

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Калинин Никита Вадимович

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ НЕМАТИЧЕСКИХ СУБФАЗ,
ОБУСЛОВЛЕННЫХ ОБЪЕМНЫМИ И ПОВЕРХНОСТНЫМИ
ЭФФЕКТАМИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Емельяненко А.В.

Москва – 2014

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы по жидким кристаллам, структура которых обусловлена объемными взаимодействиями разнородных компонентов, в том числе молекул ЖК с твердыми поверхностями.....	11
1.1 Жидкокристаллические системы, имеющие в своем составе димеры	11
1.2 Жидкокристаллические системы вблизи твердых поверхностей	12
1.2.1 Каламитические фазы вблизи поверхности	12
1.2.2 Дискотические фазы вблизи поверхности	17
1.2.3 Поверхностная запись информации при помощи жидких кристаллов	20
1.2.4 Жидкие кристаллы в тонких пленках	21
1.2.5 Индукция жидкокристаллических состояний поверхностью	21
1.3 Теории, описывающие ЖК-фазы, обусловленные объемными и поверхностными эффектами	22
1.3.1 Теория Майера-Заупе	22
1.3.2 Обобщение на случай смеси мономеров и димеров	24
1.3.3 Обобщение теории Майера - Заупе на случай жидкого кристалла вблизи плоской поверхности	33
Глава 2. Исследование нематических субфаз в системе димеров	38
2.1 Измерения диэлектрической анизотропии в жидкокристаллической системе димеров <i>AA</i> , <i>BB</i> и <i>AB</i>	38

2.2 Статистическая теория нематического упорядочения в системе димеров.....	43
2.3 Соотношение между взаимодействиями различных димеров и их энергиями связи.....	47
2.4 Определение коэффициентов взаимодействия и энергии связи в рамках молекулярной модели.....	48
2.5 Рекомбинация димеров при изменении температуры.....	52
2.6 Роль анизотропии.....	57
2.7 Сравнение теоретических и экспериментальных результатов.....	61
Глава 3. Исследование нематических субфаз в жидком кристалле с примесью сферических наночастиц.....	66
3.1 Калориметрические измерения в жидкокристаллической системе с наночастицами кремнезема.....	66
3.2 Статистическая теория нематического упорядочения в системе с наночастицами.....	68
3.3 Роль поверхности наночастиц в проявлении двухступенчатого характера перехода из нематической фазы в изотропную	78
Заключение.....	85
Список использованной литературы.....	87

Введение

В настоящей диссертации выполнено исследование процессов образования нематических субфаз в смеси димеров жидкого кристалла, а также в жидкокристаллических композитах, содержащих примесь наночастиц кремнезема. Были изучены особенности перехода из нематической фазы в изотропную, разработаны математические модели построения фазовых диаграмм с учетом нематических субфаз. В работе использованы методы равновесной статистической физики, теории упругости неоднородных сред, компьютерного моделирования потенциалов и геометрии частиц системы.

Актуальность работы. Использование сложных (комбинированных) объектов в качестве молекул жидкого кристалла, а также внедрение твёрдых наночастиц в жидкокристаллические системы расширяет набор разнообразных структур, которые могут наблюдаться в таких системах, а значит, открывает новые возможности для поиска оптимальных свойств таких материалов (оптических, электрических, упругих). Если молекулы жидкого кристалла представляют собой димеры (и более сложные олигомеры), то в таких материалах могут наблюдаться несколько нематических фаз, между которыми возможны фазовые переходы при изменении температуры, что можно использовать, например, для создания сенсоров. Существование димеров в нематических жидких кристаллах подтверждено экспериментально, например, в рентгеновских [1-3] и диэлектрических [4, 5] измерениях.

Одной из актуальных проблем является создание жидкокристаллических композитов с необходимыми свойствами, в которых определённым образом сочетаются объёмные и поверхностные

свойства. Удачный дизайн поверхности, разделяющей разные части композита, позволяет не только оптимизировать внешние воздействия (величину электрического поля, интенсивность ультрафиолетового излучения и т.п.), вызывающие необходимые структурные изменения в жидких кристаллах (например, при использовании в электроуправляемых оптических устройствах), но и открывает возможности для использования новых эффектов, которые наблюдаются только при определённых сочетаниях геометрических параметров композитных ЖК-материалов.

В композитных материалах поверхность может разделять сравнительно небольшие объёмы ЖК и твёрдого компонента, и тем самым, оказывать сильное влияние на свойства материала [6-10]. Глобально поверхность оказывает два конкурирующих влияния на ориентацию ЖК в составе композита: 1) ориентирующее влияние за счёт специфических взаимодействий молекул ЖК с молекулами твёрдой поверхности; 2) дезориентирующее влияние за счёт деформации поля директора, которые возникают из-за кривизны поверхности. Конкуренцию этих двух эффектов можно оптимизировать, создавая новые фазы, управление структурой которых при помощи электрического поля или светового излучения оказывается более эффективным.

Целью работы является анализ нематических субфаз, обусловленных объемными и поверхностными эффектами в композитных жидкокристаллических системах двух типов: 1) нематических фазах, состоящих из димеров разных типов, находящихся в динамическом равновесии друг с другом; 2) нематических фазах, содержащих небольшую долю примеси сферических наночастиц.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Разработать теоретический подход, описывающий последовательности фазовых переходов в тройных нематических смесях динамически равновесных димеров *AA*, *BB* и *AB* алкоксибензойных кислот 6OBAС

(мономер *A*) и 7ОВАС (мономер *B*).

- 2) Показать возможность существования двух нематических фаз, между которыми происходит переход первого рода при изменении температуры.
- 3) Показать, что этот переход проявляется в виде скачкообразного изменения анизотропии диэлектрической проницаемости, наблюдаемого экспериментально в системах димеров *AA*, *BB* и *AB*.
- 4) Построить модель процесса рекомбинации, связанной с изменением структуры димеров алкоксибензойных кислот 6ОВАС и 7ОВАС.
- 5) В жидкокристаллических композитах, содержащих наночастицы SiO_2 , объяснить двухступенчатый переход из нематической фазы в изотропную (первый переход - вдали от поверхности - при меньших температурах, второй переход - вблизи поверхности – при больших).
- 6) Установить связь между константами проникновения параметров ориентационного порядка от сферической наночастицы вглубь объема жидкого кристалла и константами упругости.
- 7) Установить связь между микроскопическими параметрами (структурой и потенциалами взаимодействия молекул) и макроскопическими параметрами (параметрами порядка, их распределением в среде, константами упругости) в исследуемых в данной работе системах.

Научная новизна результатов. В эксперименте [11] было обнаружено скачкообразное изменение анизотропии диэлектрической проницаемости при изменении температуры в нематической смеси алкоксибензойных кислот 6ОВАС и 7ОВАС с неравными долями компонентов, однако объяснения данного эффекта до сих пор не существовало. Для смесей этих веществ с неравными долями компонентов в диссертации была показана возможность фазового перехода между двумя нематическими фазами при изменении температуры. Анизотропия диэлектрической проницаемости в точке перехода претерпевает разрыв, а ее знак меняется на

противоположный. Этот переход не наблюдается в чистых веществах 6ОВАС и 7ОВАС, а также в их смеси с равными долями компонентов, и, таким образом, не должен соответствовать текстурным переходам, рассмотренным прежде в литературе [12-15]. В данной диссертации, а также в работах автора [16, 17] приведено теоретическое обоснование данного перехода в рамках молекулярно-статистической теории. Было показано, что скачок анизотропии диэлектрической проницаемости обусловлен рекомбинацией димеров, которая влечет за собой переход первого рода между двумя нематическими фазами.

Также в настоящей диссертации впервые была исследована термотропная нематическая система, содержащая твёрдые наночастицы, и возможные структуры с неоднородным распределением параметра порядка в такой системе. Ранее в термотропных системах были исследованы распределения параметра порядка и фазовые переходы только на плоской поверхности, и было объяснено существование двухступенчатого фазового перехода из нематической фазы в изотропную (вдали от поверхности при меньших температурах и вблизи поверхности – при больших) [18, 19]. В данной диссертации была разработана молекулярно-статистическая теория для описания системы нематиков с наночастицами кремнезема SiO_2 . Разработана теория, описывающая взаимодействие жидкого кристалла с поверхностью наночастиц искривленной формы [20]. Впервые теоретически объяснена обратная последовательность переходов при превращении нематика в изотропную жидкость: вблизи наночастиц – при меньших температурах, а вдали от них – при больших. На молекулярном уровне установлена взаимосвязь между константами проникновения параметров ориентационного порядка от сферической наночастицы вглубь объема жидкого кристалла и константами упругости жидкого кристалла.

Научно-практическая значимость. Жидкие кристаллы ввиду своего промежуточного положения между жидкостями и кристаллами обладают

уникальными свойствами и большим потенциалом для исследований и разработок новых уникальных устройств (сенсоров, энергосберегающих дисплеев, электронной бумаги, перенастраиваемых оптических фильтров, линз с переменным фокусным расстоянием и т.п.). Одной из фундаментальных проблем является создание композитных жидкокристаллических структур с выгодными электро- или теплоуправляемыми свойствами за счёт комбинации поверхностных и объёмных свойств. Во многих случаях решающую роль играет не столько выбор конкретного материала поверхности, сколько ее кривизна и размеры. Композитные материалы обычно обладают уникальными механическими и оптическими свойствами. Например, полидисперсные жидкие кристаллы (ПДЖК) комбинируют свойства полимерных материалов (включая способность к образованию гибких пленок и покрытий) с уникальными свойствами жидких кристаллов, таких, например, как переориентирование под воздействием внешнего поля или изменение оптических характеристик (прозрачности, двулучепреломления, светорассеяния и т.д.). Такие материалы обычно приготавливаются в виде микрокапель, диспергированных в полимерной матрице. Существенной особенностью ПДЖК является возможность настройки оптических свойств (включая коэффициент отражения), например, под действием электрического поля. Эти материалы имеют широкий спектр приложения, включая электронно-контролируемые жалюзи, высокоскоростные аттенюаторы, дисплеи большой диагонали, управляемые дорожные знаки и различные указатели, информационные доски аэропортов и вокзалов и так далее.

Предсказание оптических, электрооптических и упругих свойств таких материалов является одной из наиболее существенных задач для реализации указанных технологий. Для того чтобы установить особенности структуры ЖК с примесью твёрдых наночастиц и научиться

эффективно ей управлять, предполагается развить молекулярно-статистическую теорию, описывающую жидкокристаллические комплексы с наночастицами различного размера. В рамках молекулярной модели будут оценены макроскопические характеристики (пространственное распределение параметра ориентационного порядка, константы упругости). Будут определены параметры, отвечающие за ширину температурных интервалов нематических фаз различной топологии в зависимости от размера и формы поверхности наночастиц, что определяет электрооптические характеристики материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Молекулярно-статистическая теория, описывающая образование нематических субфаз в жидкокристаллической системе, состоящей из димеров трех типов (AA , BB и AB), обусловленных их рекомбинацией.
2. Молекулярно-статистическая теория образования нематических субфаз в системе «нематик + наночастицы SiO_2 », объясняющая двухступенчатый характер фазовых переходов в таких системах под влиянием кривизны поверхности, а также связь макроскопического параметра порядка с константами упругости нематика.

Публикации и апробация работы

- Kalinin N.V., Emelyanenko, A.V., Nosikova L.A. и др. / Recombination of dimers as a mechanism for the formation of several nematic phases // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. № 6. P. 062502.
- Калинин Н.В., Емельяненко А. В. / Существование двух нематических фаз, обусловленных рекомбинацией димеров // ВМУ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 2013. № 6. С. 20-26.

- *Калинин Н.В., Емельяненко А.В.* / Влияние сферических наночастиц на упорядочение и фазовые переходы в нематических жидких кристаллах // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. №. 4 (46). С. 24-33.

- *Kalinin N.V.* / Sequences of the phase transitions in triple nematic mixtures of dynamical equilibrium dimers AA, BB and AB composed of monomers A and B // Тезисы доклада. Материалы 11-й Европейской конференции по жидким кристаллам. 2011. Марибор, Словения.

- *Kalinin N.V.* / Sequences of the phase transitions in triple nematic mixtures of dynamical equilibrium dimers AA, AB and BB composed of monomers A and B // Тезисы доклада. Материалы 24-й Международной конференции по жидким кристаллам. 2012. Майнц, Германия.

- *Kalinin N.V.* / Существование двух нематических фаз в смесях немезогенных материалов, способных образовывать мезогенные димеры // Тезисы доклада. Материалы Первой всероссийской конференции по жидким кристаллам. 2012. Иваново, Россия.

Глава 1. Обзор литературы по жидким кристаллам, структура которых обусловлена объемными взаимодействиями разнородных компонентов, в том числе молекул ЖК с твердыми поверхностями

1.1. Жидкокристаллические системы, имеющие в своем составе димеры

Димеризация молекул жидкого кристалла значительно изменяет его свойства и вызывает множество интересных эффектов [21]. Количество димеров, образующихся в молекулярной системе, зависит от окружающих условий, таких как температура и внешнее поле, что может быть использовано для создания сенсорных устройств. Существование димеров и их конкретные конформации были предсказаны для многих ЖК-материалов [22, 23], и было показано, что материалы, состоящие из димеров, могут находиться в различных нематических фазах [24], отличающихся по структуре. Также были обнаружены разнообразные смектические фазы с фрустрацией [25], состоящие из димеров. Во многих случаях димеры не следует рассматривать как стабильные частицы, а скорее как молекулярные пары, обладающие повышенной вероятностью находиться в непосредственной близости друг от друга. Эта повышенная вероятность обусловлена специфическими взаимодействиями атомов или атомных групп одной молекулы с атомами или атомными группами соседней молекулы. Например, в работах [26-28] изучалось образование димеров в результате сильных диполь-дипольных взаимодействий. Было показано, что сосуществование димеров (молекулярных пар) и мономеров (отдельных молекул) может существенно влиять на температуру перехода материала из нематической фазы в изотропную.

Известно, что молекулы, обладающие недостаточной анизотропией

формы, могут образовывать жидкокристаллические фазы благодаря образованию мезогенных димеров [26]. Например, некоторые молекулы органических кислот могут образовывать вытянутые димеры, благодаря водородным связям [29]. Рентгеновские измерения показывают существование различных кристаллических структур алкоксибензойных кислот [30, 31]. Также было замечено, что в органических кислотах, состоящих из димеров и более высоких олигомеров, могут наблюдаться текстурные переходы внутри нематической фазы [32, 33]. Эти переходы объясняются возникновением ближнего смектического порядка в нематической фазе. В работах [34, 35] был обнаружен переход из ахирального жидкокристаллического состояния в хиральное в результате преобразования закрытых димеров в открытые. Для некоторых алкоксибензойных кислот наблюдались волнистые смектические структуры [36]. Кроме того, в кристаллической фазе наблюдалось запоминание хиральной нематической текстуры [34]. Влияние гетеродимеров на стабильность нематических мезофаз в смесях органических кислот с водородными связями рассмотрено в работе [37], а в работе [38] была исследована роль гетеродимеров в формировании кольцевых сферолитовых и волнистых текстур в нематической фазе.

1.2. Жидкокристаллические системы вблизи твердых поверхностей

1.2.1. Каламитические фазы вблизи поверхности

Поведение молекул жидкого кристалла вблизи поверхности исследовалось, например, в работах [39-43]. Влияние поверхности на упорядочение в изотропной фазе и эффект памяти вблизи поверхности был изучен в работах [44, 45]. Поскольку вблизи поверхности молекулы имеют меньше ближайших соседей, чем в объеме, и анизотропно взаимодействуют с поверхностью, можно ожидать, что наблюдается

спонтанное нарушение симметрии вблизи поверхности. В частности, поверхность может влиять на температурный переход из нематической фазы в изотропную. Соответствующий фазовый переход может быть описан как переход смачивания, предсказанный теоретически в работе [46], когда свободная энергия системы уменьшается, если поверхностный слой полностью смачивается, подобно тому, как происходит смачивание при изменении температуры в случае ртути на поверхности сапфира [47], сверхтекучем гелии на цезии и обычных алкановых жидкостях [48]. По аналогии, в работе [49] был описан, так называемый, переход предсмачивания в жидкокристаллической системе, при котором ориентационный порядок возникает сначала вблизи поверхности. В работе [18] впервые было экспериментально показано с помощью калориметрических методов измерения, что переход из изотропной жидкости в нематическую фазу при охлаждении сначала происходит вблизи поверхности, а затем в объеме.

Существует много других похожих эффектов, которые наблюдаются, благодаря влиянию поверхности на свойства материала. Например, в ферромагнетиках наблюдается фазовый переход намагничивания сначала на поверхности, в то время как в объеме материал остаётся неупорядоченным, а затем происходит фазовый переход намагничивания в объеме [50]. Свойства такого рода, являются, по-видимому, общими для систем, в которых есть как сильное, так и слабое взаимодействие с поверхностью [51].

В жидких кристаллах изучение молекулярных взаимодействий с поверхностью также представляет большой интерес [52] и дает информацию для понимания микроскопических взаимодействий между жидкокристаллическими молекулами на разных поверхностях. Для экспериментаторов это дает важную информацию с практической точки зрения, например, насколько хорошо упорядочиваются

жидкокристаллические молекулы на различных полимерных поверхностях при производстве жидкокристаллических дисплеев. С более фундаментальной точки зрения, различие в симметрии и специфика взаимодействий молекул жидкого кристалла с поверхностью ведут к уникальным свойствам ориентации. Например, ориентационное упорядочение вблизи поверхности может возникнуть даже в изотропной фазе, а смектические слои могут образовываться вблизи поверхности в нематической фазе [53]. В работе [54] изучалось пространственное распределение скалярного параметра порядка $S = 3 \cdot \cos^2 \theta - 0.5$ вблизи поверхности [здесь угол θ – это угол между директором и длинной осью молекулы в жидком кристалле]. Теоретически был предсказан приповерхностный переход из изотропного в нематическое состояние выше точки просветления жидкого кристалла (когда происходит аналогичный фазовый переход в объёме). Работа [54] основывалась на теории Ландау – Де Жена. В работе [18] двухступенчатый фазовый переход из нематической фазы в изотропную (сначала – при меньших температурах – в объёме, а затем – при больших температурах – на поверхности) был обнаружен экспериментально. В указанной работе исследовался жидкий кристалл в полимерной матрице, где роль поверхностных эффектов сопоставима с ролью объёмных.

Приповерхностные температурные фазовые переходы исследовались еще в ряде работ [55, 56], где были описаны два вида приповерхностных переходов при изменении температуры. Были обнаружены приповерхностные переходы молекул жидкого кристалла, связанные с изменением наклона молекул на поверхности раздела двух ЖК-материалов при изменении температуры. Похожие переходы были описаны [57] в жидкокристаллических системах на гидрофильных подложках (стекло и кварц), покрытых монослоем амфифильных молекул (лецитин, жирные кислоты). Другой тип полярного поведения был обнаружен в МББА [58] и

различных видах цианобифенила (нЦБ) [56]. Они изучались на подложке, покрытой карбоновым полимером. В таких системах директор менял свою ориентацию с наклонной на гомеотропную, а затем вновь на наклонную ориентацию. В обеих системах переход от наклонного состояния к гомеотропному происходил постепенно в широком температурном интервале, а переход обратно к наклонному состоянию происходил быстро. Другой вид приповерхностного перехода – переход кручения – также исследовался [59] в системах цианобифенильных жидких кристаллов на слюде. При этом изменялась ориентация директора на подложке. Температурная зависимость поверхностной свободной энергии в случае приповерхностного перехода была изучена в работе [60]. Было проведено несколько теоретических исследований приповерхностных переходов на свободной поверхности нематиков. Используя теорию Ландау – Де Жена, авторы работы [61] предложили феноменологический подход к описанию нематической жидкости на гладкой поверхности. Они получили фазовую диаграмму, содержащую фазы с гомеотропной и планарной ориентациями директора ориентационного порядка. Для нематических жидких кристаллов, авторы работы [62] оценили поверхностное натяжение, используя приближение среднего поля для межмолекулярных потенциалов притяжения и отталкивания жестких ядер (сфер). Минимизируя поверхностное натяжение, они обнаружили, что отталкивание жестких ядер стабилизирует гомеотропную ориентацию вблизи поверхности, а притяжение – планарную ориентацию. В работе [63] была использована молекулярная теория возмущений и приближение Ландау – Де Жена для изучения ориентационного упорядочения на свободной поверхности с моделью Гея – Бёрна для межмолекулярного потенциала. Было обнаружено, что поверхность способствует образованию гомеотропной ориентации. В работе [64] было использовано приближение среднего поля для функционала свободной энергии Гельмгольца

нематического жидкого кристалла. Была построена фазовая диаграмма, содержащая приповерхностный переход из планарного в гомеотропное состояние для выбранных значений двух коэффициентов теории Ландау – Де Жена, которые являются функциями температуры. Также в этой работе была рассмотрена адсорбция на поверхности, и было обнаружено, что приповерхностные переходы от планарной к гомеотропной ориентации возникают при изменении концентрации. Этот переход, как было найдено, практически не зависел от температуры и соответствовал экспериментальным наблюдениям из работы [59]. В работе [65] была рассмотрена феноменологическая теория поверхностного полярного упорядочения в жидких кристаллах. Было учтено, что угол наклона молекул на поверхности может отличаться от 0° или 90° , потому что вблизи поверхности теряется симметрия распределения молекул вдоль выбранного направления и против него. В рамках псевдомолекулярной модели в работе [66] было рассмотрено два типа взаимодействий: нематика с нематиком и нематика с подложкой. Угол наклона и приповерхностные переходы как функции температуры анализировались феноменологически. В рамках теории Онзагера, которая рассматривалась в работе [67], было показано, что взаимодействия жестких молекулярных ядер делают угол наклона молекул нематического жидкого кристалла вблизи поверхности равным 60° . Похожий подход, использованный в другой работе [68] показал, однако, что эффект исключенного объема способствует планарной ориентации нематика. В то же время, энергия адсорбции способствует гомеотропной ориентации, переход к которой возможен при понижении температуры. Другой возможный эффект влияния поверхности на упорядочение жидкого кристалла был предложен в работе [69]. Используя температурную зависимость скалярного параметра порядка S и континуальную теорию, авторы данной работы показали, что смещенный коэффициент растяжения K_{13} может быть

причиной приповерхностного перехода при изменении температуры. Таким образом, было предложено много теорий, описывающих ориентацию и упорядочение жидкого кристалла на поверхности. В то же время, микроскопические подходы, описывающие механизмы приповерхностных температурных фазовых переходов, почти не встречаются в литературе. В работах [70, 71] была предложена микроскопическая модель полярных приповерхностных переходов, в которой уравнения движения получались для каждой молекулы, а затем они решались численно.

1.2.2. Дискотические фазы вблизи поверхности

Еще одним интересным направлением является исследование колончатых жидких кристаллов [72, 73]. Как известно, колончатые жидкие кристаллы (КЖК), образованные дискотическими молекулами, обладают высокой мобильностью заряда и высокой длиной диффузии этого заряда вдоль направления колонны. Это можно использовать для перспективных разработок в органической электронике [74]. Такие свойства возникают из-за перекрытия π -орбиталей отдельных дискотических молекул внутри колонны. Это создает одномерный путь для миграции заряда. Колончатые жидкие кристаллы можно использовать для создания активных слоев в оптоэлектронных устройствах, если стеки из таких кристаллов правильно уложить между электродами. Для солнечных батарей необходимо гомеотропное упорядочение (колонны перпендикулярны поверхности), чтобы иметь эффективные электронные свойства в мезофазе. Сильно упорядоченные гомеотропные тонкие пленки толщиной 200 нм были получены с использованием управляемой кинетики роста доменов в колончатых жидких кристаллах при их термической обработке. Было также предложено использование полимерного слоя для создания гомеотропного порядка у поверхности [75]. В работе [76] была описана

возможность перехода из гомеотропного состояния в планарное в толстых образцах материалов, основанных на колончатых жидких кристаллах. Однако, если еще уменьшать толщину пленки до типичных значений, требующихся для органических солнечных батарей (25-100 нм) [77], гомеотропный порядок вблизи поверхности становится невыгоден, выгодным становится планарная ориентация молекул колончатого жидкого кристалла вблизи поверхности. Возникает несмачивание, которое может привести к сильно неоднородным пленкам и короткому времени жизни солнечных элементов. Несмотря на это, было предложено создание ультратонких пленок толщиной до 50 нм с катодом на основе оксида индия и олова (ITO) [78]. Однако далеко не очевидно, что толстые металлические электроды, используемые в приборах фотоэлектричества, толщиной 100 нм [79], играют роль макроскопической твердой поверхности. Этот вопрос рассматривается в [80], где представлены новые экспериментальные результаты приповерхностных переходов в колончатых жидких кристаллах от планарной ориентации к гомеотропной (рис. 1-2). Эффект приповерхностного перехода, когда ориентацию жидкого кристалла можно настраивать между двумя различными ориентациями вблизи поверхности безо всякого фазового перехода, изучалась в небольшом количестве систем от термотропного нематика до лиотропной мезофазы [56].

В работах [81-82] предсказывалось наличие упорядоченного нематического слоя в смектической фазе (экспериментально показано при рентгеновском исследовании). Для подтверждения экспериментального определения промежуточного нематического слоя было проведено теоретическое исследование жидкокристаллической системы, состоящей из частиц грушевидной формы, и было показано (рис. 3), что существует приповерхностный упорядоченный узкий слой из этих частиц – по аналогии с тонким слоем нематика, упорядоченного в смектической фазе

[83]. Используя электрическое поле, можно переключать состояния упорядочения и разупорядочения в этом слое. Были получены интересные нетривиальные распределения директора в капле, которые не предсказывались теоретически [84].

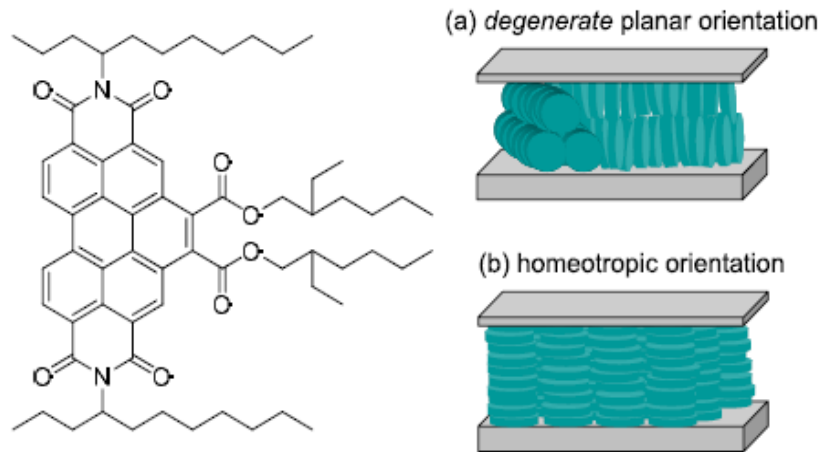


Рис. 1. Дискотики с различной ориентацией на поверхности. Справа сверху - гомеотропная ориентация, справа внизу – планарная ориентация. Слева – химическая структура молекулы дискотика [80].

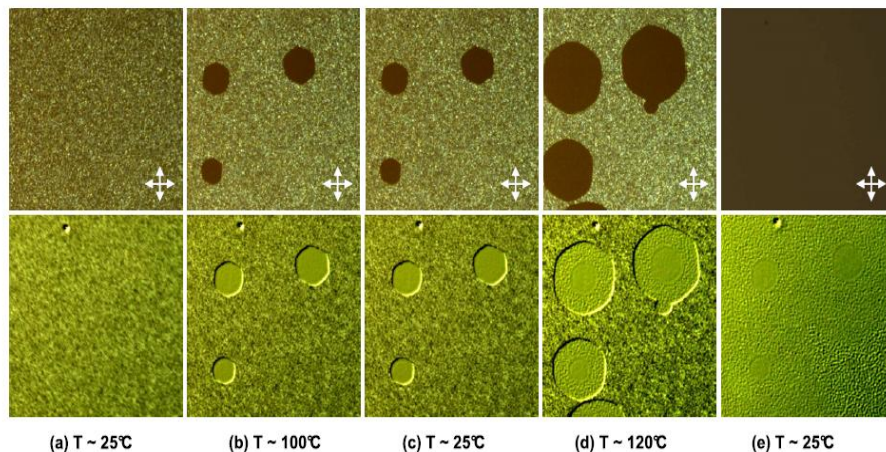


Рис. 2. Рост доменов, изменение ориентации молекул дискотика с ростом температуры [80].

1.2.3. Поверхностная запись информации при помощи жидких кристаллов

CD или DVD диски могут хранить информацию только на своей поверхности. В отличие от них, в устройствах, основанных на жидких кристаллах с помощью лазера можно записывать информацию в объеме материала [85]. Это известно как голографическое хранение информации. Такая техника позволяет упаковывать большие объемы данных в малой области пространства. В настоящее время большинство технологий в жидких кристаллах основаны на физической или химической обработке поверхности, например, натирании в одном направлении для создания упорядочения молекул жидкого кристалла. Ученым Токийского Технологического института, однако, удалось создать устройства, способные к записи и перезаписи информации на основе эффекта приповерхностного перехода [85]. Используя лазерное излучение или электрическое поле, можно управлять ориентацией (упорядочивать) молекул нематического кристалла на специальной полимерной поверхности. Тестирование показало, что упорядоченный таким образом образец жидкого кристалла может хранить данные, а также с него можно стирать информацию.

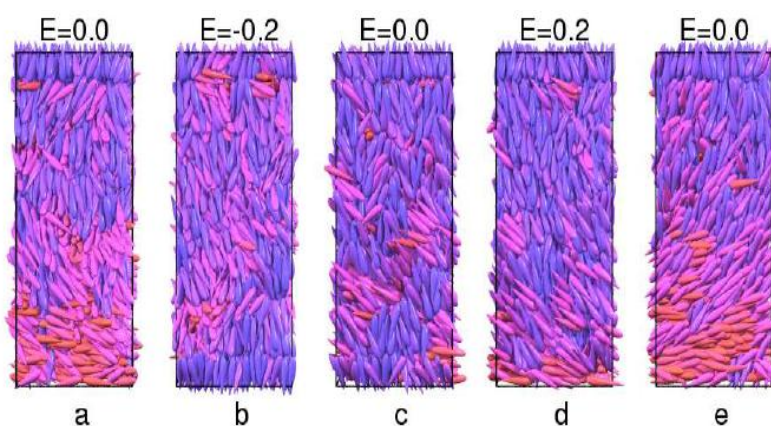


Рис. 3. Мгновенные снимки состояния системы, иллюстрирующие ее обратимое переключение [83].

1.2.4. Жидкие кристаллы в тонких пленках

В работе [80] удалось получить ультратонкие пленки термотропных дискоотических жидких кристаллов толщиной 25 нм, упорядоченных гомеотропно вблизи поверхности, между стеклом и толстым электродом (150 нм). Ориентация молекул жидкого кристалла была достигнута благодаря приповерхностному переходу колончатого жидкого кристалла от планарной ориентации к гомеотропной без промежуточного перехода в изотропную жидкость (сначала образовывались домены, затем они росли с увеличением температуры).

1.2.5. Индукция жидкокристаллических состояний поверхностью

В работе [71] была построена микроскопическая модель приповерхностных переходов под влиянием температуры. Рассматривались как планарная, так и гомеотропная ориентации. Были получены последовательности приповерхностных переходов от планарной ориентации к гомеотропной и возврат обратно к планарной ориентации. Моделирование показало, что приповерхностные переходы происходят в результате температурных флуктуаций молекул подложки. Переориентации молекул вначале возникают в слое, где молекулы напрямую взаимодействуют с поверхностью (ближайшие соседи), а затем изменение ориентации директора распространялось по всему объему посредством межмолекулярных взаимодействий. Непрерывное изменение ориентации директора в приповерхностном переходе от планарной ориентации к гомеотропной и резкое ее изменение при обратном переходе также согласуется с экспериментальными данными [71]. Кроме того, был промоделирован приповерхностный переход от гомеотропной ориентации к планарной с ростом температуры в изначально гомеотропной системе, и он также получил экспериментальное подтверждение [80]. В частности, в системе с жидким кристаллом бутоксибензилиден октиланилином,

помещенным между двумя гладкими плоскими стеклянными пластинами, а также в системе с жидким кристаллом 2LI2806, помещенным между стеклянными пластинами, покрытыми SiO и лецитином, наблюдался приповерхностный переход от гомеотропной ориентации к планарной с увеличением температуры.

1.3. Теории, описывающие ЖК-фазы, обусловленные объемными и поверхностными эффектами

1.3.1. Теория Майера-Заупе

Мы будем изучать так называемые термотропные жидкие кристаллы. В них параметр порядка зависит от температуры. Обычно, задачи о фазовых переходах в жидких кристаллах решаются в рамках теории среднего поля [86], в которой свободная энергия единицы объема жидкого кристалла записывается в виде суммы энтропийного и энергетического вкладов:

$$F_V = \rho k_B T \int d^2 \mathbf{a} f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \ln(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) + \frac{1}{2} \rho^2 \int d^3 \mathbf{r}_{12} \int d^2 \mathbf{a}_1 \int d^2 \mathbf{a}_2 f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) \quad (1.1)$$

Здесь $U(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ – парный потенциал взаимодействия молекул, ρ – плотность молекул, T – температура, k_B – постоянная Больцмана.

В 1959 году Майером и Заупе было показано [87, 88], что если парный потенциал взаимодействия молекул жидкого кристалла аппроксимировать полиномами Лежандра (до второго полинома включительно) и тем самым разбить его на изотропную и анизотропную части:

$$U(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = \sum_k J_k P_k(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) \approx -J_0 - J_2 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) + \dots \quad (1.2)$$

то выражение для среднего молекулярного поля (т.е. взаимодействие выделенной молекулы с окружением) также разбивается на изотропную и анизотропную части. При таком разбиении в анизотропную часть также входит параметр порядка:

$$U_{mf}(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) = \int d^2 \mathbf{a}_2 f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = - \sum_k J_k S_k P_k(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \quad (1.3)$$

$$\approx -J_0 - J_2 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) + \dots$$

Здесь $U_{mf}(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$ – потенциал среднего поля.

В результате получим рекуррентное соотношение, определяющее параметр порядка как функцию температуры:

$$S = \frac{1}{I} \int_{-1}^1 dt P_2(t) \exp\left(\rho \frac{J_2 S P_2(t)}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

где $t \equiv (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$. Численное решение этого уравнения приведено на рис. 4.

Здесь I – нормировочный интеграл, нужен для правильной нормировки плотности вероятности:

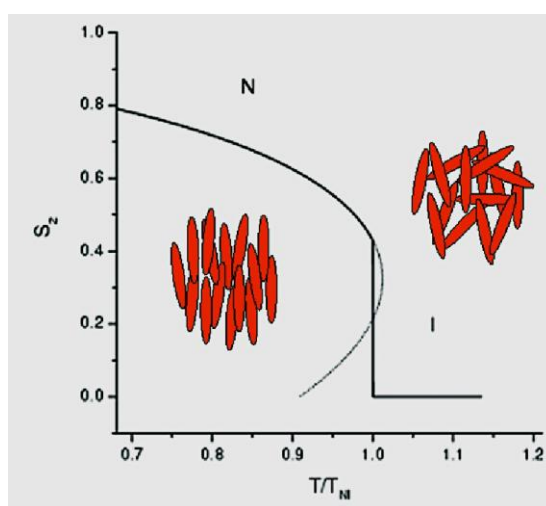


Рис. 4. Зависимость параметра ориентационного порядка от температуры, полученная по формуле (1.4)

$$I = \int_{-1}^1 dt \exp\left(\rho \frac{J_2 S P_2(t)}{k_B T}\right), \quad t \equiv (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) = \cos \gamma \quad (1.5)$$

Это уравнение всегда имеет тривиальное решение $S = 0$, соответствующее изотропной фазе. Кроме того, это уравнение имеет два нетривиальных решения, одно из которых соответствует еще одному минимуму свободной энергии (для $S \neq 0$), а другое максимуму свободной энергии. Переход из нематической фазы в изотропную наблюдается, когда два минимума свободной энергии становятся равны друг другу.

1.3.2. Обобщение на случай смеси мономеров и димеров

В работе [26] был рассмотрен нематический ЖК, состоящий из сильно полярных молекул, который был представлен в виде смеси мономеров и димеров с плотностями ρ_1 и ρ_2 , соответственно. В нематической фазе мономеры и димеры также характеризуются пространственными функциями распределения $f^{(1)}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}))$ и $f^{(2)}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}))$, где единичный вектор \mathbf{a} направлен вдоль длинной оси мономера или димера, соответственно.

Мономерные частицы полагаются одноосными. В то же время, димеры двухосны, и их ориентация описывается как единичным вектором \mathbf{a} в направлении длинной оси, так и единичным вектором \mathbf{b} в направлении короткой оси: $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) = 0$.

Свободная энергия такой смеси является функцией плотностей $\rho_i(a) = f^{(i)}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}))\rho_i$, где $i = 1, 2$. Принимая в рассмотрение только парное взаимодействие, свободную энергию смеси мономеров и димеров можно записать в следующем виде [28]:

$$\begin{aligned}
\frac{\Phi}{Nk_BTV}F = & \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \{ \ln[\rho_1(\mathbf{a}_1)]\Lambda^3 - 1 \} d^2\mathbf{a}_1 \\
& + \int \rho_2(\mathbf{a}_2) \{ \ln[\rho_2(\mathbf{a}_2)]\Lambda^3 - 1 \} d^2\mathbf{a}_2 \\
& - \frac{1}{2} \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \rho_1(\mathbf{a}_2) C_{11}(1,2) d^2\mathbf{a}_1 d^2\mathbf{R}_{12} d^2\mathbf{a}_2 \\
& - \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \rho_2(\mathbf{a}_2) C_{12}(1,2) d^2\mathbf{a}_1 d^2\mathbf{R}_{12} d^2\mathbf{a}_2 \\
& - \frac{1}{2} \int \rho_2(\mathbf{a}_1) \rho_2(\mathbf{a}_2) C_{22}(1,2) d^2\mathbf{a}_1 d^2\mathbf{R}_{12} d^2\mathbf{a}_2 \\
& - \rho_2 \frac{E_0}{k_B T}
\end{aligned} \tag{1.6}$$

где N – число молекул, V – объем одной молекулы, $\Phi = \rho_0 V$ – объемная доля молекул, Λ – тепловая волна де Бройля, \mathbf{R}_{12} – межмолекулярный вектор, и $C_{ij}(1,2)$ ($i, j = 1, 2$) – эффективные корреляционные функции, усредненные по направлению коротких осей молекул. Функция $C_{11}(1,2)$ описывает прямые корреляции между двумя мономерными частицами, функция $C_{22}(1,2)$ аналогичная для двух димеров и, наконец, $C_{12}(1,2)$ – прямая корреляционная функция между мономерами и димерами.

Последний член в уравнении (1.6) описывает внутреннюю энергию димеров, где E_0 – энергия связи димеров, соответствующая минимальному значению энергии взаимодействия между молекулами. Энергия димеров приблизительно определяется следующим образом:

$$E_0 = \ln \left\{ \frac{1}{4\pi\Lambda^3} \int \Theta(\mathbf{R}_{12} - \xi_{12}) \left[\exp\left(-\frac{U_{dd}(1,2)}{k_B T}\right) - 1 \right] d^2\mathbf{a}_1 d^2\mathbf{R}_{12} d^2\mathbf{a}_2 \right\} \tag{1.7}$$

где $\Theta(\mathbf{R}_{12} - \xi_{12})$ – ступенчатая функция, которая описывает стерическую часть потенциала, а именно $\Theta(\mathbf{R}_{12} - \xi) = 0$, если молекулы проникают друг в друга, и $\Theta(\mathbf{R}_{12} - \xi) = 1$ в противном случае. Потенциал $U_{dd}(1,2)$ – энергия диполь - дипольного взаимодействия:

$$U_{dd}(1,2) = \frac{1}{R_{12}^3} \left[\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - \frac{3(\mathbf{d}_1 \mathbf{R}_{12})(\mathbf{d}_2 \mathbf{R}_{12})}{R_{12}^2} \right] \quad (1.8)$$

где \mathbf{d} – молекулярный диполь.

Для больших значений диполя эффективная энергия связи димера E_0 определяется главным образом энергией диполь - дипольного взаимодействия в самой вероятной конфигурации двух полярных молекул. Была рассмотрена простая модель полярной молекулы [25, 26], которая представлена сфероцилиндром с центральным продольным диполем. В случае достаточно длинных сфероцилиндров димер состоит из двух параллельных мономеров, расположенных рядом, с антипараллельными диполями. Энергия связи такого димера зависит от величины энергии диполь - дипольного взаимодействия в этой антипараллельной конфигурации. Эта энергия равна $-k(d^*)^2$, где $d^* = d/(kD^3)^{1/2}$ – приведенный молекулярный диполь. Заметим, что эффективная энергия связи (1.7) включает также вклад тепловых флуктуаций [26]. Оценка значения E_0 методом перевала дает:

$$E = \frac{2\pi^2 \Phi D^3}{3V} \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(\frac{d^*}{\sqrt{T}} \right)^{-5} \exp\left(\frac{d^*}{\sqrt{T}} \right)^2 \quad (1.9)$$

где безразмерный параметр E записывается через энергию связи E_0 , как $E = \rho \Lambda^3 \exp(E_0 / k_B T)$.

Свободная энергия (1.6) является функционалом двух плотностей ρ_1 и ρ_2 . Эти плотности, однако, не являются независимыми, поскольку

плотность молекул (которые могут существовать независимо, как мономеры, или образовывать димеры) сохраняется. Это представлено следующим законом:

$$\int [\rho_1(a) + 2\rho_2(a)] d^2a = \rho_0 \quad (1.10)$$

где ρ_0 - плотность всех молекул.

Можно получить систему уравнений для ρ_1 и ρ_2 , минимизируя свободную энергию (1.6) при условии (1.10):

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \rho_1(\mathbf{a}_1) - \int \rho_1(\mathbf{a}_2) C_{11}(1,2) d^2\mathbf{R}_{12} d^2\mathbf{a}_2 \\ - \int \rho_1(\mathbf{a}_2) C_{12}(1,2) d^2\mathbf{R}_{12} d^2\mathbf{a}_2 = \lambda^* \\ \ln \rho_2(\mathbf{a}_1) - \int \rho_2(\mathbf{a}_2) C_{22}(1,2) d^2\mathbf{R}_{12} d^2\mathbf{a}_2 \\ - \int \rho_1(\mathbf{a}_2) C_{12}(1,2) d^2\mathbf{R}_{12} d^2\mathbf{a}_2 - \ln \left[\frac{E}{\rho \Lambda^3} \right] = 2\lambda^* \end{array} \right. \quad (1.11)$$

где параметр λ^* может быть определен из уравнения (1.10).

Из уравнения (1.11) можно получить следующие уравнения для пространственных функций распределения $f^{(1)}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}))$ и $f^{(2)}((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}))$ мономеров и димеров, соответственно.

$$\left\{ \begin{array}{l} p f^{(1)}(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) = \lambda \exp \left\{ - p A_{11}((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})) - \frac{1-p}{2} A_{12}((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})) \right\} \\ \frac{1-p}{2} f^{(2)}(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) = E \lambda^2 \exp \left\{ - p A_{12}((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})) - \frac{1-p}{2} A_{22}((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})) \right\} \end{array} \right. \quad (1.12)$$

где $p = \rho_1 / \rho_0$ – молярная доля мономеров, а члены $A_{ij}(i, j = 1, 2)$ – эффективные одночастичные потенциалы:

$$A_{ij}((a_1n)) = -\frac{\Phi}{V} \int f^{(j)}(a_2n) C_{ij}(a_1, R_{12}, a_2) d^3 R_{12} d^2 a_2 \quad (1.13)$$

и где $\lambda = \exp(\lambda^* / \rho \Lambda^3)$.

В уравнение (1.12) входит параметр λ , который еще не определен. Уравнение для параметра λ может быть получено интегрированием уравнений (1.12) по вектору \mathbf{a}_1 . После суммирования проинтегрированных уравнений получим квадратное уравнение:

$$I_1 \lambda + 2I_2 \lambda^2 = 1 \quad (1.14)$$

где

$$\begin{aligned} I_1 &= \int \exp \left\{ -pA_{11} - \frac{1-p}{2} A_{12} \right\} d^2 \mathbf{a}_1 \\ I_2 &= \int \exp \left\{ -\frac{1-p}{2} A_{22} - pA_{21} \right\} d^2 \mathbf{a}_1 \end{aligned} \quad (1.15)$$

Заметим, что параметр λ простым образом связан с молярной фракцией мономеров p . Интегрирование обеих частей 1-го уравнения (1.12) приводит к следующей зависимости:

$$p = \lambda I_1 \quad (1.16)$$

Параметр λ соответствует положительному корню уравнения (1.14):

$$\lambda = \frac{(I_1^2 + 8EI_2)^{1/2} - I_1}{4EI_2}$$

и, таким образом, молярная доля мономеров может быть представлена в следующем виде:

$$p = \frac{(I_1^2 + 8EI_2)^{1/2} - I_1}{4EI_2} I_1 \quad (1.17)$$

Уравнения (1.12) представляют обобщение теории Майера-Заупа на случай нематика с мономер - димерным равновесием. Обычное уравнение Майера-Заупа для пространственной функции распределения одной частицы может быть получено из уравнений (1.12), если положить $p = 1$ и $E_0 = 0$ используя формулу (1.16).

Уравнения (1.12) – интегральные уравнения для пространственной функции распределения мономеров и димеров. В духе теории Майера-Заупа [87, 88], можно получить приближенные выражения для параметров ориентационного порядка S_1 и S_2 мономеров и димеров. Для этого нужно разложить эффективные одночастичные потенциал $A_j((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}))$ по полиномам Лежандра и оставить первые два члена в разложении:

$$A_j((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})) = A_0^j + A_2^j S_j P_2((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})) + \dots \quad (1.18)$$

Умножая уравнения (1.12) на $P_2((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}))$, интегрируя по ориентации вектора \mathbf{a}_1 и используя приближение (1.18), можно получить окончательную систему уравнений для параметров порядка S_1 и S_2 и для молярной фракции мономера p :

$$\left\{ \begin{array}{l}
S_1 = \frac{1}{I_1^a} \int_{-1}^1 P_2(x) \\
\quad \times \exp \left\{ - \left[A_2^{11} p S_1 + A_2^{12} \frac{1-p}{2} S_2 \right] P_2(x) \right\} dx \\
S_2 = \frac{1}{I_2^a} \int_{-1}^1 P_2(x) \\
\quad \times \exp \left\{ - \left[A_2^{12} p S_1 + A_2^{22} \frac{1-p}{2} S_2 \right] P_2(x) \right\} dx \\
p = \frac{(I_1^2 + 8EI_2)^{\frac{1}{2}} - I_1}{4EI_2} I_1
\end{array} \right. \quad (1.19)$$

где

$$\begin{aligned}
I_1^a &= \int_{-1}^1 \exp \left\{ - \left[A_2^{11} p S_1 + A_2^{12} \frac{1-p}{2} S_2 \right] P_2(x) \right\} dx \\
I_2^a &= \int_{-1}^1 \exp \left\{ - \left[A_2^{12} p S_1 + A_2^{22} \frac{1-p}{2} S_2 \right] P_2(x) \right\} dx \\
I_1 &= I_1^a \exp \left\{ - A_0^{11} p - A_0^{12} \frac{1-p}{2} \right\} \\
I_2 &= I_2^a \exp \left\{ - A_0^{12} p - A_0^{22} \frac{1-p}{2} \right\}.
\end{aligned} \quad (1.20)$$

Система уравнений (1.19) описывает температурную зависимость параметров порядка и молярную фракцию мономеров в нематической фазе с мономер - димерным равновесием. Температура T_c $N-I$ перехода первого рода может быть найдена, исходя из сравнения свободных энергий системы, соответствующих нематическому и изотропному состояниям. Общее выражение для свободной энергии представлено уравнением (1.6). Подставляя уравнения (1.12) в (1.6) и используя приближение (1.18), получаем следующее выражение для плотности свободной энергии нематической фазы:

$$\begin{aligned}
\frac{F}{Nk_B T} = & \frac{1}{2} (A_0^{11} + A_2^{11} S_1^2) p^2 \Phi \\
& + \frac{1}{2} (A_0^{22} + A_2^{22} S_1^2) \left(\frac{1-p}{2} \right)^2 \Phi \\
& + (A_0^{12} + A_2^{12} S_1 S_2) p \left(\frac{1-p}{2} \right) \Phi \\
& + p \ln \frac{p}{I_1} + \frac{1-p}{2} \ln \frac{\left(\frac{1-p}{2} \right)}{EI_2} - \frac{1-p}{2} + \ln \frac{\Lambda^3 \Phi}{V}
\end{aligned} \tag{1.21}$$

Заметим что уравнения (1.19) также могут быть получены прямой минимизацией свободной энергии (1.21) по переменным S_1 , S_2 и p .

Свободная энергия (1.21) и уравнения (1.19) содержат параметры $A_{0,2}^{ij}$, которые зависят от температуры и молекулярной структуры. Эти коэффициенты есть моменты прямой корреляционной функций $C_{ij}(1,2)$, которые остаются неопределенными в контексте общей представленной здесь теории. В то же время, их можно оценить, используя какую-либо аппроксимацию для прямой корреляционной функции, что позволит разделить эффекты неполярного дисперсионного взаимодействия и диполь - дипольного взаимодействия между молекулами.

В работе [26] рассматривалась система, состоящая из сильнополярных мономеров и димеров одного типа (A и AA). Эта система исследовалась в рамках статистической теории. Результаты показали, что в такой системе баланс между мономерами и димерами сильно зависит от температуры, что, в частности, может сильно влиять на зависимость температуры фазового перехода $N-I$ от дипольного момента при наличии димеризации. При малых значениях дипольного момента (рис. 5) температура перехода растёт с увеличением дипольного момента молекулы, как и в отсутствии димеров. Однако при больших диполях этот

рост сначала становится менее выраженным, а затем сменяется убыванием. Это связано с образованием большого количества димеров в системе молекул с большими диполями. Димеры менее мезогенны, чем отдельные молекулы (мономеры), поэтому температура перехода $N-I$ убывает с ростом дипольного момента. Наконец, на рис. 6 представлено температурное изменение параметров ориентационного порядка S_1 мономеров (рис. 6(a)) и S_2 димеров (рис. 6(b)).

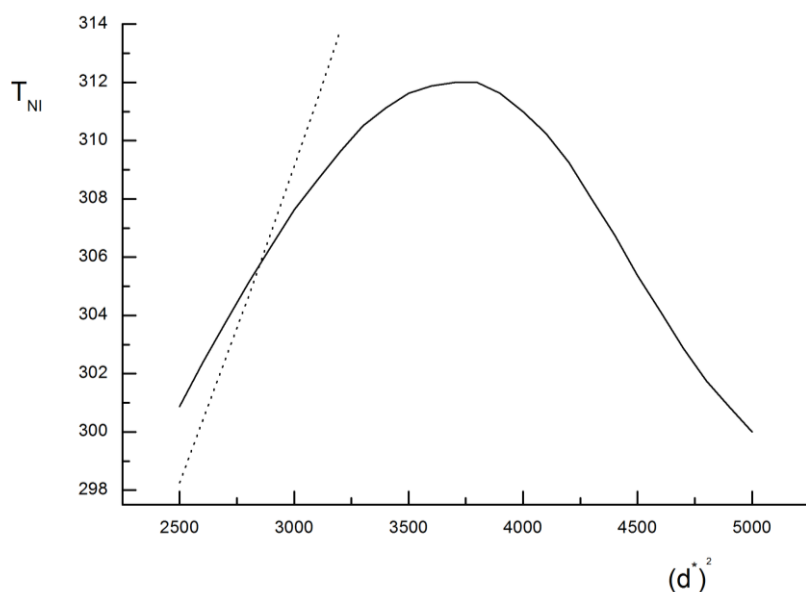
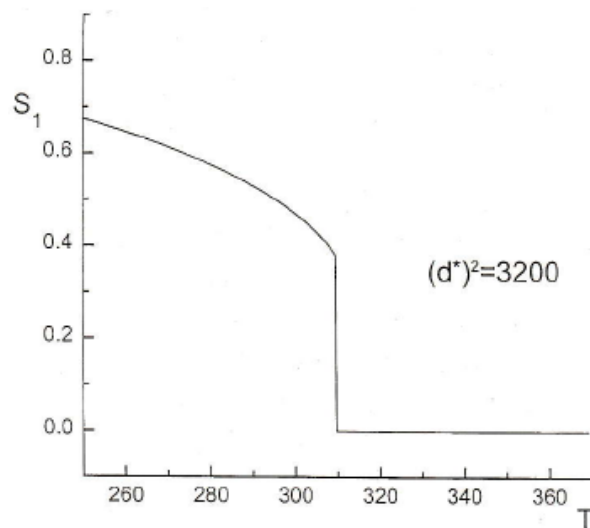


Рис. 5. Изменение температуры фазового перехода $N-I$ с ростом безразмерного молекулярного дипольного момента d^* . Пунктирная кривая показывает изменение температуры перехода, полученное в той же модели, но с нулевой концентрацией димеров [26]

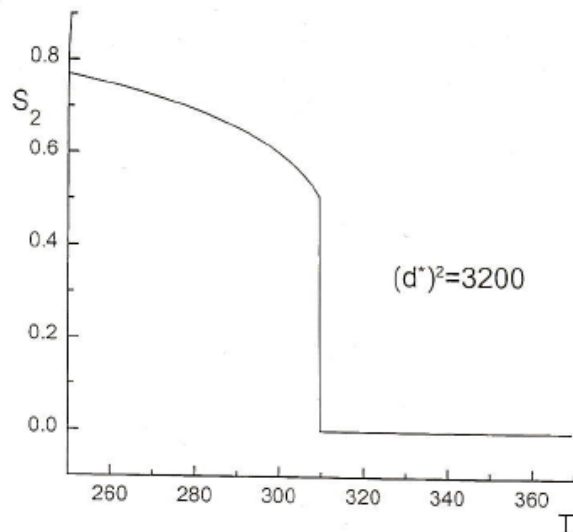
Абсолютное значение и температурная зависимость параметра порядка мономеров не сильно различаются от таковых, полученных в обычной теории Майера-Заупе. В то же время параметр порядка димеров несколько больше (для данного значения эффективного диполя). Результаты работы [26] показывают, что свойства сильно полярных нематиков можно, по крайней мере, качественно описать в рамках модели мономер-димерного равновесия.

1.3.3. Обобщение теории Майера - Заупе на случай жидкого кристалла вблизи плоской поверхности

В работе [19] была рассмотрена простая геометрия, в которой молекулы жидкого кристалла располагаются на плоской полимерной поверхности. Иллюстрация локального расположения молекул показана на рис. 7. Так как любое прямое межмолекулярное взаимодействие действует



(a)



(b)

Рис. 6. Температурное изменение параметра ориентационного порядка S_1

(a) для мономеров и S_2 для димеров (b) [26].

только на коротких масштабах, поверхность напрямую влияет только на ближайšie молекулы, но это воздействие передается через объем из-за взаимодействия молекул жидкого кристалла друг с другом. Объемная плотность свободной энергии жидкого кристалла, параллельного поверхности, может быть записана в духе обобщенной теории Майера-Заупе для неоднородного распределения параметра ориентационного порядка вдоль оси z :

$$\begin{aligned}
 F = & \rho k_B T \int d^2 \mathbf{a}_1 \int dz_1 f[(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), z_1] \ln \{ f[(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), z_1] \} \\
 & + \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2 \mathbf{a}_1 \int d^2 \mathbf{a}_2 \int dz_1 \int d^3 \mathbf{r}_{12} f[(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), z_1] \\
 & \times f[(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2), z_2] V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}),
 \end{aligned} \tag{1.22}$$

где ρ - молекулярная плотность, z_i - расстояние от поверхности до i -ой молекулы.

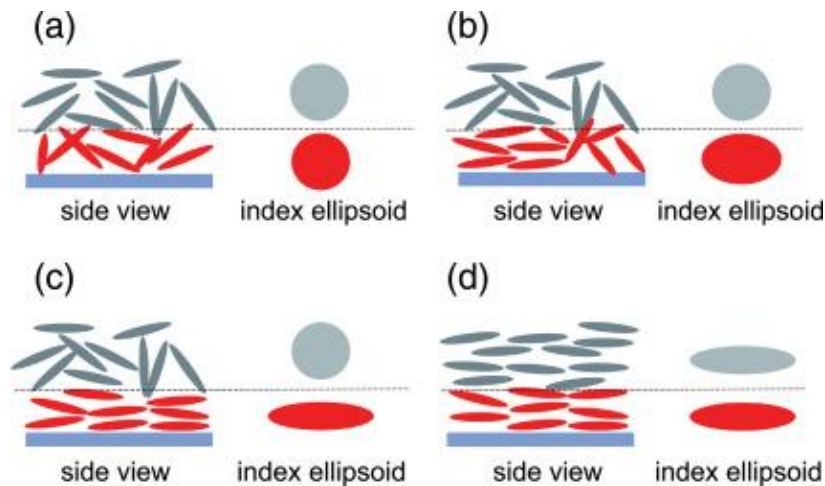


Рис. 7. Изображения локальной ориентации молекул жидкого кристалла. Молекулы вблизи поверхности показаны красным цветом (располагаются в нижней части каждой картинке): (a) изотропная ориентация, (b) предпереходный процесс до перехода на поверхности, когда начинает зарождаться ориентационный порядок, (c) сразу после фазового перехода на поверхности, (d) ориентационный порядок появился в объеме жидкого кристалла [19]

В уравнении (1.21) предполагается, что ориентационная функция распределения молекул $f[(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), z_1]$ зависит от расстояния до поверхности, $V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ – потенциал взаимодействия между молекулами 1 и 2. Первое слагаемое в уравнении (1.22) – это ориентационная энтропия, а второе – внутренняя энергия.

Поскольку предполагается, что функция распределения $f[(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2), z_2]$ слабо зависит от расстояния r_{12} в сравнении с потенциалом $V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$, то можно оценить интеграл по межмолекулярному вектору \mathbf{r}_{12} в (1.22) с помощью метода перевала [26]. Раскладывая функцию распределения в ряд Тейлора по координате z в точке \mathbf{r}_1 , можно получить:

$$\begin{aligned} & \rho \int d^3 \mathbf{r}_{12} f[(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2), z_2] V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) \\ & = V_0(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) f[(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), z_1] + \frac{1}{2} V_2(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) \frac{\partial^2}{\partial z^2} f[(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), z_1] + \dots \end{aligned} \quad (1.23)$$

где

$$V_i(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) \equiv \rho \int d^3 \mathbf{r}_{12} z_{12}^i V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}). \quad (1.24)$$

В уравнениях (1.24) нет нечетных индексов i , потому что молекулярное упорядочение неполярно. Значения $V_i(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ можно аппроксимировать полиномами Лежандра:

$$-\frac{1}{k_B T} V_i(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = J_i^{(0)} + J_i^{(2)} P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) + \dots \quad (1.25)$$

Минимизируя потенциал свободной энергии в уравнении (1.22) по функции распределения $f[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), z]$, учитывая приближения (1.23) – (1.25) и вводя локальный параметр ориентационного порядка, как

$$S(z) \equiv \int d^2 \mathbf{a} f[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), z], \quad (1.26)$$

можно получить следующие рекуррентные уравнения для определения $S(z)$:

$$S(z) = \frac{I_1[S(z)]}{I_0[S(z)]}, \quad (1.27)$$

$$I_k[S(z)] \equiv \int_{-1}^1 dt P_2^k(t) \exp \left\{ \left[J_0^{(2)} S(z) + \frac{1}{2} J_2^{(2)} S''(z) \right] P_2(t) \right\}$$

где $t \equiv (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$, а $P_2^k(t) = (1.5t^2 - 0.5)^k$. Система дифференциальных уравнений второго порядка (1.27) по S имеет два граничных условия $S(0) = S_0$ и $S(\infty) = S_\infty$, где S_0 – это значение параметра порядка на поверхности полимера, S_∞ – это значение параметра порядка вдали от поверхности. Далее уравнения (1.27) решаются в узком слое вблизи поверхности $0 < z < z_0$ для нахождения S_0 и в объеме (вдали от поверхности) для нахождения S_∞ . В результате, как видно из рис. 8, в такой системе наблюдается двухступенчатый фазовый переход из нематика в изотроп: 1) вначале, при более низкой температуре, происходит переход в объеме жидкого кристалла; 2) затем при более высокой температуре происходит дополнительный фазовый переход в узком слое вблизи плоской полимерной поверхности. Во втором случае (переход вблизи поверхности) скачок параметра ориентационного порядка происходит не до нуля, и тем самым вблизи поверхности молекулы ЖК остаются слабо упорядоченными при любой температуре.

Таким образом, важно отметить, что вблизи поверхности и в объеме жидкого кристалла два разных термодинамических фазовых перехода. Существование приповерхностного фазового перехода в

жидкокристаллической системе определяется в основном следующими параметрами:

1) способностью молекул жидкого кристалла передавать ориентационное упорядочение вглубь объема, 2) энергией ориентирующего взаимодействия поверхности с молекулами ЖК, которая зависит от площади поверхности.

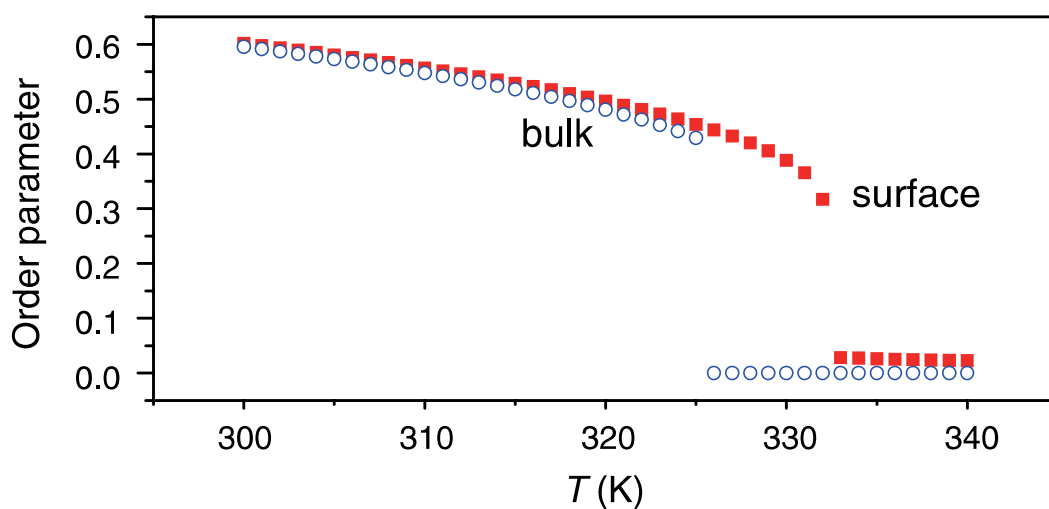


Рис. 8. Изображение температурных зависимостей параметра ориентационного порядка жидкого кристалла вблизи поверхности – S_0 (сплошные квадраты) и вдали от поверхности – S_∞ (открытые круги) [18]

Глава 2. Исследование нематических субфаз в системе димеров

2.1. Измерения диэлектрической анизотропии в жидкокристаллической системе димеров *AA*, *BB* и *AB*

Покажем экспериментальные результаты, полученные в результате диэлектрических измерений [11, 16]. Смеси алкоксибензойных кислот в различных заданных пропорциях помещались в ячейку, которая представляла собой плоский конденсатор толщиной 0.25 мм с площадью поверхности 0.44 см². Однородная ориентация поддерживалась с помощью постоянного магнитного поля. Диэлектрическая постоянная определялась мостовым методом (измерения иммитанса) при напряжении 1.2 В и частоте 1кГц. Ячейка помещалась в термостат, температура которого изменялась постепенно. Соответствующие температурные зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости показаны на рис. 9(а). В чистом соединении 6ОВАС (кривая 1) переход из кристаллической фазы в нематическую происходит в температурном интервале между 110 °С и 115 °С, где значение диэлектрической анизотропии падает, а переход из нематической фазы в изотропную происходит примерно при 155 °С, когда значение диэлектрической анизотропии становится равным нулю. В чистом соединении 7ОВАС (кривая 6) переход из смектической С фазы в нематическую происходит в интервале 95 °С и 100 °С, а переход из нематической фазы в изотропную происходит примерно при 145 °С. Данные температуры перехода хорошо согласуются с литературными данными. В обоих чистых материалах 6ОВАС и 7ОВАС анизотропия диэлектрической проницаемости принимает небольшие положительные значения ($\Delta\epsilon \leq 0.3$) во всем диапазоне существования нематической фазы.

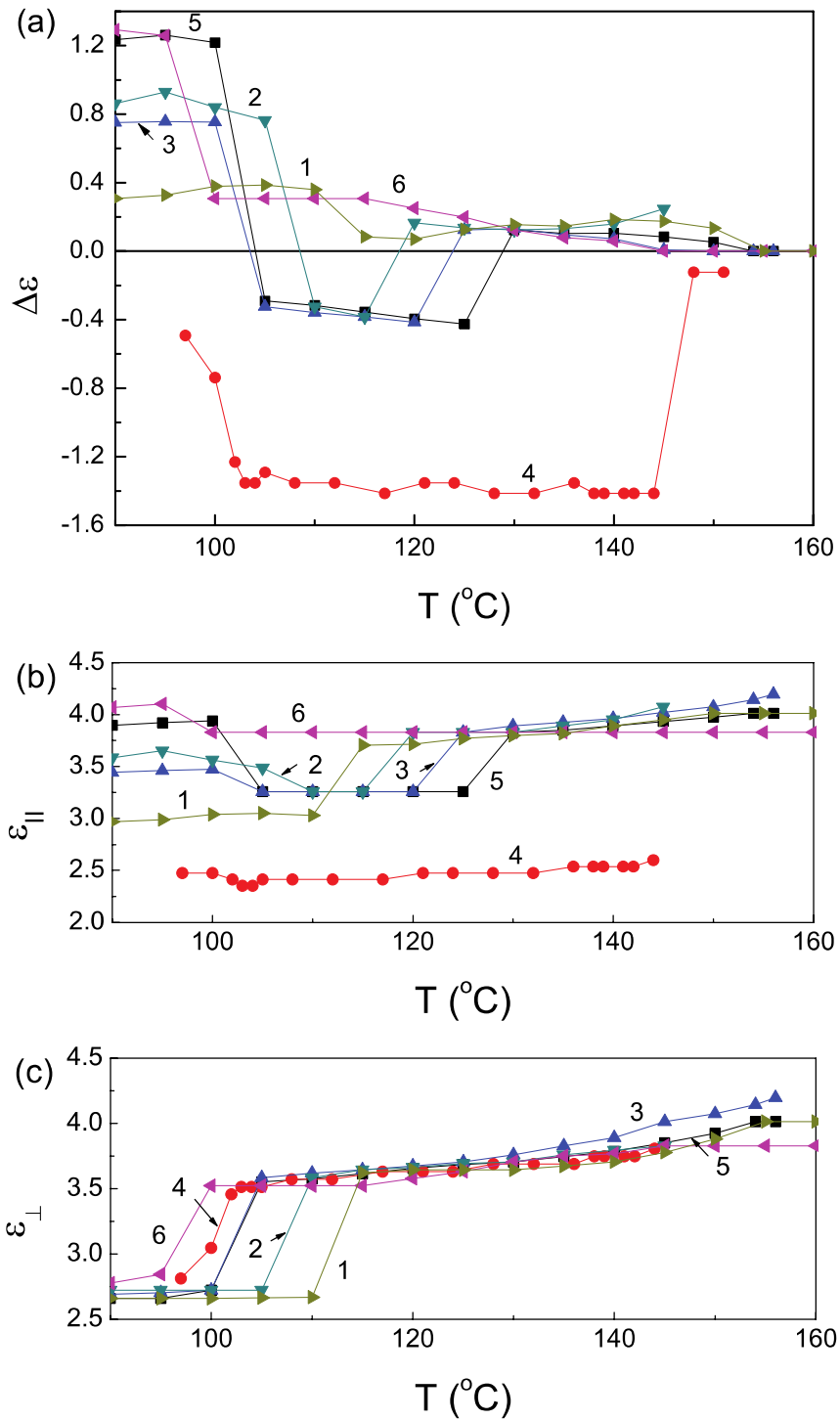


Рис. 9. Температурные зависимости (а) диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, (б) продольной $\epsilon_{||}$ и (с) поперечной ϵ_{\perp} компонент диэлектрической проницаемости при различных весовых соотношениях между материалами 6OBAC 7OBAC: 100/0 (кривая 1), 80/20 (кривая 2), 60/40 (кривая 3), 50/50 (кривая 4), 35/65 (кривая 5) и 0/100 (кривая 6) [16]

В случае смеси кислот 6ОВАС и 7ОВАС в соотношении 50/50 (кривая 4) диэлектрическая анизотропия наоборот принимает большие отрицательные значения (порядка -1.4) во всем интервале существования нематика. В смесях с неравными пропорциями компонентов (кривые 2, 3 и 5) диэлектрическая анизотропия в нематической фазе отрицательна при низких температурах, а при высоких температурах меняет знак скачком на положительный. В частности, когда диспропорция долей высокая (80/20, кривая 2), диэлектрическая анизотропия оказывается отрицательной в очень узком температурном интервале и положительной – в широком температурном интервале, тогда как при меньшей диспропорции долей (60/40, кривая 3; 35/65, кривая 5) температурная область существования отрицательной диэлектрической анизотропии возрастает.

Детальный анализ продольной и поперечной компонент диэлектрической проницаемости (см. рис. 9(b) и 9(c)) показывает, что только вклад от продольной компоненты существенно различен до и после дополнительного перехода, а вклад от поперечной составляющей в нематической фазе практически одинаков для каждого соотношения компонент и не дает никакого дополнительного скачка анизотропии. Естественно предположить, что определенное количество мономеров в смесях 6ОВАС и 7ОВАС объединяется в перекрестные димеры, состоящие из различных мономеров (рис. 10). В этом случае малое значение продольной компоненты диэлектрической проницаемости (а следовательно отрицательное значение диэлектрической анизотропии) реализуется благодаря меньшей продольной поляризуемости перекрестных димеров по сравнению с симметричными димерами.

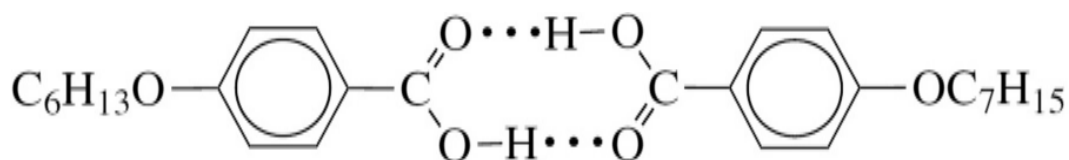


Рис. 10. Перекрестный димер AB , состоящий из разнородных мономеров 6OBAC и 7OBAC [16]

Мы предполагаем, что несимметричные димеры могут обладать *постоянными* продольными дипольными моментами, которые предотвращают дальнейшее разделение зарядов в электрическом поле из-за накопления зарядов. Любое разделение зарядов (вызванное работой молекулярного, либо внешнего поля) вызывает отталкивание между возникающими зарядами одного знака, локализованными в определенных областях (вставка на рис. 11), и притяжение между зарядами противоположного знака в различных областях (последнее явно слабее из-за большего расстояния между отдельными

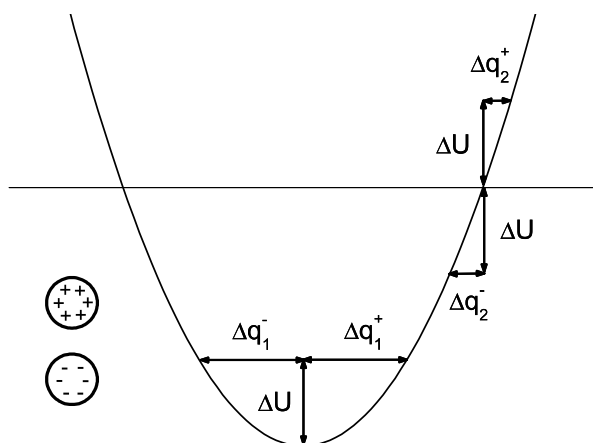


Рис. 11. На данной иллюстрации показано, как постоянные продольные диполи препятствуют дальнейшему разделению зарядов в электрическом поле. Напряжение ΔU , приложенное к заряженной системе, вызывает индуцирование зарядов Δq_2^+ или Δq_2^- , которые меньше, чем заряды Δq_1^+ и Δq_1^- , индуцируемые тем же напряжением в незаряженной системе, так как взаимодействие зарядов пропорционально квадрату заряда [16]

областями, по сравнению с расстоянием между зарядами в пределах самих областей). Как отталкивающий, так и притягивающий потенциалы пропорциональны квадрату значения возникающего заряда. Работа внешнего электрического поля должна быть равна изменению общего потенциала между зарядами. Абсолютные значения потенциалов притяжения и отталкивания изменяются одинаковым образом в присутствии электрического поля (или оба уменьшаются, или оба увеличиваются). Иллюстрация квадратичной зависимости суммарного потенциала взаимодействия между зарядами (который, как ожидается, будет отталкивающим) от величины заряда представлена на рис. 11. Внешнее напряжение ΔU , приложенное к незаряженной системе (когда потенциал минимален), вызывает появление зарядов Δq_1^+ и Δq_1^- , знаки которых определяются направлением электрического поля. То же напряжение ΔU , приложенное к заряженной системе (когда потенциал существенно больше), вызывает появление зарядов Δq_2^+ или Δq_2^- ; значительно меньших, чем Δq_1^+ и Δq_1^- . Чем меньше заряды, возникающие в электрическом поле, тем меньше диэлектрическая проницаемость. Поэтому продольная компонента диэлектрической проницаемости димеров AB , имеющих постоянные продольные диполи, должна быть меньше, чем у димеров AA и BB , которые не имеют постоянных продольных диполей. Сами по себе постоянные продольные диполи не дают вклад в диэлектрическую проницаемость в неполярной нематической фазе, так как половина из них ориентирована вдоль электрического поля, а половина ориентирована против поля.

Предположим, что димеры AB , состоящие из различных мономеров более выгодны при низких температурах, а димеры, состоящие из одинаковых мономеров, AA и BB , более выгодны при высоких температурах. В этом случае димеры могут рекомбинировать из AB в AA и

BB при некоторой температуре (по крайней мере, при определенных пропорциях входящих компонентов). Соответствующий переход должен, очевидно, сдвигаться к более низким температурам, когда соотношения компонентов сильно неравны (потому что в этом случае может существовать меньшее число перекрестных димеров), и должен сдвигаться к более высоким температурам, если соотношение двух фракций соизмеримо. Из эксперимента, представленного на рис. 9, можно сделать вывод о том, что при равном соотношении долей компонентов рекомбинация димеров происходит уже в изотропной фазе (кривая 4), когда нельзя наблюдать диэлектрическую анизотропию, а при неравных долях мономеров (все остальные кривые) рекомбинация димеров происходит в нематической фазе и вызывает скачок диэлектрической анизотропии.

2.2. Статистическая теория нематического упорядочения в системе димеров

Рассмотрим смесь анизотропных димеров AA , BB и AB и предположим, что каждая пара димеров может рекомбинировать в другую пару димеров. Для простоты предполагается, что все мономеры A и B всегда образуют какие-либо димеры. Ожидается, что доли всех димеров могут сильно варьироваться при изменении температуры из-за различий в энергиях взаимодействия между разными димерами, а также из-за различий в энергиях связи димеров разных типов. Пронумеруем каждый тип димеров индексом i , равным 1 для димеров AA , 2 для димеров BB и 3 для димеров AB . Плотность свободной энергии смеси может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned}
F = & \rho k_B T \sum_{i=1}^3 p_i \int d^2 \mathbf{a}_1 f_i(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \ln [p_i f_i(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})] \\
& + \frac{1}{2} \rho^2 \sum_{i,j=1}^3 p_i p_j \int d^2 \mathbf{a}_1 \int d^2 \mathbf{a}_2 \int d^2 \mathbf{r}_{12} f_i(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \\
& \times f_j(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U_{ij}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) - \rho \sum_{i=1}^3 E_i p_i,
\end{aligned} \tag{2.1}$$

где ρ – средняя концентрация димеров, k_B - константа Больцмана, p_i – доля димеров i , $f_i(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$ – ориентационная функция распределения длинных осей \mathbf{a} димеров i относительно директора \mathbf{n} , \mathbf{r}_{12} - вектор, соединяющий димер 1 с димером 2, $U_{ij}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ – эффективный потенциал взаимодействия димера 1 типа i с димером 2 типа j , а E_i – абсолютное значение энергии связи димеров i . Первое слагаемое в уравнении (2.1) – это ориентационная энтропия, второе слагаемое – внутренняя энергия, а третье слагаемое – сумма энергий связи всех димеров на единицу объема. Минимизируя свободную энергию (2.1) по каждой из функций распределения $f_i(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$ при условии нормировки $\int d^2 \mathbf{a} f_i(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) = 1$, аппроксимируя потенциалы взаимодействия, усредненными относительно вектора \mathbf{r}_{12} , полиномами Лежандра

$$-\sum_{i=1}^3 \int d^2 \mathbf{r}_{12} U_{ij}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, r_{12}) \approx J_{ij}^{(0)} + J_{ij}^{(2)} P_2(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2), \tag{2.2}$$

и вводя выражения параметров порядка для димеров каждого типа как $S_i \equiv \int d^2 \mathbf{a} P_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) f_i(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$, можно получить следующие рекуррентные уравнения для параметров порядка:

$$S_i = \frac{1}{I_i^{(2)}} \int_{-1}^1 dt P_2(t) \exp \left[\frac{\rho P_2(t)}{k_B T} \sum_{j=1}^3 p_j J_{ij}^{(2)} S_j \right], \quad (2.3)$$

где $t \equiv \mathbf{a} \cdot \mathbf{n}$, а нормировочные интегралы $I_i^{(2)}$ определяются как:

$$I_i^{(2)} = \int_{-1}^1 dt \exp \left[\frac{\rho P_2(t)}{k_B T} \sum_{j=1}^3 p_j J_{ij}^{(2)} S_j \right], \quad (2.4)$$

Используя решение (2.3), можно исключить все функции распределения из уравнения (2.1) и переписать плотность свободной энергии смеси димеров следующим образом:

$$F = \rho k_B T \sum_{i=1}^3 p_i \ln \frac{p_i}{I_i} + \frac{1}{2} \rho^2 \sum_{i,j=1}^3 p_i p_j \left[J_{ij}^{(0)} + J_{ij}^{(2)} S_i S_j \right], \quad (2.5)$$

где

$$I_i = I_i^{(2)} \exp \left\{ \frac{\rho}{k_B T} \left[E_i + \sum_{j=1}^3 p_j J_{ij}^{(0)} \right] \right\}. \quad (2.6)$$

Так как количество мономеров A и B , в составе различных димеров фиксировано, то доли димеров в смеси зависят друг от друга:

$$\begin{aligned} p_{AA} + \frac{p_{AB}}{2} &= \phi_A, \\ p_{BB} + \frac{p_{AB}}{2} &= \phi_B, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где ϕ_A и $\phi_B = 1 - \phi_A$ это доли мономеров A и B соответственно, участвующих в образовании разных димеров. Минимизируя свободную энергию (2.5) относительно долей p_{AA} , p_{BB} и p_{AB} при условиях связи (2.7), используя уравнение (2.3), можно получить следующее рекуррентное соотношение:

$$\frac{p_{AB}^2}{p_{AA}p_{BB}} = \frac{I_3^2}{I_1I_2}. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) вместе с двумя граничными условиями (2.7) и тремя уравнениями (2.3) определяет температурную зависимость трех параметров порядка S_{AA} , S_{BB} и S_{AB} и трех долей димеров p_{AA} , p_{BB} и p_{AB} .

Систему уравнений (2.3), (2.7) и (2.8) можно решить численно для каждого определенного значения температуры. Результирующие температурные зависимости параметров порядка и долей димеров существенно зависят от соотношения долей мономеров A и B в смеси. Можно проверить, что в простейших предельных случаях чистого материала A ($\phi_A = 1, \phi_B = 0$) или чистого материала B ($\phi_A = 0, \phi_B = 1$) существует только один тип димеров (AA или BB), параметр ориентационного порядка которого определяется обычным уравнением Майера-Заупе, а соотношения между различными изотропными коэффициентами взаимодействия $J_{ij}^{(0)}$ ($i, j = 1, 2, 3$), анизотропными коэффициентами $J_{ij}^{(2)}$ и энергиями связи димеров E_i не играют никакой роли в двух этих случаях. Похожий результат для каждого параметра порядка следует из уравнений (2.3), (2.7) и (2.8) в предельном случае неразличимых димеров, т.е. когда все коэффициенты $J_{ij}^{(0)}$ равны друг другу, все коэффициенты $J_{ij}^{(2)}$ равны друг другу и все энергии связи E_i также равны. В этом случае, однако, как следует из уравнения (2.8), p_{AB} выражается как квадратный корень из произведения p_{AA} и p_{BB} . Это означает, что с точки зрения энтропии выгоднее иметь так много димеров каждого типа, насколько это возможно. В частности, в случае $\phi_A = \phi_B = 0.5$, доля димеров каждого типа равна $1/3$. Такое предельное значение само по себе не имеет физического смысла, так как все димеры

неразличимы. В то же самое время, физический смысл появляется, если димеры слегка неразличимы, и тогда доля димеров каждого типа стремится к 1/3.

2.3. Соотношение между взаимодействиями различных димеров и их энергиями связи

Интересно проанализировать, как различие между димерами влияет на тенденцию, описанную выше. Вначале проанализируем изотропную смесь димеров ($S_{AA} = S_{BB} = S_{AB} = 0$). В этом случае выражение для свободной энергии (2.5) можно переписать в следующем простом виде:

$$\frac{F}{\rho k_B T} = \sum_{i=1}^3 p_i \ln p_i - \frac{\alpha}{4T} p_s^2 - \frac{\gamma}{2T} p_s, \quad (2.9)$$

где $p_s \equiv p_1 + p_2 = p_{AA} + p_{BB}$ – доля симметричных димеров AA и BB , а

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv \frac{2\rho}{k_B} \left[\Delta J_{ss,sa}^{(0)} + \Delta J_{aa,sa}^{(0)} \right] \\ \gamma &\equiv \frac{2\rho}{k_B} \left[-\Delta E_{a,s} + \Delta J_{ss,sa}^{(0)} + \Delta \phi_{AB} \Delta \tilde{J}^{(0)} \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

это два параметра, зависящих от разницы $\Delta \phi_{AB} \equiv \phi_B - \phi_A$ между долями мономеров A и B , и, в случае изотропной смеси, также от четырех разностей, полностью характеризующих относительные изотропные свойства всех димеров в соответствии со следующими выражениями:

$$\begin{aligned}
\Delta J_{ss,sa}^{(k)} &\equiv \overline{J_{ij}^{(k)}} - \overline{J_{i3}^{(k)}} \\
\Delta J_{aa,sa}^{(k)} &\equiv J_{33}^{(k)} - \overline{J_{i3}^{(k)}} \\
\Delta \tilde{J}^{(k)} &\equiv \frac{1}{2} \left(J_{22}^{(k)} - J_{11}^{(k)} \right) - \left(J_{23}^{(k)} - J_{13}^{(k)} \right), \\
\Delta E_{a,s} &\equiv E_3 - \overline{E_i}, \quad i, j = 1, 2
\end{aligned} \tag{2.11}$$

где изотропные $J_{ij}^{(0)}$ и анизотропные $J_{ij}^{(2)}$ коэффициенты аппроксимации взаимодействия между димерами типа i и типа j соответствуют аппроксимации (2.2), а средние по симметричным (s) димерам AA и BB выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned}
J_{ij}^{(k)} &\equiv \frac{1}{4} \left(J_{11}^{(k)} + J_{22}^{(k)} \right) + \frac{1}{2} J_{12}^{(k)}, \\
\overline{J_{i3}^{(k)}} &\equiv \frac{1}{2} \left(J_{13}^{(k)} + J_{23}^{(k)} \right), \\
\overline{E_i} &\equiv \frac{1}{2} \left(E_1 + E_2 \right).
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Однако, только в изотропном случае можно упростить описание, вводя всего два параметра α и γ , определяемые формулой (2.10). Оба параметра α и γ отличны от нуля в случае различимых димеров.

2.4. Определение коэффициентов взаимодействия и энергии связи в рамках молекулярной модели

Разумно предположить, что энергия связи асимметричных димеров AB больше, чем у симметричных димеров AA и BB (из-за полярной структуры димера AB , способствующей полярному распределению электрического заряда вдоль главной (длинной) оси). В результате один мономер (скажем, A) может получить отрицательный заряд, в то время как другой мономер (B) – получит положительный заряд. Кулоновское

притяжение между мономерами A и B увеличивает их энергию связи, поэтому $\Delta E_{a,s} > 0$ в соответствии с определением (2.11).

Выясним, как существование продольного дипольного момента в каждом димере AB влияет на баланс взаимодействий между различными димерами. Взаимодействие между определенными димерами, усредненное по их взаимному положению, аппроксимируется уравнением (2.2), где присутствуют изотропная и анизотропная части. Удлиненные жесткие ядра всех димеров (AA , BB и AB), как ожидается, будут притягивать друг друга в основном из-за дисперсионных взаимодействий, таким образом, самый глубокий минимум потенциала взаимодействия между любой парой димеров должен соответствовать их наиболее близкому расположению (рис. 12(a)).

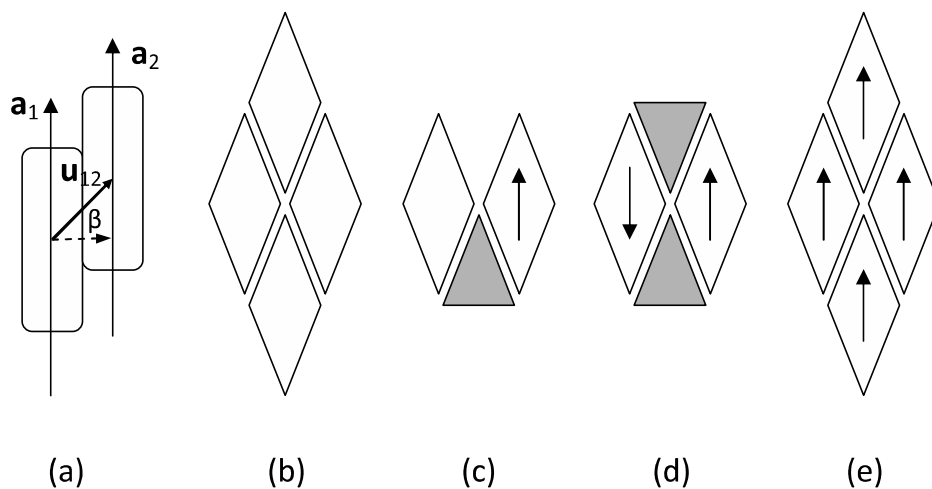


Рис. 12. (a) Ближайшее расположение двух димеров, главные оси (вдоль \mathbf{a}) которых расположены параллельно друг другу; оптимальная упаковка симметричных димеров (AA и/или BB) (b) друг с другом, (c) с асимметричными димерами AB ; оптимальная упаковка димеров AB с (d) антипараллельными и (e) параллельными диполями. Серым цветом закрашены области, где запрещено находиться определенным димерам [16]

Проанализируем, как электростатическое взаимодействие между различными димерами влияет на полное взаимодействие между ними. Так как все димеры электрически нейтральны, электростатическое взаимодействие между димерами в основном представлено диполь-дипольным и диполь-квадрупольным взаимодействиями.

Распределение коротких осей всех димеров полагается изотропным, поэтому достаточно рассмотреть одноосный квадрупольный момент $q_{\alpha\beta} = Q(a_\alpha a_\beta - \delta_{\alpha\beta}/3)$, одинаковый для каждого типа димеров, где a_α и a_β – проекции главной оси \mathbf{a} на координатные оси α и β , а $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера. По той же причине достаточно рассмотреть продольный дипольный момент $\boldsymbol{\mu} = \mu\mathbf{a}$ для каждого димера AB , тогда как димеры AA и BB в среднем не должны иметь никаких дипольных моментов.

В рамках описанной выше модели электростатическое взаимодействие димера AB , обладающего главной осью \mathbf{a}_1 , с симметричным димером (AA или BB), обладающим главной осью \mathbf{a}_2 , содержит дополнительное слагаемое по сравнению с электростатическим взаимодействием симметричных димеров друг с другом (AA с AA , BB с BB или AA с BB): диполь-квадрупольное [89]

$$U_{\mu Q}^{as} = \frac{3\mu Q}{r^4} \{2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{12}) + (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{u}_{12})[1 - 5(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{12})^2]\}, \quad (2.13)$$

где \mathbf{u}_{12} – единичный вектор, соединяющий диполь одного димера с квадруполем другого димера, которые для простоты оба расположены в центрах ядер соответствующих димеров. Потенциал (2.13) может быть как притягивающим, так и отталкивающим в зависимости от знака угла β (рис. 12(а)) и знаков диполя μ и квадруполя Q . Модуль $U_{\mu Q}^{as}$ принимает максимальное значение, когда главные оси \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 параллельны. Это

обстоятельство должно обеспечить эффективное увеличение минимального расстояния, на которое приблизятся два димера при одном знаке угла β , и уменьшение этого расстояния при противоположном знаке угла β . Другими словами, димеры AB при контакте с димерами AA или BB должны вести себя так, как если бы форма каждого из взаимодействующих димеров была менее симметрична, чем при контакте димеров AA и BB между собой. Иллюстрация оптимальной упаковки симметричных димеров друг относительно друга и относительно асимметричных димеров AB показана на рис. 12(b) и 12(c), соответственно, откуда можно заключить, что упаковка (как в изотропном, так и в анизотропном случае) димеров AB относительно димеров AA или BB не будет такой же хорошей, как упаковка симметричных димеров между собой. Таким образом, есть основания полагать, что $\Delta J_{ss,sa}^{(k)} > 0$ (для $k = 0$ и 2).

Электростатическое взаимодействие двух димеров AB друг с другом содержит два дополнительных слагаемых относительно электростатического взаимодействия симметричных димеров друг с другом: диполь-дипольное взаимодействие

$$U_{\mu\mu}^{aa} = \frac{\mu^2}{r^3} \{(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) - 3(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{u}_{12})(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{12})\} \quad (2.14)$$

и диполь-квадрупольное взаимодействие

$$U_{\mu Q}^{aa} = \frac{3\mu Q}{r^4} \{2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{12}) + (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{u}_{12}) \times [1 - 5(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{12})^2] + 2(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1)(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{u}_{21}) + (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{21})[1 - 5(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{u}_{21})^2]\}, \quad (2.15)$$

где $\mathbf{u}_{21} = -\mathbf{u}_{12}$. Если при $\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2$ диполи двух димеров AB также параллельны друг другу, то потенциал (2.15) равен нулю. Наоборот, если при $\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2$ диполи антипараллельны, то диполь-квадрупольное взаимодействие димеров AB друг с другом – вдвое больше, чем для димеров AB с димерами AA или BB [что видно из сравнения уравнений (2.13) и (2.15)]. Таким образом, в среднем не должно быть качественного различия между диполь-квадрупольным взаимодействием димеров AB друг с другом и с димерами AA или BB . В связи с этим $\Delta J_{aa,sa}^{(k)}$ по крайней мере не должен быть отрицательным, чего на самом деле достаточно для нашего рассмотрения. Однако, диполь-дипольное взаимодействие может еще больше оптимизировать упаковку димеров AB друг относительно друга, так как в среднем по всем конфигурациям, где присутствие димеров не запрещено диполь-квадрупольным взаимодействием [иллюстрацию оптимальной упаковки димеров AB с антипараллельными и параллельными диполями показана на рис. 12(d) и 12(e), соответственно], оно оказывается притягивающим. В частности, присутствие ближайших невыгодных антипараллельных продольных проекций диполей (вдоль вектора, соединяющего диполи) запрещено (рис. 12(d)), тогда как присутствие ближайших выгодных параллельных продольных проекций диполей не запрещено (рис. 12(e)). Связи ближайших поперечных проекций диполей (перпендикулярно вектору, соединяющему диполи) компенсируют друг друга на рис. 12(d) и 12(e). Таким образом, есть основания полагать, что $\Delta J_{aa,sa}^{(k)} > 0$ (для $k = 0$ и 2).

2.5. Рекомбинация димеров при изменении температуры

Минимизируя свободную энергию (2.9) относительно p_s при граничных условиях (2.7), можно получить простое уравнение:

$$\frac{p_s^2 - \Delta\phi_{AB}^2}{4(1-p_s)^2} = \exp\left(\frac{\alpha}{T} p_s + \frac{\gamma}{T}\right) \quad (2.16)$$

определяющее температурную зависимость p_s в изотропной фазе. Если значение температуры стремится к бесконечности, правая сторона уравнения (2.16) стремится к единице, и в результате,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} p_s = \frac{2}{3} \left[2 - \sqrt{4 - 3 \left(1 + \frac{\Delta\phi_{AB}^2}{4} \right)} \right], \quad (2.17)$$

Это выражение равно единице при $|\Delta\phi_{AB}| = 1$ (все мономеры объединяются в димеры AA или BB), равно $2/3$ при $|\Delta\phi_{AB}| = 0$ (доли димеров AA , BB и AB равны друг другу и равны $1/3$) и варьируется между 1 и $2/3$ при других соотношениях компонентов A и B .

Из выражения (2.9) для свободной энергии видно, что можно ожидать фазовый переход от маленьких значений p_s к большим p_s при изменении температуры, если коэффициенты α и γ имеют противоположные знаки. Как обсуждалось в предыдущих пунктах этой главы, можно полагать, что $\Delta E_{a,s} > 0, \Delta J_{ss,sa}^{(0)} > 0, \Delta J_{aa,sa}^{(0)} > 0$. В этом случае получаем положительное значение коэффициента α , а коэффициент γ может быть отрицательным при надлежащем выборе параметров $\Delta E_{a,s}$ и $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$. Будем полагать, что разность $\Delta \tilde{J}^{(0)}$ [см. уравнение (2.11)] мала и практически не играет никакой роли, так как она отражает только различия между аналогичными парами димеров (двумя парами симметричных димеров и двумя парами, обе из которых содержат один симметричный димер и один асимметричный). При положительном значении α и отрицательном γ можно ввести безразмерную температуру T/α , а

решение уравнения (2.16) в терминах T/α зависит только от отношения γ/α .

Сначала абстрагируемся от влияния маленькой разницы $\Delta\tilde{J}^{(0)}$ и рассмотрим равные доли материалов A и B [см. уравнение (2.10)]. При $\gamma/\alpha \approx 0$ (когда диспропорция $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$ соизмерима с диспропорцией $\Delta E_{a,s}$) доля димеров AB , $p_{AB} = 1 - p_S$, очень мала при низких температурах, затем возрастает с увеличением температуры и стремится к $1/3$ при высоких температурах [рис. 13(a)]. Если диспропорция $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$ меньше, чем $\Delta E_{a,s}$, может существовать несколько типов решений. В диапазоне $-2/3 < \gamma/\alpha < 0$ (рис. 13(b) и 13(c)) существует три решения для p_{AB} внутри некоторого температурного диапазона (два минимума свободной энергии и один максимум между ними). Диспропорция энергии связи $\Delta E_{a,s}$ способствует большим значениям p_{AB} (верхняя кривая на рис. 13(b) и 13(c)), в то время как диспропорция энергии взаимодействия $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$ способствует малым значениям p_{AB} (нижняя кривая на рис. 13(b) и 13(c)). Решение, соответствующее глобальному минимуму свободной энергии обозначено жирной красной линией. Отметим, что при некоторой температуре происходит переход первого рода из фазы с большим значением p_{AB} в фазу с меньшим значением p_{AB} . Этот переход управляется энтропийным вкладом в свободную энергию [первое слагаемое в уравнении (2.9)], для которого выгодно существование двух различных типов димеров (AA и BB) вместо одного (AB). Таким образом, сдвигается баланс между двумя минимумами свободной энергии при увеличении температуры. Температура фазового перехода растет с уменьшением отношения γ/α (что видно из сравнения рис. 13(b) и 13(c)). При высоких температурах p_{AB} стремится к $1/3$ аналогично случаю, представленному на рис. 13(a), потому что равенство долей димеров AA ,

BB , и AB соответствуют наиболее выгодному состоянию с точки зрения энтропии, когда оба (второй и третий) конкурирующих члена в выражении (2.9) для энергии малы по сравнению с первым.

При критическом отношении $\gamma/\alpha = -2/3$ существует уникальный баланс энергий, когда равные доли всех димеров ($p_{AB} = 1/3$) возникают уже при конечных температурах (сразу выше температуры перехода (рис. 13(d))). При $\gamma/\alpha < -2/3$ (диспропорция $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$ значительно меньше, чем $\Delta E_{a,s}$) тип решений меняется (рис. 13(e) и 13(f)), и значение p_{AB} , соответствующее глобальному минимуму свободной энергии, становится всегда больше $1/3$. В очень узком диапазоне $-0.672 < \gamma/\alpha < -2/3$ возникает фазовый переход первого рода от больших значений p_{AB} к меньшим p_{AB} , которые все еще больше $1/3$ (см. рис. 13(e)). Наконец, при $\gamma/\alpha < -0.672$ фазовый переход исчезает (см. рис. 13(f)), и доля димеров AB непрерывно уменьшается с ростом температуры и стремится к $1/3$ при высоких температурах, как и в предыдущих случаях.

Важно подчеркнуть, однако, что разность долей $\Delta\phi_{AB}$ сильно влияет на температуру перехода. В общем случае p_{AB} может изменяться от нуля до значения вдвое больше, чем меньшая доля мономеров (ϕ_A при $\Delta\phi_{AB} > 0$ или ϕ_B при $\Delta\phi_{AB} < 0$). Несколько решений для разных $\Delta\phi_{AB}$ при конкретном выборе констант взаимодействия представлены на рис. 14, из которого видно, что температура перехода является самой высокой при $\Delta\phi_{AB} = 0$, уменьшается при $\Delta\phi_{AB} \neq 0$ (когда из-за избытка определенной доли мономеров A или B возрастают доли димеров AA или BB и уменьшается доля димеров AB), и наконец, температура перехода стремится к нулю при $\Delta\phi_{AB} = \pm 1$ (когда могут существовать только димеры AA или BB).

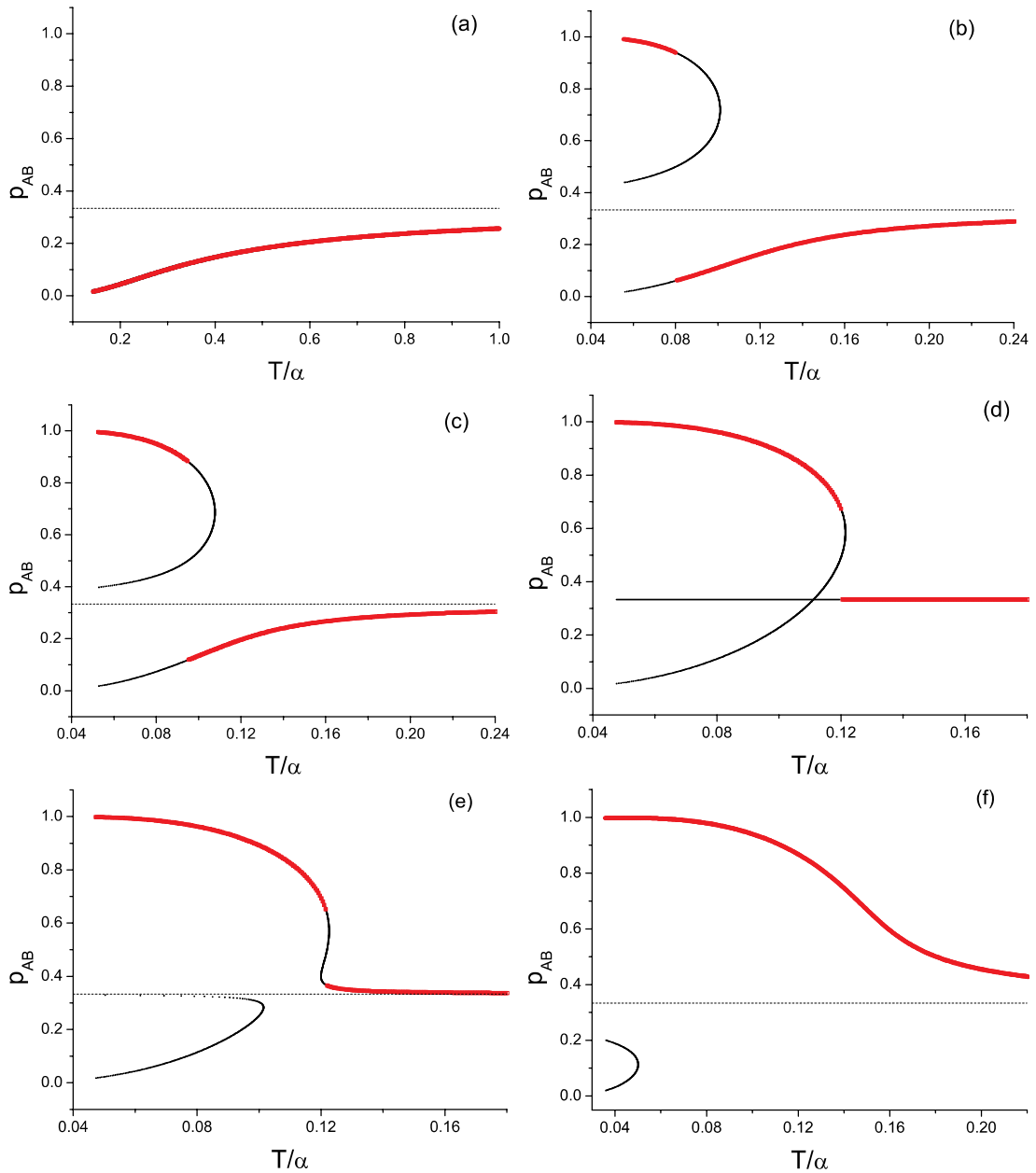


Рис. 13. Температурная зависимость доли димеров AB в изотропной смеси материалов A и B при $\Delta\phi_{AB}=0$ и (a) $\gamma/\alpha=0$, (b) $\gamma/\alpha=-0.61$, (c) $\gamma/\alpha=-0.63$, (d) $\gamma/\alpha=-2/3$, (e) $\gamma/\alpha=-0.67$ и (f) $\gamma/\alpha=-0.75$. Толстая красная линия соответствует глобальному минимуму свободной энергии, тонкие черные линии соответствуют максимумам или вторичным минимумам свободной энергии, а горизонтальные пунктирные линии показывают уровень $p_{AB}=1/3$, к которому p_{AB} стремится при высокой температуре [16]

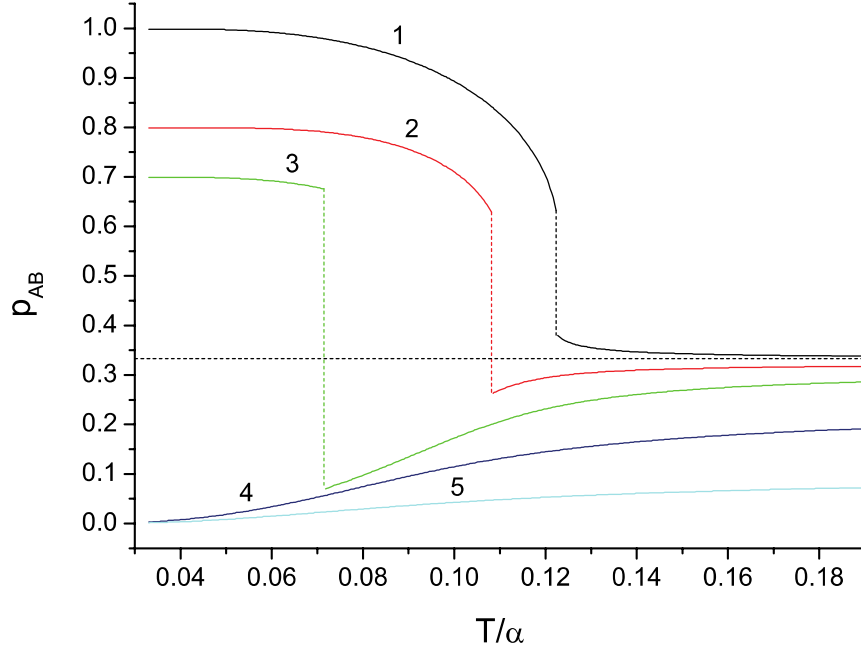


Рис. 14. Температурная зависимость доли димеров AB в изотропной смеси материалов A и B при весовых соотношениях 50/50 (кривая 1), 40/60 (кривая 2), 65/35 (кривая 3), 20/80 (кривая 4), 94/6 (кривая 5). Здесь $\Delta\tilde{J}^{(0)} = 0$ и $\gamma/\alpha = -0.67$. Горизонтальная пунктирная линия показывает уровень $p_{AB} = 1/3$, к которому p_{AB} стремится при высоких температурах в случае равных соотношениях A и B [16]

2.6. Роль анизотропии

Теперь учтем анизотропные части взаимодействий $J_{ij}^{(2)}$ для каждой пары димеров ($i=1,2,3$). Аргументы в пользу выбора определенных неравенств для изотропных $J_{ij}^{(0)}$ и анизотропных $J_{ij}^{(2)}$ коэффициентов взаимодействия обсуждались в части 2.4 этой главы, где было показано, что как $\Delta J_{ss,sa}^{(2)}$, так и $\Delta J_{aa,sa}^{(2)}$ должны быть положительными (симметричные димеры AA и BB должны иметь лучшую корреляцию друг с другом, чем с асимметричными димерами AB , а асимметричные димеры AB также должны иметь лучшую корреляцию друг с другом, чем с симметричными димерами AA и BB). Заметим, что из общих

представлений, рассмотренных в части 2.2 данной главы, изотропные и анизотропные взаимодействия дополняют друг друга, и единственная проблема заключается в том, что в случае учета анизотропных взаимодействий, температурные зависимости долей димеров p_i не могут быть проанализированы простым математическим способом. В то же время, анизотропия смеси димеров AA , BB и AB позволяет определить переход из одной нематической фазы N_{AB} , состоящей в основном из димеров AB , в другую нематическую фазу $N_{AA,BB}$, состоящую главным образом из димеров AA и BB , при изменении температуры, при помощи измерения анизотропии диэлектрической проницаемости. Соответствующие температурные зависимости доли p_{AB} для различных взаимных концентраций компонентов A и B , а также параметров порядка каждой фракции, полученные численным решением уравнений (2.3), (2.7) и (2.8), показаны на рис. 15(a) и 15(b), соответственно.

Несколько кривых на рис. 15(a) имеют два разрыва: первый соответствует рекомбинации димеров AB в димеры AA и BB (он имеет ту же природу, что и фазовый переход, представленный на рис. 13 и 14), а второй соответствует переходу из нематической фазы в изотропную, как в классической теории Майера-Заупе. Математически температуру перехода из нематика в изотроп можно сместить в любую точку, пропорционально уменьшая или увеличивая все анизотропные коэффициенты $J_{ij}^{(2)}$ относительно изотропных коэффициентов $J_{ij}^{(0)}$. Таким образом, при надлежащем выборе коэффициентов рекомбинация при малом значении $\Delta\phi_{AB}$ может произойти уже в изотропной фазе (кривые 1-3 на рис. 15(a), где при низкотемпературном разрыве происходит переход нематик-изотроп, а высокотемпературный разрыв соответствует рекомбинации димеров) или вместе с фазовым переходом из нематика в изотроп при промежуточном значении $\Delta\phi_{AB}$ (кривая 4, где есть только один разрыв),

или в нематической фазе (кривые 5 и 6, где низкотемпературный разрыв соответствует рекомбинации димеров, а при высокотемпературном разрыве происходит переход нематик-изотроп). Также температура рекомбинации может не попадать в область наблюдения (кривую 7), в частности, может быть ниже области существования нематической фазы. Кроме того, максимальное значение p_{AB} уменьшается, когда разница $|\Delta\phi_{AB}|$ возрастает, потому что избыток мономеров $|\Delta\phi_{AB}|$ основной фракции не может участвовать в образовании димеров AB .

При рекомбинации параметр порядка димеров AB уменьшается (рис. 15(b)), потому что ниже температуры рекомбинации большое число димеров AB взаимодействуют, в основном, друг с другом [взаимодействие $J_{33}^{(2)}$ преобладает в уравнении (2.3) для S_3], тогда как выше этой температуры малое число димеров AB взаимодействует, в основном, с димерами AA и BB [взаимодействие $\overline{J_{i3}^{(2)}}$, в соответствии с выражением (2.12), преобладает в уравнении (2.3) для S_3]; последнее меньше, так как $\Delta J_{aa,sa}^{(2)} > 0$, в соответствии с определением (2.11).

Напротив, параметр порядка димеров AA и BB возрастает при рекомбинации, потому что ниже температуры рекомбинации малое число димеров AA и BB взаимодействует, в основном, с димерами AB [взаимодействие $\overline{J_{i3}^{(2)}}$ доминирует в уравнении (2.3) для S_1 и S_2], тогда как выше этой температуры большое число димеров AA и BB взаимодействует, в основном, друг с другом [взаимодействие $\overline{J_{ij}^{(2)}}$ преобладает в уравнении (2.3) для S_1 и S_2]; последнее больше, так как $\Delta J_{ss,sa}^{(2)} > 0$.

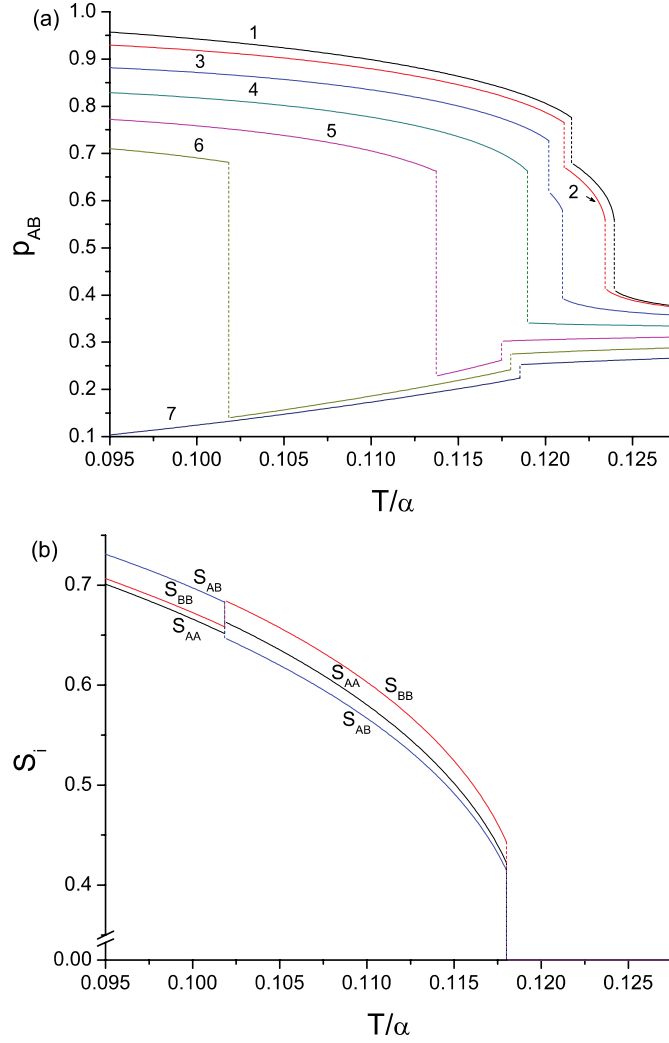


Рис. 15. Температурная зависимость (а) доли димеров AB в анизотропной смеси материалов A и B при $\Delta\phi_{AB} = 0$ (кривая 1), 0.05 (кривая 2), 0.1 (кривая 3), 0.15 (кривая 4), 0.2 (кривая 5), 0.25 (кривая 6) и 0.3 (кривая 7) и (б) параметров ориентационного порядка димеров AA , BB и AB при $\Delta\phi_{AB} = 0.25$. Здесь $\Delta J_{ss,sa}^{(0)} / \alpha = 0.85$, $\Delta J_{aa,sa}^{(0)} / \alpha = 0.15$, $\Delta \tilde{J}^{(0)} / \alpha' = -4.2 \times 10^{-2}$, $\Delta E_{a,s} / \alpha = 1.5$, $\overline{J_{ij}^{(2)}} / \alpha = 2$, $\overline{J_{i3}^{(2)}} / \alpha = 1.7$ ($i, j = 1, 2$), $\Delta J_{ss,sa}^{(2)} / \alpha = 0.3$, $\Delta J_{aa,sa}^{(2)} / \alpha = 0.05$ и $\Delta \tilde{J}^{(2)} / \alpha' = -10^{-2}$, а $\alpha' \equiv k_B \alpha / 2\rho$ [16]

На рис. 16 представлена фазовая диаграмма, где присутствуют две нематические фазы и две изотропные фазы. В одной нематической фазе – N_{AB} – почти все мономеры объединяются в димеры AB , а в другой

нематической фазе – $N_{AA,BB}$ – почти все мономеры объединяются либо в димеры AA , либо в димеры BB . Аналогично, в одной изотропной фазе – I_{AB} – почти все мономеры объединяются в димеры AB , а в другой изотропной фазе – $I_{AA,BB,AB}$ – все три типа димеров присутствуют в примерно равных пропорциях для данного конкретного выбора параметров.

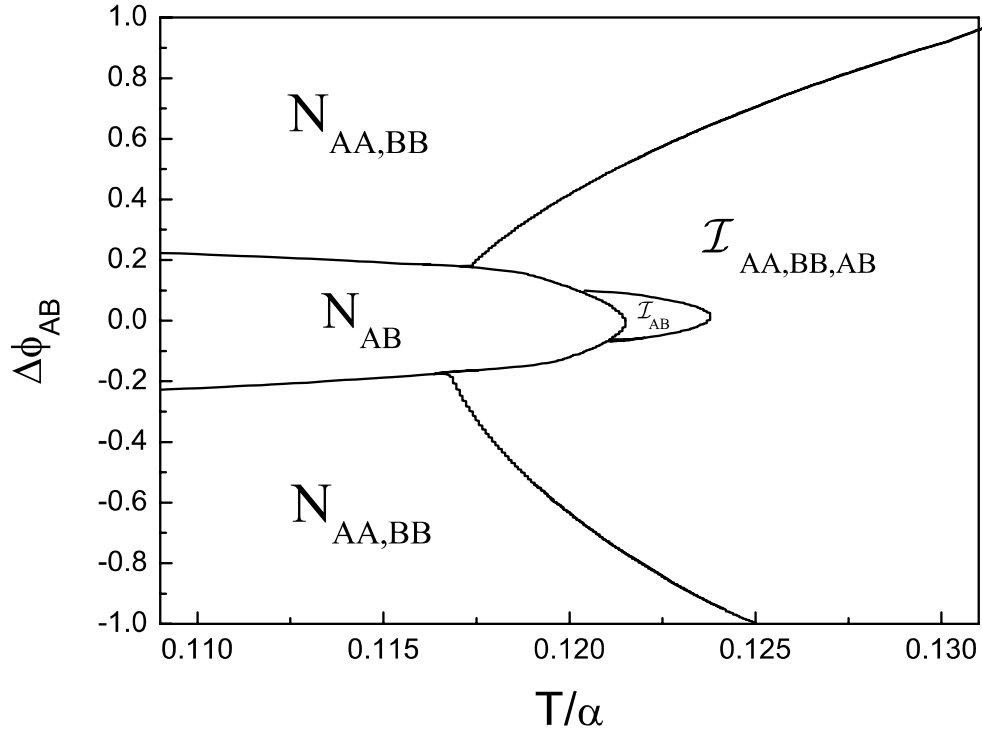


Рис. 16. Фазовая диаграмма, содержащая две нематические и две изотропные фазы при

$$\Delta J_{ss,sa}^{(0)} / \alpha = 0.85, \Delta J_{aa,sa}^{(0)} / \alpha = 0.15, \Delta \tilde{J}^{(0)} / \alpha' = -4.2 \times 10^{-2}, \Delta E_{a,s} / \alpha = 1.5, \\ \overline{J}_{ij}^{(2)} / \alpha = 2, \overline{J}_{i3}^{(2)} / \alpha = 1.7 \quad (i, j = 1, 2), \Delta J_{ss,sa}^{(2)} / \alpha = 0.3, \Delta J_{aa,sa}^{(2)} / \alpha = 0.05 \text{ и} \\ \Delta \tilde{J}^{(2)} / \alpha' = -10^{-2}, \text{ а } \alpha' \equiv k_B \alpha / 2\rho \text{ [16]}$$

2.7. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов

Предположим, что материал A – алкоксибензойная кислота 7ОВАС, а материал B – алкоксибензойная кислота 6ОВАС. В случаях практически чистого материала A (нижняя часть диаграммы на рис. 16) и практически

чистого материала B (верхняя часть диаграммы на рис. 16) наблюдается только одна нематическая фаза $N_{AA,BB}$, состоящая, в основном, из симметричных димеров AA (в случае преобладания материала A) или BB (в случае преобладания материала B). Как обсуждалась в части 2.3 этой главы, в симметричных димерах все постоянные продольные диполи скомпенсированы, поэтому электронные облака должны быть симметричными относительно середины каждого димера в отсутствие электрического поля. В таком случае внешнее электрическое поле может легко сместить электронные облака вдоль главных осей димеров и, следовательно, диэлектрическая анизотропия должна быть положительной (как для большинства вытянутых молекул). Из эксперимента (рис. 9, кривые 1 и 6) можно видеть, что чистые материалы 6ОВАС и 7ОВАС имеют положительную анизотропию диэлектрической проницаемости во всем диапазоне существования нематической фазы.

В случае практически равных соотношений компонентов A и B (середина диаграммы на рис. 16) наоборот наблюдается только нематическая фаза N_{AB} , состоящая в основном из асимметричных димеров AB . В асимметричных димерах могут существовать постоянные продольные диполи, поэтому электронные облака могут быть смещены относительно середины каждого димера даже в отсутствие электрического поля. В этом случае дальнейшее смещение электронных облаков во внешнем электрическом поле затруднено, и поэтому диэлектрическая анизотропия оказывается отрицательной. Из эксперимента (рис. 9, кривая 4) можно видеть, что смесь 6ОВАС и 7ОВАС в весовом соотношении 50/50 обладает отрицательной диэлектрической анизотропией во всем диапазоне существования нематической фазы. Если процентное соотношение компонентов смеси существенно отличается от 100/0, 0/100 и 50/50, то на фазовой диаграмме на рис. 16 наблюдаются обе нематические фазы: N_{AB} при более низких температурах, так как энергия связи димеров

AB выше, чем у димеров AA и BB , и $N_{AA,BB}$ при более высоких, так как для энтропии выгодно существование двух типов димеров AA и BB вместо одного типа AB .

Выбор коэффициентов, использованных на рис. 15 и 16, соответствует ситуации, когда диспропорция коэффициентов взаимодействия $\Delta J_{ss,sa}^{(k)}$ недостаточно высока относительно диспропорции энергий связи $\Delta E_{a,s}$, чтобы создать условия для перехода между фазами N_{AB} и $N_{AA,BB}$ при равных долях мономеров. В этом случае возникает только фаза N_{AB} аналогично случаю, представленному на рис. 9, кривая 4. Однако, если доли мономеров не равны, термоиндуцированный фазовый переход между N_{AB} и $N_{AA,BB}$ становится возможен, как и в случаях, представленных на рис. 9, на кривых 2, 3 и 5, так как избыток основной фракции (скажем, B) обязательно должен частично комбинироваться в димеры BB , взаимодействие которых с димерами AA и BB сильнее, чем с димерами AB . Когда разница между фракциями становится еще больше, остается только одна фракция (скажем, B), переход между фазами N_{AB} и $N_{AA,BB}$ становится невозможен, аналогично случаям, представленным на рис. 9, кривых 1 и 6.

Качественно тенденция, представленная на рис. 15 и 16, соответствует тенденции, наблюдаемой в эксперименте (рис. 9), поэтому мы делаем вывод о том, что алкоксибензойные кислоты 6ОВАС и 7ОВАС обладают параметрами взаимодействий и энергиями связи, близкими аналогичным переметам материалов, использованных в эксперименте (рис. 9), а две нематические фазы, наблюдаемые для неравных фракций 6ОВАС и 7ОВАС (рис. 15, 16), могут быть фазами N_{AB} и $N_{AA,BB}$.

Таким образом, в данной диссертации был разработан теоретический подход, объясняющий рекомбинацию в смеси мезогенных димеров AA , BB и AB , образованных немезогенными мономерами A и B . Поскольку каждый димер имеет конечную энергию связи, то каждая пара димеров может

рекомбинировать в другую пару димеров при изменении температуры. Известно, что энтропия может индуцировать переход из нематической фазы в изотропную в мезогенных материалах. В данной диссертационной работе описан другой эффект, который может вызываться энтропией в описанной выше смеси: переход из нематической одной фазы – N_{AB} , где большая доля мономеров объединяется в димеры AB , в другую нематическую фазу – $N_{AA,BB}$, где почти все момеры объединяются в димеры AA или BB .

Пример описанной выше системы, смесь алкоксибензойных кислот 6ОВАС и 7ОВАС, был исследован экспериментально, и было показано, что при неравных соотношениях компонентов происходит температурный фазовый переход внутри нематической фазы. Алкоксибензойные кислоты 6ОВАС (материал A) и 7ОВАС (материал B) имеют очень похожие химические структуры. Однако небольшая разница между ними может иметь решающее значение. Например, энергия связи димеров AB может быть сильнее, чем у димеров AA и BB из-за смещения электронных облаков между мономерами A и B . Кроме того, благодаря диполь-квадрупольному взаимодействию, корреляция асимметричных димеров AB с димерами AA и BB должна быть хуже, чем корреляция симметричных димеров друг с другом (AA с AA , BB с BB или AA с BB). Наоборот, корреляция асимметричных димеров AB друг с другом должна быть лучше, чем с симметричными с димерами, благодаря диполь-дипольному взаимодействию. В этом случае как создание чистой фракции AB , так и смеси без димеров AB энергетически выгодно. Таким образом, энтропия вызывает переход из N_{AB} в $N_{AA,BB}$ с увеличением температуры, потому что она способствует существованию димеров двух типов AA и BB вместо одного типа AB .

Результаты главы 2 опубликованы в рецензируемых журналах:

- *Kalinin N.V., Emelyanenko, A.V., Nosikova L.A. и др. / Recombination of dimers as a mechanism for the formation of several nematic phases // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. № 6. P. 062502.*
- *Калинин Н.В., Емельяненко А. В. / Существование двух нематических фаз, обусловленных рекомбинацией димеров // ВМУ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 2013. № 6. С. 20-26.*

Глава 3. Исследование нематических субфаз в жидком кристалле с примесью сферических наночастиц

3.1. Калориметрические измерения в жидкокристаллической системе с наночастицами кремнезема

В эксперименте [90] было подготовлено пять дисперсий наночастиц гидрофильного кремнезема аэросил 300 (частицы диаметром 7 нм) в чистом нематике 7СВ. При 29.8 °С в данной системе наблюдался переход из кристаллической фазы в нематическую, а при 43.2 °С - в фазу изотропной жидкости. Было приготовлено несколько микроскопически однородных образцов системы с разными плотностями аэросила: 0.0104, 0.0294, 0.0494, 0.0954 и 0.1135 г/см³. После испарения растворителя каждую смесь заправляли между стеклянными пластинками для проведения измерений. Для изучения термических свойств образцов были произведены измерения теплоемкости с использованием метода высокочувствительной ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии). Поскольку ДСК определяет разницу тепловых потоков в ячейке с образцом и эталонной ячейкой в зависимости от температуры, эта техника применима как для переходов первого рода (с определением скрытой теплоты), так и второго рода. В эксперименте были использованы полупроводящие термоэлектрические модули для определения разницы температур исследуемой ячейки и эталонной ячейки. Образец загружался в золотую чашку и герметично закрывался золотой крышкой в гелиевой атмосфере. Для измерений использовалась смесь аэросил 300 – жидкий кристалл (2.7 мг). Скорость сканирования была 0.05 °С/мин. Для исследований прохождения света через ячейку с образцом, расположенную между скрещенными поляризатором и анализатором, использовался гелий-неоновый лазер (632.8 нм). Величина фазовой

задержки света определялась путем записи сигнала постоянного тока при пропускании света, который фиксировался фотодиодом, а затем выходной сигнал подавался на усилитель. Для измерения величины светопропускания использовалась аналогичная система, но без анализатора.

Нужно отметить, что наблюдаемые данные по теплоёмкости C_p включают вклад от пустой золотой ячейки и от аэросила 300, которые рассматриваются в качестве фоновых данных и должны быть исключены из C_p , чтобы получить теплоемкость самого ЖК-материала 7СВ. Поскольку в данном эксперименте основной интерес представлял аномальный характер поведения теплоемкости при переходе из нематической фазы в изотропную, избыток теплоемкости ΔC_p рассчитывался простым вычитанием фонового сигнала из C_p и делением на массу материала 7СВ в смеси. Как видно на рис. 17, наблюдается два пика этой величины при изменении температуры.

Высокотемпературный пик соответствует обычному переходу первого рода между нематической фазой и изотропной (переход в объеме системы).

Нетривиальным является второй, низкотемпературный пик, который соответствует аналогичному переходу вблизи поверхности наночастиц SiO_2 . Для чистого вещества 7СВ (не показано на рисунке) пик, соответствующий фазовому переходу нематик-изотроп, наблюдается при 43.2°C , что соответствует результатам предыдущих адиабатические измерений [91].

Такая двухпиковая аномалия наблюдается для всех смесей разной плотности (рис. 17). Оба пика демонстрируют температурный гистерезис, что соответствует переходу первого рода в системе.

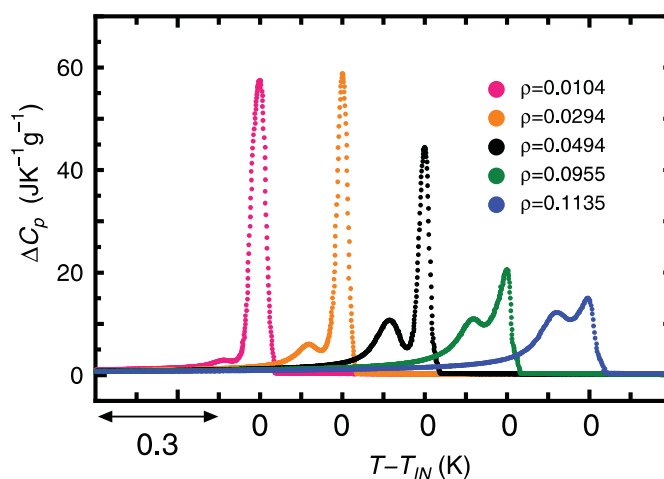


Рис. 17. Калориметрические данные по всем смесям с различными плотностями аэросила 300 плотности ρ [г/см³] показывают характерные двухпиковые тепловые аномалии при переходе из нематической фазы в изотропную [90]

3.2. Статистическая теория нематического упорядочения в системе с наночастицами

Однородное нематическое упорядочение в жидких кристаллах в присутствии примеси наночастиц было описано в теоретической работе [92]. Было показано, что при изменении объемной доли примеси наночастиц температура фазового перехода из нематической фазы в изотропную во всем объеме системы понижается, однако, в случае наночастиц SiO₂, при небольшой объемной доле примеси (меньше 10 %) практически не изменяется, что подтверждается диэлектрическими исследованиями в работе [93]. В работе [94] (и ранее в эксперименте [95]) показана возможность фазового расслоения при определенном выборе анизотропных параметров наночастиц в системе. При этом в ней также рассматривается случай однородного распределения нематического упорядочения при добавлении примеси наночастиц. Однако, для описания

двухступенчатого характера перехода из нематического состояния в изотропное, вызываемого изменением температуры, критически необходимо рассмотреть неоднородное состояние ЖК в присутствии небольшой примеси наночастиц, что не было учтено в указанных выше теоретических работах.

Для простоты будем все наночастицы считать сферическими и рассмотрим задачу с нормальными граничными условиями на поверхности каждой наночастицы, когда директор ориентирован перпендикулярно поверхности наночастицы. Логично предположить, что в объёме нематика будет наблюдаться деформация поперечного изгиба вблизи наночастиц, которая будет уменьшаться при удалении от них. Поскольку концентрация наночастиц в образце жидкого кристалла мала, будем считать, что каждая частица SiO_2 окружена бесконечной нематической средой, в которой деформация директора может быть существенно сильной только вблизи наночастиц. В этом случае для качественного описания достаточно рассмотреть единственную сферическую наночастицу в центре большой сферической капли, заполненной нематическим жидким кристаллом со свободными граничными условиями на внешней границе капли (рис. 18). Внутри капли мы ожидаем возникновение нематической структуры типа "еж".

Поскольку любое межмолекулярное взаимодействие быстро убывает с расстоянием между молекулами, поверхность частиц SiO_2 влияет напрямую только на ближайшие молекулы, но это влияние передается вглубь объема нематика благодаря взаимодействию молекул жидкого кристалла между собой.

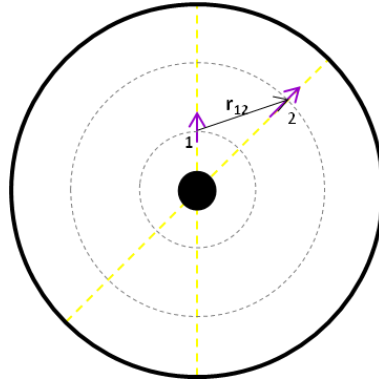


Рис. 18. Сферическая наночастица в центре большой сферической капли, заполненной нематическим жидким кристаллом, r_{12} - радиус вектор между двумя частицами нематика в положениях 1 и 2 [20]

Объемная свободная энергия жидкого кристалла в расчете на единичный телесный угол сферы, может быть записана в рамках теории Майера-Заупе, обобщенной на случай неоднородного распределения параметра ориентационного порядка вдоль радиуса капли:

$$\begin{aligned}
 F = & \rho K_B T \int d^2 \mathbf{a}_1 \int r_1^2 dr_1 f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) \ln f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) \\
 & + \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2 \mathbf{a}_1 \int d^2 \mathbf{a}_2 \int r_1^2 dr_1 \int d^3 \mathbf{r}_{12} f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2), r_2) U_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) \\
 & + \rho \int d^2 \mathbf{a}_1 \int r_1^2 dr_1 \int d^3 \mathbf{r}_{12} f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) W((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1),
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

где ρ – концентрация молекул жидкого кристалла, r_1 – расстояние от молекулы 1 жидкого кристалла до центра капли, совпадающего с центром наночастицы, \mathbf{r}_{12} – вектор, соединяющий молекулы 1 и 2, \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 – длинные оси молекул 1 и 2, соответственно, $U_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ – потенциал взаимодействия молекул 1 и 2, а $W((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1)$ – потенциал взаимодействия молекулы 1 с поверхностью наночастицы. В формуле (3.1) ориентационная функция распределения каждой молекулы $f((\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{n}_i), r_i)$ ($i=1,2$) зависит от расстояния соответствующей молекулы r_i до центра капли, тогда как ориентация директора \mathbf{n}_i в точке, в которой находится молекула i , зависит

от угловой ориентации вектора \mathbf{r}_i . Первое слагаемое в формуле (3.1) есть ориентационная энтропия, второе – внутренняя энергия, а третье слагаемое – энергия взаимодействия ЖК с поверхностью наночастицы. Минимизируя функционал свободной энергии (3.1) по функции распределения $f((\mathbf{a}\cdot\mathbf{n}),r)$, принимая во внимание нормировку функции распределения и вводя локальные параметры ориентационного порядка

$$S_l(r) \equiv \int d^2\mathbf{a} f((\mathbf{a}\cdot\mathbf{n}),r) P_l(\mathbf{a}\cdot\mathbf{n}), \quad (3.2)$$

зависящие от расстояния r до центра сферы, получаем уравнение:

$$S_l(r) = \frac{I_l(r)}{I_0(r)}, \quad (3.3)$$

где

$$I_l \equiv \int_{-1}^1 d^2\mathbf{a} P_l(\mathbf{a}\cdot\mathbf{n}) \exp\left\{-\frac{U_{MF}((\mathbf{a}\cdot\mathbf{n}),r)}{k_B T}\right\}, \quad (3.4)$$

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

$$U_{MF}((\mathbf{a}_1\cdot\mathbf{n}_1),r_1) = \rho \int d^2\mathbf{a}_2 \int d^3\mathbf{r}_{12} f((\mathbf{a}_2\cdot\mathbf{n}_2),r_2) \mathcal{U}_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}), \quad (3.5)$$

Аппроксимируем потенциал межмолекулярного взаимодействия сферическими инвариантами, а потенциал $W((\mathbf{a}\cdot\mathbf{n}),\mathbf{r}_0)$ взаимодействия молекул с поверхностью наночастицы полиномами Лежандра:

$$\begin{aligned}
U_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) &= -\sum_{lL\lambda} J_{lL\lambda}(r_{12}) T_{lL\lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2), \\
W((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), r_0) &= -\sum_l J_l^s P_l(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})
\end{aligned} \tag{3.6}$$

где $\mathbf{u}_{12} \equiv \mathbf{r}_{12}/|\mathbf{r}_{12}|$ – единичный вектор, направленный вдоль вектора \mathbf{r}_{12} , \mathbf{k} – единичный вектор вдоль нормали к поверхности. В аппроксимации (3.6) будем использовать следующие сферические инварианты:

$$\begin{aligned}
T_{000}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) &= 1, T_{202}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) = P_2(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}) = \frac{3}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^2 - \frac{1}{2}, \\
T_{222}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) &= \frac{9}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z}) - \frac{3}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^2 - \frac{3}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})^2 \\
&\quad - \frac{3}{2}(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z})^2 + 1, \\
T_{404}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) &= P_4(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}) = \frac{35}{8}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^4 - \frac{15}{4}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^2 + \frac{3}{8}, \\
T_{242}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) &= \frac{35}{8}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})^2(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z})^2 - \frac{5}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z}) \\
&\quad + \frac{1}{4}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})^2 - \frac{5}{8}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z})^2 - \frac{5}{8}(\mathbf{y} \cdot \mathbf{z})^2 + \frac{1}{8},
\end{aligned} \tag{3.7}$$

а также соответствующие выражениям (3.7) сферические инварианты $T_{lL\lambda}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) = T_{lL\lambda}(\mathbf{z}, \mathbf{x}, \mathbf{y})$ и $T_{l\lambda L}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y}) = T_{l\lambda L}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, получаемые перестановкой аргументов. Вместо каждого из аргументов \mathbf{x} , \mathbf{y} и \mathbf{z} может быть подставлен каждый из векторов \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 или \mathbf{u}_{12} . Заметим, что усреднение каждого сферического инварианта $T_{lL\lambda}(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{y})$ по любому из его аргументов дает параметр порядка вида (3.2) [степени l для \mathbf{x} , степени L для \mathbf{y} и степени λ для \mathbf{z}] с функцией распределения, характерной для данного вектора. Как для вектора \mathbf{a}_1 , так и для вектора \mathbf{a}_2 функция распределения есть $f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), r)$, а для вектора \mathbf{u}_{12} функция распределения есть $1/(4\pi)$, поскольку распределение вектора \mathbf{u}_{12} изотропно в нематической фазе. В частности, в

однородной нематической фазе, где параметры порядка S_l и директор \mathbf{n} одинаковы во всем объеме, только сферические инварианты $T_{l0l}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2)$ (с индексом L , равным нулю, и с индексом λ , равным индексу l) дадут ненулевые средние значения. В то же время, в деформированном нематическом состоянии и/или в нематике с градиентом параметров порядка дадут ненулевой вклад в среднем также и другие сферические инварианты. Коэффициенты $T_{lL\lambda}(r_{12})$ в формуле (3.6) зависят только от расстояния r_{12} между молекулами 1 и 2. Подставляя формулу (3.6) в формулу (3.5), получаем:

$$U_{MF}((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) = -\rho \int d^3\mathbf{r}_{12} \sum_{lL\lambda} J_{lL\lambda}(r_{12}) S_\lambda(r_2) T_{lL\lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}_2), \quad (3.8)$$

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

$$S_\lambda(r_2) = S_\lambda(r_1) + \frac{1}{2}(\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla)^2 S_\lambda(r_1) + \dots, \quad (3.9)$$

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

$$\mathbf{n}_2 = \mathbf{n}_1 + (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla)\mathbf{n}_1 + \frac{1}{2}(\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla)^2\mathbf{n}_1 + \dots \quad (3.10)$$

Принимая во внимание то обстоятельство, что как параметры порядка, так и директор, слабо зависят от расстояния \mathbf{r}_{12} между молекулами по сравнению с функциями $J_{lL\lambda}(r_{12})$, можем оценить интеграл по расстоянию \mathbf{r}_{12} в формуле (3.8) методом перевала. Вводя коэффициенты

$$J_{l\lambda}^{(i)} \equiv \int_0^{\infty} dr_{12} r_{12}^{i+2} J_{l\lambda}(r_{12}), \quad (3.11)$$

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

$$U_{MF}((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) = -4\pi\varphi \int \sum_{l=2,4} J_{l0l}^{(0)} S_l(r_1) P_l(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) + \Delta U_{MF}^S((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) + \Delta U_{MF}^n((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1), \quad (3.12)$$

где первое слагаемое есть среднее поле в однородной нематической фазе. Второе слагаемое в формуле (3.12) описывает градиент параметров порядка:

$$\begin{aligned} \Delta U_{MF}^S((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) &= -\frac{1}{2} \rho \sum_{l\lambda} J_{l\lambda}^{(2)} \int d^2\mathbf{u}_{12} T_{l\lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}_1) (\mathbf{u}_{12} \cdot \nabla)^2 S_\lambda(r_1) \\ &= -4\pi\varphi \{S_2''(r_1)[g_2 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) + g_4 P_4(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)] + S_4''(r_1) g_4 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)\}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

где $S_l''(r_1) \equiv \partial^2 S_l / \partial r^2|_{r=r_1}$, а коэффициенты g_2 и g_4 (константы проникновения параметров ориентационного порядка), описывающие способность молекул жидкого кристалла передавать ориентирующее (дезориентирующее) воздействие от сферической наночастицы вглубь объема капли, выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} g_2 &= \frac{1}{6} J_{202}^{(2)} + \frac{1}{15} J_{222}^{(2)}, \\ g_4 &= \frac{1}{30} [J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)}] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Третье слагаемое в формуле (3.12) отвечает за деформацию директора:

$$\begin{aligned}
\Delta U_{MF}^n((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1), r_1) &= -\frac{1}{2} \rho \sum_{IL\lambda} J_{IL\lambda}^{(2)} S_\lambda(r_1) \\
&\times \int d^2 \mathbf{u}_{12} \{T_{IL\lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}_2) - T_{IL\lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}_1)\} = \frac{2\pi}{7} \rho (\operatorname{div} \mathbf{n}_1)^2 \\
&\times \left\{ (11k_{11} + 3k_{33}) S_2(r_1) P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) - 3(k_{33} - k_{11}) \frac{S_2^2(r_1)}{S_4(r_1)} P_4(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) \right\}
\end{aligned} \quad (3.15)$$

где для структуры типа "еж" присутствует только деформация поперечного изгиба $\operatorname{div} \mathbf{n}_1 \equiv 1/r_1$, а в общем случае три приведенных константы упругости $k_{11} \equiv K_{11}/S_2^2$, $k_{22} \equiv K_{22}/S_2^2$ и $k_{33} \equiv K_{33}/S_2^2$ выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned}
k_{11} &\equiv \frac{1}{4} J_{202}^{(2)} + \frac{1}{20} J_{222}^{(2)} - \frac{1}{8} [J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)}] \frac{S_4}{S_2}, \\
k_{22} &\equiv \frac{1}{4} J_{202}^{(2)} - \frac{1}{10} J_{222}^{(2)} - \frac{1}{24} [J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)}] \frac{S_4}{S_2}, \\
k_{33} &\equiv \frac{1}{4} J_{202}^{(2)} + \frac{1}{20} J_{222}^{(2)} + \frac{1}{6} [J_{422}^{(2)} + J_{224}^{(2)}] \frac{S_4}{S_2}.
\end{aligned} \quad (3.16)$$

Заметим, что среднее от выражения (3.15) по вектору \mathbf{a}_1 содержит только одну константу упругости k_{11} , как это и должно быть в случае чистой деформации поперечного изгиба. Поскольку константы проникновения (3.14) и константы упругости (3.16) записываются через одни и те же коэффициенты $J_{IL\lambda}^{(2)}$, они оказываются линейно зависящими друг от друга:

$$\begin{aligned}
g_2 &\equiv \frac{2}{3} \bar{k} + \frac{4}{9} \left(\frac{5}{7} k_{11} - k_{22} + \frac{2}{7} k_{33} \right), \\
g_4 &\equiv \frac{4}{35} (k_{33} - k_{11}).
\end{aligned} \quad (3.17)$$

где $\bar{k} \equiv (k_{11} + k_{22} + k_{33})/3$ – средняя константа упругости. Подставляя формулы (3.13)–(3.16) в формулу (3.12), получаем следующее выражение для интегралов (3.4):

$$I_l(r) \equiv \int_{-1}^1 dt P_l(t) \exp\left\{\frac{\rho}{k_B T} \left[J_2(r) S_2(r) P_2(t) + J_4(r) S_4(r) P_4(t) + S_2''(r) (g_2 P_2(t) + g_4 P_4(t)) + S_4''(r) g_4 P_2(t) \right]\right\}, \quad (3.18)$$

где $t \equiv (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$,

$$J_2(r) \equiv J_{202}^{(0)} - \frac{1}{14r^2} (11k_{11} + 3k_{33}), \quad (3.19)$$

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

и где константы упругости k_{11} и k_{33} также зависят от параметров порядка $S_2(r)$ и $S_4(r)$, в соответствии с формулой (3.16). Принимая во внимание то обстоятельство, что слагаемые с производными $S_2''(r)$ и $S_4''(r)$ малы по сравнению с другими слагаемыми в формуле (3.18), можем разложить экспоненту по ним в ряд Тейлора и оставить в этом разложении только первое неисчезающее слагаемое, явным образом зависящее от $S_2''(r)$ и $S_4''(r)$. Тогда вместо рекуррентного соотношения (3.3) получаем:

$$S_2''(r) = \Phi_2(S_2(r), S_4(r)), \quad (3.20)$$

$$S_4''(r) = \Phi_4(S_2(r), S_4(r)).$$

где

$$\begin{aligned}
\Phi_2(S_2(r), S_4(r)) &\equiv \frac{1}{g_4} \frac{I_{22}(S_4 I_{00} - I_{04}) - I_{24}(S_2 I_{00} - I_{02}) - I_{02}(S_4 I_{02} - S_2 I_{04})}{I_{24}(S_4 I_{02} - I_{24}) - I_{44}(S_2 I_{02} - I_{22}) - I_{04}(S_4 I_{32} - S_2 I_{34})}, \\
\Phi_4(S_2(r), S_4(r)) &\equiv -\frac{1}{g_4} \frac{I_{24}(S_4 I_{00} - I_{04}) - I_{44}(S_2 I_{00} - I_{02}) - I_{04}(S_4 I_{02} - S_2 I_{04})}{I_{24}(S_4 I_{02} - I_{24}) - I_{44}(S_2 I_{02} - I_{22}) - I_{04}(S_4 I_{32} - S_2 I_{34})} \\
&\quad - \frac{g_2}{g_4^2} \Phi_2(S_2(r), S_4(r)),
\end{aligned} \tag{3.21}$$

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

$$I_{mn}(S_2, S_4) \equiv \int_{-1}^1 dt P_m(t) P_n(t) \exp \left\{ \frac{\rho}{k_B T} [J_2(r) S_2(r) P_2(t) + J_4(r) S_4(r) P_4(t)] \right\}. \tag{3.22}$$

Дифференциальные уравнения второго порядка (3.20) определяют зависимости параметров порядка S_2 и S_4 от расстояния r до центра наночастицы. Эти уравнения могут быть приведены к следующим дифференциальным уравнениям первого порядка:

$$\begin{aligned}
S_2'(r) &= \pm \sqrt{2 \int_{S_2(r)}^{S_2(\infty)} \Phi_2(S_2(r), S_4(r)) dS_2}, \\
S_4'(r) &= \pm \sqrt{2 \int_{S_4(r)}^{S_4(\infty)} \Phi_4(S_2(r), S_4(r)) dS_4},
\end{aligned} \tag{3.23}$$

которые могут быть решены численно, откуда могут быть получены зависимости $S_2(r)$ и $S_4(r)$ для каждой конкретной температуры. Подставляя формулу (3.18) и соответствующую функцию распределения в формулу (3.1) и, в рамках теории возмущения, пренебрегая небольшими слагаемыми, содержащими производные S_2'' и S_4'' , получаем следующее выражение для свободной энергии, записанное через параметры порядка S_2 и S_4 :

$$\begin{aligned}
F = & -\rho k_B T \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \ln I_{00}\{S_2(r), S_4(r)\} \\
& + \frac{1}{2} \rho^2 \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \left\{ \left[J_{202}^{(0)} - \frac{1}{r^2} k_{11} \right] S_2^2(r) + J_{404}^{(0)} S_4^2(r) \right\},
\end{aligned} \tag{3.24}$$

которое мы использовали для определения температур фазовых переходов. Значения параметров порядка на внешней границе капли $S_2(\infty)$ и $S_4(\infty)$ и на поверхности наночастицы $S_2(r_0)$ и $S_4(r_0)$ получались из решения однородных уравнений Майера-Заупе (3.3-3.4), в которых вместо среднего поля на границе капли подставлялось только первое слагаемое из формулы (3.12), а вместо среднего поля на поверхности наночастицы – то же самое, но с добавлением поверхностного потенциала $W((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}_0)$ в виде аппроксимации (3.6).

3.3. Роль поверхности наночастиц в проявлении двухступенчатого характера перехода из нематической фазы в изотропную

Система дифференциальных уравнений (3.23) была решена численно для наночастиц разного размера. Если кривизна наночастицы мала (радиус большой), и деформация поперечного изгиба мала даже вблизи поверхности наночастицы, то, также как и в случае плоской поверхности [13, 14], происходит дополнительное упорядочение молекул нематика вблизи поверхности благодаря анизотропии их взаимодействия с поверхностью. Превращение нематика в изотропную жидкость при нагревании происходит посредством двух последовательных фазовых переходов, один из которых (при меньшей температуре) связан с объёмными эффектами, а другой (при большей температуре) – с поверхностью.

В данной главе мы приведем уникальные результаты, относящиеся к случаю, когда кривизна наночастицы велика (радиус мал), и деформация поперечного изгиба вблизи поверхности наночастицы велика. В этом случае наоборот происходит разупорядочение молекул нематика вблизи поверхности благодаря деформации. Приповерхностный фазовый переход становится более низкотемпературным, а объемный – более высокотемпературным.

Соответствующие профили зависимостей $S_2(r/r_0)$ и $S_4(r/r_0)$, где r_0 – радиус наночастицы, R – радиус сферической капли, заполненной нематиком, приведены на рис. 19(а) и 19(б), соответственно, для различных значений температур.

Кривые 1 на рис. 19(а) и 19(б) соответствуют температуре ниже температур обоих переходов (на поверхности и в объеме), когда параметры порядка существенно отличаются от нуля на любом расстоянии от наночастицы. Кривые 2 и 3 соответствуют температуре между температурами фазового перехода на поверхности и в объеме, когда параметр порядка вблизи поверхности наночастицы мал и постепенно возрастает при удалении от поверхности. При этом, нужно отметить, что чем выше температура (чем ближе текущая температура к точке фазового перехода вдали от наночастицы), тем медленнее нарастают профили параметров ориентационного порядка S_2 и S_4 вглубь объема (это видно из сравнения кривых 2 и 3 на рис. 19). Также в целом в данной области температур параметры порядка системы уменьшаются с ростом температуры. Кривые 4 соответствуют температуре выше температуры обоих переходов (на поверхности наночастицы и в объеме), когда параметры порядка малы на любом расстоянии от наночастицы (в этом случае вся система находится в состоянии, близком к изотропному).

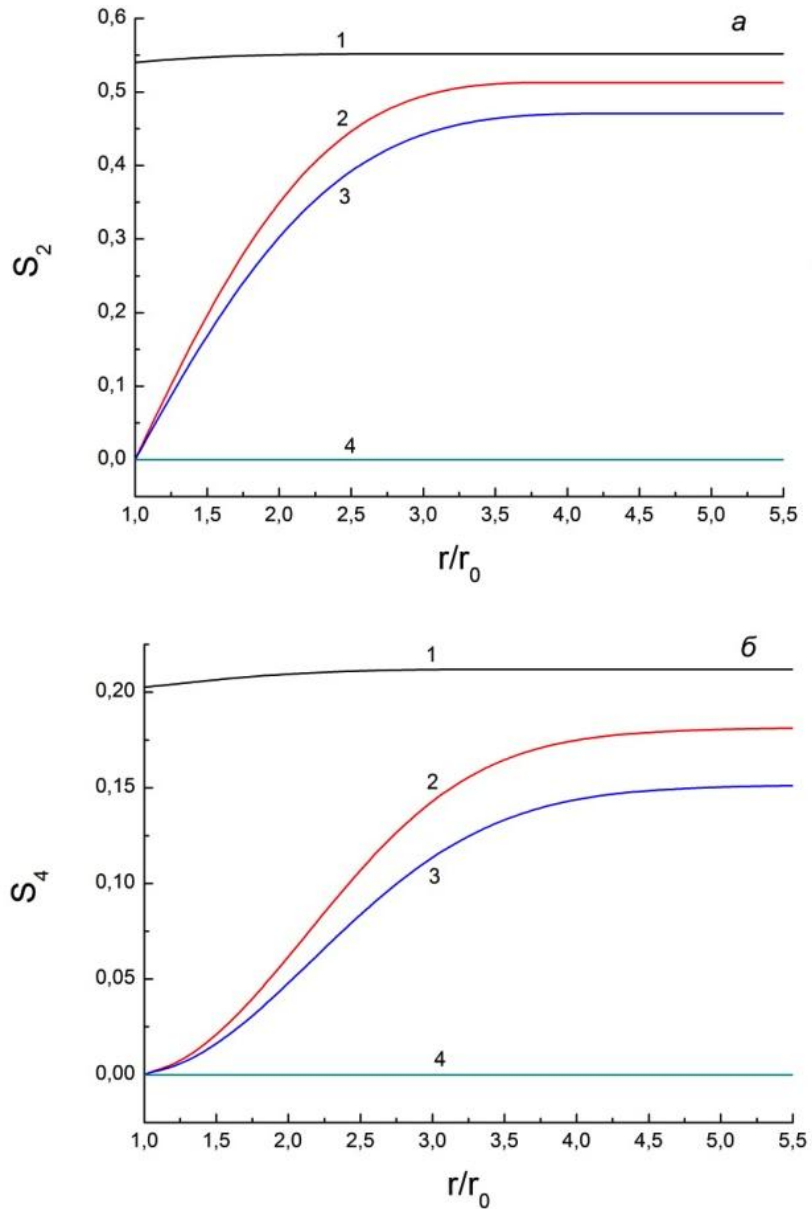


Рис. 19. Зависимости $S_2(r/r_0)$ (а) и $S_4(r/r_0)$ (б), где r_0 – радиус наночастицы, $T=310$ К (1); 315 К (2); 319 К (3); 322 К (4). Здесь $k_{11}/(k_B(R-r_0)^2)=128.4$ К; $k_{33}/(k_B(R-r_0)^2)=172.9$ К; $g_2/(k_B(R-r_0)^2)=281.8$ К; $J_{202}^{(0)}/k_B=1440$ К; $J_{404}^{(0)}/k_B=144$ К; $J_{202}^s/k_B=2.95$ К; $J_{404}^s/k_B=2.6$ К; $r_0/(R-r_0)=0.07$; R – радиус сферической капли, заполненной нематиком. Константы упругости заданы для $T=310$ К вдалике от наночастицы [20]

Полученные таким образом температурные зависимости средних параметров $\langle S_2 \rangle$ и $\langle S_4 \rangle$ представлены на рис. 20(а) и 20(б),

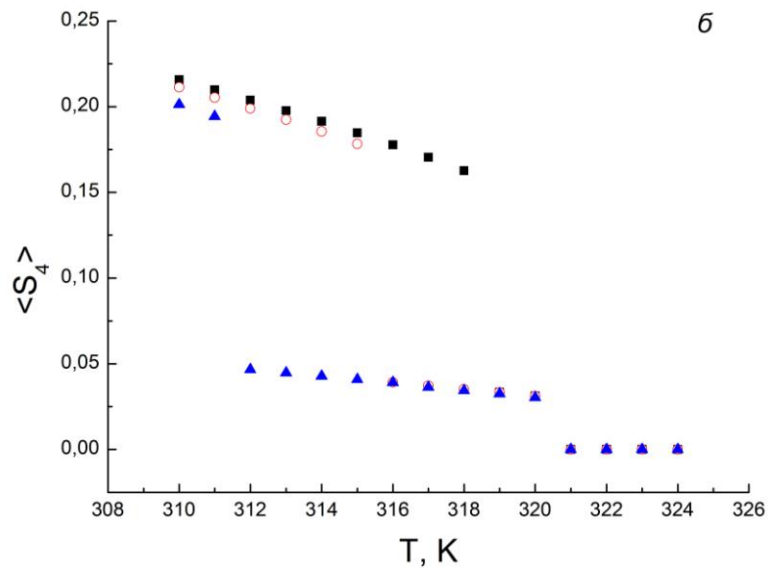
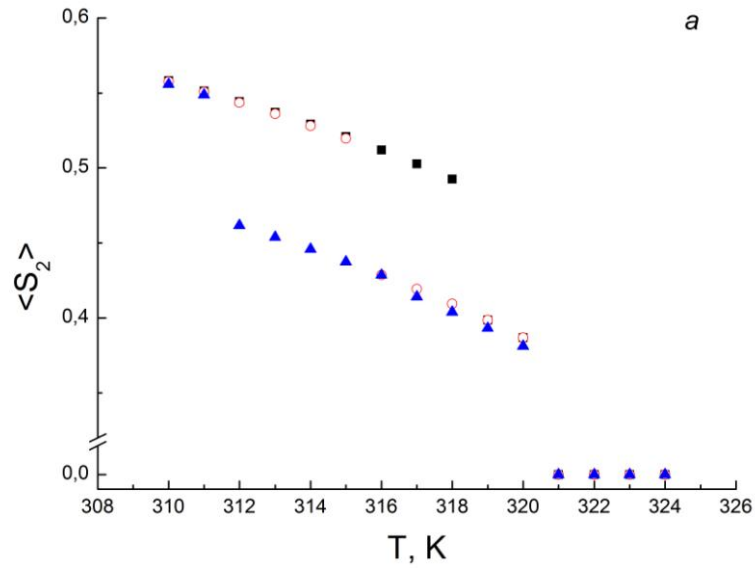


Рис. 20. Температурные зависимости средних значений параметров порядка $\langle S_2 \rangle$ (а) и $\langle S_4 \rangle$ (б) в капле для $k_{11}/(k_B(R-r_0)^2)=64.2$ К (квадраты); 128.4 К (круги); 256.8 К (треугольники); Остальные параметры выбраны такими же, как на рис. 19. Константы упругости заданы для $T=310$ К вдали от наночастицы [20]

для разных значений константы упругости поперечного изгиба k_{11} и на рис. 21(а) и 21(б), соответственно, для разных значений константы упругости

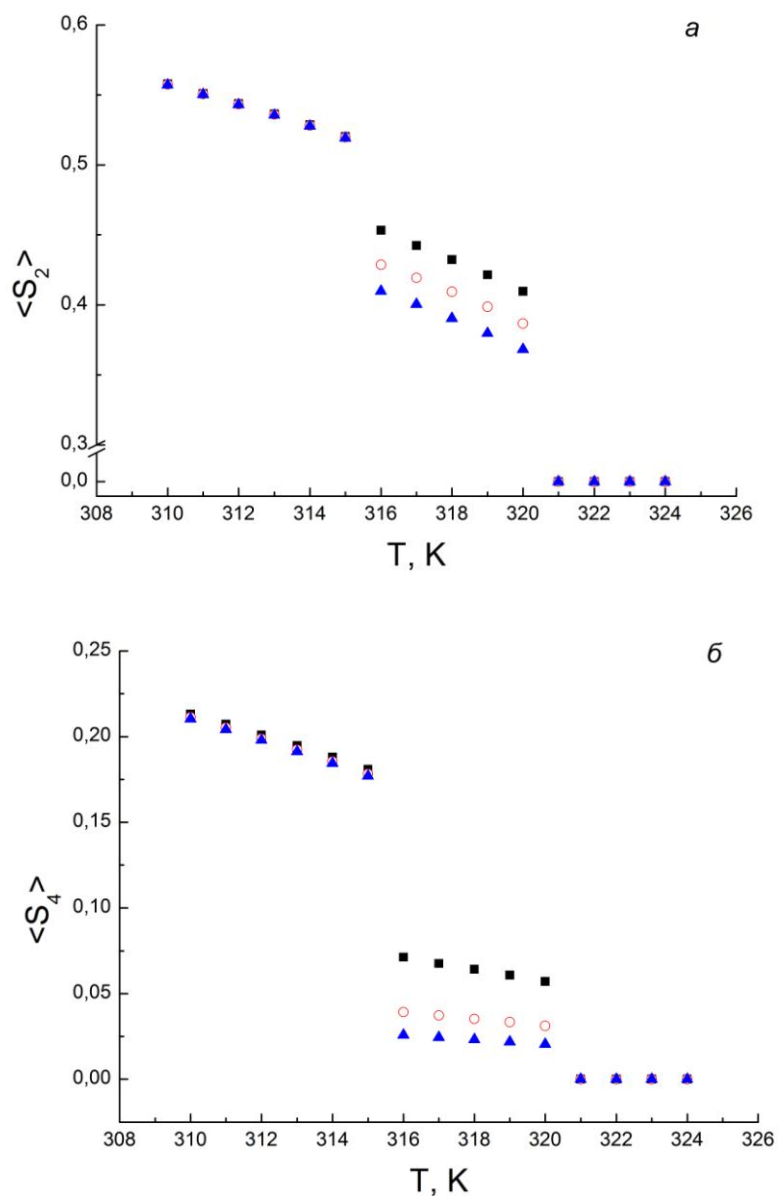


Рис. 21. Температурные зависимости средних значений параметров порядка $\langle S_2 \rangle$ (а) и $\langle S_4 \rangle$ (б) в капле для $k_{33}/(k_B(R-r_0)^2)=86.7$ К (квадраты); 172.9 К (круги); 259.7 К (треугольники); Остальные параметры выбраны такими же, как на рис. 19. Константы упругости заданы для $T=310$ К вдали от наночастицы [20]

продольного изгиба k_{33} . Из рисунка 20 видно, что константа упругости поперечного изгиба k_{11} регулирует температуру перехода вблизи наночастицы, поскольку ее величина определяет энергию невыгодной

деформации в этой области. Интересным результатом, следующим из рис. 21, является то, что константа упругости продольного изгиба k_{33} регулирует в данной геометрии величину параметров порядка между переходами на поверхности и в объёме. Тем самым, она является мерой проникновения параметров ориентационного порядка от сферической наночастицы вглубь объема (вдоль директора), поскольку способствует корреляции молекул жидкого кристалла вдоль нормали к поверхности наночастицы. Наконец, на рис. 22 приведена фазовая диаграмма «Температура – радиус наночастицы», из которой видно, что в случае малой наночастицы переход на ее поверхности происходит при меньших температурах, чем переход в объеме, а в случае больших наночастиц – наоборот, при больших температурах, и асимптотически стремится к точке перехода для случая плоской поверхности.

Таким образом, в данной главе была исследована нематическая система с добавлением небольшого количества наночастиц. В рамках предложенной модели (сферическая наночастица в сферической капле) были рассчитаны распределение параметров порядка, константы упругости и константы проникновения параметров ориентационного порядка, исходя из симметрии потенциалов взаимодействия отдельных молекул ЖК друг с другом и с поверхностью наночастицы. Установлена взаимосвязь между константами упругости и константами проникновения параметров ориентационного порядка от сферической наночастицы вглубь объема жидкого кристалла. Объяснено двухступенчатое превращение нематика, содержащего наночастицы, в изотропную жидкость при нагревании. Построена фазовая диаграмма «Температура – радиус наночастицы», на которой присутствуют три фазы: нематическая, изотропная и промежуточная фаза, в которой нематическое упорядочение существует либо только вблизи наночастицы (в случае больших наночастиц), либо только вдалеке от наночастицы (в случае малых

наночастиц). Различие фазового поведения для больших и малых наночастиц объяснено конкуренцией анизотропии взаимодействия с поверхностью и упругой деформации вблизи наночастицы.

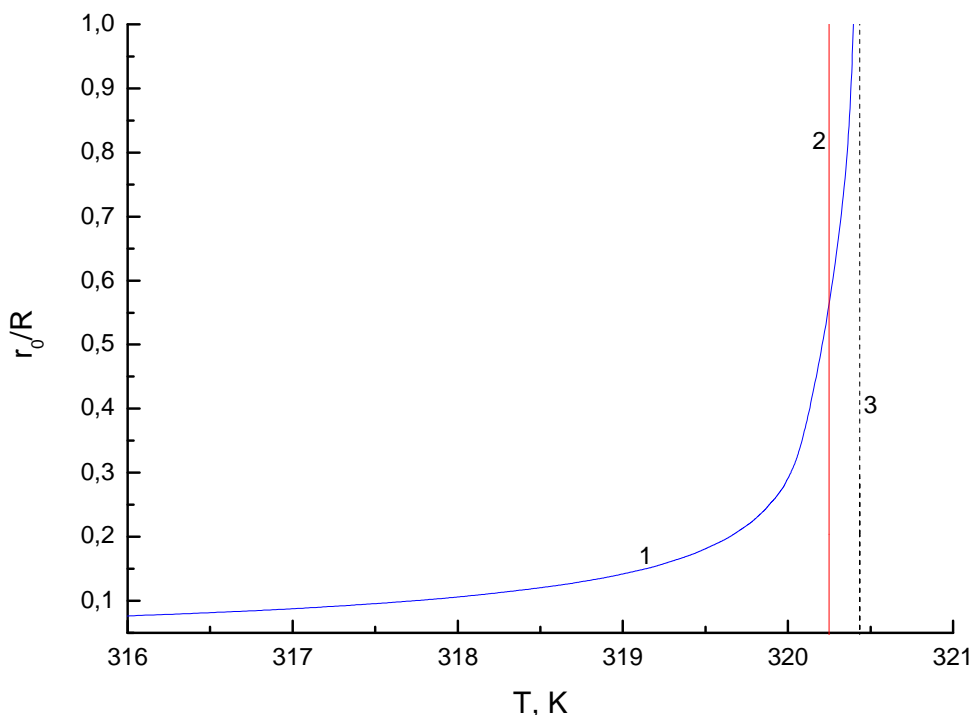


Рис. 22. Фазовая диаграмма «Температура – радиус наночастицы». (1) соответствует переходу из нематической фазы в изотропную вблизи поверхности наночастицы; (2) соответствует фазовому переходу в объеме нематика; (3) асимптота для точки перехода в случае плоской поверхности. Все параметры выбраны такими же, как на рис. 19 [20]

Результаты главы 3 опубликованы в рецензируемом журнале:

Калинин Н.В., Емельяненко А.В. / Влияние сферических наночастиц на упорядочение и фазовые переходы в нематических жидких кристаллах // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. №. 4 (46). С. 24-33.

Заключение

В ходе работы были получены следующие результаты и сделаны выводы:

1. Разработан теоретический подход, описывающий последовательности фазовых переходов в тройных нематических смесях динамически равновесных димеров AA , BB и AB алкоксибензойных кислот 6ОВАС (мономер A) и 7ОВАС (мономер B).
2. Показана возможность существования двух нематических фаз, между которыми происходит переход первого рода при изменении температуры. При этом переходе скачком уменьшается параметр ориентационного порядка одного из типов димеров, имеющих самую низкую энергию связи, и увеличивается параметр порядка других димеров. Это связано с тем, что энтропийный вклад в свободную энергию способствует образованию димеров двух типов (AA и BB) вместо одного (AB).
3. Показано, что этот переход проявляется в виде скачкообразного изменения анизотропии диэлектрической проницаемости, наблюдаемого экспериментально в системах димеров AA , BB и AB .
4. Построена модель процесса рекомбинации, связанной с изменением структуры димеров алкоксибензойных кислот 6ОВАС и 7ОВАС.
5. В жидкокристаллических композитах, содержащих наночастицы SiO_2 , объяснен двухступенчатый переход из нематической фазы в

изотропную (первый переход - вдали от поверхности - при меньших температурах, второй переход - вблизи поверхности – при больших).

6. Установлена связь между константами проникновения параметров ориентационного порядка от сферической наночастицы вглубь объема жидкого кристалла и константами упругости. Тем самым, установлена взаимосвязь свойства проникновения параметров ориентационного порядка от сферической наночастицы вглубь объема жидкого кристалла и свойства упругости.
7. Установлена связь между микроскопическими параметрами (структурой и потенциалами взаимодействия молекул) и макроскопическими параметрами (параметрами порядка, их распределением в среде, константами упругости) в исследуемых в данной работе системах.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю А. В. Емельяненко за постановку задачи, помощь и поддержку в работе, а также всем сотрудникам кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ.

Список использованной литературы

- [1] *Brownsey G.J., Leadbetter A.J.* / Incommensurate coexistent density fluctuations in liquid-crystal phases of cyano compounds // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 44. № 24. P. 1608-1611.
- [2] *Зейналов Р.А., Блинов Л.М., Гребенкин М.Ф. и др.* / Особенности рассеяния рентгеновских лучей в нематических смесях сильно и слабополярных соединений // *Кристаллография.* 1988. Т. 33. № 1. С. 185-194.
- [3] *Петров В.Ф., Гребенкин М.Ф., Островский Б.И.* / Исследования структуры нематической фазы цианопроизводных пиридина методом рассеяния рентгеновских лучей // *Кристаллография.* 1988. Т. 33. № 5. С. 1194-1201.
- [4] *Penchev I. I., Dozov I.N.* / Anisotropic correction factors in the evaluation of nematic order parameters from polarized fluorescence measurements // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981. V. 73. № 3-4. P. 267-271.
- [5] *Indekeu J. O., Berker A. N.* / Molecular structure and reentrant phases in polar liquid crystals // *J. Phys. (France).* 1988. V. 49. № 2. P. 353-362.
- [6] *Кац Е.И.* / Фазовый переход нематик-нематическое стекло в порах // *Письма в ЖЭТФ.* 1997. Т. 65. № 9. С. 695-698.
- [7] *Dolganov P.V., Nguyen H.T., Kats E.I. и др.* / Rearrangement of topological defects and anchoring on the inclusion boundary in

ferroelectric smectic membranes // *Phys. Rev. E*. 2007. V. 75. № 3. P. 031706.

- [8] *Dolganov P.V., Kats E.I., Cluzeau P.* / Stepwise transition of a topological defect from the smectic film to the boundary of a dipolar inclusion // *Phys. Rev. E*. 2010. V. 81. № 3. P. 031709.
- [9] *Semerenco D. A., Chigrinov V. G., Shmeleva D. V., Pasechnik S. V.* / Methods of controlling the optical properties of porous films filled with nematic liquid crystal // *J. Opt. Technol.* 2011. V. 78. № 7. P. 463-466.
- [10] *Пасечник С.В., Семеренко Д.А., Шмелёва Д.В., Чопик А.П.* / Ориентационная структура нематического жидкого кристалла ограниченного в порах пористой полимерной плёнки // *Вестник МГОУ. Серия Физика-Математика*. 2011. № 2. С. 79-85.
- [11] *Носикова Л.А., Кудряшова З.А., Исхакова Л.Д., Сырбу С.А.* / Мезоморфные и диэлектрические свойства системы п-н-гексилоксибензойная кислота – п-н-гептилоксибензойная кислота // *Ж. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 12. С. 11 – 14.
- [12] *Simova P., Petrov M.* / On the electrical conductivity in the nematic phase of 4-n-alkyloxybenzoic acids HOBA, OObA, and NOBA // *Phys. Status Solidi A*. 1983. V. 80. № 2. P. K153-K156.
- [13] *Petrov M., Simova P.* / Depolarised Rayleigh scattering and textures in the nematic phase of some 4,n-alkyloxybenzoic acids // *J. Phys. D*. 1985. V. 18. № 2. P. 239-245.

- [14] *Montrucchio B., Sparavigna A., Strigazzi A.* / A new image processing method for enhancing the detection sensitivity of smooth transitions in liquid crystals. // *Lyq. Cryst.* 1998. V. 24. № 6. P. 841-852.
- [15] *Montrucchio B., Sparavigna A., Torgova S.I, Strigazzi A.* / A novel order transition inside the nematic phase of trans-4-hexylcyclohexane-1-carboxylic acid discovered by image processing // *Lyq. Cryst.* 1998. V. 25. № 5. P. 613-620.
- [16] *Kalinin N.V., Emelyanenko, A.V., Nosikova L.A. u др.* / Recombination of dimers as a mechanism for the formation of several nematic phases // *Phys. Rev. E.* 2013. V. 87. № 6. P. 062502.
- [17] *Калинин Н.В., Емельяненко А. В.* / Существование двух нематических фаз, обусловленных рекомбинацией димеров // ВМУ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 2013. № 6. С. 20-26.
- [18] *Aya S., Sasaki Yu., Araoka F. u др.* / Observation of two isotropic-nematic phase transitions near a surface // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. № 11. P. 117801.
- [19] *Emelyanenko A.V., Aya S., Sasaki Yu. u др.* / Two transitions between isotropic and nematic phases in confined liquid crystals // *Phys. Rev. E.* 2011. V. 84. № 4. P. 041701.
- [20] *Калинин Н.В., Емельяненко А.В.* / Влияние сферических наночастиц на упорядочение и фазовые переходы в нематических жидких кристаллах // *Жидкие кристаллы и их практическое*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ. 2013. № 4 (46). С. 24-33.

- [21] *Dolganov P.V., Kats E.I., Dolganov V.K., Cluzeau P.* / Dimer structures formed in smectic films by inclusions with parallel and antiparallel topological dipole moments // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. № 5. С. 424-428.
- [22] *Dunmur D. A., Luckhurst G. R., de la Fuente M. R. u др.* / Dielectric relaxation in liquid crystalline dimers // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 18. P. 8681-8691.
- [23] *Stocchero M., Ferrarini A., Moro G. J. u др.* / Molecular theory of dielectric relaxation in nematic dimers // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 16. P. 8079-8097.
- [24] *Cestari M., Diez-Berart S., Dunmur D.A. u др.* / Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1'', 7''-bis (4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal // Phys. Rev. E. 2011. V. 84. № 3. P. 031704.
- [25] *Imrie C. T., Henderson P. A.* / Liquid crystal dimers and higher oligomers: between monomers and polymers // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. № 12. P. 2096-2124.
- [26] *Emelyanenko A. V., Osipov M. A.* / Influence of dimerization on the nematic-isotropic phase transition in strongly polar liquid crystals // Liq. Cryst. 1999. V. 26, № 2. P. 187-199.
- [27] *Емельяненко А. В., Осипов М. А.* / Переход из нематической фазы в

изотропную в полярных жидких кристаллах. I. Статистическая теория // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 549-557.

- [28] *Емельяненко А. В., Осипов М. А.* / Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. II. Роль дисперсионного взаимодействия // Кристаллография. 2000. Т. 45, № 3. С. 558-563.
- [29] *Kang S. K., Samulski E.T.* / Liquid crystals comprising hydrogen-bonded organic acids I. Mixtures of non-mesogenic acids // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 3. P. 371-376.
- [30] *Bryan R. F., Hartley P.* / An X-Ray Study of the p-n-Alkoxybenzoic Acids. Part V. Crystal Structures of the Nematogenic Acids Having Three and Five Alkyl-Chain Carbon Atoms // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 62. № 3-4. P. 259-279.
- [31] *Bryan R. F., Hartley P., Miller R.W.* / An X-Ray Study of the p-n-Alkoxybenzoic Acids. Part VII. Crystal Structures of Related Forms of p-n-Hexoxy- and p-n-Octoxy-Benzoic Acids // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 62. № 3-4. P. 311-326.
- [32] *Sparavigna A., Mello A., Montrucchio B.* / Texture transitions in the liquid crystalline alkyloxybenzoic acid 6OBAC // Phase Transit. 2006. V. 79. № 4-5. P. 293-303.
- [33] *Sparavigna A., Mello A., Montrucchio B.* / Texture transitions in binary mixtures of 6OBAC with compounds of its homologous series // Phase Transit. 2007. V. 80. № 3. P. 191-201.

- [34] *Torgova S.I., Petrov M.P., Strigazzi A.* / Textures of homologous 4-*n*-alkyloxybenzoic acids: spontaneous chirality and surface memory // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 10. P. 1439-1449.
- [35] *Katranchev B., Naradikian H., Petrov M.* / The role of hydrogen bonding for initiation of chirality, dendrites and physical gel in nematics with short range smectic C order // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005. V. 7. № 1. P. 273-276.
- [36] *Sparavigna A., Mello A., Massa G.* / Undulation textures at the phase transitions of some alkyloxybenzoic acids // *Phase Transit.* 2009. V. 82. № 5. P. 398-408.
- [37] *Kang S. K., Samulski E. T., Kang P., Choo J.* / Liquid crystals comprising hydrogen-bonded organic acids II. Heterodimers in mixed mesogenic acids // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 3. P. 377-385.
- [38] *Sparavigna A.* / Ringed spherulitic and undulated textures in the nematic phase of a mixture of trans-4-hexylcyclohexanecarboxylic and benzoic acids // *Phase Transit.* 2009. V. 82. № 8. P. 620-631.
- [39] *van Haaren J.* / Wiping out dirty displays // *Nature.* 2001. V. 411. № 6833. P. 29-30.
- [40] *Hong C., Tang T., Hung C. u òp.* / Liquid crystal alignment in nanoporous anodic aluminum oxide layer for LCD panel applications // *Nanotechnology.* 2010. V. 21. № 28. P. 285201.
- [41] *Shmeliova D. V, Tsvetkov V. A., Pasechnik S. V. u òp.* / Anisotropic

Spreading of Liquid Crystals and Isotropic Fluids on Anisometric Surface of DVD Discs // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. V. 495. № 1. P. 212/[564]-220/[572].

- [42] *Kiselev A. D., Chigrinov V. G., Pasechnik S. V., Dubtsov A. V.* / Photoinduced reordering in thin azo-dye films and light-induced reorientation dynamics of nematic liquid-crystal easy axis // *Phys. Rev. E.* 2012. V. 86. № 1. P. 011706.
- [43] *Pasechnik S. V., Chigrinov V. G., Shmeliyova D. V. u òp.* / Slow relaxation processes in nematic liquid crystals at weak surface anchoring // *Lyq. Cryst.* 2006. V. 33. № 2. P. 175-185.
- [44] *Miyano K.* / Surface-induced ordering of a liquid crystal in the isotropic phase // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. № 10. 4108-4111.
- [45] *Lee J. H., Atherton T. J., Barna V. u òp.* / Direct Measurement of Surface-Induced Orientational Order Parameter Profile above the Nematic-Isotropic Phase Transition Temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. № 16. P. 167801.
- [46] *Cahn J.W.* / Critical point wetting // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. № 8. P. 3667-3672.
- [47] *Taborek P., Rutledge J. E.* / Tuning the wetting transition: Prewetting and superfluidity of He⁴ on thin cesium substrates // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 71. № 2. P. 263-266.
- [48] *Aasland S., McMillan P. F.* / Density-driven liquid–liquid phase separation

in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ // Nature. 1994. V. 369. № 6482. P. 633-636.

- [49] *Boamfa M. I., Kim M. W., Maan J. C., Rasing Th.* / Observation of surface and bulk phase transitions in nematic liquid crystals // Nature. 2003. V. 421. № 6919. P. 149-152.
- [50] *Binder K., Hohenberg P. C.* / Phase Transitions and Static Spin Correlations in Ising Models with Free Surfaces // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. № 9. P. 3461-3487.
- [51] *Wu X. Z., Ocko B. M., Sirota E. B. u òp.* / Surface Tension Measurements of Surface Freezing in Liquid Normal Alkanes // Science. 1993. V. 261. № 5124. P. 1018-1021.
- [52] *Yoon D. K., Deb R., Chen D. u òp.* / Organization of the polarization splay modulated smectic liquid crystal phase by topographic confinement // PNAS. 2010. V. 107. № 50. P. 21311-21315.
- [53] *Lipowsky R., Gompper G. R.* / Interface delocalization transitions in finite systems // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 9. P. 5213-5215.
- [54] *Sheng P.* / Boundary-layer phase transition in nematic liquid crystals // Phys. Rev. A. 1982. V. 26. № 3. P. 1610-1617.
- [55] *Chiarelli P., Faetti S., Fronzoni L.* / Structural transition at the free surface of the nematic liquid crystals MBBA and EBBA // J. Phys. (France) 1983. V. 44. N 9. P. 1061-1067.
- [56] *Patel J. S., Yokoyama H.* / Continuous anchoring transition in liquid

crystals // Nature. 1993. V. 362. № 6420. P. 525-527.

- [57] *Hiltrop K, Stegemeyer H.* // Liquid crystals and Ordered Fluids. 1984. V. 4. P. 515-30.
- [58] *Ryschenkow G., Kleman M.* / Surface defects and structural transitions in very low anchoring energy nematic thin films // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 1. P. 404-412.
- [59] *Bechhoefer J., Jerme B., Pieranski P.* / Systematic studies of the anchoring transition in nematic liquid crystals // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. № 6. P. 3187-3191
- [60] *Faetti S., Gatti M., Palleschi V., Sluckin T. J.* / Almost Critical Behavior of the Anchoring Energy at the Interface between a Nematic Liquid Crystal and a SiO Substrate // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 16. P. 1681-1684.
- [61] *Sen A. K., Sullivan D. E.* / Landau–de Gennes theory of wetting and orientational transitions at a nematic-liquid–substrate interface // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. № 3. P. 1391-1403.
- [62] *Kimura H., Nakano H.* / Statistical Theory of Surface Tension and Molecular Orientations at the Free Surface in Nematic Liquid Crystals // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. V. 54. № 5. P. 1730-1736.
- [63] *Tjipto-Margo B., Sullivan D. E.* / Molecular interactions and interface properties of nematic liquid crystals // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 10. P. 6620-6630.

- [64] *Teixeira P. I. C., Sluckin T. J.* / Microscopic theory of anchoring transitions at the surfaces of pure liquid crystals and their mixtures. I. The Fowler approximation // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 2. P. 1498-1509.
- [65] *Mcmullen W. E.* / Interfacial polar ordering and anomalous tilt angles at isotropic-nematic interfaces // *Phys. Rev. A.* 1989. V. 40. № 5. P. 2649-2654.
- [66] *Barbero G., Gabbasova Z, Osipov M. A.* / Surface order transition in nematic liquid crystals // *J. Phys. II (France).* 1991. V. 1. № 6. P. 691-705.
- [67] *Holyst R., Poniewierski A.* / Director orientation at the nematic-phase–isotropic-phase interface for the model of hard spherocylinders // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. № 3. P. 1527-1533.
- [68] *Sharlow M. F., Gelbart W. M.* / On the parallel-perpendicular transition for a nematic phase at a wall // *Liq. Cryst.* 1992. V. 11. № 1. P. 25-30.
- [69] *Barbero G., Durand G.* / Splay-bend curvature and temperature-induced surface transitions in nematic liquid crystals // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 48. № 3. P. 1942-1947.
- [70] *Lin B., Taylor P. L.* / Liquid crystal anchoring transitions induced by thermal motion // *Lyq. Cryst.* 1994. V. 16. № 5. P. 831-843.
- [71] *Lin B., Taylor P. L.* / Temperature-driven polar anchoring transitions in nematic liquid crystals: computer simulations // *J. Phys. II France.* 1994. V. 4. № 5. P. 825-836.

- [72] *Kats E. I., Monastyrsky M. I.* / Ordering in discotic liquid crystals // *J. Phys. France*. 1984. V. 45. № 4. P. 709-714.
- [73] *Kats E. I.* / A simple model for charge transport in discotic liquid crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2003. V. 396. № 1. P. 23-34.
- [74] *Laschat S., Baro A., Steinke N. u òp.* / Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. V. 46. № 26. P. 4832-4887.
- [75] *Pouzet E., De Cupere V., Heintz C. u òp.* / Homeotropic Alignment of a Discotic Liquid Crystal Induced by a Sacrificial Layer // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. № 32. P. 14398-14406.
- [76] *Thiebaut O., Bock H., Grelet E.* / Face-on Oriented Bilayer of Two Discotic Columnar Liquid Crystals for Organic Donor–Acceptor Heterojunction // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V.132. № 20. P. 6886-6887.
- [77] *Tang C. W.* / Two-layer organic photovoltaic cell // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. № 2. P. 183-185.
- [78] *Charlet E., Grelet E., Brettes P. u òp.* / Ultrathin films of homeotropically aligned columnar liquid crystals on indium tin oxide electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. № 2. P. 024107.
- [79] *Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R.* / Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 7. P. 3693-3723.

- [80] *Brunet T., Thiebaut O., Charlet E. u òp.* / Anchoring transition in confined discotic columnar liquid crystal films // EPL. 2011. V. 93. № 1. P. 16004.
- [81] *Lacaze E., Michel J. P., Goldmann M. u òp.* / Bistable nematic and smectic anchoring in the liquid crystal octylcyanobiphenyl (8CB) adsorbed on a MoS₂ single crystal // Phys. Rev. E. 2004. V. 69. № 4. P. 041705.
- [82] *Lacaze E., Apicella A., De Santo M. P. u òp.* / Ordered interfaces for dual easy axes in liquid crystals // Soft Matter. 2011. V. 7. № 3. P. 1078-1083.
- [83] *Barnes F., Cleaver D. J.* / Computer simulation of bistable switching in a nematic device containing pear-shaped particles // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 425. № 1-3. P. 44-48.
- [84] *Rudyak V. Yu., Emelyanenko A. V., Loiko V. A.* / Structure transitions in oblate nematic droplets // Phys. Rev. E. 2013. V. 88. № 5. P. 052501.
- [85] *Kim J. K., Le K. V., Dhara S.* / Heat-driven and electric-field-driven bistable devices using dye-doped nematic liquid crystals // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. № 12. P. 123108.
- [86] *Базаров И.П., Геворкян Э.В.* Статистическая физика жидких кристаллов. М.:МГУ, 1992, 496 с.
- [87] *Maier W., Saupe A.* / A simple molecular-statistical theory of the nematic liquid crystalline phase. I. // Z. Naturforsch. 1959. V. 14a. № 10. P. 882-889.
- [88] *Maier W., Saupe A.* / A simple molecular-statistical theory of the nematic

liquid crystalline phase. II. // *Z. Naturforsch.* 1960. V. 15a. № 4. P. 287-292.

- [89] *Emelyanenko A. V., Fukuda A., Vij J. K.* / Theory of the intermediate tilted smectic phases and their helical rotation // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 74. № 1. P. 011705.
- [90] *Aya S., Sasaki Y., Araoka F. u òp.* / Isotropic-nematic transition at the surface of a liquid crystal embedded in an aerosil network // *Phys. Rev. E.* 2011. V. 83. № 6. P. 061714.
- [91] *Jamee P., Pitsi G., Thoen J.* / Systematic calorimetric investigation of the effect of silica aerosils on the nematic to isotropic transition in heptylcyanobiphenyl // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 66. № 2. P. 021707.
- [92] *Gorkunov M. V., Osipov M. A.* / Mean-field theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles // *Soft Matter.* 2011. V. 7. № 9. P. 4348-4356.
- [93] *Sinha G., Glorieux C., Thoen J.* / Broadband dielectric spectroscopy study of molecular dynamics in the glass-forming liquid crystal isopentylcyanobiphenyl dispersed with aerosils // *Phys. Rev. E.* 2004. V. 69. № 3. P. 031707.
- [94] *Gorkunov M. V., Shandryuk G. A., Shatalova A. M. u òp.* / Phase separation effects and the nematic–isotropic transition in polymer and low molecular weight liquid crystals doped with nanoparticles // *Soft Matter.* 2013. V. 9. № 13. P. 3578-3588.

[95] *Шаталова А.М., Кутергина И.Ю., Дериков Я.И. и др.* / Матрицы на основе акриловых жидкокристаллических сополимеров для создания композитов с квантовыми точками // *Высокомолекулярные соединения*. 2012. Т. 54. № 12. С. 1776-1784.