

15,11,05

Ориентационные переходы в антиферромагнитных жидких кристаллах

© А.Н. Захлевных, Д.А. Петров

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

E-mail: anz@psu.ru

(Поступила в Редакцию 9 февраля 2016 г.)

В рамках континуальной теории изучены ориентационные фазы в антиферромагнитном жидком кристалле — ферронематике на основе нематического жидкого кристалла с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивостью. Ферронематик предполагался компенсированным, т.е. в отсутствие поля в нем равномерно распределены примесные феррочастицы с магнитными моментами, направленными параллельно и антипараллельно директору. Установлено, что под действием магнитного поля в ферронематике происходят ориентационные переходы: компенсированная (антиферромагнитная) фаза—неоднородная фаза—фаза насыщения (ферримагнитная фаза). Получены аналитические выражения для пороговых полей переходов как функций материальных параметров. Показано, что с ростом параметра сегрегации магнитной примеси происходит значительное уменьшение пороговых полей переходов. Построена бифуркационная диаграмма ориентационных фаз ферронематика в терминах энергии сцепления магнитных частиц с жидкокристаллической матрицей и магнитного поля. Установлено, что переход Фредерикса является фазовым переходом второго рода, тогда как переход в состояние насыщения может быть переходом второго или первого рода. В последнем случае суспензия проявляет ориентационную бистабильность. Исследованы ориентационные и магнитооптические свойства ферронематика в зависимости от приложенного магнитного поля.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 2014-153-643).

1. Введение

Коллоидные суспензии наночастиц в жидких кристаллах (ЖК) привлекают к себе пристальное внимание исследователей. Эти композитные материалы удачно сочетают способность ЖК-матрицы к самоупорядочению и физические свойства дисперсных частиц, отсутствующие в чистом ЖК [1]. Особый интерес вызывают жидкокристаллические суспензии ферромагнитных или сегнетоэлектрических частиц, дипольная природа которых может привести к снижению напряженностей управляющих полей и повышению ориентационного порядка в среде за счет взаимодействий между наночастицами и ЖК-матрицей [2–15].

По-видимому, исторически первым примером таких сред являются ферромагнитные жидкие кристаллы — ферронематики (ФН) [16], представляющие собой суспензии анизометричных ферро- или ферримагнитных частиц в нематических жидких кристаллах (НЖК). Они характеризуются взаимным влиянием анизотропных свойств спонтанно упорядоченной ЖК-среды и внедренных в нее вытянутых или сплюснутых частиц твердой фазы, а также двумя различными механизмами воздействия магнитного поля на их ориентационную структуру. Один из них обусловлен анизотропией диамагнитной восприимчивости ЖК-матрицы, другой связан с примесными ферромагнитными частицами. Взаимодействуя с магнитными моментами частиц, магнитное поле меняет их ориентацию, а силы ориентационного

сцепления между частицами и ЖК передают механическое вращение частиц ЖК-матрице. На эти механизмы взаимодействия с внешним полем накладывается свой отпечаток ориентационная связь между подсистемами, которая порождает новые специфические для ФН магнитооптические эффекты, отсутствующие в каждой из компонент по отдельности. Эти эффекты представляют не только общефизический интерес, но являются весьма привлекательными для практических приложений. В частности, ферромагнитные жидкие кристаллы демонстрируют большое разнообразие ориентационных и структурных переходов, вызванных внешними магнитными и электрическими полями, в том числе, возвратных и трикритических явлений [1–15].

В зависимости от способа приготовления ФН может быть намагниченным или компенсированным [16]. В намагниченных суспензиях магнитные моменты феррочастиц в каждой точке образца сонаправлены (жидкокристаллический аналог ферромагнетика), поэтому магнитная восприимчивость намагниченного ФН существенно выше, чем у чистых нематиков. Вследствие этого, а также благодаря ориентационной связи анизометричных частиц с упорядоченной нематической матрицей поля переориентации ФН снижаются до десятков и единиц эрстед, т.е. как минимум на два порядка по сравнению с чистыми НЖК. В компенсированных ФН имеются равные доли магнитной примеси с противоположно ориентированными магнитными моментами, так что в отсутствие магнитного поля компенсированный ФН не на-

магнитен и представляет собой жидкокристаллический аналог антиферромагнетика. Компенсированные ФН до недавнего времени теоретически не исследовались: во всех известных работах предполагалось, что ФН обладает начальной (спонтанной) намагниченностью. Между тем, если при изготовлении суспензии не принимать специальных мер для ее намагничивания, то ФН будет находиться в компенсированном состоянии. Поведение компенсированного ФН в магнитном поле, т.е. его магнитные, ориентационные и оптические свойства могут существенно отличаться от поведения намагниченной суспензии. Такие отличия показаны в работах [17–20], в которых построена теория ориентационных переходов в компенсированных ФН в магнитном поле. В этих работах анизотропия χ_a диамагнитной восприимчивости ЖК-матрицы полагалась положительной.

В настоящей работе рассматриваются ориентационные переходы и магнитооптические явления в компенсированном ФН на основе нематического ЖК с отрицательной анизотропией χ_a . В этом случае имеется два конкурирующих ориентационных механизма. С одной стороны, директор стремится ориентироваться поперек приложенного магнитного поля (квадрупольный механизм) из-за отрицательной диамагнитной анизотропии, оказывая стабилизирующее действие на исходное состояние ФН, а с другой стороны, магнитные моменты частиц ориентируются в направлении внешнего поля (дипольный механизм), дестабилизируя исходное состояние. Наличие конкурирующих ориентационных механизмов приводит к появлению последовательности ориентационных переходов, а также возможности смены характера ориентационных переходов в магнитном поле от второго рода к первому, приводящей к оптической бистабильности. Для намагниченных ФН с отрицательной диамагнитной анизотропией индуцированные магнитным полем переходы изучены в работах [21,22].

2. Уравнения ориентационного равновесия

Рассмотрим слой ФН, занимающий пространство между двумя плоскопараллельными пластинами, расстояние между которыми L (см. рис. 1). Начало системы координат поместим в середине слоя, ось x направим параллельно ограничивающим пластинам вдоль оси легкого ориентирования, а ось z — перпендикулярно границам слоя. Магнитное поле $\mathcal{H} = (0, 0, \mathcal{H})$ направим вдоль оси z . Будем рассматривать случай жесткого планарного сцепления директора \mathbf{n} с границами слоя, а сцепление магнитных частиц с ЖК-матрицей — мягким и планарным, т.е. в отсутствие поля $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \parallel \mathbf{n}_0$, где \mathbf{n}_0 — единичный вектор оси легкого ориентирования, \mathbf{m} — единичный вектор намагниченности. Анизотропию диамагнитной восприимчивости ЖК-матрицы будем считать отрицательной ($\chi_a < 0$).

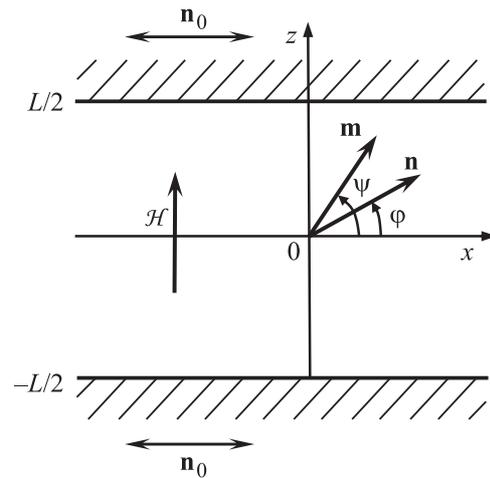


Рис. 1. Слой ферронематика во внешнем магнитном поле. Выбор системы координат.

Включение магнитного поля вызывает поворот магнитных частиц, которые влекут за собой ЖК-матрицу. Однако вследствие того, что $\chi_a < 0$, директор стремится ориентироваться перпендикулярно полю. Вырождение по ориентациям директора в плоскости, ортогональной магнитному полю (легкая плоскость), снимается заданным направлением оси легкого ориентирования на границах ячейки. Иными словами, возникает конкуренция ферромагнитного (связанного с магнитными частицами) и диамагнитного (связанного с ЖК-матрицей) механизмов ориентации ферронематика полем. Равновесная ориентационная и магнитная структура ФН определяется минимумом его свободной энергии [19,20]:

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

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

$$F_2 = \frac{1}{2} |\chi_a| (\mathbf{n} \cdot \mathcal{H})^2,$$

$$F_3 = -M_s (f_+ - f_-) \mathbf{m} \cdot \mathcal{H},$$

$$F_4 = -\frac{W_p}{d} (f_+ + f_-) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2,$$

$$F_5 = \frac{k_B T}{v} (f_+ \ln f_+ + f_- \ln f_-).$$

Здесь K_1 , K_2 и K_3 — модули ориентационной упругости; M_s — намагниченность насыщения материала феррочастиц; f_+ и f_- — объемные доли частиц с магнитными моментами, направленными параллельно и антипараллельно директору \mathbf{n} соответственно; $\chi_a < 0$ — анизотропия диамагнитной восприимчивости; W_p — плотность энергии сцепления магнитных частиц с ЖК-матрицей; d — поперечный диаметр частицы; v — объем частицы; k_B — постоянная Больцмана и T — температура. Мы рассматриваем случай малой концентрации дисперсной

фазы $\bar{f} \ll 1$, где $\bar{f} = Nv/V$ — средняя объемная доля частиц в суспензии (N — число магнитных частиц, V — объем образца), поэтому диполь-дипольным взаимодействием магнитных частиц можно пренебречь [16,23].

Слагаемое F_1 в выражении (1) представляют собой объемную плотность энергии ориентационно-упругих деформаций поля директора (потенциал Озеена–Франка), последующие вклады отвечают влиянию поля на диамагнитную ЖК-матрицу (F_2) и магнитные моменты феррочастиц (F_3). Предпоследнее слагаемое (F_4) описывает ориентационное взаимодействие (сцепление) магнитных частиц с ЖК-матрицей [23], и, наконец, F_5 отвечает вкладу энтропии смешения идеального раствора частиц в свободную энергию ФН. Мы полагаем $W_p > 0$, поэтому в отсутствие поля энергия F_4 минимизируется при $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$, что отвечает планарному (параллельному) сцеплению частиц с ЖК-матрицей.

В рассматриваемой геометрии компоненты директора и намагниченности можно представить в следующем виде (см. рис. 1)

$$\mathbf{n} = (\cos \varphi(z), 0, \sin \varphi(z)), \quad \mathbf{m} = (\cos \psi(z), 0, \sin \psi(z)). \quad (2)$$

Здесь $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ — углы отклонения директора и намагниченности от оси легкого ориентирования $\mathbf{n}_0 = (1, 0, 0)$ соответственно.

Для дальнейшего удобно перейти к безразмерным параметрам, выбрав в качестве единицы длины толщину слоя L , тем самым безразмерная координата примет вид $\tilde{z} = z/L$ (далее знак тильда мы будем опускать). В качестве единицы напряженности магнитного поля выберем величину $H_q = L^{-1} \sqrt{K_1/|\chi_a|}$, определяемую балансом энергии ориентационно-упругих деформаций поля директора (F_1) и энергии взаимодействия диамагнитного нематика с внешним полем (F_2). С точностью до множителя π значение поля H_q отвечает полю перехода Фредерикса в чистом ЖК [24]. Из условия баланса энергии Франка (F_1) и зеэмановской энергии взаимодействия магнитных моментов примесных частиц с полем (F_3) можно получить другое характерное поле $H_d = K_1/(M_s \bar{f} L^2)$ и ввести параметр $b = M_s \bar{f} L / \sqrt{|\chi_a| K_1}$, который представляет собой отношение этих двух характерных полей [6] и определяет, какой из двух ориентационных механизмов преобладает в ФН. Для $b > 1$ ориентационные искажения обусловлены преимущественно ферромагнитным (дипольным) механизмом, а для $b < 1$ — диамагнитным (квадрупольным). В рассматриваемом случае ФН на основе ЖК с $\chi_a < 0$ диамагнитный вклад в плотность свободной энергии оказывает стабилизирующее влияние на ЖК-матрицу, т.е. стремится сохранить начальную планарную ориентацию директора, конкурируя с дестабилизирующим ферромагнитным вкладом. В качестве безразмерной энергии сцепления выбрана величина $\sigma = W_p \bar{f} L^2 / (K_1 d)$; $k = K_3 / K_1$ — параметр анизотропии ориентационной упругости; $g_+(z) = f_+(z) / \bar{f}$ и $g_-(z) = f_-(z) / \bar{f}$ — введенные объемные доли частиц с магнитными момента-

ми, направленными параллельно и антипараллельно директору соответственно. Безразмерный параметр сегрегации $\kappa = (k_B T \bar{f} L^2) / (K_1 v)$ представляет собой квадрат отношения двух характерных длин — толщины слоя L и сегрегационной длины $L_S^2 = K_1 v / (k_B T \bar{f})$. Он характеризует специфичный для ФН эффект сегрегации [16], заключающийся в том, что под действием однородного магнитного поля магнитные частицы аккумулируются в той области слоя, где минимальна сумма их магнитной энергии в поле и ориентационной энергии в матрице. Для $\kappa \gg 1$ эффект сегрегации несуществен.

После подстановки (2) в (1) выражение для безразмерной свободной энергии $\tilde{\mathcal{F}}$ примет вид

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{F}} = \mathcal{F} \frac{L}{K_1 S} = \int_{-1/2}^{1/2} & \left[\frac{1}{2} \mathcal{K}(\varphi) \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \frac{1}{2} H^2 \sin^2 \varphi \right. \\ & - bH(g_+ - g_-) \sin \psi - \sigma(g_+ + g_-) \cos^2(\varphi - \psi) \\ & \left. + \kappa(g_+ \ln g_+ + g_- \ln g_-) \right] dz. \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь $H = \mathcal{K} / H_q$ — безразмерная напряженность магнитного поля, S — площадь ограничивающих слой пластин, и введено обозначение $\mathcal{K}(\varphi) = \cos^2 \varphi + k \sin^2 \varphi$.

Свободная энергия (3) является функционалом относительно углов ориентации директора $\varphi(z)$ и намагниченности $\psi(z)$, а также объемных долей феррочастиц $g_+(z)$ и $g_-(z)$ с магнитными моментами, направленными параллельно и антипараллельно директору соответственно. Минимизация (3) по этим переменным позволяет получить уравнения ориентационного и магнитного равновесия ФН

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(\varphi) \frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \frac{1}{2} \frac{d\mathcal{K}(\varphi)}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} H^2 \sin 2\varphi \\ - \sigma(g_+ + g_-) \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (4) \end{aligned}$$

$$bH(g_+ - g_-) \cos \psi + \sigma(g_+ + g_-) \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (5)$$

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

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

Отметим, что минимизация функционала (3) по g_{\pm} проводится с дополнительным условием постоянства числа частиц в системе

$$\int_{-1/2}^{1/2} (g_+ + g_-) dz = 1.$$

Уравнение (6) описывает эффект сегрегации магнитной примеси: магнитные частицы мигрируют в ту часть слоя, где минимальна их магнитная энергия в поле и энергия ориентационного взаимодействия с ЖК-матрицей.

Уравнение связи (5) между ориентациями намагниченности и директора может быть переписано с помощью (6) в виде

$$bH \operatorname{th} \left(\frac{bH}{\kappa} \sin \psi \right) \cos \psi + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) = 0. \quad (7)$$

Полученная система уравнений (4), (6) и (7) с условиями жесткого планарного сцепления директора с границами слоя

$$\varphi(-1/2) = \psi(1/2) \quad (8)$$

описывает равновесные состояния ФН.

Для ФН на основе ЖК с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости [19,21], полагая $|\chi_a| = 2.0 \cdot 10^{-9}$, $K_1 = 7.0 \cdot 10^{-7}$ дин, $K_3 \sim K_1$, $T = 298$ К, $W_p = 10^{-2} - 10^{-1}$ дин · см⁻², $\bar{f} \sim 10^{-5}$, $M_s = 10^2$ Гс, $d = 4.0 \cdot 10^{-6}$ см, $v = 40 \cdot 10^{-17}$ см³, $L = 25$ мкм, находим $k \sim 1$, $b \sim 10$, $\sigma \sim 10^{-1} - 1$, $\kappa \sim 10^{-1}$. Малость параметра κ свидетельствует о важности сегрегационных эффектов.

3. Пороговые явления и ориентационные фазы

Система уравнений (4), (6)–(8) допускает решения, соответствующие однородному состоянию ФН в магнитном поле. Одно из них $\varphi(z) \equiv \psi(z) \equiv 0$ и $g_+(z) \equiv g_-(z) \equiv 1/2$ отвечает фазе с директором, параллельным оси легкого ориентирования, и с компенсированной намагниченностью дисперсной фазы ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \parallel \mathbf{n}_0$). Такое состояние является устойчивым, пока магнитное поле не достигнет некоторого порогового значения H_F , выше которого происходит переход Фредерикса в неоднородную фазу. Вблизи перехода Фредерикса распределения директора, намагниченности и концентрации феррочастиц в слое ФН слабо отличаются от однородных, поэтому система уравнений (4), (6)–(8) может быть линеаризована по малым углам отклонения директора $\varphi(z) \ll 1$ и намагниченности $\psi(z) \ll 1$ от оси легкого ориентирования

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} + \left(\frac{2\sigma b^2 H^2}{2\sigma\kappa - b^2 H^2} - H^2 \right) \varphi = 0. \quad (9)$$

Уравнение (9) допускает при $H \geq H_F$ решение $\varphi(z) = \varphi_0 \cos(\pi z)$, удовлетворяющее граничным условиям (8), здесь φ_0 — максимальное значение угла отклонения директора от оси легкого ориентирования, отвечающее середине слоя, H_F — пороговое поле перехода Фредерикса, которое определяется уравнением

$$\frac{2\sigma b^2 H_F^2}{2\sigma\kappa - b^2 H_F^2} - H_F^2 = \pi^2. \quad (10)$$

Заметим, что уравнение (10), как и должно быть в рассматриваемой геометрии, не меняется при изменении

направления поля на противоположное. При слабом сцеплении частиц с ЖК-матрицей ($\sigma \ll 1$) из (10) следует

$$H_F \approx \frac{\sqrt{2\sigma\kappa}}{b} \left(1 - \frac{\sigma}{\pi^2} \right),$$

поэтому в отсутствие сцепления ($\sigma = 0$) порог перехода Фредерикса $H_F = 0$. В отсутствие магнитной примеси ($f_{\pm} = 0$) переход в неоднородную фазу не происходит, как и должно быть для планарно ориентированного слоя нематического ЖК с $\chi_a < 0$ [24].

Кроме указанного выше решения, отвечающего компенсированной фазе ($\varphi(z) \equiv \psi(z) \equiv 0$ и $g_+(z) \equiv g_-(z) \equiv 1/2$; $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \parallel \mathbf{n}_0$), система уравнений (4), (6)–(8) допускает однородное решение $\varphi(z) \equiv 0$ и $\psi(z) \equiv \pi/2$, описывающее фазу насыщения, в которой директор по-прежнему направлен вдоль оси легкого ориентирования, а намагниченность вдоль поля ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{n}_0 \perp \mathbf{m} \parallel \mathcal{H}$). В отличие от компенсированной фазы в фазе насыщения объемные доли магнитных частиц g_+ и g_- зависят от напряженности магнитного поля $g_{\pm} = Q \exp\{\pm bH/\kappa\}$, где $Q^{-1} = 2 \operatorname{ch}(bH/\kappa)$. В этом случае ФН намагничен в направлении поля по типу ферримангнетика. Вблизи поля перехода в состояние насыщения H_S отклонение директора от оси легкого ориентирования мало, $\varphi(z) \ll 1$, как и отклонение намагниченности от направления поля: $\psi(z) = \pi/2 - \delta\psi(z)$, $\delta\psi(z) \ll 1$. Поэтому в низшем порядке разложения уравнений (4), (6)–(8) получим

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} + \left(\frac{2\sigma bH}{bH_S - 2\sigma \operatorname{cth}(bH/\kappa)} - H^2 \right) \varphi = 0. \quad (11)$$

Решение уравнения (11) имеет вид $\varphi(z) = \varphi_0 \cos(\pi z)$, где φ_0 — максимальное значение угла отклонения директора от оси легкого ориентирования вблизи перехода $H \geq H_S$ в состояние насыщения. Поле перехода H_S в состояние насыщения определяется уравнением

$$\frac{2\sigma bH_S}{bH_S - 2\sigma \operatorname{cth}(bH_S/\kappa)} - H_S^2 = \pi^2. \quad (12)$$

Это уравнение также не меняется при изменении направления поля на обратное. В случае слабого сцепления ($\sigma \ll 1$) уравнение (12) дает

$$H_S \approx \frac{\sqrt{2\sigma\kappa}}{b} \left[1 + \frac{(\pi^2 + 3\kappa)}{3\pi^2\kappa} \sigma \right].$$

Численное решение уравнений (10) и (12) для пороговых полей не представляет сложностей, так как они линейны относительно σ .

На рис. 2 представлены результаты численного решения уравнения (10) для поля перехода Фредерикса H_F как функции энергии сцепления при разных значениях параметра b (рис. 2, а) и параметра сегрегации κ (рис. 2, б). Области, находящейся ниже кривой H_F , отвечает однородная компенсированная фаза, выше — неоднородное состояние. Видно, что с ростом параметра b (т.е. по мере усиления дипольного влияния

магнитного поля на ФН) порог перехода Фредерикса из компенсированной фазы в неоднородное состояние понижается. Отметим, что для обычных (намагниченных) ФН переход Фредерикса зависит от начальной взаимной ориентации магнитного поля, директора ЖК и намагниченности. Этот переход может происходить беспороговым образом [14,15] или имеет порог [6], но не зависит от сегрегации магнитной примеси. Отличительной особенностью компенсированных суспензий является то, что значения пороговых полей переходов зависят от степени сегрегации магнитной примеси, которая вносит определяющий вклад в появление ориентационных и магнитных искажений [17–20]. Из рис. 2, *b* видно, что уменьшение параметра κ (рост интенсивности сегрегации дисперсной фазы) приводит к значительному понижению порогового поля перехода Фредерикса между начальной компенсированной фазой и неоднородным состоянием ФН.

Результаты численного решения уравнения (12) для поля насыщения H_S представлены на рис. 3 для разных значений параметров b (рис. 3, *a*) и κ (рис. 3, *b*). Неод-

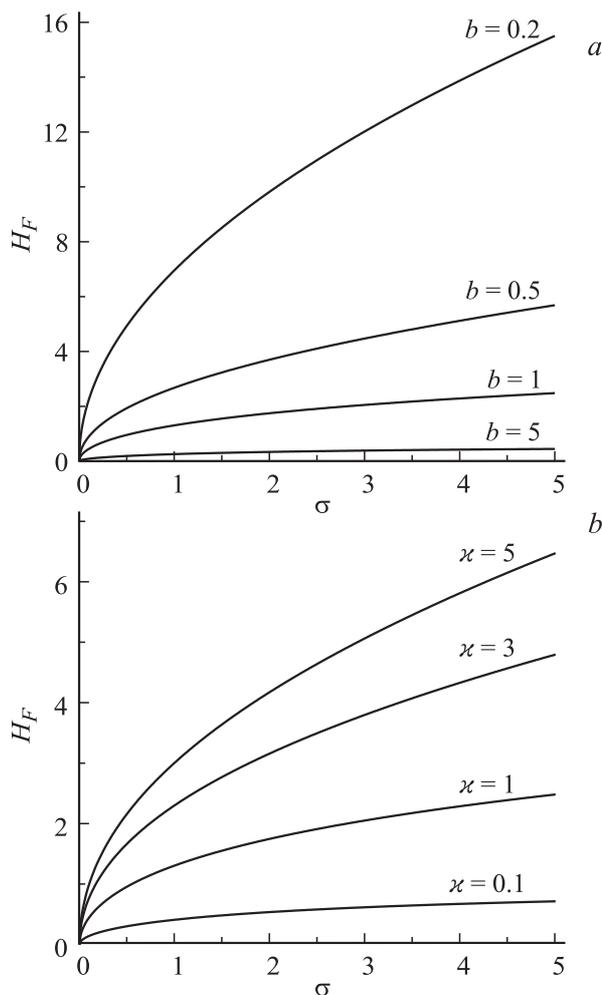


Рис. 2. Пороговое поле перехода Фредерикса H_F как функция энергии сцепления σ магнитных частиц с ЖК-матрицей (*a*) при разных значениях параметра b для $\kappa = 1$ и (*b*) при разных значениях параметра сегрегации κ для $b = 1$.

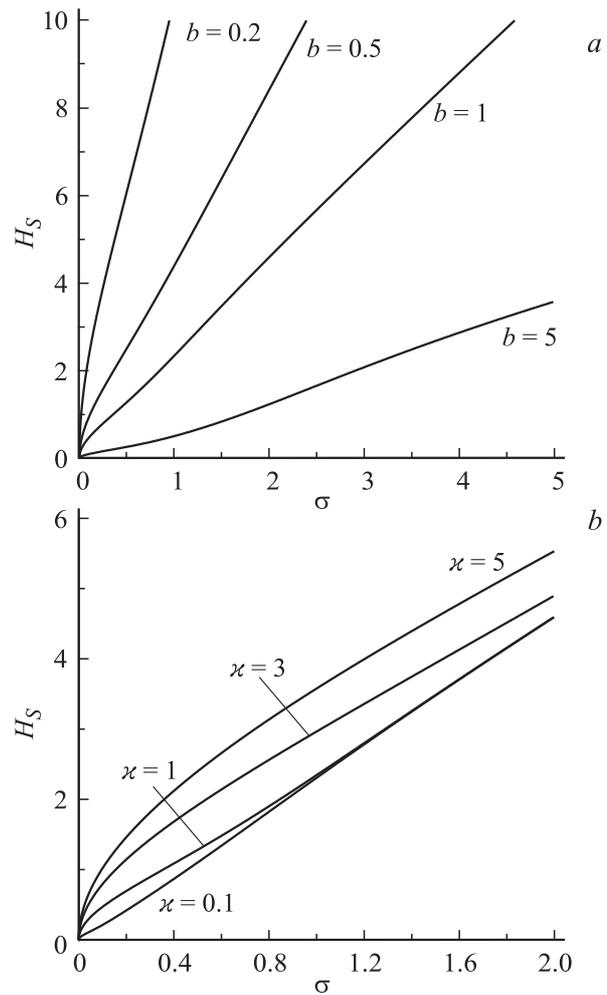


Рис. 3. Пороговое поле перехода в состояние насыщения H_S как функция энергии сцепления σ магнитных частиц с ЖК-матрицей (*a*) при разных значениях параметра b для $\kappa = 1$ и (*b*) при разной интенсивности сегрегации магнитной примеси κ для $b = 1$.

нородному состоянию отвечает область ниже кривой, а фазе магнитного насыщения — выше кривой. С ростом энергии сцепления σ и преобладанием стабилизирующего квадрупольного вклада над дестабилизирующим дипольным (уменьшение b) поле перехода в состояние насыщения H_S увеличивается (см. рис. 3, *a*). Рост интенсивности сегрегационных эффектов (уменьшение κ) приводит к уменьшению поля H_S , но менее значительно, чем для поля Фредерикса.

На рис. 4 представлена бифуркационная диаграмма ориентационных фаз ФН для $b = 1$ и $\kappa = 1$. Ниже кривой H_F , определяющей границу перехода Фредерикса, находится область, соответствующая компенсированной фазе, в которой директор направлен вдоль оси легкого ориентирования, а сам ФН не намагничен, так как в нем имеются равные объемные доли феррочастиц с магнитными моментами, ориентированными параллельно и антипараллельно директору. Выше кривой H_S расположена область, отвечающая состоянию насыщения с

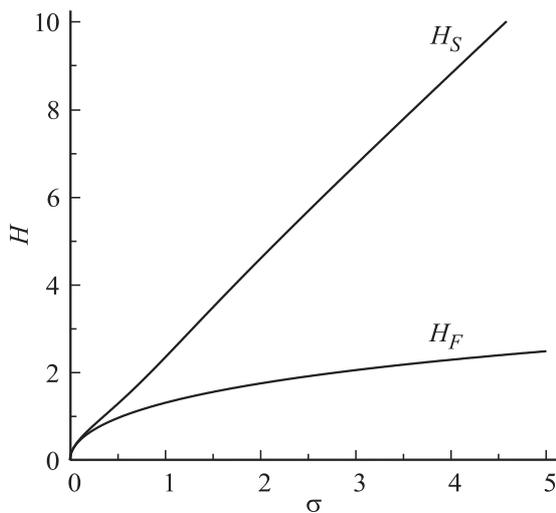


Рис. 4. Пороговые поля перехода Фредерикса H_F и перехода в состояние насыщения H_S как функции энергии сцепления σ магнитных частиц с ЖК-матрицей для $b = 1$ и $\kappa = 1$.

планарной ориентацией директора и перпендикулярной ему намагниченностью, направленной по полю. Области, ограниченной снизу кривой H_F и сверху кривой H_S , отвечает неоднородное состояние. Видно, что область существования неоднородной фазы ($H_S - H_F$) сужается при мягком сцеплении частиц с ЖК-матрицей.

4. Характер ориентационных переходов

Исследуем характер ориентационных переходов компенсированная фаза–неоднородная фаза–фаза насыщения. Вблизи перехода Фредерикса, т.е. перехода между компенсированной и неоднородной фазами, распределения директора, намагниченности и концентрации магнитных частиц близки к однородным ($\varphi(z) \ll 1$, $\psi(z) \ll 1$ и $g_+(z) = g_-(z) = 1/2$), и решение уравнений равновесия имеет вид $\varphi(z) = \varphi_0 \cos(\pi z)$, $\psi(z) = s_F \varphi(z)$, где введено обозначение $s_F = 2\sigma\kappa / (2\sigma\kappa - b^2 H_F^2)$. Здесь H_F определено уравнением (10). Выполняя теперь интегрирование свободной энергии (3), получаем в четвертом порядке по малому φ_0 разложение Ландау

$$\tilde{\mathcal{F}} = \tilde{\mathcal{F}}_0^F + \frac{\alpha_F}{2} (H_F - H)\varphi_0^2 + \frac{\beta_F}{4} \varphi_0^4, \quad (13)$$

где коэффициенты разложения имеют вид

$$\tilde{\mathcal{F}}_0^F = -\kappa \ln 2 - \sigma, \quad \alpha_F = H_F \left(\frac{b^2 s_F^2}{\kappa} - 1 \right), \quad (14)$$

$$\beta_F = \frac{1}{16\kappa} \left[4\pi^2 k \kappa + (\pi^2 + H_F^2)^2 + \frac{b^2 H_F^2 s_F^2}{\sigma \kappa} (\pi^2 + H_F^2) \times \left(6\kappa + \frac{b^2 H_F^2}{\kappa} + \pi^2 + H_F^2 \right) \right].$$

Минимизация выражения (13) по φ_0 позволяет найти поведение максимального угла отклонения директора от оси легкого ориентирования вблизи H_F

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha_F}{\beta_F} (H - H_F)}. \quad (15)$$

Анализ коэффициентов разложения α_F и β_F показал, что они положительны, поэтому, как видно из формулы (15), вещественные решения имеются только при $H \geq H_F$, а следовательно, переход Фредерикса является переходом второго рода.

Для определения характера перехода из неоднородной фазы в фазу насыщения свободная энергия (1) вблизи точки перехода H_S также может быть представлена в виде разложения Ландау. Полагая $\varphi(z) = \varphi_0 \cos(\pi z) \ll 1$, $\psi(z) = \pi/2 - \delta\psi(z)$, $\delta\psi(z) = s_S \varphi(z) \ll 1$, $s_S = 2\sigma/[bH_S \text{th}(bH_S/\kappa) - 2\sigma]$ и $g_{\pm}(z) = Q \exp\{\pm bH/\kappa\}$, где $Q^{-1} = 2 \text{ch}(bH/\kappa)$, находим, выполняя интегрирование в (1), в четвертом порядке по φ_0

$$\tilde{\mathcal{F}} = \tilde{\mathcal{F}}_0^S + \frac{\alpha_S}{2} (H - H_S)\varphi_0^2 + \frac{\beta_S}{4} \varphi_0^4, \quad (16)$$

$$\tilde{\mathcal{F}}_0^S = -\kappa \ln \left[2 \text{ch} \left(\frac{bH}{\kappa} \right) \right],$$

$$\alpha_S = H_S + \frac{b s_S^2}{2} \left[\text{th} \left(\frac{bH_S}{\kappa} \right) + \frac{bH_S}{\kappa} \text{ch}^{-2} \left(\frac{bH_S}{\kappa} \right) \right],$$

$$\beta_S = \frac{1}{16\kappa} \left[4\pi^2 k + 3bH_S \text{th} \left(\frac{bH_S}{\kappa} \right) s_S^2 (2 + s_S)^2 \right] (\kappa - \rho).$$

Здесь H_S определено формулой (12) и введено обозначение

$$\rho = \frac{(\pi^2 + H_S^2)^2 + 3s_S^4 b^2 H_S^2 \text{ch}^{-2}(bH_S/\kappa)}{4\pi^2 k + 3bH_S \text{th}(bH_S/\kappa) s_S^2 (2 + s_S)^2}.$$

Минимизируя разложение (16) по φ_0 , получим выражение для угла ориентации директора в центре слоя вблизи поля перехода в состояние насыщения H_S

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha_S}{\beta_S} (H_S - H)}. \quad (17)$$

Из выражений (16) для коэффициентов разложения видно, что $\alpha_S > 0$, а знак β_S определяется разностью $(\kappa - \rho)$. Таким образом, переход из неоднородного состояния в фазу насыщения является переходом второго рода при $\kappa > \rho$, когда φ_0 принимает действительные значения в полях $H \leq H_S$. При $\kappa < \rho$ коэффициент $\beta_S < 0$ и вещественные решения для φ_0 отвечают $H > H_S$, т.е. имеет место переход первого рода в фазу насыщения.

5. Ориентационный и магнитооптический отклик

Для выполнения численных расчетов удобно перейти от системы интегро-дифференциальных уравнений равновесного состояния ФН (4)–(6) к системе интегральных уравнений. Для этого умножим уравнение (4) на $d\varphi/dz$ и сложим с уравнением (5), умноженным на $d\psi/dz$, тогда получим

$$\frac{d}{dz} \left[\mathcal{K}(\varphi) \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + H^2 \cos^2 \varphi + 2\kappa(g_+ + g_-) \right] = 0. \tag{18}$$

Уравнение (18) можно проинтегрировать, воспользовавшись условием симметрии ориентационного распределения относительно середины слоя ($d\varphi/dz|_{z=0} = 0$), тогда получим

$$dz = \pm R^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi. \tag{19}$$

Здесь верхний знак отвечает нижней половине слоя $z \in [-1/2, 0]$, а нижний знак — верхней $z \in [0, 1/2]$, и введены обозначения

$$R(\varphi, \psi) = \frac{\mathcal{K}(\varphi)}{[H^2(\cos^2 \varphi_0 - \cos^2 \varphi) + 2\kappa(g_{0+} - g_+ + g_{0-} - g_-)]}$$

и $\varphi_0 = \varphi|_{z=0}$, $\psi_0 = \psi|_{z=0}$, для углов ориентации директора и намагниченности, а также приведенной объемной доли частиц в центре слоя $g_{0\pm} = g_{\pm}(\varphi_0, \psi_0)$.

Проинтегрируем соотношение (19) для $z \geq 0$, тогда получим

$$\int_0^{\varphi(z)} R^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi = \frac{1}{2} - z. \tag{20}$$

Это уравнение совместно с уравнением связи (7) определяет зависимость углов отклонения директора и намагниченности $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ от поперечной координаты z и напряженности поля. Уравнение (20) позволяет также найти уравнение для максимального значения $\varphi_0 = \varphi(z=0)$ угла отклонения директора от оси легкого ориентирования

$$\int_0^{\varphi_0} R^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi = \frac{1}{2}. \tag{21}$$

Второе интегральное уравнение, используемое в расчетах, получается из уравнения (6) при переходе от интегрирования по координате к интегрированию по углу φ с помощью соотношения (19)

$$\int_0^{\varphi_0} (g_+ + g_-) R^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi = \frac{1}{2}. \tag{22}$$

Система уравнений (7), (21) и (22) с граничными условиями (8) позволяет определить углы ориентации директора φ_0 и намагниченности ψ_0 и концентрационные

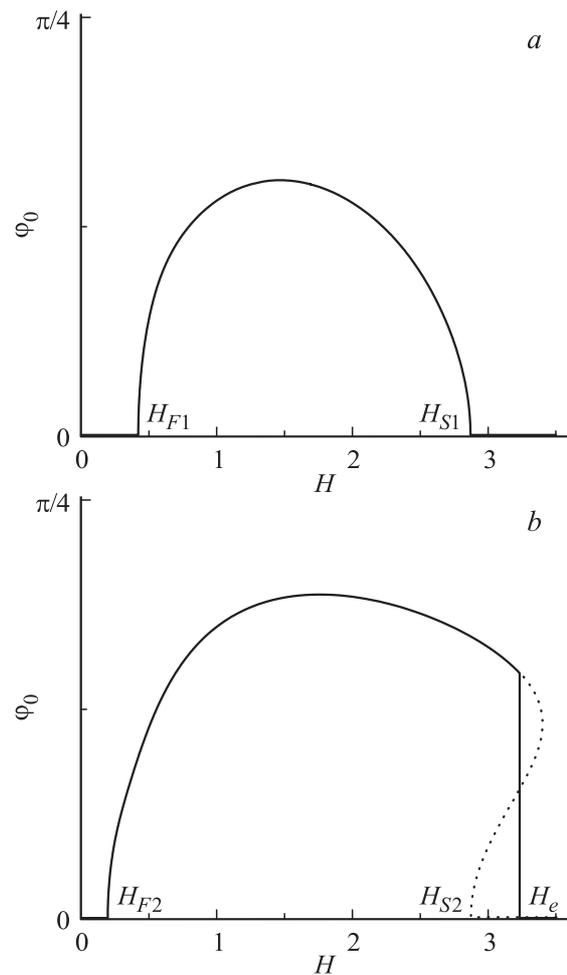


Рис. 5. Зависимость угла ориентации директора в центре слоя от напряженности магнитного поля H . Для $b = 5$, $k = 1.5$, $\sigma = 4$ при значении параметра сегрегации (а) $\kappa = 1$ ($H_{F1} = 0.42$, $H_{S1} = 2.87$) и (б) $\kappa = 0.2$ ($H_{F2} = 0.19$, $H_{S2} = 2.87$, $H_e = 3.23$). Пунктирная кривая соответствует метастабильному состоянию.

распределения частиц двух магнитных подсистем g_{0+} и g_{0-} в центре слоя ФН в зависимости от напряженности магнитного поля H и материальных параметров b , κ , k и σ . Это позволяет затем найти пространственные распределения $\varphi(z)$, $\psi(z)$, $g_+(z)$ и $g_-(z)$ с помощью уравнений (6), (7) и (20).

На рис. 5–7 представлены результаты численного решения системы уравнений (7), (21) и (22) для $b = 5$, $k = 1.5$, $\sigma = 4$. Расчеты проводились для двух значений параметра сегрегации, одно из них, $\kappa = 1$, будем условно относить к слабой сегрегации, а второе, $\kappa = 0.2$, — к сильной. Значения пороговых полей переходов Фредерикса и переходов в состояние насыщения, найденные с помощью формул (10) и (12), соответственно равны для слабой сегрегации $H_{F1} = 0.42$ и $H_{S1} = 2.87$ и для сильной — $H_{F2} = 0.19$ и $H_{S2} = 2.87$. Из рис. 5 видно, что выше поля перехода Фредерикса H_F однородная планарная компенсированная фаза ФН перестает быть

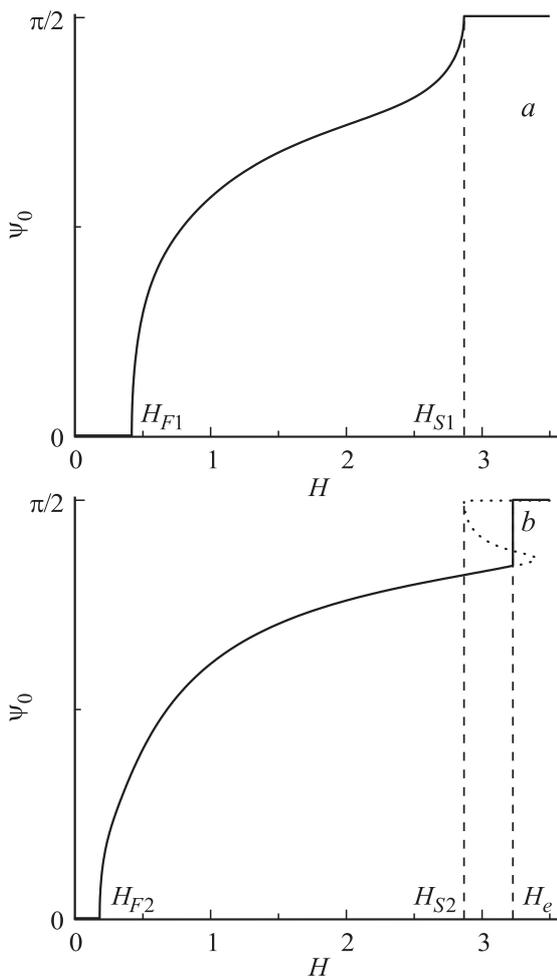


Рис. 6. Зависимость угла ориентации намагниченности в центре слоя от напряженности магнитного поля H . Значения параметров и обозначения те же, что на рис. 5.

устойчивой и с ростом напряженности магнитного поля директор начинает отклоняться от оси легкого ориентирования, т.е. угол φ_0 увеличивается, достигает максимального значения и затем уменьшается из-за $\chi_a < 0$ и мягкого сцепления директора с феррочастицами. С ростом поля магнитные частицы переориентируются в направлении поля, что видно из рис. 6, где выше H_F угол отклонения намагниченности от оси легкого ориентирования ψ_0 монотонно возрастает и достигает максимального значения $\pi/2$ при переходе в состояние насыщения, в то время как директор стремится вернуться в начальное планарное состояние вследствие $\chi_a < 0$ (см. рис. 5). В случае сильной сегрегации переход в состояние насыщения является переходом первого рода, т.е. с ростом поля искажения ориентационной и магнитной структуры исчезают скачком (см. рис. 5, *b* и 6, *b*) при $H = H_e$. Здесь H_e — поле равновесного перехода первого рода, которое находится из условия равенства свободных энергий неоднородной фазы и фазы насыщения (на рис. 5–7 скачки углов отклонения дирек-

тора и намагниченности, а также концентрации частиц при переходе первого рода показаны вертикальными отрезками прямой линии). Поведение угла ориентации директора φ_0 вблизи поля перехода Фредерикса H_F и поля перехода в состояние насыщения H_S описывается формулами (15) и (17) соответственно.

На рис. 7 представлены зависимости объемной доли магнитных частиц в центре слоя от напряженности магнитного поля для случая слабой (рис. 7, *a*) и сильной (рис. 7, *b*) сегрегации. Из рисунков видно, что выше перехода Фредерикса H_F ферронематик перестает быть компенсированным, и в центре слоя начинают накапливаться частицы с магнитными моментами, ориентированными начально параллельно директору („+“ подсистема), в то время как концентрация частиц с магнитными моментами, направленными антипараллельно директору („–“ подсистема), уменьшается. Выше поля перехода в фазу насыщения H_S концентрация частиц вновь становится однородной, однако концентрация частиц

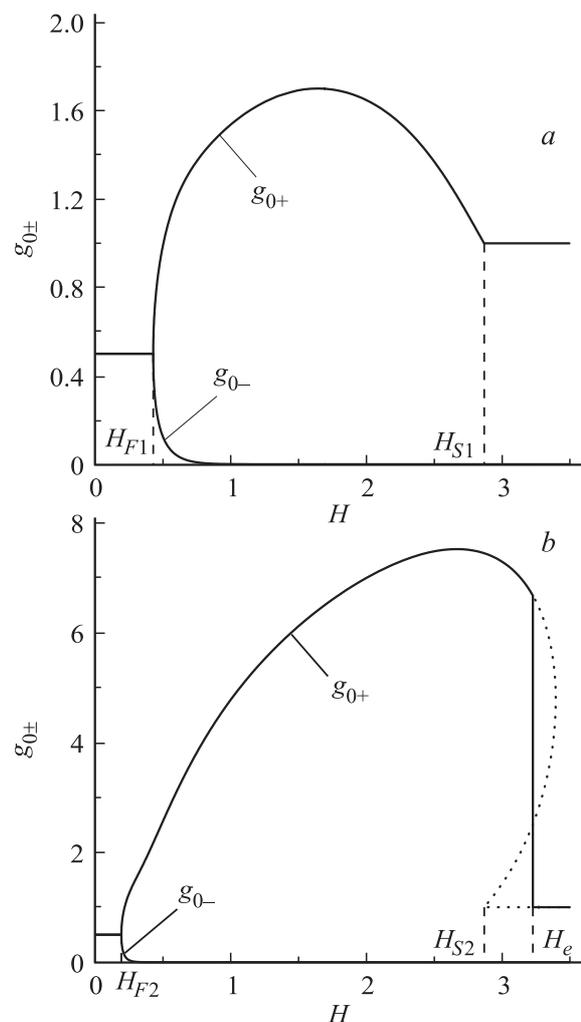


Рис. 7. Приведенные объемные доли магнитных подсистем g_+ и g_- в центре слоя как функции напряженности магнитного поля H . Значения параметров и обозначения те же, что на рис. 5, 6.

в „–“ подсистеме становится экспоненциально малой (напомним, что распределение частиц в фазе насыщения определяется выражениями $g_{\pm}(z) = Q \exp\{\pm bH/\kappa\}$, где $Q^{-1} = 2 \operatorname{ch}(bH/\kappa)$). В случае слабой сегрегации искажения ориентационной и магнитной структуры, а также концентрационного распределения меньше, чем в случае сильной сегрегации (см. рис. 5, 6, 7). Кроме того, как было показано выше, рост сегрегации приводит к уменьшению порогового поля Фредерикса, в то время как значения полей переходов в состояние насыщения H_{S1} и H_{S2} для выбранных значений материальных параметров близки. Из рис. 7 видно, что с ростом поля частицы накапливаются в центре слоя, где минимальна их магнитная энергия в поле и ориентационная энергия в ЖК-матрице.

Искажения ориентационной структуры ФН, вызванные магнитным полем, влияют на его магнитооптический отклик. Известным способом экспериментального обнаружения ориентационных переходов в ФН является исследование зависимости оптической разности фаз (фазовой задержки) между обыкновенным и необыкновенным лучами света, прошедшего через слой ФН, от магнитного поля. Фазовая задержка δ может быть записана как [24]

$$\delta = \frac{2\pi L}{\lambda} \int_{-1/2}^{1/2} [n_{eff}(z) - n_o] dz, \quad (23)$$

где введено обозначение $n_{eff}^{-2}(z) = \sin^2 \varphi(z)/n_o^2 + \cos^2 \varphi(z)/n_e^2$ для эффективного показателя преломления; здесь n_o и n_e — показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей соответственно. Для жидкого кристалла ZLI-1695 с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости, согласно [25], $n_o = 1.47$ и $n_e = 1.53$ (для длины волны монохроматического света $\lambda = 18.7 \mu\text{m}$). Для удобства расчетов в выражении (23) можно перейти от интегрирования по координате к интегрированию по углу с помощью (19), тогда получим

$$\frac{\delta}{\delta_0} = 2 \int_0^{\varphi_0} \frac{(1 - \xi + \sqrt{1 - \xi}) \cos^2 \varphi}{1 - \xi \cos^2 \varphi + \sqrt{1 - \xi} \cos^2 \varphi} R^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi, \quad (24)$$

где введены обозначения $\delta_0 = 2\pi L(n_e - n_o)/\lambda$ для разности фаз в отсутствие магнитного поля и $\xi = (n_e^2 - n_o^2)/n_e^2$.

На рис. 8 представлены результаты расчетов фазовой задержки, полученные с помощью формулы (24), для случая сильной (рис. 8, а) и слабой (рис. 8, б) сегрегации магнитной примеси.

Для рассматриваемой геометрии фазовая задержка в слое ФН максимальна в полях, меньших поля перехода Фредерикса ($H_{F1} = 0.42$ для $\kappa = 1$ и $H_{F2} = 0.19$ для $\kappa = 0.2$). При $H > H_F$ появляются искажения ориентационной структуры, и разность фаз уменьшается. Минимальное значение фазовой задержки отвечает макси-

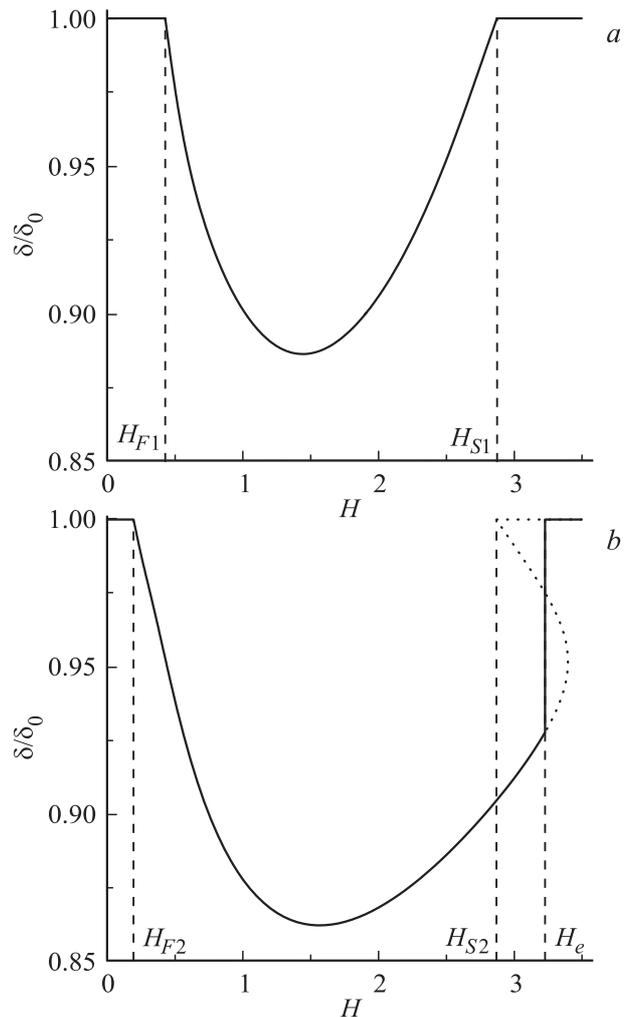


Рис. 8. Разность фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами как функция напряженности магнитного поля H . Значения параметров и обозначения те же, что на рис. 5–7.

альному отклонению директора от оси легкого ориентирования (см. рис. 5). С увеличением напряженности поля монотонное убывание разности фаз сменяется ростом, и при переходе в состояние насыщения, которое отвечает однородной планарной ориентации директора, фазовая задержка снова принимает максимальное значение. В случае слабой сегрегации разность $\kappa - \rho > 0$ для коэффициента разложения β_S свободной энергии (16), тогда, как видно из рис. 8, а, переход между неоднородной фазой и фазой насыщения является переходом второго рода, в случае же сильной сегрегации (рис. 8, б) разность $\kappa - \rho < 0$, и переход является переходом первого рода (показан вертикальным отрезком прямой линии).

Заключение

В работе исследованы переходы между ориентационными фазами в антиферромагнитном жидком кри-

сталле — ферронематике с начально компенсированной намагниченностью примесных магнитных подсистем на основе ЖК с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости. Установлено, что под действием магнитного поля в ФН пороговым образом происходят переходы: компенсированная фаза—неоднородная фаза—фаза насыщения. Получены аналитические выражения для полей переходов между фазами. Показано, что сегрегация магнитной примеси существенно влияет на величину полей ориентационных переходов. Установлено, что переход Фредерикса может быть только переходом второго рода, в то время как переход в состояние насыщения может быть первого или второго рода. Исследованы искажения ориентационной и магнитной структуры, а также оптическая разность фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами света, прошедшего через слой ФН, в зависимости от приложенного магнитного поля в случае сильной и слабой сегрегации дисперсной фазы.

В заключение отметим различия в характере ориентационного отклика намагниченной [22] и компенсированной суспензии: в начально намагниченном ферронематике (ферромагнитном жидком кристалле) искажения ориентационной структуры возникают при включении магнитного поля, в отличие от антиферромагнитного жидкого кристалла, беспороговым образом [22]. Это позволяет установить, является ли ФН намагниченным или компенсированным по характеру магнитооптического отклика (ср. рис. 8 настоящей работы и рис. 6 работы [22]).

Список литературы

- [1] Y.A. Garbovskiy, A.V. Glushchenko. *Solid State Physics* **62**, 1 (2010).
- [2] O. Buluy, S. Nepijko, V. Reshetnyak, E. Ouskova, V. Zadorozhnyi, A. Leonhardt, M. Ritschel, G. Schönhense, Yu. Reznikov. *Soft Matter* **7**, 644 (2011).
- [3] S.M. Shelestiuk, V.Yu. Reshetnyak, T.J. Sluckin. *Phys. Rev. E* **83**, 041 705 (2011).
- [4] N. Podoliak, O. Buchnev, O. Buluy, G. D'Alessandro, M. Kaczmarek, Y. Reznikov, T.J. Sluckin. *Soft Matter* **7**, 4742 (2011).
- [5] Yu. Garbovskiy, J. R. Baptist, J. Thompson, T. Hunter, J.H. Lim, Seong Gi Min, J.B. Wiley, L.M. Malkinski, A. Glushchenko, Z. Celinski. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 181 109 (2012).
- [6] D.V. Makarov, A.N. Zakhlevnykh. *Soft Matter* **8**, 6493 (2012).
- [7] N. Podoliak, O. Buchnev, D.V. Bavykin, A.N. Kulak, M. Kaczmarek, T.J. Sluckin. *J. Colloid Interface Sci.* **386**, 158 (2012).
- [8] N. Tomašovičová, M. Timko, Z. Mitróová, M. Koneracká, M. Rajňák, N. Éber, T. Tóth-Katona, X. Chaud, J. Jadzyn, P. Kopčanský. *Phys. Rev. E* **87**, 014 501 (2013).
- [9] A. Mertelj, D. Lisjak, M. Drofenik, M. Čopič. *Nature* **504**, 237 (2013).
- [10] A. Mertelj, N. Osterman, D. Lisjak, M. Čopič. *Soft Matter* **10**, 9065 (2014).
- [11] M. Wang, L. He, S. Zorba, Y. Yin. *Nano Lett.* **14**, 3966 (2014).
- [12] H.M. Lee, H.K. Chung, H.G. Park, H.C. Jeong, J.J. Han, M.J. Cho, J.W. Lee, D.S. Seo. *Liq. Cryst.* **41**, 247 (2014).
- [13] M.S. Zakerhamidi, S. Shoarinejad, S. Mohammadpour. *J. Mol. Liq.* **191**, 16 (2014).
- [14] V.I. Zadorozhnyi, T.J. Sluckin, V.Yu. Reshetnyak, K.S. Thomas. *SIAM J. Appl. Math.* **68**, 1688 (2008).
- [15] A.N. Zakhlevnykh, D.A. Petrov. *J. Mol. Liq.* **198**, 223 (2014).
- [16] F. Brochard, P.G. de Gennes. *J. de Phys.* **31**, 691 (1970).
- [17] D.A. Petrov, A.N. Zakhlevnykh. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **557**, 60 (2012).
- [18] А.Н. Захлевных, Д.А. Петров. *ЖТФ* **82**, 28 (2012).
- [19] A.N. Zakhlevnykh, D.A. Petrov. *Phase Transitions* **87**, 1 (2014).
- [20] A.N. Zakhlevnykh, D.A. Petrov. *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 188 (2016).
- [21] P. Kopčanský, N. Tomašovičová, M. Koneracká, M. Timko, V. Závíšová, N. Éber, K. Fodor-Csorba, T. Tóth-Katona, A. Vajda, J. Jadzyn, E. Beaunon, X. Chaud. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 3696 (2010).
- [22] A.N. Zakhlevnykh, D.A. Petrov. *J. Magn. Magn. Mater.* **393**, 517 (2015).
- [23] S.V. Burylov, Y.L. Raikher. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **258**, 107 (1995).
- [24] L.M. Blinov. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer, Dordrecht (2011).
- [25] A. Abbate, A. Marino, G. del Gais, L. de Stefano, T. Wagner. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **398**, 249 (2003).