

ОРИЕНТАЦИОННАЯ БИСТАБИЛЬНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСУСПЕНЗИЯХ*

А.Н. Захлевных, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Д.А. Петров, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

В рамках континуальной теории изучены пороговые переходы, индуцированные магнитным полем в магнитокомпенсированном и обычном (намагниченном) ферронематиках – суспензиях однодоменных магнитных частиц на основе нематических жидких кристаллов. Получены аналитические выражения для пороговых полей переходов между сосуществующими ориентационными фазами. Показано, что переходы между неоднородным и однородным состояниями происходят по типу фазового перехода первого или второго рода в зависимости от интенсивности сегрегационных эффектов.

Ключевые слова: жидкий кристалл, магнитная суспензия, ферронематик, наночастицы, мягкое сцепление, эффект сегрегации, ориентационная бистабильность.

В работе изучаются ориентационные фазовые переходы в ферронематике (ФН), индуцированные внешним магнитным полем. Рассматривается два вида суспензий, отличающиеся начальной упорядоченностью дисперсной фазы: компенсированный ФН с равновероятным распределением магнитных моментов частиц параллельно и антипараллельно директору в отсутствие магнитного поля [1] и обычный (намагниченный) ФН [2]. Тем самым, компенсированный ФН является жидкокристаллическим аналогом антиферромагнетика, а некомпенсированный – ферромагнетика.

Рассмотрим плоский слой ФН толщины L . Геометрия задачи показана на рис. 1. Будем предполагать, что директор жестко фиксирован на границах и параллелен оси легкого ориентирования $\mathbf{e}=(1,0,0)$ (жесткое планарное сцепление), а сцепление молекул жидкого кристалла (ЖК) с поверхностью феррочастиц – мягкое и планарное. Направим магнитное поле $\mathbf{H}=(0,0,H)$ поперек слоя. Ориентационную деформацию структуры ФН можно описать с помощью функционала свободной энергии [1]

$$F = \iiint (F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5) dV, \quad (1)$$

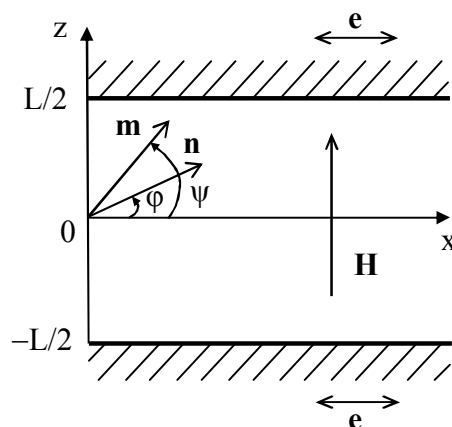


Рис. 1. Планарный слой ферронематика во внешнем магнитном поле

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-Урал (гранты № 13-02-96001 и 16-42-590539).

где объемная плотность F_V содержит вклады

$$F_1 = \frac{1}{2} [K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2], \quad F_2 = -\frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2, \\ F_3 = -M_s (f_+ - f_-) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}), \quad F_4 = -\frac{w_p}{d} (f_+ + f_-) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2, \\ F_5 = \frac{k_B T}{v} (f_+ \ln f_+ + f_- \ln f_-). \quad (2)$$

Здесь K_1, K_2, K_3 – упругие модули Франка; \mathbf{n} – директор ЖК; \mathbf{m} – единичный вектор намагниченности; M_s – намагниченность насыщения материала феррочастиц; f_+ и f_- – объемные доли частиц с магнитными моментами $\boldsymbol{\mu}_+ = M_s v \mathbf{m}_+$ и $\boldsymbol{\mu}_- = M_s v \mathbf{m}_-$, направленными в отсутствие поля параллельно ($\mathbf{m}_+ \equiv \mathbf{n}$) и антипараллельно ($\mathbf{m}_- \equiv -\mathbf{n}$) локальному директору \mathbf{n} , соответственно; $\chi_a > 0$ – анизотропия диамагнитной восприимчивости ЖК; $w_p > 0$ – плотность поверхностной энергии сцепления магнитных частиц с директором; d – поперечный диаметр частицы; v – объем частицы; k_B – постоянная Больцмана; T – температура. В магнитокомпенсированном ФН в отсутствие поля $f_{\pm} \equiv \bar{f}/2$, где $\bar{f} = Nv/V$, N – число магнитных частиц в суспензии, V – объем ФН. Мы полагаем $\bar{f} \ll 1$, что позволяет пренебречь межчастичными магнитными диполь-дипольными взаимодействиями в суспензии. В случае намагниченного ФН в формулах (2) нужно положить $f_- = 0$ и в отсутствие магнитного поля $f_+ = \bar{f}$.

Слагаемое F_1 в выражении (2) является потенциалом Озеена–Франка; F_2 описывает взаимодействие ЖК-матрицы с внешним полем; F_3 учитывает взаимодействие магнитных моментов частиц с полем; вклад F_4 отвечает энергии сцепления ЖК-матрицы с феррочастицами; слагаемое F_5 описывает вклад энтропии смешения идеального раствора частиц суспензии.

В рассматриваемой геометрии деформацию полей директора и намагниченности можно представить в виде

$$\mathbf{n} = [\cos \varphi(z), 0, \sin \varphi(z)], \quad \mathbf{m} = [\cos \psi(z), 0, \sin \psi(z)]; \quad (3)$$

здесь $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ – углы отклонения директора и намагниченности от оси легкого ориентирования $\mathbf{e} = (1, 0, 0)$ соответственно.

Минимизация функционала (1) по углам $\varphi(z)$, $\psi(z)$ и объемным долям магнитной примеси $f_+(z)$ и $f_-(z)$ позволяет получить уравнения равновесия

$$K(\varphi) \varphi'' + \frac{1}{2} \frac{dK(\varphi)}{d\varphi} (\varphi')^2 + \frac{1}{2} h^2 \sin 2\varphi - \sigma (g_+ + g_-) \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (4)$$

$$bh \cos \psi \operatorname{th} \left(\frac{bh}{\kappa} \sin \psi \right) + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (5)$$

$$g_{\pm}(\zeta) = Q \exp \left\{ \pm \frac{bh}{\kappa} \sin \psi(\zeta) + \frac{\sigma}{\kappa} \cos^2(\varphi(\zeta) - \psi(\zeta)) \right\}, \quad (6)$$

$$Q^{-1} = \int_{-1/2}^{1/2} \exp \left\{ \frac{\sigma}{\kappa} \cos^2(\varphi(\zeta) - \psi(\zeta)) \right\} 2 \operatorname{ch} \left\{ \frac{bh}{\kappa} \sin \psi(\zeta) \right\} d\zeta.$$

Здесь штрихом обозначено дифференцирование по безразмерной координате $\zeta = z/L$ и введено обозначение $K(\varphi) = \cos^2 \varphi + k \sin^2 \varphi$.

Для намагниченной суспензии уравнение (5) принимает вид

$$bh\cos\psi + \sigma\sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (7)$$

а формула (6) содержит только верхний знак “+”.

Решаемая задача содержит следующие безразмерные параметры [1]:

$$h = HL\sqrt{\frac{\chi}{K_1}}, \quad k = \frac{K_3}{K_1}, \quad g_{\pm} = \frac{f_{\pm}}{f}, \quad b = \frac{M_s \bar{f} L}{\sqrt{K_1 \chi_a}}, \quad \kappa = \frac{k_B T \bar{f} L^2}{K_1 \nu}, \quad \sigma = \frac{w_p \bar{f} L^2}{K_1 d}. \quad (8)$$

Здесь h – безразмерная напряженность магнитного поля; g_{\pm} – приведенные объемные доли частиц в суспензии; k – параметр анизотропии ориентационной упругости. Параметр b показывает относительную роль ориентационных механизмов ФН: при $b \gg 1$ ориентационные искажения возникают преимущественно из-за дипольного механизма F_3 , а в случае $b \ll 1$ – квадрупольного F_2 . Параметр κ ответствен за эффект сегрегации, который заключается в перераспределении магнитной примеси по образцу в однородном магнитном поле. Для $\kappa \gg 1$ сегрегационные эффекты слабы. Параметр σ представляет собой безразмерную энергию сцепления феррочастиц с ЖК-матрицей. Для ФН на основе жидкого кристалла 5СВ согласно [1] имеем (в единицах СГСЭ) $K_1 = 6,4 \times 10^{-7}$ дин, $K_3 = 1,0 \times 10^{-6}$ дин, $T = 298$ К, $\chi_a = 1,67 \times 10^{-7}$, $\bar{f} = 2 \times 10^{-7}$, $M_s = 500$ Гс, $w_p = 10^{-3} - 10^{-1}$ дин см⁻¹, $\nu = 1,5 \times 10^{-16}$ см³ и, полагая толщину слоя $L = 2,5 \times 10^{-2}$ см, получим оценки безразмерных параметров $k \approx 1$, $b \approx 10$, $\sigma \approx 10^{-2} - 1$ и $\kappa \approx 0,1$. Малые значения κ свидетельствуют о важности магнитных сегрегационных эффектов.

Система уравнений (4)–(6) с граничными условиями

$$\varphi(-1/2) = \varphi(1/2) = 0 \quad (9)$$

допускает однородные и неоднородные решения. Одно из однородных решений $\varphi(\zeta) \equiv \psi(\zeta) \equiv 0$, $g_{\pm}(\zeta) = g_{\pm}(\zeta) \equiv 1/2$ отвечает компенсированной фазе с планарной текстурой ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{e}$, $\mathbf{m} \parallel \mathbf{n}$ и $\mathbf{m} \perp \mathbf{H}$), однако это состояние становится неустойчивым, когда магнитное поле превышает пороговое значение h_c (переход Фредерикса). Вблизи h_c распределения директора и намагниченности слабо отличаются от однородных, что позволяет найти выражение для поля перехода h_c между компенсированным состоянием и неоднородной фазой:

$$\pi^2 = h_c^2 \left(1 + \frac{2\sigma b^2}{2\sigma\kappa - b^2 h_c^2} \right). \quad (10)$$

Другое однородное решение $\varphi(\zeta) \equiv 0$, $\psi(\zeta) \equiv \pi/2$, $g_{\pm} = Q \exp(\pm bh/\kappa)$ и $Q = 1/[2\text{ch}(bh/\kappa)]$ отвечает планарной структуре ФН ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{e}$, $\mathbf{m} \perp \mathbf{n}$ и $\mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$) с магнитными моментами частиц, направленными вдоль поля. Поле перехода h_r из неоднородного состояния в однородное определяется уравнением

$$\pi^2 = h_r^2 + \frac{2\sigma b h_r}{b h_r - 2\sigma \text{cth}(b h_r / \kappa)}. \quad (11)$$

В случае некомпенсированного (намагниченного) ФН включение сколь угодно слабого магнитного поля вызывает переход в неоднородное состояние, т.е. однородное решение $\varphi(\zeta) \equiv \psi(\zeta) \equiv 0$ и $g_{\pm} = 1$ устойчиво только при $h = 0$. Поле перехода h_r между неоднородным состоянием и фазой магнитного насыщения, где директор направлен вдоль оси легкого ориентирования, а намагниченность по полю ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{e}$, $\mathbf{m} \perp \mathbf{n}$ и $\mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$) определяется уравнением

$$\pi^2 = h_r^2 + \frac{2\sigma b h_r}{b h_r - 2\sigma}. \quad (12)$$

Из уравнений (10)–(12) видно, что поле перехода для компенсированных ФН зависит от сегрегационного параметра κ , а для намагниченных не зависит.

На рис. 2 представлены результаты решения уравнений (10)–(12). Области под кривой h_c^- на рис. 2, а отвечает однородная компенсированная фаза. Видно, что наличие магнитной примеси существенно понижает порог перехода в неоднородную фазу ФН по сравнению с чистым ЖК ($h_c^- < h_c^{LC} = \pi$). Ветви h_c^+ на рис. 2, а отвечает состояние, для которого поле Фредерикса компенсированного ФН превышает поле Фредерикса беспримесного ЖК и растет с увеличением σ . В работе [1] показано, что эта ветвь не является термодинамически устойчивой.

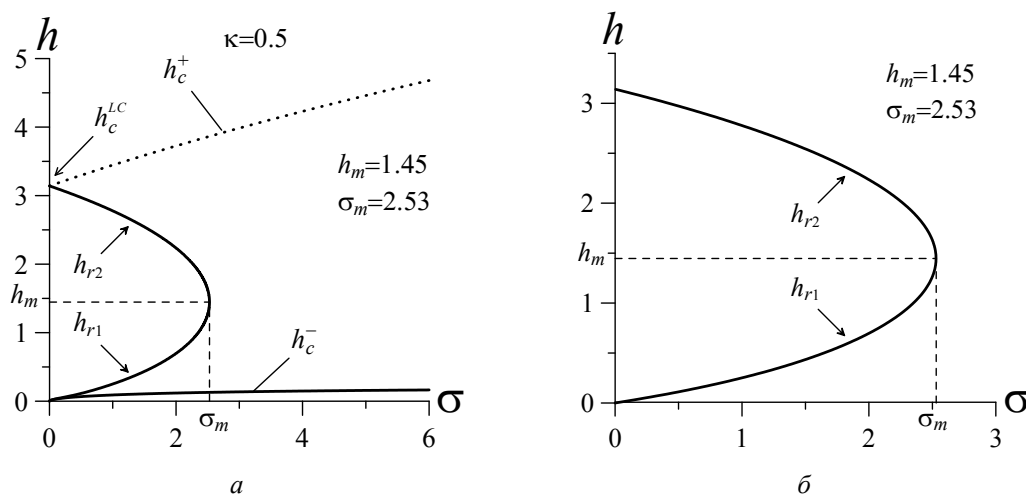


Рис. 2. Пороговые поля h_c^\pm , h_{r1} и h_{r2} как функции энергии сцепления σ магнитных частиц с ЖК-матрицей для $\kappa=0,5$; компенсированный ФН (а) и пороговые поля h_{r1} и h_{r2} для намагниченного ФН (б). Рассмотрен дипольный режим ($b=10$)

На рис. 2, а имеется область, ограниченная двузначной кривой h_r (на ней использованы обозначения h_{r1} и h_{r2} , отвечающие, соответственно, нижней и верхней ветвям). При $\sigma < \sigma_m$ в интервале $h_c^- \leq h \leq h_{r1}$ угол ориентации намагниченности с ростом поля меняется от нуля при $h=h_c^-$ до $\pi/2$ при $h=h_{r1}$, а концентрации магнитных подсистем изменяются от $g_+ = g_- \equiv 1/2$ при $h=h_c^-$ до значений $g_\pm = Q \exp(\pm bh/\kappa)$ и $Q = 1/[2 \operatorname{ch}(bh/\kappa)]$ при $h=h_{r1}$, так что $g_+ - g_- = \tanh(bh/\kappa)$ и ФН намагничивается вдоль поля по типу ферримагнетика [1].

Согласно работе [1], при слабом сцеплении ($\sigma < \sigma_m$) феррочастиц с ЖК-матрицей с ростом напряженности поля однородная фаза с равными долями частиц “+” и “-”-семейств устойчива в полях $h \leq h_c^-$, а затем при $h=h_c^-$ она сменяется неоднородной фазой (переход Фредерикса), в которой намагниченность отрывается от директора. В полях $h_{r1} < h < h_{r2}$ происходит перераспределение частиц между магнитными подсистемами и ФН намагничивается в направлении поля по типу ферримагнетика. При $h=h_{r2}$ из-за $\chi_a > 0$ директор ориентируется в направлении поля. Состояние насыщения, когда директор и намагниченность направлены вдоль поля, достигается лишь при $h \rightarrow \infty$ вследствие жесткого сцепления директора с границами слоя.

На рис. 2, б представлена диаграмма ориентационных фаз намагниченного ФН. Области внутри двузначной кривой h_r отвечает фаза магнитного насыщения, а внешней области – неоднородное состояние ФН. Как отмечалось выше, переход намагниченного ФН в неоднородное состояние происходит при сколь угодно малых магнитных полях, в то время как в компенсированных ФН имеется порог перехода Фредерикса.

Для определения характеров переходов ФН между ориентационными фазами нужно представить свободную энергию (1) в виде разложения Ландау по малым углам отклонения директора от оси легкого ориентирования вблизи пороговых полей h_c^- (далее поле h_c^- будем обозначать h_c) и h_r . Роль параметра порядка играет $\sin^2 \varphi_0 \approx \varphi_0^2$. Это позволяет найти φ_0 – угол ориентации директора в центре слоя ФН вблизи h_c и h_r соответственно:

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}(h-h_c)}, \quad \varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{\gamma}{\omega}(h-h_r)}, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{h_c}{2} \left(1 + \frac{b^2 s_c^2}{\kappa} \right), & \gamma &= h_r - \frac{1}{2} b s_r^2 \left(\operatorname{th} \left(\frac{b h_r}{\kappa} \right) + \frac{b h_r}{\kappa} \operatorname{ch}^{-2} \left(\frac{b h_r}{\kappa} \right) \right), \\ \beta &= \frac{1}{16 \kappa} \left[4 \pi^2 k \kappa + (\pi^2 - h_c^2)^2 + \frac{b^2 h_c^2 s^2}{\sigma \kappa} (\pi^2 - h_c^2)^2 + \frac{b^2 h_c^2 s^2}{\sigma \kappa^2} (\pi^2 - h_c^2) (b^2 h_c^2 + 6 \kappa^2) \right], \\ \omega &= \frac{1}{16 \kappa} \left[4 \pi^2 k + 3 b h_r \operatorname{th} (b h_r / \kappa) s_r^2 (2 + s_r)^2 \right] (\kappa - \rho), \\ \rho &= \frac{(\pi^2 - h_r^2)^2 + 3 s_r^4 b^2 h_r^2 \operatorname{ch}^{-2} (b h_r / \kappa)}{4 \pi^2 k + 3 b h_r s_r^2 (2 + s_r)^2 \operatorname{th} (b h_r / \kappa)} > 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь введены обозначения $s_c = 2\sigma\kappa / (2\sigma\kappa - b^2 h_c^2)$ и $s_r = 2\sigma / (b h_r \operatorname{th}(b h_r / \kappa) - 2\sigma)$. В этих выражениях коэффициенты α и β положительны, так как $h_c \leq \pi$, поэтому из (13) следует, что переход Фредерикса из компенсированной фазы в неоднородную может быть переходом только второго рода. Характер перехода неоднородное состояние – состояние с планарной ориентацией директора и намагниченностью, направленной по полю, определяется знаками коэффициентов ω и γ . Согласно (14), $\gamma < 0$ на нижней ветви кривой $h_r(\sigma)$ на рис. 2, а, для которой $h_r = h_{r,1}$, а для верхней ($h_r = h_{r,2}$) ветви коэффициент $\gamma > 0$. Знак коэффициента ω определяется разностью $(\kappa - \rho)$. Если $\omega < 0$ и $\gamma < 0$, то переход из неоднородного в однородное состояние является переходом первого рода, а при $\omega > 0$ и $\gamma < 0$ – второго рода. В случае $\gamma > 0$ переходу первого рода отвечает $\omega < 0$, второго рода $\omega > 0$. Трикритическая точка, при которой происходит смена характера перехода, находится из уравнения $\kappa - \rho = 0$.

Заметим, что пороговые поля $h_{r,1}$ и $h_{r,2}$ имеют смысл полей перехода между фазами ФН только при переходах второго рода. В случае перехода первого рода точка перехода определяется из условия равенства свободных энергий сосуществующих фаз.

Для намагниченного ФН выражение для угла ориентации директора вблизи поля перехода h_r из неоднородного состояния в фазу магнитного насыщения (см. рис. 2, б) имеет вид

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{|\lambda| (h - h_{r,1})}{\mathfrak{G} (\kappa_{*1} - \kappa)}}, \quad \text{для } h_{r,1} \leq h_m, \text{ где } \lambda < 0; \quad (15)$$

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{\lambda (h - h_{r,2})}{\mathfrak{G} (\kappa - \kappa_{*2})}}, \quad \text{для } h_{r,2} \geq h_m, \text{ где } \lambda > 0. \quad (16)$$

$$\lambda = h_r - \frac{(h_r^2 - \pi^2)^2}{2 b h_r^2}, \quad \mathfrak{G} = \frac{1}{16 \kappa} \left[4 \pi^2 k + 3 b h_r s^2 (2 + s)^2 \right], \quad \kappa_* = \frac{(\pi^2 - h_r^2)^2}{4 \pi^2 k + 3 b h_r s^2 (2 + s)^2}.$$

Здесь $\kappa_{*1} = \kappa_*(h_{r1})$ и $\kappa_{*2} = \kappa_*(h_{r2})$ – трикритические значения параметра сегрегации на нижней и верхней ветвях кривой $h_r(\sigma)$ соответственно и введено обозначение $s = 2\sigma / (bh_r - 2\sigma)$.

Характеры ориентационных переходов в зависимости от значений параметра сегрегации κ и знака коэффициента λ для пороговых полей h_r , (а), соответствующих нижней ветви и (б) верхней ветви кривой $h_r(\sigma)$ на рис. 2, б, представлены в таблице.

$h_r = h_{r1}$	$\kappa \geq \kappa_{*1}$	$\kappa < \kappa_{*1}$	$h_r = h_{r2}$	$\kappa \geq \kappa_{*2}$	$\kappa < \kappa_{*2}$
$\lambda < 0$	II род	I род	$\lambda > 0$	II род	I род

Библиографический список

1. *Zakhlevnykh A.N., Petrov D.A.* Magnetic field induced orientational transitions in soft compensated ferronematics // *Phase Transitions.* – 2014. – Vol. 87. – P. 1–18.
2. *Zakhlevnykh A.N., Petrov D.A.* Weak coupling effects and re-entrant transitions in ferronematic liquid crystals // *J. Molecular Liquids.* – 2014. – Vol. 198. – P. 223–233.

**ORIENTATIONAL BISTABILITY AND FIRST ORDER PHASE TRANSITIONS
IN LIQUID CRYSTALLINE NANOSUSPENSIONS**

A.N. Zakhlevnykh, D.A. Petrov

Perm State National Research University

In the framework of continuum theory threshold transitions induced by a magnetic field in compensated and usual (magnetized) ferronematics, i.e., suspensions of monodomain magnetic particles in nematic liquid crystals are studied. Analytical expressions for the threshold fields of orientational transitions between coexisting phases are obtained. It is shown that the transitions between non-uniform and uniform states can be the first or second order phase transitions in the dependence on the intensity of segregation effects.

Keywords: liquid crystal, magnetic suspension, ferronematic, nanoparticles, soft coupling, segregation effect, orientational bistability.

Сведения об авторах

Захлевных Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики фазовых переходов, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: anz@psu.ru

Петров Данил Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики фазовых переходов, ПГНИУ; e-mail: petrovda@bk.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.