

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРОВ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОМПЕНСИРОВАННЫХ ФЕРРОНЕМАТИКАХ

Д. А. Петров, Д. И. Батраков

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

Одним из актуальных направлений современных исследований является физика мягких конденсированных материалов, к которым относятся расплавы и растворы полимеров, жидкие кристаллы (ЖК) и коллоиды. Исследование таких систем является одним из актуальных направлений современной науки. Наличие разнообразных межмолекулярных и межчастичных взаимодействий, а также внутренних степеней свободы таких систем приводят к большому разнообразию интересных физических явлений. Мы будем рассматривать ферронематики (ФН) – суспензии анизометричных частиц ферромагнетика на основе нематического жидкого кристалла [1]. Интересная физика ФН обусловлена наличием двух разных механизмов ориентационного отклика суспензии на приложенное магнитное поле. Первый из механизмов связан с дисперсионной средой – жидким кристаллом, а второй – с наличием дисперсной фазой (феррочастицы). Благодаря наличию сил поверхностного сцепления между примесными частицами и ЖК-матрицей оба механизма взаимосвязаны между собой и тем самым определяет ориентационную и магнитную структуру ФН во внешнем магнитном поле. Благодаря двум механизмам ориентационного отклика на приложенное магнитное поле магнитная восприимчивость ФН на несколько порядков выше, чем у чистых ЖК и они могут управляться меньшими магнитными полями.

Рассмотрим ориентационные переходы в слое ФН толщиной L , находящегося между двумя параллельными пластинами. Ось x системы координат направлена параллельно пластинам ячейки, а ось z перпендикулярно им, начало координат находится в середине слоя. Сцепление директора \mathbf{n} с границами слоя будем полагать жестким и планарным, а сцепление феррочастиц с ЖК-матрицей – мягким и планарным. Постоянное магнитное поле \mathbf{H} направим поперек слоя вдоль оси z . Будем рассматривать ФН на основе ЖК с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости ($\chi_a < 0$), поэтому директор стремился ориентироваться перпендикулярно внешнему полю (см. рис. 1). Предполагается, что в отсутствии магнитного поля ФН является компенсированным, то есть в нем имеются равные объемные доли примесных частиц с магнитными моментами, направленными параллельно и антипараллельно директору, и в целом ФН не намагничен.

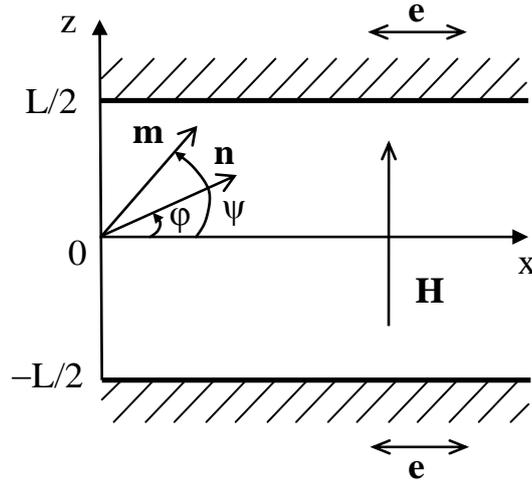


Рис. 1. Слой ферронематика во внешнем магнитном поле.
Выбор системы координат

Задача решалась в рамках континуальной теории, нами рассматривались следующие вклады в плотность свободной энергии

$$F_v = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5,$$

$$F_1 = \frac{1}{2} [K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2],$$

$$F_2 = \frac{1}{2} |\chi_a| (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2, \quad F_3 = -M_s (f_+ - f_-) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}),$$

$$F_4 = -\frac{w_p}{d} (f_+ + f_-) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2, \quad F_5 = \frac{k_b T}{v} (f_+ \ln f_+ + f_- \ln f_-),$$

где K_1, K_2, K_3 – модули ориентационной упругости; \mathbf{m} – единичный вектор намагниченности; M_s – намагниченность насыщения материала феррочастиц; f_+ и f_- – объемные доли частиц с магнитными моментами, направленными параллельно и антипараллельно директору соответственно; w_p – плотность энергии сцепления магнитных частиц с ЖК-матрицей; d – поперечный диаметр частицы; v – объем частицы; k_b – постоянная Больцмана и T – температура.

В рассматриваемой геометрии компоненты директора и намагниченности можно представить в следующем виде

$$\mathbf{n} = (\cos \varphi(z), 0, \sin \varphi(z)), \quad \mathbf{m} = (\cos \psi(z), 0, \sin \psi(z)).$$

Здесь $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ – углы отклонения директора и намагниченности от оси легкого ориентирования соответственно (см. рис.1).

Задача решалась в безразмерном виде и мы использовали следующие безразмерные параметры: координату $\zeta = z/L$, напряженность магнитного поля $h = HL\sqrt{|\chi_a|/K_1}$, приведенные объемные доли феррочастиц $g_{\pm} = f_{\pm}/\bar{f}$ ($\bar{f} = Nv/V$ – средняя объемная доля дисперсной фазы ФН, N – число частиц в системе, V – объем образца), $k = K_3/K_1$ – коэффициент,

определяющий анизотропию ориентационной упругости, а также безразмерные материальные параметры $b = M_s \bar{f} L / \sqrt{K_1 |\chi_a|}$, $\kappa = k_b T \bar{f} L^2 / K_1 v$, $\sigma = 2 w_p \bar{f} L^2 / K_1 d$ [2].

Минимизация свободной энергии по углам φ и ψ , а также приведенным долям магнитных частиц g_{\pm} позволяет получить систему уравнений ориентационного и магнитного равновесия

$$\begin{aligned}
 K(\varphi) \frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \frac{1}{2} \frac{dK(\varphi)}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} h^2 \sin 2\varphi - \sigma (g_+ + g_-) \sin 2(\varphi - \psi) &= 0, \\
 bh \cdot \text{th} \left(\frac{bh}{\kappa} \sin \psi \right) \cos \psi + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) &= 0, \\
 g_{\pm} = Q \exp \left\{ \pm \frac{bh}{\kappa} \sin \psi(\zeta) + \frac{\sigma}{\kappa} \cos^2(\varphi(\zeta) - \psi(\zeta)) \right\}, \\
 Q^{-1} = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{\sigma}{\kappa} \cos^2(\varphi - \psi) \right\} 2 \text{ch} \frac{bH}{\kappa} \sin \psi dz. & \quad (1)
 \end{aligned}$$

Система уравнений равновесия (1) с условием жесткого планарного сцепления директора с границами слоя

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

допускает несколько тривиальных решений. Первое из них отвечает компенсированной фазе $\varphi(\zeta) = \psi(\zeta) = 0$, $g_+(\zeta) = g_-(\zeta) = 1/2$, соответствующей однородной планарной текстуре ФН ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \parallel \mathbf{e} \perp \mathbf{H}$), в которой директор и феррочастицы направлены вдоль оси легкого ориентирования \mathbf{e} . Компенсированная фаза теряет устойчивость, когда внешнее магнитное поле превосходит некоторое пороговое значение h_c , известное как поле Фредерикса [3]. Вблизи h_c углы отклонения директора $\varphi(\zeta)$ и намагниченности $\psi(\zeta)$ от оси легкого ориентирования малы, поэтому в низшем порядке разложения системы (1) получим уравнение

$$\frac{d^2 \varphi}{d\zeta^2} + \left(\frac{2\sigma b^2 h_c^2}{2\sigma \kappa - b^2 h_c^2} - h_c^2 \right) \varphi = 0,$$

которые с граничными условиями (2) имеет решение $\varphi = \varphi_0 \cos(\pi \zeta)$, где φ_0 – значение угла отклонения директора от оси легкого ориентирования, отвечающее середине слоя ФН. Из условия существования решения находим уравнение для порогового поля h_c

$$\pi^2 = \frac{2\sigma b^2 h_c^2}{2\sigma \kappa - b^2 h_c^2} - h_c^2. \quad (3)$$

Исследуем характер перехода Фредерикса, для этого представим выражение для свободной энергии в виде разложения Ландау вблизи

порогового поля h_c . Это можно сделать, учитывая, что распределения директора, намагниченности и концентрации магнитных частиц близки к однородному $\varphi(\zeta) \ll 1$, $\psi(\zeta) \ll 1$, $g_+(\zeta) = g_-(\zeta) = 1/2$, тогда получим

$$\tilde{F} = \tilde{F}_{0c} + \frac{\alpha_c}{2}(h_c + h)\varphi_c^2 + \frac{\beta_c}{2}\varphi_0^4. \quad (4)$$

Коэффициенты разложения имеют вид

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{0c} &= -\kappa \ln(2) - \sigma, & \alpha_c &= h_c(1 - b^2 s_c^2 / \kappa), \\ \beta_c &= \frac{1}{4\kappa} \left(4k\kappa\pi^2 + (h_c^2 + \pi^2)^2 + (h_c^2 + \pi^2) \frac{4\sigma b^2 h_c^2 (6\kappa^2 + b^2 h_c^2)}{(2\sigma\kappa - b^2 h_c^2)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{4(h_c^2 + \pi^2)^2 b^2 h_c^2 \kappa \sigma}{(2\sigma\kappa - b^2 h_c^2)^2} \right), & s_c &= \frac{2\sigma\kappa}{(2\sigma\kappa - b^2 h_c^2)}. \end{aligned}$$

Минимизация разложения (13) по φ_0 дает выражение для угла ориентации директора в середине слоя вблизи порогового поля h_c

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha_c}{\beta_c}}(h - h_c). \quad (5)$$

Анализ коэффициентов α_c и β_c показал, что они являются положительными. Из выражения (5) видно, что φ_0 принимает действительные значения только при $h \geq h_c$, следовательно, переход Фредерикса может быть только переходом второго рода.

Кроме компенсированной фазы система уравнений равновесия (1) допускает еще одно однородное решение, которое соответствует планарной текстуре ФН ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{e} \perp \mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$) с директором, направленным вдоль оси легкого ориентирования \mathbf{e} и с намагниченностью, ориентированной в направлении поля (фаза насыщения) $\varphi(\zeta) = 0$, $\psi(\zeta) = \pi/2$, $g_{\pm} = Q \exp(\pm bh/\kappa)$, $Q = \text{ch}^{-1}(bh/\kappa)/2$. Аналогично процедуре определения поля перехода Фредерикса можно получить уравнение для порогового поля перехода из неоднородного состояния в фазу насыщения h_r

$$\pi^2 = \frac{2\sigma b h_r}{b h_r - 2\sigma \text{cth}(b h_r / \kappa)} - h_r^2. \quad (6)$$

Для определения характера ориентационного перехода между неоднородной фазой и состоянием насыщения представим выражение для свободной энергии ФН в виде разложения Ландау вблизи порогового поля перехода h_r , учитывая, что $\varphi(\zeta) \ll 1$, $\psi(\zeta) = \pi/2 - \delta\psi(\zeta)$, $\delta\psi \ll 1$ и $g_{\pm}(\zeta) = Q \exp\{\pm bh/\kappa\}$, где $Q^{-1} = 2\text{ch}(bh/\kappa)$. Тогда получим

$$\tilde{F} = \tilde{F}_{0r} + \frac{\alpha_r}{2}(h_r - h)\varphi_0^2 + \frac{\beta_r}{4}\varphi_0^4. \quad (7)$$

Поле перехода h_r определяется уравнением (6), а коэффициенты разложения имеют вид

$$\tilde{F}_{0r} = -\kappa \ln \left(2 \operatorname{ch} \left(\frac{bh}{\kappa} \right) \right), \quad \alpha_r = -h_r - \frac{2b^2 h_r s_r^2 + b\kappa \operatorname{sh}(2bh_r/\kappa)}{4\kappa \operatorname{ch}(2bh_r/\kappa)^2},$$

$$\beta_r = \frac{1}{4\kappa} \left(4k\pi^2 + 3bh_r \operatorname{th} \left(\frac{bh_r}{\kappa} \right) \cdot s_r^2 (2 + s_r)^2 \right) (\kappa - \rho).$$

Здесь введены обозначения

$$\rho = \frac{(\pi^2 - h_r^2)^2 + 3s_r^4 b^2 h_r^2 \operatorname{ch}(bh_r/\kappa)^{-2}}{4K\pi^2 + 3bh_r \operatorname{th}(bh_r/\kappa) \cdot s_r^2 (2 + s_r)^2}, \quad s_r = \frac{2\sigma}{bh_r \operatorname{th}(bh_r/\kappa) - 2\sigma}.$$

Минимизация свободной энергии (7) по φ_0 позволяет получить выражение для угла отклонения директора в центре слоя вблизи поля перехода в состоянии насыщения h_r

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{|\alpha_r|}{\beta_r}} (h_r - h). \quad (8)$$

Характер перехода неоднородная фаза – фаза насыщения определяется знаком коэффициента β_r , т.к. α_r принимает только отрицательные значения. Таким образом если $\beta_r < 0$ ($\kappa - \rho < 0$), то переход из неоднородного состояния в состояние насыщения является переходом первого рода, когда φ_0 принимает действительные значения в полях $h > h_r$, а для $\beta_r > 0$ ($\kappa - \rho > 0$) – второго рода, когда φ_0 принимает действительные значения при $h \leq h_r$.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-96001).

Список литературы

1. *Garbovskiy Y. A., Glushchenko A. V.* Liquid crystalline colloids of nanoparticles: preparation, properties, and applications // *Solid State Physics*. 2010. Vol. 62. P. 1–74.
2. *Zakhlevnykh A. N., Petrov D. A.* Magnetic field induced orientational transitions in soft compensated ferromematics // *Phase Transitions*. 2014. Vol. 87, No. 1. P. 1–18.
3. *Stewart I. W.* The static and dynamic continuum theory of liquid crystals. Taylor & Francis, 2004. P 360.