

МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ В ФИЗИКЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОЛЛОИДОВ

В. И. Белов, А. Н. Захлевных

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, Букирева, 15

В работе производится построение методом эффективного поля разложения Ландау свободной энергии жидкокристаллической суспензии анизометричных частиц на основе термодинамического потенциала статистической теории среднего поля.

Будем рассматривать суспензию как бинарную смесь N_n молекул нематического жидкого кристалла (НЖК) и N_p примесных наночастиц [1]. Ориентацию отдельной стержнеобразной молекулы НЖК в точке \mathbf{r}_α будем описывать симметричным бесследовым тензором второго ранга

$$v_{ik}^\alpha = \sqrt{\frac{3}{2}} (v_{\alpha i} v_{\alpha k} - \frac{1}{3} \delta_{ik}), \quad (1)$$

где \mathbf{v}_α – единичный вектор вдоль главной оси α -й молекулы НЖК ($\alpha = \overline{1, N_n}$). Для ансамбля наночастиц аналогичным образом построим величину

$$e_{ik}^\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} (v_{\beta i} v_{\beta k} - \frac{1}{3} \delta_{ik}), \quad (2)$$

где \mathbf{e}_β – единичный вектор вдоль главной оси анизометричной частицы ($\beta = \overline{1, N_p}$). Макроскопические тензоры ориентации компонентов суспензии получаем статистическим усреднением тензоров (1) и (2):

$$\eta_{ik} \equiv \langle v_{ik}^\alpha \rangle, \quad S_{ik} \equiv \langle e_{ik}^\beta \rangle. \quad (3)$$

Предполагая, что ориентации наночастиц и жидкокристаллической матрицы в равновесии связаны между собой, представим величины (3) через единичный вектор в направлении преимущественной ориентации молекул НЖК – директор \mathbf{n} :

$$\eta_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} \eta \left(n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad S_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} S \left(n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right). \quad (4)$$

Здесь введены скалярные параметры порядка

$$\eta = \langle P_2(\mathbf{n}\mathbf{v}) \rangle \quad S = \langle P_2(\mathbf{n}\mathbf{e}) \rangle, \quad (5)$$

где $P_2(x)$ – второй полином Лежандра.

Ориентационную часть энергии взаимодействия компонент суспензии в приближении среднего поля можно представить в следующем виде [1]

$$\mathcal{H} = \left[\frac{1}{2} N_n \frac{y_n}{v_n} A \eta_{ik} \eta_{ik} + N_p \frac{y_p}{v_p} B \eta_{ik} S_{ik} \right] - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left[\frac{y_n}{v_n} A v_{ik}^\alpha \eta_{ik} + \frac{y_p}{v_p} B v_{ik}^\alpha S_{ik} \right] -$$

$$- \sum_{\beta=1}^{N_p} \frac{y_n}{v_n} B e_{ik}^{\beta} \eta_{ik}. \quad (6)$$

В этих выражениях A и B – параметры взаимодействия. Здесь $A > 0$, что отвечает минимуму энергии при параллельной упаковке длинных осей молекул ($v_{\alpha} \parallel v_{\alpha'}$), а B может иметь любой знак. Если $B > 0$, то минимуму энергии в отсутствие внешних полей отвечает параллельная ориентация длинных осей молекул и наночастиц (планарное сцепление ($\mathbf{v} \parallel \mathbf{e}$), в противном случае – перпендикулярная ориентация (гомеотропное сцепление частиц с НЖК-матрицей, ($\mathbf{v} \perp \mathbf{e}$)). Таким образом, при $B > 0$ основному состоянию суспензии в отсутствие внешних полей отвечает одноосное упорядочение типа “лёгкая ось” \mathbf{n} , а при $B < 0$ – “легкая плоскость” \mathbf{n} .

Здесь введены обозначения: v_n – объем молекулы нематика, v_p – объем наночастицы, $y_n = N_n v_n / V$ – объемная доля нематика, $y_p = N_p v_p / V$ – объемная доля частиц, а также для константы среднего поля $\lambda \equiv A/v_n$, имеющей размерность энергии, и параметров $\gamma = v_n/v_p$, $\omega = B/A$. Параметр ω описывает относительную роль анизотропного ориентационного взаимодействия между частицами и НЖК-матрицей, параметр γ – относительный объем молекул и частиц.

В выражении (6) с помощью формулы (3) можно выделить внутреннюю энергию

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \lambda \left\{ -\frac{1}{2} y_n N_n \eta_{ik} \eta_{ik} - N_n y_p \omega \gamma \eta_{ik} S_{ik} \right\} \quad (7)$$

и энергию, зависящую от ориентаций молекул и наночастиц

$$E = \lambda \left\{ - \sum_{\alpha=1}^{N_n} (y_n \eta_{ik} v_{ik}^{\alpha} + y_p \omega \gamma S_{ik} v_{ik}^{\alpha}) - \sum_{\beta=1}^{N_p} y_n \omega \eta_{ik} e_{ik}^{\beta} \right\}. \quad (8)$$

Эта энергия определяет функцию распределения W молекул и примесных частиц по ориентациям их длинных осей:

$$W = Z^{-1} e^{-E/k_B T}. \quad (9)$$

Здесь статистический интеграл

$$Z = \int d\mathbf{v}_1 \dots d\mathbf{v}_{N_n} \int d\mathbf{e}_1 \dots d\mathbf{e}_{N_p} e^{-E/k_B T} = (Z_n)^{N_n} (Z_p)^{N_p},$$

где

$$Z_n \equiv \iint d\mathbf{v} e^{\xi_n P_2(n\mathbf{v})}, \quad Z_p \equiv \iint d\mathbf{e} e^{\xi_p P_2(n\mathbf{e})}. \quad (10)$$

и введены обозначения

$$\xi_n = \frac{\lambda}{k_B T} (y_n \eta + y_p \omega \gamma S), \quad \xi_p = \frac{\lambda \eta y_n \omega}{k_B T}. \quad (11)$$

Далее величины ξ_n и ξ_p не имеют теперь равновесных значений (11), а рассматриваются как эффективные поля [2], которые находятся с помощью соотношений

$$\eta = \frac{\partial \ln Z_n}{\partial \xi_n}, \quad S = \frac{\partial \ln Z_p}{\partial \xi_p}, \quad (12)$$

вытекающих из определения параметров порядка (5) и функции распределения (9).

Пользуясь определением энтропии Ξ , получаем

$$\Xi = -k_B \langle \ln W \rangle = k_B \ln Z - k_B N_n \xi_n \langle P_2(\mathbf{nv}) \rangle - k_B N_p \xi_p \langle P_2(\mathbf{ne}) \rangle.$$

Это выражение с помощью (5) приводится к виду

$$\Xi = k_B \ln Z - k_B N_n \xi_n \eta - k_B N_p \xi_p S. \quad (13)$$

Далее вычисляем свободную энергию

$$F \equiv U - T\Xi = U - k_B T \ln Z + k_B T (N_n \xi_n \eta + N_p \xi_p S).$$

Здесь, как показано выше, статистический интеграл $Z = (Z_n)^{N_n} (Z_p)^{N_p}$. В результате получаем выражение для свободной энергии

$$F = U - k_B T N_n \ln Z_n - k_B T N_p \ln Z_p + k_B T (N_n \xi_n \eta + N_p \xi_p S), \quad (14)$$

пригодное для представления в форме Ландау. Здесь согласно выражению (7) внутренняя энергия

$$U = \lambda \left\{ -\frac{1}{2} y_n N_n \eta^2 - N_n y_p \omega \gamma \eta S \right\}. \quad (15)$$

Как известно, разложение Ландау описывает ориентационную часть свободной энергии F . Состоянию термодинамического равновесия отвечает условие ее минимума. Задача построения разложения Ландау сводится к получению выражения для свободной энергии, соответствующего неравновесным значениям параметров порядка. Допустим, что неравновесные параметры порядка остаются одноосными. Тогда эффективные поля, ориентирующие молекулы и примесные частицы, будут иметь такой же вид, что и равновесные средние поля (10), но параметры ξ_n и ξ_p не являются теперь явными функциями параметров порядка (11), а связаны с ними через определения (5), (12).

Согласно уравнениям равновесия ($\partial F / \partial \eta = 0$ и $\partial F / \partial S = 0$) из (14) следует линейная связь между параметром порядка и эффективным полем, которая с учётом определений $\eta = \partial \ln Z_n / \partial \xi_n$ и $S = \partial \ln Z_p / \partial \xi_p$ позволяет найти уравнения ориентационного состояния.

Таким образом, способ построения разложения Ландау, исходя из потенциала молекулярно-статической модели, содержит следующие этапы [2]:

1. Статические интегралы Z_n и Z_p раскладываются по степеням ξ_n и ξ_p , соответственно.
2. Зависимости $\xi_n(\eta)$, $\xi_p(S)$ находятся с помощью формул (12) с точностью, определяемой пунктом 1.
3. Параметры ξ_n и ξ_p исключаются из выражения для свободной энергии (14) с помощью соотношения, полученного в пункте 2.

Приступим к реализации данного плана. Разложим Z_n и Z_p в степенные ряды по ξ_n и ξ_p . Так, например,

$$Z_n(\xi_n) = \int_0^1 \exp[\xi_n P_2(x)] = 1 + \frac{1}{2 \cdot 5} \xi_n^2 + \frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 7} \xi_n^3 + \frac{1}{5 \cdot 7 \cdot 8} \xi_n^4 + \dots \quad (16)$$

и аналогично для $Z_p(\xi_p)$. Это позволяет найти

$$\ln Z_n(\xi_n) = \frac{1}{2 \cdot 5} \xi_n^2 + \frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 7} \xi_n^3 - \frac{1}{4 \cdot 5 \cdot 5 \cdot 7} \xi_n^4 + \dots \quad (17)$$

и аналогично для $\ln Z_p(\xi_p)$.

Из формулы (13) с учётом найденных разложений видно, что получающееся выражение для неравновесной энтропии не зависит от вида гамильтониана, а полностью определяется симметрией параметра порядка.

Записывая теперь

$$\eta = \frac{\partial \ln Z_n}{\partial \xi_n} = \frac{1}{5} \xi_n + \frac{1}{5 \cdot 7} \xi_n^2 - \frac{1}{5 \cdot 5 \cdot 7} \xi_n^3 + \dots \quad (18)$$

$$S = \frac{\partial \ln Z_p}{\partial \xi_p} = \frac{1}{5} \xi_p + \frac{1}{5 \cdot 7} \xi_p^2 - \frac{1}{5 \cdot 5 \cdot 7} \xi_p^3 + \dots \quad (19)$$

методом неопределённых коэффициентов обращаем ряды (18) и (19) и находим зависимости $\xi_n(\eta)$, $\xi_p(S)$. Подставив их в (14), получим для безразмерной плотности свободной энергии суспензии $\tilde{F} = Fv_n/(\lambda V)$ следующее выражение

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & \frac{5}{2} y_n \left(\tau - \frac{1}{5} y_n \right) \eta^2 - \tau y_n \left(\frac{25}{3 \cdot 7} \eta^3 + \frac{25 \cdot 289}{4 \cdot 8 \cdot 49} \eta^4 \right) - \\ & - \tau y_p \left(-\frac{5}{2} S^2 + \frac{25}{3 \cdot 7} S^3 + \frac{25 \cdot 289}{4 \cdot 8 \cdot 49} S^4 \right) - y_n y_p \omega \gamma \eta S. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь $\tau = k_B T / \lambda$ – безразмерная температура.

Таким образом, получено разложение Ландау свободной энергии жидкокристаллической суспензии анизометричных частиц по параметрам ориентационного порядка. В отличие от феноменологического разложения Ландау [3], коэффициенты разложения выражены через параметры молекулярно-статической модели: энергию ориентационного сцепления частиц с

НЖК-матрицей ω , отношение объемов молекул и частиц γ и объемные доли компонент суспензии u_n и u_p .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-02-00196).

Список литературы

1. *Захлевных А. Н., Лубнин М. С., Петров Д. А.* Об одной простой молекулярно-статистической модели жидкокристаллической суспензии анизотричных частиц // ЖЭТФ. 2016. Т. 151, вып. 3 (9) (в печати).
2. *Rusakov V. V., Shliomis M. I.* Landau – de Gennes expansion for nematic polymers // J. Physique Lett. 1985. V. 46. P. 935-943.
3. *Lopatina L. M., Selinger J. R.* Theory of Ferroelectric Nanoparticles in Nematic Liquid Crystals // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. 197802.