виступати макромолекули або, наприклад, частинки аеросилу чи аерогелю з порівняно великою молекулярною масою та діаметром порядку $10\text{--}10^3$ нм, що є значно більшим, ніж характерний розмір молекул рідкокристалічного середовища.

При втіленні в носій таких шарових частинок відбувається спотворення рідкокристалічної структури завдяки наявності зчеплення (з ненульовою енергією) оточуючих молекул рідкого кристалу з частинками домішок. Такі спотворення поля директора РК можуть простягатися в об'ємі, що суттєво перевищує розміри самих домішкових частинок і навіть середній питомий об'єм системи, що припадає на одну домішкову частинку. Оскільки області спотворень, наведених різними домішковими частинками, перекриваються, то кожна з тих частинок буде реагувати на ці спотворення поля директора, тобто ефективно взаємодіяти з іншими. Це схематично проілюстровано на рис. 3.1.

Завдяки далекосяжному характеру непрямой взаємодії між домішковими частинками через їх взаємодію з молекулами рідкого кристалу енергія взаємодії між домішковими частинками значно перевищує їхню пряму Ван дер Ваальсову взаємодію (причому, навіть на характерних віддалях порядку їхнього діаметра).

Поведінка леґованого зразка залежить від структурно-фазового

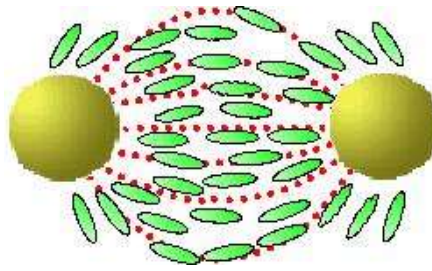


Рис. 3.1. Схема взаємодії між домішковими частинками через поля викривлення директора.

стану рідкокристалічного носія. Нехай вище деякої температури ізоτροпізації T_1 рідкий кристал перебуває в ізоτροпній фазі. Таким обставинам відповідає група просторової симетрії $S_1 \equiv R^3 \wedge O(3)$ (напівпрямий добуток групи тривимірних неперервних трансляцій на групу симетрії сфери, що включає в себе тривимірні ортогональні повороти та операцію інверсії).

Вважатимемо, що нижче температури T_1 має місце нематична (Н) мезофаза, яка характеризується наявністю вісі переважної орієнтації молекул та просторово однорідним розподілом шарових домішок. На відміну від ізоτροпної рідини, у мезоморфній фазі можливі далекоюсяжні кореляції між орієнтаціями видовжених молекул. Такому стану відповідає група симетрії $S_N \equiv R^3 \wedge D_{\infty h}$ [43] ($D_{\infty h}$ — група циліндра з віссю обертання C_{∞} , що є направленою вздовж вісі переважної орієнтації молекул рідкого кристала).

При подальшій охолодженні за певної температури T_{0c} (для якої $T_1 \geq T_{0c} \geq T_M$, де T_M — температура розтоплення РК) однорідний розподіл (взаємодіючих) домішок може зникати, і з'являтиметься так називана фокальна кінчна структура завдяки наявності шарів постійної товщини, що можуть вільно «ковзати» один щодо іншого. Переважна орієнтація молекул РК збережеться. Той факт, що шари вільно «ковзатимуть» один відносно іншого, вказує на відсутність далекого порядку вздовж їх площини. Така фаза нагадує смектик А і відрізняється від нематичної порушенням трансляційної симетрії вздовж вісі, яка є перпендикулярною до площини шару. Цьому стану відповідає група симетрії $S_A \equiv (R^2 \times Z) \wedge D_{\infty h}$, де Z — група дискретних трансляцій вздовж вісі переважної орієнтації молекул РК, наприклад (задля визначеності), вісі Oz , R^2 — група двовимірних неперервних трансляцій. Таким чином, фазове перетворення, що відбуватиметься з появою (модульованих) періодичних структур, з точки зору теорії симетрії нагадує фазовий перехід нематик–смектик А.

Густина носія (кількість молекул на одиницю об'єму) системи описується функцією розподілу $\rho(\mathbf{r})$ по «вузлах» $\{\mathbf{r}\}$ уявної ґратниці, причому $\rho(\mathbf{r}) \ll 1/V_m$, де V_m — власний об'єм молекули НРК. Усереднена густина носія визначається формулою:

$$\rho_0 \equiv V^{-1} \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad \rho_0 \ll 1/V_m.$$

Для опису розподілу частинок домішки використовуватимемо представлення типу квазіґратницевого газу. Центри шарових домішкових частинок знаходяться у деяких «міжвузлях» тієї ж уявної ґратниці, розподілених випадково по сітці $\{\mathbf{R}\}$, яка є вкладеною у сітку $\{\mathbf{r}\}$ рідкокристалічного носія і має таку ж кількість позицій. Відносну долю c_0 «міжвузлів» $\{\mathbf{R}\}$, зайнятих домішковими частинками, визначимо за формулою $c_0 \equiv N^{-1} \sum_{\mathbf{R} \in V} C(\mathbf{R}) = N^{-1} \sum_{\mathbf{R} \in V} c(\mathbf{R})$

($c_0 \ll 1$), де функція $C(\mathbf{R})$ дорівнює 1, якщо радіус-вектор \mathbf{R} вказує на зайняте «міжвузля» (із сукупності $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots\}$), і дорівнює 0, якщо \mathbf{R} вказує на «міжвузля», яке вільне від домішки:

$$C(\mathbf{R}) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{R} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots), \\ 0 & (\mathbf{R} \neq \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots); \end{cases} \quad c(\mathbf{R}) \text{ — одночастинкова функція розподілу}$$

частинок домішки, яка визначається за формулою $c(\mathbf{R}) \equiv \langle C(\mathbf{R}) \rangle$ [44, 45], де усереднення здійснюється за канонічним ансамблем домішкових частинок за додаткової умови сталости їх числа. $N \equiv V/V_m$ — повна кількість «вузлів», де можливе розташування молекул НРК. Такою ж є кількість «міжвузлів» у сітці, по якій можливе розташування частинок домішки; але фактично з них буде зайнято лише частину, а саме, $(\pi\sqrt{2}/6)V/V_{im} \approx 0,7405V/V_{im} \ll N$, де V_{im} — власний об'єм однієї домішкової частинки, тобто більша частина «міжвузлів» вкладеної квазіґратниці залишається «забльокованою» і незайнятою домішками: $c(\mathbf{R}) \ll 1$.

Нематичний носій описуватимемо й векторним полем директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, направленим вздовж льокальних осей переважної орієнтації молекул РК у околах точок $\{\mathbf{r}\}$. Первісну орієнтацію директора \mathbf{n}_0 вибрано вздовж вісі Oz : $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. Геометрію задачі відображено на рис. 3.2.

Пружню частину вільної енергії НРК-континууму запишемо наступним чином [7]:

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} \int_V \left\{ K_1 (\operatorname{divn})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rotn})^2 + K_3 [\mathbf{n} \times \operatorname{rotn}]^2 \right\} d\mathbf{r}, \quad (3.1)$$

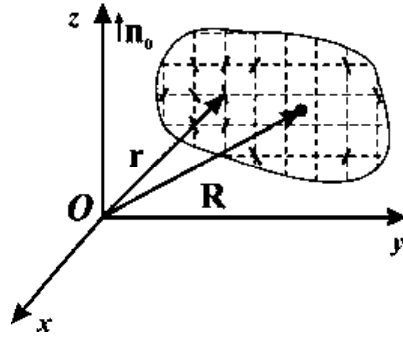


Рис. 3.2. Геометрія задачі.

де коефіцієнти K_1 , K_2 , K_3 характеризують орієнтаційну пружність щодо основних типів орієнтаційних спотворень: поперечного вигину (splay), кручення (twist) і повздовжнього вигину (bend), відповідно. Ці коефіцієнти неявно залежать від температури T через їх залежність від розподілу густини $\rho(\mathbf{r})$ і, насамперед, від скалярної величини $Q(T, \rho(\mathbf{r}), c_0)$, що докладно описує далекий орієнтаційний порядок системи. Вважатимемо K_j ($j = 1, 2, 3$) незалежними від \mathbf{r} і виражатимемо їх через усереднений параметер порядку $S(T, \rho_0, c_0) \equiv V^{-1} \int_V Q(T, \rho(\mathbf{r}), c_0) d\mathbf{r}$:

$$K_j(\rho(\mathbf{r}); Q(T, \rho(\mathbf{r}), c_0)) \cong K_j(\rho_0; S(T, \rho_0, c_0)) + \dots$$

Інша частина вільної енергії системи характеризує внесок від взаємодії молекул нематика з домішковими частинками:

$$\Delta F_{\text{rel}} = \sum_{\mathbf{R} \in V} c(\mathbf{R}) \int_V g(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{n}, \rho; Q(T, \rho, c_0)) d\mathbf{r}, \quad (3.2)$$

де $g(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{n}, \rho; Q(T, \rho, c_0))$ — густина енергії такої взаємодії.

У повній вільній енергії системи має місце внесок, що не залежить явно від орієнтації директора і у наближенні середнього самоузгодженого поля має наступний вигляд [46]:

$$F_{\text{pos}} = \Delta F_{\text{unfloc}} + k_B T \sum_{\mathbf{R} \in V} c(\mathbf{R}) \ln c(\mathbf{R}) + k_B T \sum_{\mathbf{R} \in V} (1 - c(\mathbf{R})) \ln (1 - c(\mathbf{R})) + \frac{1}{2} \iint_V \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') E(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; S) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + k_B T \int_V \rho(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} \right) d\mathbf{r}. \quad (3.3)$$

Тут $\Delta F_{\text{unfloc}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in V} c(\mathbf{R}) c(\mathbf{R}') U(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — внесок, що обумовлений

безпосередніми парними взаємодіями між домішковими частинками з потенціальною енергією (Ван дер Ваальсового типу) $U(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$. Наступні два доданки описують ентропійний внесок конфігураційної випадковості у просторовім розподілі домішки у вільну енергію. $E(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; S)$ характеризує енергію взаємодії між мікрочастинками рідкокристалічного носія. Нарешті останній член — ентропійно-конфігураційний внесок нематика.

Таким чином, повна вільна енергія досліджуваної системи:

$$F = F_0 + \Delta F_{\text{el}} + \Delta F_{\text{rel}} + \Delta F_{\text{pos}}. \quad (3.4)$$

Вона описується трьома варіаційними змінними $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ — векторним полем директора, $\rho(\mathbf{r})$ — функцією розподілу густини нематичного носія, $c(\mathbf{R})$ — функцією розподілу частинок домішки; тут F_0 — конфігураційно-незалежна частина вільної енергії.

Якщо систему розташовано у магнетнім полі, то потрібно враховувати, що молекулі типових нематиків (МББА, ПАА, 5СВ) є діаманетними, і для опису їх властивостей в магнетнім полі до об'ємної густини вільної енергії додають член:

$$-\chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 / 2; \quad (3.5)$$

тут χ_a — анізотропна частина діаманетної сприйнятливості $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ (яка для більшості нематиків є додатньою), \mathbf{H} — вектор напруженості зовнішнього магнетного поля.

4. РІВНЯННЯ РІВНОВАГИ І УМОВИ НЕСТАБІЛЬНОСТІ ОДНОРІДНОГО СТАНУ СИСТЕМИ

Задля знаходження рівнянь стану термодинамічно рівноважної системи і умов втрати нею стабільності розглядатимемо невеликі відхилення від початкового однорідного стану системи, за яких $c(\mathbf{R}) \equiv c_0 + \delta c(\mathbf{R})$, $\mathbf{n}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{n}_0 + \delta \mathbf{n}(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho_0 + \delta \rho(\mathbf{r})$. Спочатку розглянемо рівняння стану системи в умовах термодинамічної рівноваги в прямому просторі. Для цього застосуємо рівняння Ойлера–Лягранжа (див. також [47]):

$$2\lambda \mathbf{n} = -K_1 \text{grad}(\text{div} \mathbf{n}) + K_2 \{(\mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n}) \text{rot} \mathbf{n} + \text{rot}((\mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n}) \mathbf{n})\} - \\ - K_3 \{[[\mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n}] \times \text{rot} \mathbf{n}] + \text{rot}[\mathbf{n} \times [\mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n}]]\} + \sum_{\mathbf{R} \in V} c(\mathbf{R}) \frac{\delta g}{\delta \mathbf{n}}, \quad (4.1)$$

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{c(\mathbf{R})}{1 - c(\mathbf{R})} \right) + \sum_{\mathbf{R}' \in V} c(\mathbf{R}') U(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \int_V g(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{n}, \rho; Q) d\mathbf{r}, \quad (4.2)$$

$$M = k_B T \left\{ 1 + \ln(\rho(\mathbf{r}')/\rho_0) \right\} + \int_V \rho(\mathbf{r}) E(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; S) d\mathbf{r} + \sum_{\mathbf{R} \in V} c(\mathbf{R}) \frac{\delta g}{\delta \rho}. \quad (4.3)$$

Параметри Λ , μ , M у рівняннях (4.1)–(4.3) є невизначеними Лягранжовими множниками і враховують умови нормування директора, сталості числа домішкових частинок й кількості молекул РК-носія, відповідно. В загальному випадку $\Lambda(\mathbf{r}, \rho_0, c_0; S)$ є функцією \mathbf{r} , але надалі розглядатимемо випадок, коли $\Lambda = \Lambda(\rho_0, c_0; S)$.

Розвинемо густину енергії взаємодії молекул нематика з домішковими частинками в ряд по варіаційним змінним $\delta \mathbf{n}(\mathbf{r})$, $\delta \rho(\mathbf{r})$, $\delta c(\mathbf{R})$ з точністю до доданків другого порядку малости:

$$\begin{aligned} g((\mathbf{r} - \mathbf{R}); \mathbf{n}(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r})) &\approx g_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}_0, \rho_0) + \left. \frac{\delta g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}, \rho)}{\delta n_j} \right|_0 (n_j(\mathbf{r}) - n_{0j}) + \\ &+ \frac{1}{2} \left. \frac{\delta^2 g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}, \rho)}{\delta n_j \delta n_i} \right|_0 (n_j(\mathbf{r}) - n_{0j})(n_i(\mathbf{r}) - n_{0i}) + \\ &+ \left. \frac{\delta^2 g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}, \rho)}{\delta n_j \delta \rho} \right|_0 (n_j(\mathbf{r}) - n_{0j})(\rho(\mathbf{r}) - \rho_0) + \\ &+ \left. \frac{\delta g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}, \rho)}{\delta \rho} \right|_0 (\rho(\mathbf{r}) - \rho_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\delta^2 g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}, \rho)}{\delta \rho^2} \right|_0 (\rho(\mathbf{r}) - \rho_0)^2, \end{aligned} \quad (4.4)$$

де $g_0 \equiv g(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{n}_0, \rho_0; Q(T, \rho_0, c_0))$; похідні від g в «нулі» означають, що використовуються значення $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$, $c = c_0$, $\rho = \rho_0$ їх аргументів

в умовах вихідної однорідности. Похідні типу $\left. \frac{\delta^2 g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}, \rho)}{\delta n_j \delta \rho} \right|_0$ по-

значатимемо як $g''_{n_j \rho}(\mathbf{r})$. Значення Лягранжових множників знайдемо, спираючись на їх залежності від термодинамічних параметрів, що визначаються умовами рівноваги саме однорідного стану:

$$2\Lambda n_0 = c_0 \sum_{\mathbf{R} \in V} \left. \frac{\delta g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}, \rho)}{\delta n_j} \right|_0, \quad (4.5)$$

$$M = k_B T + \rho_0 \int_V E(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; S(T, \rho_0, c_0)) d\mathbf{r} + c_0 \sum_{\mathbf{R} \in V} \left. \frac{\delta g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}, \rho)}{\delta \rho} \right|_0, \quad (4.6)$$

$$\mu = k_B T \ln \frac{c_0}{1 - c_0} + c_0 \sum_{\mathbf{R}' \in V} U(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \int_V g_0 d\mathbf{r}. \quad (4.7)$$

Задля подальшого розгляду умови нестабільності системи застосуємо методу статичних флюктуаційних хвиль [48] за правилами:

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r} \in V} f(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad \text{і} \quad f(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \cong \frac{V}{N} \int_{\mathbf{k} \in BZ} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

з хвильовим вектором \mathbf{k} — параметром Фур'є-перетвору, де маємо відповідне сумування і інтегрування за векторами першої Бріллюєвської зони BZ , а $V/N = v$ — об'єм примітивної елементарної комірки ($v \cong V_m$). Дійсність деякої функції $f(\mathbf{r})$, що розглядається, накладає додаткову умову на Фур'є-компоненти: $\tilde{f}(\mathbf{k}) = \tilde{f}^*(-\mathbf{k})$.

Нагадаємо, що для зручності обрано $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$, і з умови нормування директора одержуємо:

$$\sum_{\mathbf{k}} (\delta \tilde{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \cdot \delta \tilde{\mathbf{n}}^*(\mathbf{k})) = -2(\mathbf{n}_0 \cdot \delta \tilde{\mathbf{n}}(\mathbf{0})). \quad (4.8)$$

Врахуємо умову (4.8) при мінімізації функціоналу F (3.4) також за допомогою методи невизначених Лягранжових множників. А з умов $\sum_{\mathbf{R} \in V} \delta c(\mathbf{R}) = 0$, $\int_V \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$, що відповідають умовам сталости числа домішкових частинок і кількості молекул РК-носія, одержуємо наступні значення Фур'є-компонент: $\delta \tilde{\rho}(\mathbf{0}) = 0$, $\delta \tilde{c}(\mathbf{0}) = 0$.

Знайдемо з точністю до другого порядку за $\delta \tilde{c}(\mathbf{k})$, $\delta \tilde{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$ і $\delta \tilde{\rho}(\mathbf{k})$ відповідні частини функціоналу вільної енергії F (3.4):

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{el}} \approx & \frac{1}{2} V \left\{ K_1 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (k_x \delta \tilde{n}_x + k_y \delta \tilde{n}_y + k_z \delta \tilde{n}_z) (k_x \delta \tilde{n}_x^* + k_y \delta \tilde{n}_y^* + k_z \delta \tilde{n}_z^*) + \right. \\ & + K_2 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (k_x \delta \tilde{n}_y - k_y \delta \tilde{n}_x) (k_x \delta \tilde{n}_y^* - k_y \delta \tilde{n}_x^*) + \\ & \left. + K_3 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} [(k_x \delta \tilde{n}_z - k_z \delta \tilde{n}_x) (k_x \delta \tilde{n}_z^* - k_z \delta \tilde{n}_x^*) + (k_y \delta \tilde{n}_z - k_z \delta \tilde{n}_y) (k_y \delta \tilde{n}_z^* - k_z \delta \tilde{n}_y^*)] \right\}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{rel}} \approx & V \left[\tilde{g}_0(\mathbf{0}) c_0 + \tilde{g}'_{n_j}(\mathbf{0}) \delta \tilde{n}_j(\mathbf{0}) + \frac{c_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}''_{n_j n_i}(\mathbf{0}) \delta \tilde{n}_j(\mathbf{k}) \delta \tilde{n}_i^*(\mathbf{k}) + \right. \\ & + \frac{c_0}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \tilde{g}''_{\rho \rho}(\mathbf{0}) \delta \rho(\mathbf{k}) \delta \rho^*(\mathbf{k}) + c_0 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \tilde{g}''_{n_j \rho}(\mathbf{0}) \delta \tilde{n}_j(\mathbf{k}) \delta \rho^*(\mathbf{k}) \\ & \left. + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \tilde{g}'_{n_j}(\mathbf{k}) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) \delta \tilde{n}_j^*(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \tilde{g}'_{\rho}(\mathbf{k}) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) \delta \rho^*(\mathbf{k}) \right], \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta F_{\text{pos}} \approx & \frac{1}{2} c_0^2 N \tilde{U}(\mathbf{0}) + \frac{V\nu}{2} \rho_0^2 \tilde{E}(\mathbf{0}) + \frac{1}{2} N \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \tilde{U}(\mathbf{k}) \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) \delta \tilde{c}^*(\mathbf{k}) + \\
 & + \frac{V\nu}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \tilde{E}(\mathbf{k}) \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) \delta \tilde{\rho}^*(\mathbf{k}) + k_B T V \frac{1}{2\rho_0} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) \delta \tilde{\rho}^*(\mathbf{k}) \\
 & + k_B T \left[c_0 \ln c_0 + (1 - c_0) \ln(1 - c_0) + \frac{1}{2c_0(1 - c_0)} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) \delta \tilde{c}^*(\mathbf{k}) \right],
 \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$F = \Delta F_{\text{el}} + \Delta F_{\text{rel}} + \Delta F_{\text{pos}} - \lambda V \left(\sum_{\mathbf{k}} \delta \tilde{n}_j(\mathbf{k}) \delta \tilde{n}_j^*(\mathbf{k}) + 2\delta \tilde{n}_z(\mathbf{0}) \right) \quad (4.12)$$

де в останньому доданку (4.12) λ — невизначений Лягранжів множник, яким враховується умова нормування (4.8).

У випадку $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$, застосовуючи рівняння Ойлера–Лягранжа (у вигляді типу $\frac{\partial F}{\partial(\text{Re}(\delta \tilde{n}_x(\mathbf{k})))} + i \frac{\partial F}{\partial(\text{Im}(\delta \tilde{n}_x(\mathbf{k})))} = 0$) для кожної варіаційної змінної задачі, одержуємо наступну систему рівнянь, де $\tilde{\lambda} = 2\lambda/c_0$:

$$\begin{aligned}
 & \left[K_1 k_x^2 + K_2 k_y^2 + K_3 k_z^2 + c_0 (\tilde{g}_{n_x n_x}''(\mathbf{0}) - \tilde{\lambda}) \right] \delta \tilde{n}_x(\mathbf{k}) + \\
 & + \left[(K_1 - K_2) k_x k_y + c_0 \tilde{g}_{n_x n_y}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_y(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}_{n_x}'(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) + \\
 & + \left[(K_1 - K_3) k_x k_z + c_0 \tilde{g}_{n_x n_z}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_z(\mathbf{k}) + \left[c_0 \tilde{g}_{n_x \rho}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) = 0,
 \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned}
 & \left[(K_1 - K_2) k_x k_y + c_0 \tilde{g}_{n_x n_y}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_x(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}_{n_y}'(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) + \\
 & + \left[K_1 k_y^2 + K_2 k_x^2 + K_3 k_z^2 + c_0 (\tilde{g}_{n_y n_y}''(\mathbf{0}) - \tilde{\lambda}) \right] \delta \tilde{n}_y(\mathbf{k}) + \\
 & + \left[(K_1 - K_3) k_y k_z + c_0 \tilde{g}_{n_y n_z}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_z(\mathbf{k}) + \left[c_0 \tilde{g}_{n_y \rho}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) = 0,
 \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned}
 & \left[(K_1 - K_3) k_x k_z + c_0 \tilde{g}_{n_x n_z}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_x(\mathbf{k}) + \left[c_0 \tilde{g}_{n_z \rho}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) + \\
 & + \left[(K_1 - K_3) k_y k_z + c_0 \tilde{g}_{n_y n_z}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_y(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}_{n_z}'(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) + \\
 & + \left[K_1 k_z^2 + K_3 (k_x^2 + k_y^2) + c_0 (\tilde{g}_{n_z n_z}''(\mathbf{0}) - \tilde{\lambda}) \right] \delta \tilde{n}_z(\mathbf{k}) = 0,
 \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned}
 & \left[c_0 \tilde{g}_{n_x \rho}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_x(\mathbf{k}) + \left[c_0 \tilde{g}_{n_y \rho}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_y(\mathbf{k}) + \left[c_0 \tilde{g}_{n_z \rho}''(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_z(\mathbf{k}) + \\
 & + \left[\tilde{g}_{\rho}'(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) + \left[c_0 \tilde{g}_{\rho \rho}''(\mathbf{0}) + \nu \tilde{E}(\mathbf{k}) + \frac{k_B T}{\rho_0} \right] \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) = 0,
 \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} & \left[\tilde{g}'_{n_x}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{n}_x(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}'_{n_y}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{n}_y(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}'_{n_z}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{n}_z(\mathbf{k}) + \\ & + \left[\frac{1}{v} U(\mathbf{k}) + \frac{k_B T}{v} \frac{1}{c_0(1-c_0)} \right] \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}'_{\rho}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) = 0. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Одержану систему рівнянь (4.14)–(4.17) записано для загального випадку без додаткових припущень стосовно енергії взаємодії між молекулами НРК і домішками, що дозволить у подальшому застосувати її для різних умов зчеплення на поверхні домішки. Система (4.14)–(4.17) враховує можливий відхил від початкового однорідного стану векторного поля директора, розподілу густини нематичного носія і розподілу частинок домішки. Застосовуючи рівняння Ойлера–Лягранжа $\frac{\partial F}{\partial \delta \tilde{n}_x(\mathbf{0})} = \frac{\partial F}{\partial \delta \tilde{n}_y(\mathbf{0})} = \frac{\partial F}{\partial \delta \tilde{n}_z(\mathbf{0})} = 0$ для $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, матимемо систему рівнянь для визначення Лягранжового множника:

$$\left[\tilde{g}''_{n_x n_x}(\mathbf{0}) - \tilde{\lambda} \right] \delta \tilde{n}_x(\mathbf{0}) + \tilde{g}''_{n_x n_y}(\mathbf{0}) \delta \tilde{n}_y(\mathbf{0}) + \tilde{g}''_{n_x n_z}(\mathbf{0}) \delta \tilde{n}_z(\mathbf{0}) = -\tilde{g}'_{n_x}(\mathbf{0}), \quad (4.18)$$

$$\tilde{g}''_{n_x n_y}(\mathbf{0}) \delta \tilde{n}_x(\mathbf{0}) + \left[\tilde{g}''_{n_y n_y}(\mathbf{0}) - \tilde{\lambda} \right] \delta \tilde{n}_y(\mathbf{0}) + \tilde{g}''_{n_y n_z}(\mathbf{0}) \delta \tilde{n}_z(\mathbf{0}) = -\tilde{g}'_{n_y}(\mathbf{0}), \quad (4.19)$$

$$\tilde{g}''_{n_x n_z}(\mathbf{0}) \delta \tilde{n}_x(\mathbf{0}) + \tilde{g}''_{n_y n_z}(\mathbf{0}) \delta \tilde{n}_y(\mathbf{0}) + \left[\tilde{g}''_{n_z n_z}(\mathbf{0}) - \tilde{\lambda} \right] \delta \tilde{n}_z(\mathbf{0}) = \tilde{\lambda} - \tilde{g}'_{n_z}(\mathbf{0}). \quad (4.20)$$

Розглянемо випадок, коли взаємодія матриці з частинками домішки є інваріантною щодо обертання системи як цілого. Тоді вважатимемо, що

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n}) = -(\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}))^2 \beta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|; \rho) / |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2, \quad (4.21)$$

$$g'_{n_i} = -2\beta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|; \rho) (\mathbf{r} - \mathbf{R})_i (\mathbf{r} - \mathbf{R})_z / |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2, \quad (4.22)$$

для $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| > d_{\text{im}}$, де β — функція, що характеризує радіальну залежність густини взаємодії системи НРК–домішка. Для $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \leq d_{\text{im}}$ вважатимемо, що $g \equiv 0$. Вираз (4.21) відповідає гомеотропним умовам зчеплення на поверхні частинок домішки (тобто дефектів векторного поля директора типу «радіальний їжак»), що реалізується у більшості експериментів.

Застосуємо розвинення

$$e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{s})} = 4\pi \sum_{p=0}^{\infty} i^p I_p(|\mathbf{k}|s) \sum_{q=-p}^p Y_{pq}(\mathbf{k}) Y_{pq}^*(\mathbf{s}),$$

де I_p визначається циліндричною Бесселевою функцією p -го порядку, а $Y_{pq}(\mathbf{k})$ — сферична функція кутів орієнтації $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ щодо $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z = \mathbf{n}_0$) [49]:

$$\tilde{\mathbf{g}}'_n \approx -\frac{2}{v} \int_{d_{\text{im}}}^{\infty} ds \beta(s) s^2 \left\{ \mathbf{n}_0 \frac{4\pi I_0(ks)}{3} + \begin{bmatrix} \mathbf{e}_x \sqrt{\frac{4\pi}{15}} \frac{Y_{21}(\mathbf{k}) + Y_{21}^*(\mathbf{k})}{2} + \\ + \mathbf{e}_y \sqrt{\frac{4\pi}{15}} \frac{Y_{21}(\mathbf{k}) - Y_{21}^*(\mathbf{k})}{2i} + \\ + \mathbf{n}_0 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{20}(\mathbf{k}) \end{bmatrix} I_2(ks) \right\}. \quad (4.23)$$

З виразу (4.23) видно, що $|\tilde{\mathbf{g}}'_n(\mathbf{k}, \mathbf{n}_0, \rho_0)|^2$ залежить лише від кута між \mathbf{k} і незбуреним директором \mathbf{n}_0 , і, насамперед, слід перевірити: чи з'являється при зменшенні температури першою та надструктура, хвильовий вектор якої \mathbf{k}_0 є паралельним до \mathbf{n}_0 (\mathbf{k}_0 визначає просторовий період утвореної модульованої структури $a = 2\pi/|\mathbf{k}_0|$)?

Знайдемо Фур'є-компоненти, що входять у (4.13)–(4.17) і (4.18)–(4.20):

$$\tilde{g}'_{n_x}(\mathbf{k}) = \frac{8\pi}{v} \frac{k_x k_z}{k^2} \int_{d_{\text{im}}}^{\infty} ds \beta(s) s^2 \left[\frac{3}{(ks)^3} \sin(ks) - \frac{3}{(ks)^2} \cos(ks) - \frac{1}{ks} \sin(ks) \right], \quad (4.24)$$

$$\tilde{g}'_{n_y}(\mathbf{k}) = \frac{8\pi}{v} \frac{k_y k_z}{k^2} \int_{d_{\text{im}}}^{\infty} ds \beta(s) s^2 \left[\frac{3}{(ks)^3} \sin(ks) - \frac{3}{(ks)^2} \cos(ks) - \frac{1}{ks} \sin(ks) \right], \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}'_{n_z}(\mathbf{k}) &= -\frac{8\pi}{3v} \int_{d_{\text{im}}}^{\infty} ds \beta(s) s^2 \frac{\sin(ks)}{ks} + \\ &+ \frac{8\pi}{3v} \frac{3k_z^2 - k^2}{k^2} \int_{d_{\text{im}}}^{\infty} ds \beta(s) s^2 \left[\frac{3}{(ks)^3} \sin(ks) - \frac{3}{(ks)^2} \cos(ks) - \frac{1}{ks} \sin(ks) \right], \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}'_{\rho}(\mathbf{k}) &= -\frac{4\pi}{3v} \int_{d_{\text{im}}}^{\infty} ds \beta'_{\rho}(s) s^2 \frac{\sin(ks)}{ks} + \\ &+ \frac{4\pi}{3v} \frac{3k_z^2 - k^2}{k^2} \int_{d_{\text{im}}}^{\infty} ds \beta'_{\rho}(s) s^2 \left[\frac{3}{(ks)^3} \sin(ks) - \frac{3}{(ks)^2} \cos(ks) - \frac{1}{ks} \sin(ks) \right], \end{aligned} \quad (4.27)$$

де $k^2 = |\mathbf{k}|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$, $s = |\mathbf{r} - \mathbf{R}|$, а d_{im} — радіус домішкової час-

тинки.

У випадку $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ маємо:

$$\tilde{g}_0(\mathbf{0}) = -\frac{4\pi}{3v} \int_{d_{\text{im}}}^{\infty} ds \beta(s) s^2, \quad (4.28)$$

$$\tilde{g}'_{n_x}(\mathbf{0}) = \tilde{g}'_{n_y}(\mathbf{0}) = \mathbf{0}, \quad \tilde{g}'_{n_z}(\mathbf{0}) = 2\tilde{g}_0(\mathbf{0}), \quad (4.29)$$

$$\tilde{g}'_{\rho}(\mathbf{0}) = \tilde{g}'_{0\rho}(\mathbf{0}), \quad \tilde{g}''_{\rho\rho}(\mathbf{0}) = \tilde{g}''_{0\rho\rho}(\mathbf{0}), \quad \tilde{g}''_{n_z\rho}(\mathbf{0}) = 2\tilde{g}'_{0\rho}(\mathbf{0}), \quad (4.30)$$

$$\tilde{g}''_{n_x n_x}(\mathbf{0}) = \tilde{g}''_{n_y n_y}(\mathbf{0}) = \tilde{g}''_{n_z n_z}(\mathbf{0}) = 2\tilde{g}_0(\mathbf{0}), \quad (4.31)$$

$$\tilde{g}''_{n_x n_y}(\mathbf{0}) = \tilde{g}''_{n_x n_z}(\mathbf{0}) = \tilde{g}''_{n_y n_z}(\mathbf{0}) = \tilde{g}''_{n_x \rho}(\mathbf{0}) = \tilde{g}''_{n_y \rho}(\mathbf{0}) = \mathbf{0}. \quad (4.32)$$

Якщо вважати прямі взаємодії між частинками домішки та між мікрочастинами рідкокристалічного носія центральними, то їх Фур'є-компоненти матимуть вигляд:

$$U(|\mathbf{k}|) = \frac{4\pi}{v} \int_0^{\infty} ds U(s) s^2 \frac{\sin(ks)}{ks}, \quad (4.33)$$

$$E(|\mathbf{k}|) = \frac{4\pi}{v} \int_0^{\infty} ds E(s) s^2 \frac{\sin(ks)}{ks}. \quad (4.34)$$

Підставляючи вирази (4.28)–(4.32) в систему (4.18)–(4.20) одержимо спрощену систему рівнянь для конкретного вигляду взаємодії (4.21), з якої можна одержати значення Лягранжового множника:

$$\lambda = c_0 g_0(\mathbf{0}). \quad (4.35)$$

Розглянемо умови, коли уможливлуватиметься виникнення модульованої структури.

Підставляючи вирази (4.24)–(4.34) у систему (4.13)–(4.17), враховуючи вираз для Лягранжового множника (4.35), одержимо модельну систему однорідних алгебричних рівнянь стосовно $\delta\tilde{n}_i(\mathbf{k})$ ($i = x, y, z$), $\delta\tilde{\rho}(\mathbf{k})$, $\delta\tilde{c}(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} & [K_1 k_x^2 + K_2 k_y^2 + K_3 k_z^2] \delta\tilde{n}_x(\mathbf{k}) + [(K_1 - K_2) k_x k_y] \delta\tilde{n}_y(\mathbf{k}) + \\ & + [(K_1 - K_3) k_x k_z] \delta\tilde{n}_z(\mathbf{k}) = -[\tilde{g}'_{n_x}(\mathbf{k})] \delta\tilde{c}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned} & [(K_1 - K_2) k_x k_y] \delta\tilde{n}_x(\mathbf{k}) + [K_1 k_y^2 + K_2 k_x^2 + K_3 k_z^2] \delta\tilde{n}_y(\mathbf{k}) + \\ & + [(K_1 - K_3) k_y k_z] \delta\tilde{n}_z(\mathbf{k}) = -[\tilde{g}'_{n_y}(\mathbf{k})] \delta\tilde{c}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} & \left[(K_1 - K_3) k_x k_z \right] \delta \tilde{n}_x(\mathbf{k}) + \left[(K_1 - K_3) k_y k_z \right] \delta \tilde{n}_y(\mathbf{k}) + \\ & + \left[K_1 k_z^2 + K_3 (k_x^2 + k_y^2) \right] \delta \tilde{n}_z(\mathbf{k}) = - \left[\tilde{g}'_{n_z}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) - \left[c_0 \tilde{g}''_{n_z \rho}(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (4.38)$$

$$\left[c_0 \tilde{g}''_{n_z \rho}(\mathbf{0}) \right] \delta \tilde{n}_z(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}'_{\rho}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) + \left[c_0 \tilde{g}''_{\rho \rho}(\mathbf{0}) + \nu \tilde{E}(\mathbf{k}) + \frac{k_B T}{\rho_0} \right] \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) = 0, \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} & \left[\tilde{g}'_{n_x}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{n}_x(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}'_{n_y}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{n}_y(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}'_{n_z}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{n}_z(\mathbf{k}) + \\ & + \left[U(\mathbf{k}) / \nu + k_B T / \{ \nu c_0 (1 - c_0) \} \right] \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) + \left[\tilde{g}'_{\rho}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) = 0. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Для існування нетривіального розв'язку системи (4.36)–(4.40) необхідне виконання умови рівності нулю її детермінанта, що, в свою чергу, визначає точку $T_{\text{bif}}(\rho_0, c_0)$ розгалуження (біфуркації) розв'язку, за якої втрачається стійкість однорідного стану щодо перетворення у неоднорідний.

Таким чином знаходиться профіль викривлення директора і розподіл густини рідкокристалічного носія (δ_{iz} — Кронекерів символ):

$$\begin{aligned} \delta \tilde{n}_i(\mathbf{k}) = & - \frac{1}{K_1 K_3 k^4} \left\{ \left[(K_3 - K_1) (\mathbf{k} \cdot \tilde{g}'_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})) k_i + K_1 k^2 \tilde{g}'_{n_i}(\mathbf{k}) \right] \delta \tilde{c}(\mathbf{k}) + \right. \\ & \left. + \left[c_0 (K_3 - K_1) k_z \tilde{g}''_{n_z \rho}(\mathbf{0}) k_i + c_0 K_1 k^2 \tilde{g}''_{n_z \rho}(\mathbf{0}) \delta_{iz} \right] \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) \right\}, \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} \delta \tilde{\rho}(\mathbf{k}) = & \\ = & - \frac{\tilde{g}'_{\rho}(\mathbf{k}) - \frac{c_0}{K_1 K_3 k^4} \left[(K_3 - K_1) (\mathbf{k} \cdot \tilde{g}'_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})) k_z + K_1 k^2 \tilde{g}'_{n_z}(\mathbf{k}) \right] \tilde{g}''_{n_z \rho}(\mathbf{0})}{\frac{k_B T}{\rho_0} + \nu \tilde{E}(\mathbf{k}) + c_0 \tilde{g}''_{\rho \rho}(\mathbf{0}) - \frac{c_0^2}{K_1 K_3 k^4} \left[(K_3 - K_1) k_z^2 + K_1 k^2 \right] \left[\tilde{g}''_{n_z \rho}(\mathbf{0}) \right]^2} \delta \tilde{c}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (4.42)$$

З умови нетривіальності розв'язку рівнянь (4.36)–(4.40) у вигляді

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\nu c_0 (1 - c_0)} + \frac{1}{\nu} \tilde{U}(\mathbf{k}) - \frac{1}{K_1 K_3 k^4} \left[(K_3 - K_1) \left| (\mathbf{k} \cdot \tilde{g}'_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})) \right|^2 + K_1 k^2 \left| \tilde{g}'_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \right|^2 \right] - \\ & - \frac{\left| \tilde{g}'_{\rho}(\mathbf{k}) - \frac{c_0}{K_1 K_3 k^4} \left[(K_3 - K_1) (\mathbf{k} \cdot \tilde{g}'_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})) k_z + K_1 k^2 \tilde{g}'_{n_z}(\mathbf{k}) \right] \tilde{g}''_{n_z \rho}(\mathbf{0}) \right|^2}{\frac{k_B T_{\text{bif}}}{\rho_0} + \nu \tilde{E}(\mathbf{k}) + c_0 \tilde{g}''_{\rho \rho}(\mathbf{0}) - \frac{c_0^2}{K_1 K_3 k^4} \left[(K_3 - K_1) k_z^2 + K_1 k^2 \right] \left[\tilde{g}''_{n_z \rho}(\mathbf{0}) \right]^2} = 0 \end{aligned} \quad (4.43)$$

знайдемо умову втрати стійкості.

Взагалі ж Фур'є-компоненту енергії ефективної, — прямої разом з непрямю, — парної взаємодії між домішковими частинками, що виступає колективним механізмом формування (модульованих) періодичних структур, визначатимемо наступним чином:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = & \tilde{U}(\mathbf{k}) - \frac{\nu}{K_1 K_3 k^4} \left[(K_3 - K_1) |(\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{g}}'_n(\mathbf{k}))|^2 + K_1 k^2 |\tilde{\mathbf{g}}'_n(\mathbf{k})|^2 \right] - \\ & - \nu \frac{\left| \tilde{\mathbf{g}}'_p(\mathbf{k}) - \frac{c_0}{K_1 K_3 k^4} \left[(K_3 - K_1) (\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{g}}'_n(\mathbf{k})) k_z + K_1 k^2 \tilde{\mathbf{g}}'_{n_z}(\mathbf{k}) \right] \tilde{\mathbf{g}}''_{n_z, p}(\mathbf{0}) \right|^2}{\frac{k_B T}{\rho_0} + \nu \tilde{E}(\mathbf{k}) + c_0 \tilde{\mathbf{g}}''_{\rho\rho}(\mathbf{0}) - \frac{c_0^2}{K_1 K_3 k^4} \left[(K_3 - K_1) k_z^2 + K_1 k^2 \right] [\tilde{\mathbf{g}}''_{n_z, p}(\mathbf{0})]^2}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Зазначимо, що у співвідношення (4.41)–(4.44) і надалі не входить параметер пружності K_2 , що відповідає за спротив крученню НРК.

Припускаючи, що першою з'являється структура, хвильовий вектор якої є паралельним до \mathbf{n}_0 , тобто $\mathbf{k}_0 = (0, 0, k_{0z})$, спростимо рівняння (4.43):

$$\begin{aligned} T_{\text{bif}} = & - \frac{c_0(1-c_0)}{k_B} \left[\tilde{U}(k_{0z}) - \frac{\nu}{K_1 k_{0z}^2} |\tilde{\mathbf{g}}'_{n_z}(k_{0z})|^2 - \right. \\ & \left. - \nu \frac{\left| \tilde{\mathbf{g}}'_p(k_{0z}) - \frac{c_0}{K_1 k_{0z}^2} \tilde{\mathbf{g}}'_{n_z}(k_{0z}) \tilde{\mathbf{g}}''_{n_z, p}(\mathbf{0}) \right|^2}{\frac{k_B T_{\text{bif}}}{\rho_0} + \nu \tilde{E}(k_{0z}) + c_0 \tilde{\mathbf{g}}''_{\rho\rho}(\mathbf{0}) - \frac{c_0^2}{K_1 k_{0z}^2} [\tilde{\mathbf{g}}''_{n_z, p}(\mathbf{0})]^2} \right]. \end{aligned} \quad (4.45)$$

При цьому Фур'є-компонента енергії ефективної парної взаємодії між домішковими частинками для вектора $\mathbf{k}_0 = (0, 0, k_{0z})$ виглядатиме наступним чином:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{\text{eff}}(k_{0z}) \equiv & \tilde{U}(k_{0z}) - \\ & - \frac{\nu}{K_1 k_{0z}^2} |\tilde{\mathbf{g}}'_{n_z}(k_{0z})|^2 - \nu \frac{\left| \tilde{\mathbf{g}}'_p(k_{0z}) - \frac{c_0}{K_1 k_{0z}^2} \tilde{\mathbf{g}}'_{n_z}(k_{0z}) \tilde{\mathbf{g}}''_{n_z, p}(\mathbf{0}) \right|^2}{\frac{k_B T}{\rho_0} + \nu \tilde{E}(k_{0z}) + c_0 \tilde{\mathbf{g}}''_{\rho\rho}(\mathbf{0}) - \frac{c_0^2}{K_1 k_{0z}^2} [\tilde{\mathbf{g}}''_{n_z, p}(\mathbf{0})]^2}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Енергія ефективної парної взаємодії $V_{\text{eff}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ у координатнім

просторі має далекоюсяжний характер залежності від $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$, що на якіснім рівні співпадає з висновком, одержаним іншими авторами (див. бібліографію у розд. 2).

Крім того, нагадаємо, що $\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{k})$ не залежить від макропараметрів системи (що є методично важливим для чисельних розрахунків), проте є залежність від ν — об'єму примітивної елементарної комірки уявної ґратниці.

В загальнім випадку енергія взаємодії між домішковими частинками залежить від температури, густини нематичного носія та її концентрації домішки. Коректне врахування таких залежностей уможливилює цілеспрямоване керування структурою й властивостями системи «НРК–домішка».

Розглянемо випадок, коли досліджувану систему розміщено у магнетнім полі з компонентами $\mathbf{H} = (0, 0, H)$, паралельнім до незбуреного директора \mathbf{n}_0 . В такому разі до густини вільної енергії для опису властивостей системи «НРК–домішка» в магнетнім полі додамо член (3.5).

Надалі дослідимо випадок наявності лише однієї компоненти у модульовального вектора: $\mathbf{k}_0 = (0, 0, k_{0z})$.

З врахуванням наявності магнетного поля Ляґранжів множник (4.35) подамо у вигляді:

$$\lambda' = c_0 g_0(\mathbf{0}) - \frac{\chi_a H^2}{2}. \quad (4.47)$$

Вираз для температури втрати стійкості системи за умов, обговорених при одержанні формули (4.45), матиме вигляд:

$$\begin{aligned} T_{\text{bif}} = & -\frac{c_0(1-c_0)}{k_B} \times \\ & \times \left[\tilde{U}(k_{0z}) - \frac{\nu}{K_1 k_{0z}^2 + \chi_a H^2} \left| \tilde{g}'_{n_z}(k_{0z}) \right|^2 - \right. \\ & \left. - \nu \frac{\left| \tilde{g}'_{\rho}(k_{0z}) - \frac{c_0}{K_1 k_{0z}^2 + \chi_a H^2} \tilde{g}'_{n_z}(k_{0z}) \tilde{g}''_{n,\rho}(\mathbf{0}) \right|^2}{\frac{k_B T_{\text{bif}}}{\rho_0} + \nu \tilde{E}(k_{0z}) + c_0 \tilde{g}''_{\rho\rho}(\mathbf{0}) - \frac{c_0^2}{K_1 k_{0z}^2 + \chi_a H^2} \left[\tilde{g}''_{n,\rho}(\mathbf{0}) \right]^2} \right]. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Таким чином, у виразі для температури втрати стійкості системи (4.48), поряд із залежністю від температури, густини нематичного носія та концентрації домішки, маємо її залежність від прикладеного магнетного поля, що забезпечує додаткові можливості керування структурою й властивостями системи.

5. ЧИСЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ

Для чисельного оцінювання за одержаними формулами (4.43)–(4.46) знехтуємо енергетичними параметрами прямої взаємодії, $U(\mathbf{k})$, які, в основному, відповідають парній взаємодії Ван дер Вальсового типу між домішковими частинками. Це можна зробити, тому що на характерних віддальях (навіть порядку розміру домішки) така взаємодія виявляється на декілька порядків меншою за енергію, ніж непряма (тобто за рахунок викривлення поля директора НРК). Енергію ж $E(\mathbf{k})$, що описує взаємодію між мікрочастинами НРК-носія, враховуватимемо за допомогою потенціалу типу потенціалу Леннард-Джонса.

Параметризуємо радіальний фактор у виразі густини енергії взаємодії РК-матриці з частинками домішки (4.21) наступним чином:

$$\beta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|; \rho) \cong A \rho \exp(-\kappa(|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - d_{\text{im}})/d_{\text{im}}), \quad (5.1)$$

де ρ — об'ємна густина носія; A і κ — параметри, що характеризують величину енергії взаємодії між домішковою частинкою та молекулою НРК і мають різні значення в залежності від розміру домішки та сорту і концентрації сурфактанту, яким оброблено поверхню домішки. Такий вибір параметризації залежності (5.1) впливає з явного вигляду функціоналу вільної енергії (3.4) і з тієї умови, що за відсутності НРК-носія внесок у енергію взаємодії між домішками, пов'язаний з викривленням поля директора, має зникати.

В якості матриці досліджувались різні типи рідких кристалів (ПАА, МББА, 5СВ, 8СВ), але оскільки результати подібні у всіх випадках наведемо їх лише для 8СВ. Типові значення характеристик складу системи, що входять до виразів (4.45), (4.46) і які використовувалися нами в розрахунках, становлять $c_0 = 0,0424$ [27], [29] та $\rho_0 = 2,9 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ [50]. Значення параметрів пружності K_1 та K_3 будемо вважати залежними від температури у відповідності до експериментальних даних, яких наведено в статті [50]. Розрахунки виконано для частинок домішок двох розмірів, які найчастіше зустрічаються в наявних експериментах (див. [22–36]): $d_{\text{im}} = 5 \cdot 10^3$ нм та $d_{\text{im}} = 50$ нм.

Зупинімося на аналізі формули (4.44) для Фур'є-компонент (з довільним \mathbf{k}) енергій міждомішкової взаємодії. Варто зазначити, що помітний внесок у значення Фур'є-компонент енергій взаємодії вносить і останній член у (4.44), який враховує можливість неоднорідних збурень розподілу густини рідкокристалічного носія. Важливість врахування такої залежності можна пояснити тим, що, як показують модельні чисельні розрахунки [32], найбільші відхилення густини НРК від середнього значення спостерігаються саме на поверхні домішок, причому, в напрямку незбуреного директора. То-

му, навіть із радіусом «екранування» радіально-залежної частини (5.1) густини взаємодії домішка–НРК порядку довжини декількох молекул НРК сукупність молекул, що знаходяться біля поверхні домішки, все ж суттєво впливає на енергетику взаємодії домішка–домішка. Цей внесок зазвичай не враховували в літературі при побудові феноменологічних теорій, проте нерідко досліджували чисельно [32]. Таким чином, ми можемо розрахувати Фур'є-компоненти енергій взаємодії (4.44) в оберненому просторі. У випадку обраної параметризації енергії взаємодії РК-матриці з частинками домішки (4.21), (5.1) вираз (4.44) виявляється залежним від модуля $|\mathbf{k}|$ і компоненти k_z вектора \mathbf{k} , причому є симетричним щодо площини $k_z = 0$. Побудовані поверхні (4.44) в оберненому просторі для енергій взаємодії між домішками з радіусами $d_{\text{im}} = 5 \cdot 10^3$ нм або $d_{\text{im}} = 50$ нм див. на рис. 5.1. В розрахунках використовувалися значення параметру κ такі, щоб радіус екранування дорівнював довжині однієї молекули НРК. Параметер A вибирався з міркувань про те, щоб одержана температура втрати стійкості щодо утворення модульованих структур потрапляла в інтервал температур існування НРК-фази. Одержати значення температури втрати стійкості, а за нею й визначити параметер теорії A можна з експериментальних даних.

Оцінимо компоненти вектора \mathbf{k}_0 , який відповідає мінімуму Фур'є-компоненти енергії ефективної міждомішкової взаємодії (або максимальній температурі втрати стійкості) та періоду утвореної (модульованої) структури. Розв'язавши чисельно рівняння (4.43) щодо T_{bif} , одержуємо декілька гілок розв'язку, з яких, з врахуванням обмеження на шукане значення $k_{0z} \leq 2\pi/(2d_{\text{im}})$, коли період (модульованої) структури не може бути меншим, ніж діаметер домішки, виберемо те одне значення, за якого вільна енергія системи є мінімальною. Для частинок домішки з радіусом $d_{\text{im}} = 5 \cdot 10^3$ нм одержуємо значення $k_{0z} = 3474 \text{ см}^{-1}$, $k_{0x} = k_{0y} = 1815 \text{ см}^{-1}$, які відповідають періоду $a_z = 3,62d_{\text{im}}$, $a_x = a_y = 6,92d_{\text{im}}$, а для частинок з $d_{\text{im}} = 50$ нм — $k_{0z} = 3,409 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, $k_{0x} = k_{0y} = 1,664 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, що відповідають періоду $a_z = 3,69d_{\text{im}}$ і $a_x = a_y = 7,55d_{\text{im}}$. Ці значення якісно збігаються з наявними даними експерименту [22] і слабо змінюються в усьому інтервалі температур існування НРК. Крім того, значення хвильового вектора, що відповідає мінімуму Фур'є-компоненти енергії $\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{k})$ залежить від параметру κ «екранування» при сталім A : при зменшенні κ (збільшенні радіуса дії потенціалу $g(\mathbf{r} - \mathbf{R}; \mathbf{n})$) хвильовий вектор зменшується (період модульованих структур зростає). Це можна пояснити тим, що більша кількість молекул НРК бере участь у ефективній міждомішковій взає-

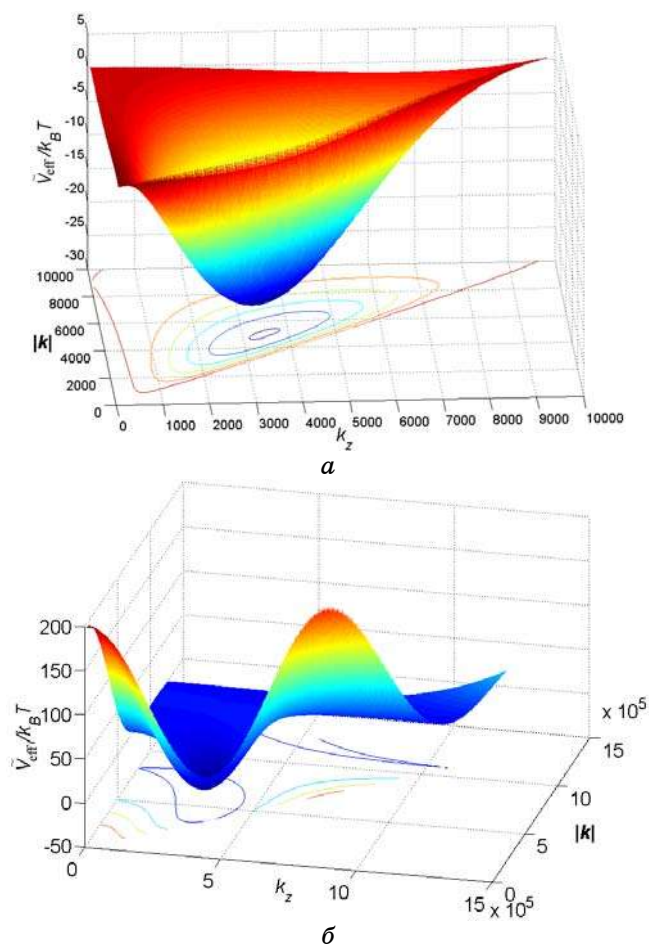


Рис. 5.1. Залежність Фур'є-компоненти енергій ефективної парної взаємодії між домішковими частинками від хвильового вектора для частинок з радіусами $d_{\text{im}} = 5 \cdot 10^3$ нм (а) або $d_{\text{im}} = 50$ нм (б).

модії, а значить домішки «відчувають» одна одну на більших віддальх. (Параметер A підбирався для домішок обох розмірів так, щоб забезпечити $T_{\text{bif}} \cong 309$ К.)

6. ВИСНОВКИ

В роботі побудовано наближену теорію нестабільності наповнених рідких кристалів щодо утворення (модульованих) періодичних структур.

Одержано систему рівнянь, що враховує можливі відхилення від по-

чаткового однорідного стану як векторного поля директора, так і розподілу густини нематичного носія та просторового розподілу частинок домішки; вона також описує анізотропію будови і властивостей досліджуваної системи «НРК–домішка».

Вперше одержано необхідну умову втрати стійкості системи щодо утворення (модульованих) періодичних структур, яка дозволяє розрахувати температуру втрати стійкості системи, а в спрощенім варіанті — оцінити її період утвореної структури в напрямку незбуреного директора.

Одержано вираз для Фур'є-компонент енергії взаємодії між частинками домішки, яким передбачається далекосяжний й квазіосциляційний характер такої взаємодії у прямому просторі (зокрема, завдяки пружній взаємодії через середовище). В загальному випадку енергія цієї взаємодії залежить від температури, густини нематичного носія та її концентрації домішки; врахування цього уможливує керування структурою й властивостями системи через зміну зовнішніх термодинамічних умов. (Останнє твердження є доказом гіпотези, яку було сформульовано у [51, 52].)

Аналітично передбачено і чисельно підтверджено, що істотний внесок у повну енергію міждомішкової взаємодії вносять просторові неоднорідності густини самого рідкокристалічного носія, спричинені частинками домішки. Саме ця взаємодія, поряд з непрямую міждомішковою взаємодією через поля індукованих спотворень поля директора НРК, може виступати колективним механізмом формування модульованих періодичних структур.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, and D. A. Weitz, *Science*, **275**: 1770 (1997).
2. W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge: Cambridge University Press: 1989).
3. A. P. Ruhwandl and E. M. Zukoski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **30**: 153 (1989).
4. B. I. Lev and P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. E*, **59**: 591 (1999).
5. S. B. Chernyshuk, B. I. Lev, and H. Yokoyama, *Sov. Phys. JETP*, **93**, No. 4: 760 (2001).
6. С. Л. Лопатников, В. А. Намиот, *ЖЭТФ*, **75**, вып. 1(7): 361 (1978).
7. П. Де Жен, *Физика жидких кристаллов* (Москва: Мир: 1977) (пер. з англ.).
8. A. Glushchenko et al., *Liquid Crystals*, **23**, No. 2: 241 (1997).
9. J.-C. P. Gabriel and P. Davidson, *Adv. Mater.*, **12**, No. 1: 9, (2000).
10. Е. М. Терентьев, *Кристаллография*, **33**, вып. 5: 1077 (1988).
11. В. А. Намиот, *ЖЭТФ*, **40**, вып. 4: 1212 (1986).
12. W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge, MA: Cambridge University Press: 1995) (paperback edition).

13. T. C. Lubensky, D. Pettey, N. Currier, and H. Stark, *Phys. Rev. E*, **57**: 610 (1998).
14. O. W. Kuksenok, R. W. Ruhwandl, S. V. Shiyarovskii, and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E*, **54**: 5199 (1996).
15. H. Stark, *Physics Reports*, **351**: 387 (2001).
16. S. Grollau, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo, *Phys. Rev. E*, **67**: 051703 (2003).
17. A. Abd el Kader and J. C. Earnshaw, *Phys. Rev. E*, **56**: 3251 (1997).
18. A. Mertelj and M. Copic, *Phys. Rev. E*, **55**: 504 (1997).
19. P. Poulin and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E*, **57**: 626 (1998).
20. T. G. Sokolovska, R. O. Sokolovskii, and G. N. Patey, *Phys. Rev. E*, **77**: 041701 (2008).
21. J. C. Loudet, *Liquid Crystals Today*, **14**, No. 1: 1 (2005).
22. I. Musevic, M. Skarabot, M. Ravnik, U. Tkalec, and S. Zumer, *Science*, **313**: 954 (2006).
23. H. Stark, *Phys. Rev. E*, **66**: 041705 (2002).
24. P. Poulin, V. Cabuil, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, **79**: 4862 (1997).
25. I. I. Smalyukh et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 021913 (2005).
26. K. Takahashi, M. Ichikawa, and Y. Kimura, *Phys. Rev. E*, **77**: 020703 (2008).
27. G. S. Iannacchione, S. Park, C. W. Garland, R. J. Birgeneau, and R. L. Leheny, arXiv:cond-mat/0208287v1 (2002).
28. B. Zhou, G. S. Iannacchinoe, C. W. Garland, and T. Bellini, *Phys. Rev. E*, **55**: 2962 (1997).
29. H. Haga and C. W. Garland, *Phys. Rev. E*, **56**: 3044 (1997).
30. P. G. Petrov and E. M. Terentjev, *Langmuir*, **17**: 2942 (2001).
31. A. Andrienko et al., *Phys. Rev. E*, **68**: 051702 (2003).
32. D. L. Cheung and M. P. Allen, *Phys. Rev. E*, **74**: 021701 (2006).
33. N. M. Silvestre, P. Patricio, and M. M. Telo Da Gama, *Pramana-J. Phys.*, **64**, No. 6: 991 (2005).
34. D. Andrienko et al., arXiv:cond-mat/0203018v2 (2008).
35. D. Andrienko, M. Tasinkevych, P. Patricio, and M. M. Telo da Gama, arXiv:cond-mat/0312203v1 (2003).
36. M. Tasinkevych and D. Andrienko, arXiv:cond-mat/0701716v1 (2007).
37. C. Buzano, L. R. Evangelista, and A. Pelizzola, *Phys. Rev. E*, **56**: 770 (1997).
38. K.-Q. Xia, Y.-B. Zhang, P. Tong, and C. Wu, *Phys. Rev. E*, **55**: 5792 (1997).
39. J. H. E. Promislow and A. P. Gast, *Phys. Rev. E*, **56**: 642 (1997).
40. W. Wen, Sh. Men, and K. Lu, *Phys. Rev. E*, **55**: 3015 (1997).
41. R. R. Netz, D. Andelman, and M. Schick, *Phys. Rev. E*, **79**: 1058 (1997).
42. S. Komura and H. Kodama, *Phys. Rev. E*, **55**: 1722 (1997).
43. Ж.-К. Толедано, П. Толедано, *Теория Ландау фазовых переходов* (Москва: Мир: 1994) (пер. з англ.).
44. Цянь Сюэ-Сень, *Физическая механика* (Москва: Мир: 1965) (пер. з кит.).
45. Sh. Singh, *Liquid Crystals: Fundamentals* (New Jersey: World Scientific: 2002).
46. Н. А. Смирнова, *Молекулярные теории растворов* (Ленинград: Химия. Ленинград. отд.: 1987).

47. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости* (Москва: Наука: 1987).
48. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
49. М. Абрамовиц, И. Стиган, *Справочник по специальным функциям* (Москва: Наука: 1979) (пер. з англ.).
50. S. Faetti, M. Gatti, and V. Palleschi, *J. de Physique. Lettres*, **46**, No. 18: L881 (1985).
51. V. Yu. Reshetnyak and V. A. Tatarenko, *Phase Transitions*, **43**, No. 1–4: 221–222 (1993).
52. V. Yu. Reshetnyak and V. A. Tatarenko, *Symmetry and Structural Properties of Condensed Matter: Proc. of the Intern. School ... (6–12 Sept., 1990, Zajączkowo near Poznan)* (Eds. W. Florek, T. Lulek, and M. Mucha) (Singapore: World Scientific: 1991), p. 421.