

01;05

Три критические явления в ферронематических жидких кристаллах

© А.Н. Захлевных, О.Р. Семенова

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990 Пермь, Россия
e-mail: anz@psu.ru

(Поступило в Редакцию 27 сентября 2011 г.)

В рамках континуальной теории рассмотрены индуцированные внешним магнитным полем ориентационные переходы в ферронематике — суспензии однодомных магнитных частиц в нематическом жидком кристалле. Использован поверхностный потенциал взаимодействия ферронематика с ограничивающими пластинами с учетом анизотропии четвертого порядка (модифицированный потенциал Рапини). Показано, что ферронематик может находиться в одной из трех фаз, которые соответствуют трем типам ориентационного упорядочения: однородному упорядочению, неоднородному упорядочению и состоянию насыщения. Изучено влияние эффекта сегрегации магнитных частиц на характер ориентационных переходов ферронематика во внешнем поле. Установлено, что в зависимости от значений параметров поверхностного сцепления и сегрегационного параметра переходы между этими фазами могут быть как первого, так и второго рода. Найдены три критические значения параметра анизотропии поверхностного сцепления и сегрегационного параметра.

Введение

Ферронематические жидкие кристаллы (ферронематики) представляют собой разбавленные суспензии ферромагнитных частиц в нематических жидких кристаллах (ЖК). Идея их создания предложена Брошар и де Женом в работе [1], положившей начало развитию теории ферронематиков. Позднее они были синтезированы (см., например, [2–4]) и в настоящее время широко исследуются [5–7]. Главной особенностью таких суспензий является большая магнитная восприимчивость и наличие ориентационной связи между анизометричными магнитными частицами и ЖК, обеспечивающей коллективное поведение ферронематика во внешнем поле [1]. Если магнитные частицы анизометричны (например, иглообразные), то упругие взаимодействия вызывают их ориентацию в ЖК-матрице. Такие суспензии, сохраняя все особенности ориентационного поведения ЖК, имеют магнитную восприимчивость на несколько порядков большую, чем чистые ЖК, что позволяет управлять их текстурой относительно слабым магнитным полем [1,5–10].

В отсутствие границ и внешних полей ориентация нематического ЖК однородна, но если ЖК занимает ограниченную область в пространстве, например помещен между двумя параллельными пластинами, для нахождения его равновесной ориентационной структуры необходимо учитывать влияние границ слоя. Ориентация молекул ЖК на ограничивающих пластинах задается способом их обработки [11] и влияет на пространственное упорядочение ЖК в глубине слоя. В отсутствие внешних полей именно условия на границах слоя определяют равновесное распределение директора \mathbf{n} — единичного вектора в направлении преимущественной ориентации молекул жидкого кристалла.

Известно, что ориентация молекул ЖК вблизи твердой ограничивающей поверхности феноменологически

описывается энергией, которая зависит от взаимной ориентации директора \mathbf{n} и оси легкого ориентирования \mathbf{e} . Наиболее распространенная форма записи этой энергии известна как потенциал Рапини [12]. Этот потенциал хорошо описывает индуцированные внешними полями ориентационные эффекты в ЖК при наличии ограничивающей поверхности [11,13,14], но недостаточно хорош в сильных полях [13,15–17], когда отклонения директора от оси легкого ориентирования велики. По этой причине он нуждается в уточнении. Ниже будем использовать один из способов такого уточнения, хорошо зарекомендовавший себя при изучении ориентационных переходов в чистых нематических ЖК [15–18] и ферронематиках [19–21]; он заключается в учете анизотропии поверхностного сцепления более высокого порядка.

В настоящей работе рассмотрены индуцированные внешним магнитным полем ориентационные переходы в слое ферронематика в геометрии кручения. На границах слоя задан модифицированный потенциал Рапини поверхностного сцепления. Исследуется ориентационная структура ферронематика как результат конкуренции между приложенным магнитным полем, способствующим искажению исходной однородной текстуры ферронематика, и силами ориентационной упругости и поверхностного сцепления, стремящимися сохранить основное состояние. Эта типична для чистого ЖК картина осложняется в ферронематике так называемым эффектом сегрегации, который связан с тем, что магнитные моменты феррочастиц не закреплены в ЖК-матрице и поэтому частицы могут перемещаться по образцу и накапливаться в областях с наименьшей суммой магнитной энергии и энергии ориентационной анизотропии. В работах [6,7,21] показано, что эффект сегрегации является причиной возникновения ориентационной бистабильности, трикритического поведения и возвратных переходов.

1. Система уравнений ориентационного равновесия

Пусть ферронематик находится в плоскопараллельной ячейке толщиной L . Предположим, что единичный вектор направления легкого ориентирования $\mathbf{e} = (1, 0, 0)$ параллелен ограничивающим поверхностям и направлен по оси x . Выберем ось z перпендикулярно плоскости слоя так, что $z = 0$ соответствует нижней границе, а $z = L$ — верхней границе, внешнее магнитное поле $\mathbf{H} = (0, H, 0)$ направим вдоль границ ячейки в направлении оси y (рис. 1).

Равновесная конфигурация поля директора и намагниченности определяется условием минимума полной свободной энергии ферронематика

$$F = \int F_b dV + \oint F_{\text{sur}} dS, \quad (1)$$

включающей себя как объемную, так и поверхностную части.

Объемная плотность свободной энергии ферронематика определяется выражением [1,5]

$$F_b = \frac{1}{2} [K_{11}(\text{div } \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n})^2] - \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{nH})^2 - M_s f \mathbf{mH} + \frac{W_p}{d} f (\mathbf{mn})^2 + \frac{k_B T}{v} f \ln f. \quad (2)$$

Здесь K_{ii} — константы Франка ориентационной упругости ЖК, χ_a — анизотропия диамагнитной восприимчивости (предполагается, что $\chi_a > 0$), \mathbf{H} — напряженность внешнего магнитного поля, M_s — намагниченность насыщения материала магнитных частиц, v — объем частицы, f — объемная доля магнитных частиц в суспензии, \mathbf{m} — единичный вектор намагниченности $\mathbf{M} = M_s f \mathbf{m}$ ферронематика, d — диаметр частицы, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, W_p — поверхностная плотность энергии сцепления магнитных частиц с нематической матрицей.

Поясним смысл входящих в F_b вкладов. Слагаемое в квадратных скобках представляет собой объемную плотность энергии ориентационно-упругих деформаций поля директора (потенциал Франка). Последующие два

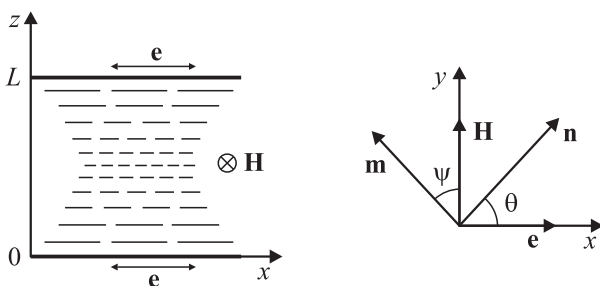


Рис. 1. Ориентация директора \mathbf{n} и единичного вектора намагниченности \mathbf{m} относительно вектора напряженности магнитного поля $\mathbf{H} = (0, H, 0)$.

слагаемых описывают соответственно квадрупольный (диамагнитный) и дипольный (ферромагнитный) механизмы влияния магнитного поля \mathbf{H} на диамагнитную нематическую матрицу и магнитные моменты частиц. Предпоследнее слагаемое отражает вклад поверхностного взаимодействия частиц с директором. Будем полагать $W_p > 0$, что отвечает мягкому гомеотропному сцеплению магнитных частиц с матрицей, при котором в отсутствие внешних полей $\mathbf{m} \perp \mathbf{n}$. И наконец, последнее слагаемое дает вклад энтропии смешения идеального раствора магнитных частиц. Объемная доля магнитной примеси предполагается достаточно малой ($f \ll 1$), чтобы можно было пренебречь межчастичными диполь-дипольными взаимодействиями, но превосходит, конечно, критическую концентрацию [1], необходимую для создания коллективного поведения суспензии.

Таким образом, ферронематики характеризуются двумя механизмами взаимодействия с магнитным полем: квадрупольным, связанным с воздействием поля на диамагнитную ЖК-матрицу, и дипольным, обусловленным влиянием поля на магнитные моменты частиц, тогда как в чистом ЖК существует лишь квадрупольный механизм. Дипольный механизм линеен по полю, и именно он определяет поведение ферронематика в слабых полях, что приводит к существенному снижению управляющих магнитных полей. В случае положительной диамагнитной анизотропии χ_a матрицы ее директор \mathbf{n} и длинные оси вытянутых магнитных частиц стремятся ориентироваться вдоль приложенного магнитного поля. Однако если на поверхности магнитных частиц имеются гомеотропные условия сцепления, при которых в отсутствие поля директор \mathbf{n} ортогонален длинным осям частиц \mathbf{m} , то указанные ориентационные механизмы являются конкурирующими. Именно этот случай рассматривается ниже.

Будем считать, что на границах слоя задано мягкое сцепление директора с осью легкого ориентирования $\mathbf{e} = (1, 0, 0)$, описываемое поверхностным потенциалом вида [15–18,22]

$$F_{\text{sur}} = \frac{1}{2} W_0 (\mathbf{n} \times \mathbf{e})^2 [1 - \xi (\mathbf{n} \times \mathbf{e})^2], \quad (3)$$

где W_0 — поверхностная плотность энергии сцепления директора с границами, $\xi \in [0, 1]$ — дополнительный параметр анизотропии поверхностного натяжения. В случае $\xi = 0$ потенциал (3) обладает минимумом при $\mathbf{n} \parallel \mathbf{e}$ и совпадает с известным потенциалом Рапини [12], а в случае $\xi = 1$ — двумя минимумами одинаковой глубины при $\mathbf{n} \parallel \mathbf{e}$ и $\mathbf{n} \perp \mathbf{e}$. При этом первый из них отвечает планарному сцеплению директора с границами слоя, второй — гомеотропному сцеплению.

В отсутствие поля ферронематик имеет однородную текстуру: его директор однороден по слою и направлен вдоль оси легкого ориентирования $\mathbf{e} = (1, 0, 0)$, единичный вектор намагниченности \mathbf{m} ортогонален директору и лежит в плоскости слоя. Включение магнитного поля $\mathbf{H} = (0, H, 0)$ вызывает ориентационные искажения директора \mathbf{n} и намагниченности \mathbf{m} (рис. 1), которые можно

представить в виде

$$\mathbf{n} = [\cos \theta(z), \sin \theta(z), 0],$$

$$\mathbf{m} = [-\sin \psi(z), \cos \psi(z), 0], \quad (4)$$

где $\theta(z)$ — угол отклонения директора от оси легкого ориентирования $\mathbf{e} = (1, 0, 0)$, $\psi(z)$ — угол ориентации намагниченности относительно поля $\mathbf{H} = (0, H, 0)$.

Выберем в качестве единицы длины толщину ячейки L и определим безразмерную координату $\tilde{z} = z/L$. Используя (4), выражение (2) для объемной плотности свободной энергии можно записать в безразмерном виде

$$F_b = \frac{K_{22}}{L^2} \left\{ \frac{1}{2} (\theta')^2 - \frac{1}{2} h^2 \sin^2 \theta - \xi h g \cos \psi + w_p g \sin^2(\theta - \psi) + \kappa g \ln g \right\}. \quad (5)$$

Здесь определена приведенная доля магнитных частиц в суспензии $g(z) \equiv f(z)/f_0$ и введены обозначения для безразмерных комбинаций материальных параметров $\xi = M_s f_0 L / \sqrt{K_{22} \chi_a}$ и $\kappa = L^2 k_B T f_0 / (v K_{22})$, производной по безразмерной координате $\theta' \equiv d\theta/dz$, безразмерной энергии сцепления магнитных частиц с нематической матрицей $w_p = L^2 f_0 W_p / (K_{22} d)$, безразмерной напряженности магнитного поля $h = LH \sqrt{\chi_a / K_{22}}$, средней концентрации магнитных частиц в суспензии $f_0 = Nv/V$ (N — число частиц, V — объем ферронематика). Смысл параметров ξ и κ обсуждался в работах [8–10]. Параметр ξ представляет собой [8] отношение двух характерных полей: $\xi = H_q / H_d$. Здесь $H_d = K_{22} / (M_s f_0 L^2)$ — поле, при котором искажение директора вызывается только дипольным механизмом; $H_q = L^{-1} \sqrt{K_{22} \chi_a}$ — характерное поле, вызывающее искажение директора под действием квадрупольного механизма. Если $\xi \gg 1$, то ориентационные деформации происходят благодаря дипольному механизму, а в случае $\xi \ll 1$ — квадрупольному. Тем самым параметр ξ характеризует режимы влияния внешнего поля на ферронематик. Параметр $\kappa = (L/\lambda)^2$, где $\lambda = \sqrt{v K_{22} / f_0 k_B T}$ — так называемая сегрегационная длина [1], задающая характерный масштаб области концентрационного расслоения. Параметр κ ответствен за сегрегационный эффект (см. ниже); в пределе $\kappa \gg 1$ этот эффект несуществен.

Аналогично можно записать вклад поверхностной энергии (3):

$$F_{\text{sur}} = \frac{K_{22}}{L} \left\{ \frac{1}{2} w_0 \sin^2 \theta [1 - \xi \sin^2 \theta] \right\}, \quad (6)$$

где введено обозначение для безразмерной энергии сцепления на границах слоя $w_0 = W_0 L / K_{22}$.

Свободная энергия (1) вместе с (5) и (6) представляет собой функционал относительно углов ориентации директора $\theta(\tilde{z})$ и намагниченности $\psi(\tilde{z})$, а также концентрации $f(\tilde{z})$. Минимизация (1) по $\psi(\tilde{z})$ дает так называемое уравнение связи [5]

$$\xi h \sin \psi = w_p \sin 2(\theta - \psi) \quad (7)$$

между ориентациями директора и намагниченности. Минимизация (1) по $f(\tilde{z})$ приводит к распределению концентрации вида

$$g = Q \exp \left\{ \frac{\xi h}{\kappa} \cos \psi - \frac{w_p}{\kappa} \sin^2(\theta - \psi) \right\}, \quad (8)$$

где величина Q определяется из условия

$$\int f dV = Nv \quad (9)$$

постоянства числа частиц в суспензии. Формула (8) описывает так называемый эффект сегрегации [1], заключающийся в индуцированном однородным магнитным полем концентрационным перераспределением магнитной примеси по образцу, в результате которого магнитные частицы накапливаются в тех местах слоя, где минимальна сумма их магнитной энергии во внешнем поле и ориентационной энергии в нематической матрице. Заметим, что этот эффект связан именно с наличием магнитного поля: при $h = 0$ векторы \mathbf{n} и \mathbf{m} перпендикулярны ($\psi = \theta$), так что $f(\mathbf{r}) = \text{const}$. В однородном магнитном поле \mathbf{H} эффект сегрегации приводит к перераспределению твердой фазы. Безразмерный параметр κ характеризует „интенсивность“ сегрегационного эффекта. Большие значения этого параметра свидетельствуют о малом масштабе области концентрационного расслоения в сравнении с толщиной слоя, т.е. о незначительности сегрегационного эффекта. Это видно из выражения (8): при $\kappa \rightarrow \infty$ имеем $Q \rightarrow 1$ и $f \rightarrow f_0$, т.е. $g \rightarrow 1$ (однородная концентрация частиц в суспензии).

Минимизация по $\theta(\tilde{z})$ приводит к уравнению

$$\frac{d^2 \theta}{d\tilde{z}^2} = -\frac{1}{2} h^2 \sin 2\theta + g w_p \sin 2(\theta - \psi), \quad (10)$$

которое интегрируется с помощью уравнений (7) и (8) и может быть записано в виде

$$\frac{d\theta}{d\tilde{z}} = \pm \sqrt{A(\theta, \psi(\theta))}, \quad (11)$$

где $A(\theta, \psi(\theta)) = C - h^2 \sin^2 \theta - 2\kappa g$, C — константа интегрирования. В уравнении (11) знак плюс отвечает значениям $0 \leq \tilde{z} \leq 1/2$, знак минус — значениям $1/2 \leq \tilde{z} \leq 1$. Константа интегрирования C находится из условия $\theta'|_{\tilde{z}=1/2} = 0$, выражающего симметрию распределения директора относительно середины слоя. В результате уравнение (11) можно записать в интегральном виде

$$\int_{\theta_0}^{\theta(\tilde{z})} A^{-1/2}(\theta, \psi(\theta)) d\theta = \tilde{z}, \quad (12)$$

где

$$A(\theta, \psi(\theta)) = h^2 (\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta) + 2\kappa (g_m - g)$$

и введены специальные обозначения $\theta_0 = \theta(\tilde{z})|_{\tilde{z}=0}$, $\theta_m = \theta(\tilde{z})|_{\tilde{z}=1/2}$, $g_m = g(\tilde{z})|_{\tilde{z}=1/2}$.

Интегрируя уравнение (11) по толщине слоя, получаем

$$\int_{\theta_0}^{\theta_m} A^{-1/2}(\theta, \psi(\theta)) d\theta = \frac{1}{2}. \quad (13)$$

Минимизация полной свободной энергии (1), (5), (6) по $\theta_0 = \theta(\tilde{z})|_{\tilde{z}=0}$ приводит к уравнению

$$A^{1/2}(\theta_0, \psi(\theta_0)) = \frac{1}{2} w_0 \sin 2\theta_0 [1 - 2\xi \sin^2 \theta_0], \quad (14)$$

определяющему вместе с уравнением связи (7) значения θ и ψ на границах слоя.

Подставляя (8) в (9) и переходя от интегрирования по координате \tilde{z} к интегрированию по углу θ с помощью (11), находим

$$(2Q)^{-1} = \int_{\theta_0}^{\theta_m} A^{-1/2}(\theta, \psi(\theta)) \times \exp\left\{\frac{\xi h}{\kappa} \cos \psi - \frac{w_p}{\kappa} \sin^2(\theta - \psi)\right\} d\theta. \quad (15)$$

Полученная система уравнений (4), (7), (8), (12)–(15) допускает решения, которые соответствуют разным видам упорядочения. Перечислим их.

1. Однородное упорядочение $\theta(\tilde{z}) \equiv \psi(\tilde{z}) \equiv 0$, отвечающее начальному состоянию ферронематика, для которого директор направлен вдоль оси легкого ориентирования, а магнитные частицы ортогональны директору ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{e} \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{m}$).

2. Неоднородное состояние ферронематика, которое определяется неоднородными решениями $0 < \theta(\tilde{z})$, $\psi(\tilde{z}) < \pi/2$.

3. Состояние насыщения $\theta(\tilde{z}) \equiv \pi/2$, $\psi(\tilde{z}) \equiv 0$, для которого как директор, так и намагниченность ориентированы вдоль направления приложенного поля ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$).

Полная свободная энергия в безразмерных единицах $\tilde{F} = FL/(K_{22}S)$ (S — площадь ограничивающих пластин), соответствующая однородному упорядочению \tilde{F}_U , неоднородному состоянию \tilde{F}_D и состоянию насыщения \tilde{F}_S , определяется выражениями

$$\tilde{F}_U = 0, \quad (16)$$

$$\tilde{F}_D = \int_{\theta_0}^{\theta_m} \{A(\theta, \psi(\theta)) - h^2 \sin^2 \theta - 2g[\xi h \cos \psi - w_p \sin^2(\theta - \psi)]\} A^{-1/2}(\theta, \psi(\theta)) d\theta + \xi h + w_0 \sin^2 \theta_0 [1 - \xi \sin^2 \theta_0], \quad (17)$$

$$\tilde{F}_S = -\frac{1}{2} h^2 + w_p + w_0(1 - \xi). \quad (18)$$

Для суспензии магнитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с $M_s \approx 340$ Г, $f_0 \approx 10^{-6}$, $d \approx 7 \cdot 10^{-6}$ см, $v \approx 2 \cdot 10^{-15}$ см³ [21] на основе нематика МББА при температуре 22°C с $K_{22} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ дун и $\chi_a \approx 1 \cdot 10^{-7}$ [11] для ячеек толщиной $L = 10^{-2}$ см получаем оценку безразмерных параметров: $\xi \approx 20$ и $\kappa \approx 10^{-2}$.

2. Влияние поверхностного сцепления на ориентационные переходы в ферронематике

Рассмотрим индуцированные магнитным полем ориентационные переходы между различными состояниями ферронематика.

2.1. Переход из однородного состояния в неоднородное

Система уравнений (4), (7), (8), (12)–(15) позволяет найти пороговое поле h_F перехода из однородной фазы в неоднородную, называемое полем Фредерикса. Вблизи точки перехода значения углов θ и ψ малы, поэтому, линеаризуя соотношения (7), (8), (10) и (14), приходим к уравнениям

$$\theta'' + \lambda^2 \theta = 0, \quad \psi = s\theta \quad (19)$$

и граничным условиям

$$\theta'|_{\tilde{z}=0} = w_0 \theta_0, \quad \theta'|_{\tilde{z}=1/2} = 0. \quad (20)$$

Здесь введены обозначения

$$\lambda^2 = h_F^2 - \xi h_F s, \quad s = 2w_p / (2w_p + \xi h_F). \quad (21)$$

Нетривиальное решение уравнений (19) с граничными условиями (20) имеет вид

$$\theta(\tilde{z}) = \theta_0 \left(\frac{w_0}{\lambda} \sin \lambda \tilde{z} + \cos \lambda \tilde{z} \right) \quad (22)$$

и существует при $h \geq h_F$, где h_F — поле Фредерикса, которое определено уравнением

$$\lambda \operatorname{tg} \frac{\lambda}{2} = w_0. \quad (23)$$

Рассмотрим частные случаи уравнения (23). В пределе жесткого сцепления на обкладках слоя ($w_0 \rightarrow \infty$) поле Фредерикса h_F определяется уравнением

$$h_F^2 - \frac{2w_p \xi h_F}{2w_p + \xi h_F} = \pi^2.$$

Для чистого нематика ($\xi = 0$) находим значение $h_F = \pi$, которое в размерных единицах совпадает с известным выражением [11] для поля перехода Фредерикса

$$H_F = \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{K_{22}}{\chi_a}}.$$

В случае слабого сцепления ($w_0 \rightarrow 0$) с поверхностью ячейки поле Фредерикса согласуется с выражением, полученным в работе [23]:

$$h_F = \frac{w_p}{\xi} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{2\xi^2}{w_p}} \right]. \quad (24)$$

При этом, если созданы жесткие условия сцепления на поверхности частиц ($w_p \rightarrow \infty$), поле Фредерикса $h_F = \xi$.

В пределе жесткого ($w_p \rightarrow \infty$) сцепления частиц с нематической матрицей и конечных значениях w_0 поле Фредерикса определяется уравнением

$$\sqrt{h_F^2 - \xi h_F} \operatorname{th} \frac{\sqrt{h_F^2 - \xi h_F}}{2} = w_0, \quad (25)$$

а в случае слабого сцепления ($w_p \rightarrow 0$)

$$\sqrt{h_F^2 - 2w_p} \operatorname{th} \frac{\sqrt{h_F^2 - 2w_p}}{2} = w_0. \quad (26)$$

2.2. Переход из неоднородного состояния в состояние насыщения

Система уравнений ориентационного равновесия (4), (7), (8), (12)–(15) допускает решение $\theta = \pi/2$, $\psi = 0$, которое отвечает ориентации директора и магнитных частиц вдоль приложенного магнитного поля, т. е. состоянию насыщения. Полагая $\theta = \pi/2 - \delta\theta$, $\delta\theta \ll 1$, $\psi \ll 1$ и производя линеаризацию уравнений (7), (8), (10) и (14) по малым $\delta\theta$ и ψ , получаем уравнение

$$\alpha \operatorname{th} \frac{\alpha}{2} = w_0(1 - 2\xi), \quad \alpha = \sqrt{h_S^2 + \frac{2w_p \xi h_S}{2w_p - \xi h_S}}. \quad (27)$$

Здесь h_S — поле насыщения, при котором происходит переход из неоднородного состояния в состояние насыщения.

Исследуем некоторые частные случаи выражения (27). Для слабого сцепления директора с границами слоя ($w_0 \rightarrow 0$) либо при $\xi = 1/2$ получаем выражение

$$h_S = \frac{w_p}{\xi} \left[\sqrt{1 + \frac{2\xi^2}{w_p}} \right], \quad (28)$$

которое было получено в работе [23]. В случае жесткого сцепления на обкладках слоя ($w_0 \rightarrow \infty$) находим, как и должно быть, что поле насыщения $h_S \rightarrow \infty$.

Для чистого нематика ($\xi = 0$) поле насыщения определяется уравнением $h_S \operatorname{th}(h_S/2) = w_0(1 - 2\xi)$, которое в случае поверхностного потенциала Рапини ($\xi = 0$) согласуется с уравнением, полученным в работе [14] для нематика в twist-геометрии.

В пределе жесткого ($w_p \rightarrow \infty$) сцепления на поверхности магнитных частиц поле насыщения h_S определяется уравнением

$$\sqrt{h_S^2 + \xi h_S} \operatorname{th} \frac{\sqrt{h_S^2 + \xi h_S}}{2} = w_0(1 - 2\xi),$$

а в случае слабого сцепления ($w_p \rightarrow 0$) имеем

$$\sqrt{h_S^2 - 2w_p} \operatorname{th} \frac{\sqrt{h_S^2 - 2w_p}}{2} = w_0(1 - 2\xi).$$

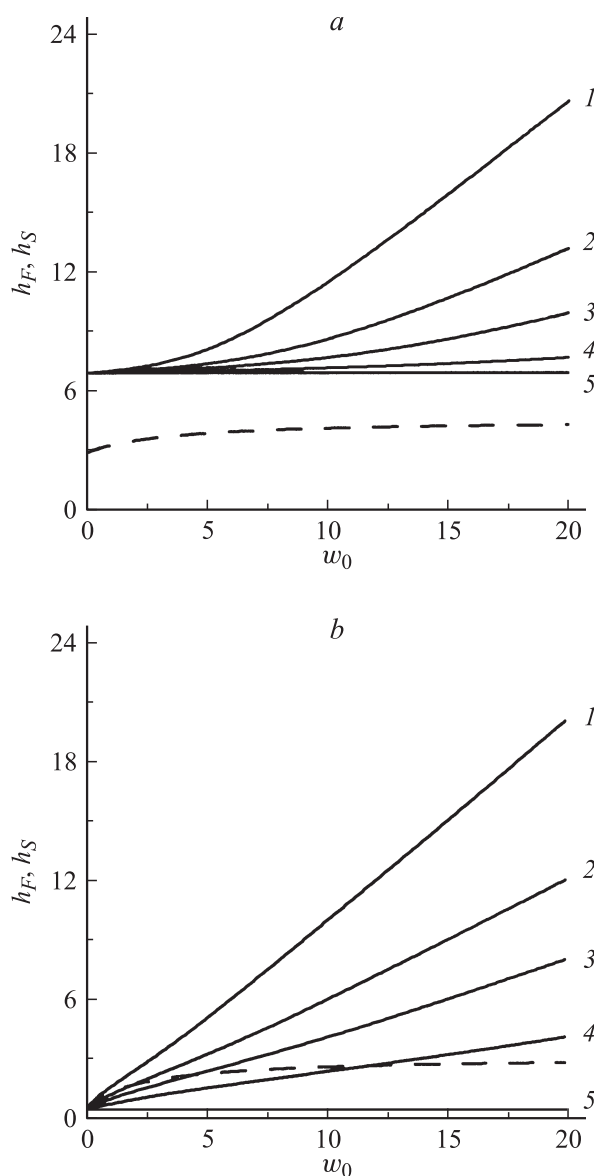


Рис. 2. Зависимость поля насыщения h_S (сплошные кривые) и поля Фредерикса h_F (штриховая линия) от энергии сцепления на обкладках слоя w_0 для ферронематика с $\xi = 5$, $w_p = 10$ (а) и $w_p = 0.05$ (б). Кривая 1 соответствует $\xi = 0$, 2 — $\xi = 0.2$, 3 — $\xi = 0.3$, 4 — $\xi = 0.4$, 5 — $\xi = 0.5$.

На рис. 2 показаны зависимости поля насыщения h_S и поля Фредерикса h_F от энергии сцепления на обкладках слоя w_0 для ферронематика с $\xi = 5$, $w_p = 10$ (рис. 2, а), $w_p = 0.05$ (рис. 2, б) при различных значениях ξ . Область ниже кривых $h_F(w_0)$ отвечает однородной фазе.

Как видно из рис. 2, в зависимости от энергии сцепления с границами слоя w_0 и энергии сцепления феррочастиц с нематической матрицей w_p имеют место соотношения $h_S > h_F$ или $h_S < h_F$, т. е. кривая $h_S(w_0)$ лежит выше либо ниже кривой $h_F(w_0)$. Область значений параметров, для которых $h_S > h_F$, отвечает, как будет показано ниже, ориентационным переходам

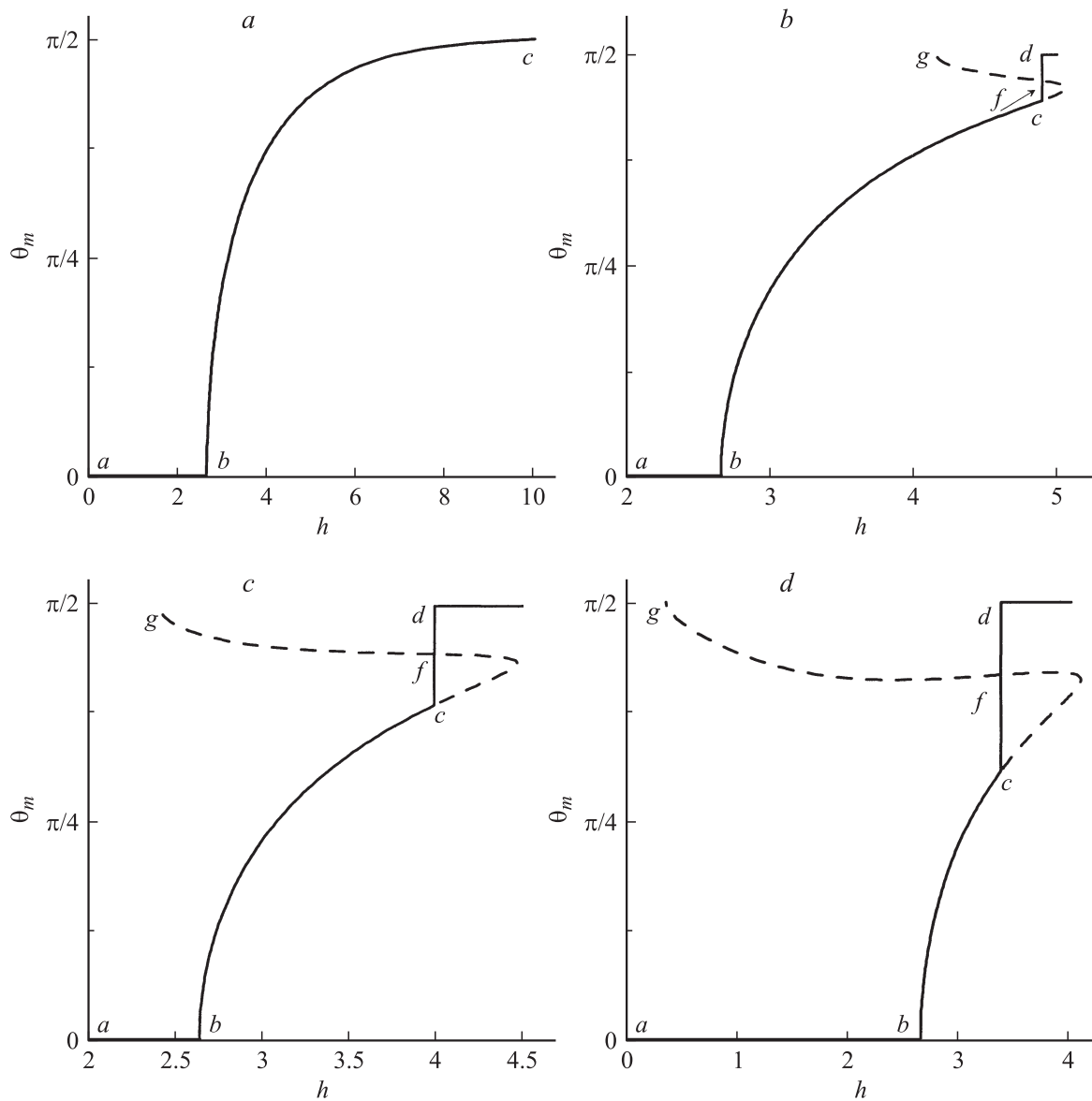


Рис. 3. Зависимость угла ориентации директора в середине слоя θ_m от напряженности магнитного поля h для ферронематика с $\xi = 5$, $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$, $w_p = 0.05$ и $w_0 = 10$ для различных значений параметра поверхностной анизотропии $\xi = 0$ (a), $\xi = 0.3$ (b), $\xi = 0.4$ (c), $\xi = 0.5$ (d). Штриховые кривые отвечают термодинамически неустойчивым состояниям неоднородной фазы.

второго рода из однородной фазы в неоднородную и последующему переходу из неоднородной фазы в состояние насыщения (роль параметра порядка при переходе играет величина $\sin^2 \theta_m$).

Случай (a) на рис. 2 соответствует жесткому сцеплению магнитных частиц с ЖК-матрицей, а случай (b) — мягкому. Как видно, при слабом сцеплении $w_p \leq 1$ поле Фредерикса h_F и поле насыщения h_S имеют меньшие значения, чем при жестком сцеплении. При $w_p \leq 1$ для некоторых значений w_0 и ξ (см., например, кривую 4 на рис. 2, b) выполняется соотношение $h_S < h_F$, что свидетельствует о возможности ориентационных переходов первого рода между однородным состоянием и состоянием насыщения.

2.3. Ориентационная структура ферронематика в магнитном поле

На рис. 3 изображены зависимости $\theta_m(h)$ для ферронематика с $\xi = 5$, $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$, $w_p = 0.05$, $w_0 = 10$ при разных значениях модификационного параметра поверхностного сцепления. Сплошными линиями показаны термодинамически устойчивые ветви, отвечающие минимуму свободной энергии (16)–(18) однородного состояния ($\theta_m = 0$), неоднородного состояния ($0 < \theta_m < \pi/2$) и состояния насыщения ($\theta_m = \pi/2$).

Как видно из рис. 3, a, отвечающего потенциалу Рапини ($\xi = 0$), при $h = h_F = 2.64$ (см. рис. 2, b) состояние с однородным упорядочением ($\theta_m = 0$, участок ab) переходит в неоднородное состояние (переход Фредерикса

второго рода). В интервале полей $h_F < h < h_S$ абсолютно устойчива неоднородная фаза (участок bc), а в поле $h = h_S = 10.01$ (рис. 2, b) происходит переход второго рода в состояние насыщения (роль параметра порядка играет величина $\sin^2 \theta_m$).

Как показано на рис. 3, $b-d$, отвечающих поверхностному потенциалу (3) с $\xi \neq 0$, ориентационные переходы происходят отличным от случая $\xi = 0$ (рис. 3, a) образом. При $h \leq h_F$ однородное упорядочение ($\theta_m = 0$) является абсолютно устойчивым (участок ab). При $h = h_F$ (точка b) однородное упорядочение сменяется по типу перехода второго рода состоянием с неоднородным упорядочением аналогично случаю на рис. 3, a . В интервале полей $h_F < h < h_C$, где h_C — поле, соответствующее точке c , состояние с неоднородным упорядочением (участок bc) абсолютно устойчиво. Как видно из рис. 3, $b-d$, при $h = h_C$ происходит переход первого рода в состояние насыщения ($\theta_m = \pi/2$), величина ориентационного скачка определяется длиной отрезка cd , т.е. зависит от модификационного параметра ξ . Участок кривой cfg , показанный на рис. 3, $b-d$ штриховой линией, отвечает метастабильным и неустойчивым состояниям и определяет область многозначности функции $\theta_m(h)$, характерную для переходов первого рода.

Результаты численного решения системы уравнений (4), (7), (8), (12)–(15), (23) и (27) при $\xi = 5$, $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$, $w_p = 0.05$ и $w_0 = 10$ дают следующие значения: $h_F = 2.64$, $h_C = 4.89$, $h_S = 4.14$ (рис. 3, b); $h_C = 4.00$, $h_S = 2.42$ (рис. 3, c); $h_C = 3.36$, $h_S = 0.33$ (рис. 3, d).

Из сравнения рис. 3, $a-d$ следует, что при уменьшении модификационного параметра поверхностного сцепления ξ скачок параметра порядка в точке перехода $h = h_C$ уменьшается и для выбранных значений параметров обращается в нуль при некотором значении $\xi = \xi^* = 0.17$. Таким образом, при $\xi \leq \xi^*$ ориентационный переход из неоднородной фазы в состояние насыщения происходит по типу перехода второго рода, а при $\xi > \xi^*$ — первого рода. Иными словами, значение ξ^* является трикритическим для перехода из однородного состояния в состояние насыщения.

На рис. 4 показаны зависимости пороговых полей h_F , h_C и h_S от модификационного параметра поверхностного сцепления ξ для ферронематика с $\xi = 5$, $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$, $w_p = 0.05$ и $w_0 = 10$. Трикритическое значение параметра $\xi^* = 0.17$ отвечает точке пересечения кривых $h_S(\xi)$ и $h_C(\xi)$. Другое пороговое значение $\xi^{**} = 0.65$ соответствует точке пересечения кривых $h_F(\xi)$ и $h_C(\xi)$. Оно определяется выражением

$$\xi^{**} = 1 - \frac{h_F^2 - 2w_p}{2w_0}, \quad (29)$$

где h_F — поле Фредерикса (23). При $\xi \geq \xi^{**}$ происходят фазовые переходы первого рода из состояния с однородным упорядочением непосредственно в состояние насыщения, минуя неоднородную фазу.

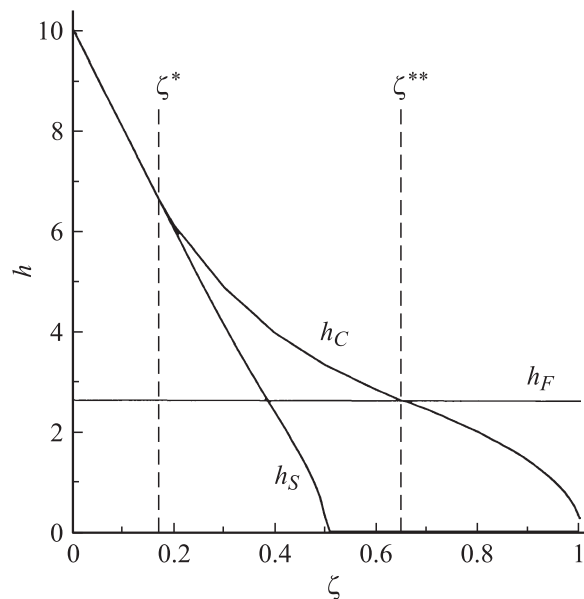


Рис. 4. Зависимость пороговых полей h_F , h_C и h_S от параметра поверхностной анизотропии ξ для ферронематика с $\xi = 5$, $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$, $w_p = 0.05$ и $w_0 = 10$.

Как видно из рис. 4, кривая $h_C(\xi)$ является нижней границей области существования устойчивого состояния насыщения, для $\xi < \xi^{**}$ кривые $h_C(\xi)$ и $h_F(\xi)$ ограничивают область, где устойчиво неоднородное состояние, а пространство между осью абсцисс и кривой $h_F(\xi)$ соответствует устойчивому однородному состоянию. Для $\xi \geq \xi^{**}$ ниже кривой $h_C(\xi)$ устойчиво однородное упорядочение, выше кривой $h_C(\xi)$ — состояние насыщения. Для $\xi \geq \xi^{**}$ значение h_C может быть определено из равенства свободных энергий состояния с однородным упорядочением \tilde{F}_U (16) и состоянием насыщения \tilde{F}_S (18):

$$h_C = \sqrt{2w_p + 2w_0(1 - \xi)}. \quad (30)$$

3. Влияние эффекта сегрегации на ориентационную структуру ферронематика в магнитном поле

3.1. Разложение Ландау

Рассмотрим переход ферронематика из однородного состояния в неоднородное (переход Фредерикса). Функционал свободной энергии ферронематика (1), (5), (6), согласно (19), (22), можно представить в виде ряда по степеням $\theta(\tilde{z}) = \theta_m \cos \lambda(\tilde{z} - 1/2)$ и $\psi(\tilde{z}) = s\theta(\tilde{z})$, где $\theta_0 = \theta(\tilde{z})|_{\tilde{z}=0} = \theta_m \cos \lambda/2$, $\theta_m = \theta(\tilde{z})|_{\tilde{z}=1/2}$. В четвертом порядке по θ_m свободная энергия принимает вид разложения Ландау

$$\tilde{F} = \tilde{F}_0 + \frac{1}{2} r (h_F - h) \theta_m^2 + \frac{1}{4} u \theta_m^4 + \dots, \quad (31)$$

где

$$\tilde{F}_0 = -\xi h,$$

$$r = \frac{1}{2\lambda}(2h_F - \xi s^2)(\lambda + \sin \lambda),$$

$$u = \frac{1}{48\kappa\lambda} \left\{ 3p(\lambda + \sin \lambda) + 2[p - 16\lambda^2(1 + 3\xi)] \cos^2 \frac{\lambda}{2} \sin \lambda \right\} (\kappa - \kappa^*).$$

Здесь величины λ и s определены соотношениями (21), поле Фредерикса h_F находится из уравнения (23) и введено обозначение

$$p = 4h_F^2 - \xi h_F s [4 - 3s(s - 2)^2],$$

а также определено трикритическое значение сегрегационного параметра κ :

$$\kappa^* = \frac{3(\lambda^2 - h_F^2)^2(\lambda^2 + \lambda \sin \lambda \cos \lambda - 2 \sin^2 \lambda)}{\lambda \{ 3p(\lambda + \sin \lambda) + 2[p - 16\lambda^2(1 + 3\xi)] \cos^2(\lambda/2) \sin \lambda \}}. \quad (32)$$

Минимизация свободной энергии (31) по θ_m дает следующее выражение для угла ориентации директора в середине слоя:

$$\theta_m = \pm \sqrt{\gamma \frac{h - h_F}{\kappa - \kappa^*}},$$

$$\gamma = \frac{24\kappa(2h_F - \xi s^2)(\lambda + \sin \lambda)}{3p(\lambda + \sin \lambda) + 2[p - 16\lambda^2(1 + 3\xi)] \cos^2(\lambda/2) \sin \lambda} > 0. \quad (33)$$

Из формулы (33) видно, что значение κ^* сегрегационного параметра κ отвечает трикритической точке, при которой характер перехода между однородной и неоднородной фазами меняется от второго рода к первому. Для $\kappa \geq \kappa^*$ этот переход является переходом второго рода, а для $\kappa < \kappa^*$ он становится переходом первого рода. В последнем случае ферронематик обнаруживает ориентационную бистабильность.

3.2. Трикритический параметр сегрегации

Рассмотрим некоторые частные случаи формулы (32).

В пределе жесткого сцепления на обкладках слоя ($w_0 \rightarrow \infty$), согласно (23), величина $\lambda = \pi$ и из (32) следует, что

$$\kappa^* = \frac{1}{p}(\pi^2 - h_F^2)^2,$$

это выражение согласуется с полученным ранее в работе [7]. Здесь h_F определено выражением (26).

В случае мягкого сцепления магнитных частиц с нематической матрицей ($w_p \ll 1$) при фиксированном значении w_0 для трикритического параметра сегрегации имеем

$$\kappa^* = \frac{h_F^2 + h_F \sin h_F \cos h_F - 2 \sin^2 h_F}{h_F^3 [h_F + \sin h_F - 2(1 + 4\xi) \cos^2 h_F/2 \sin h_F]} w_p^2. \quad (34)$$

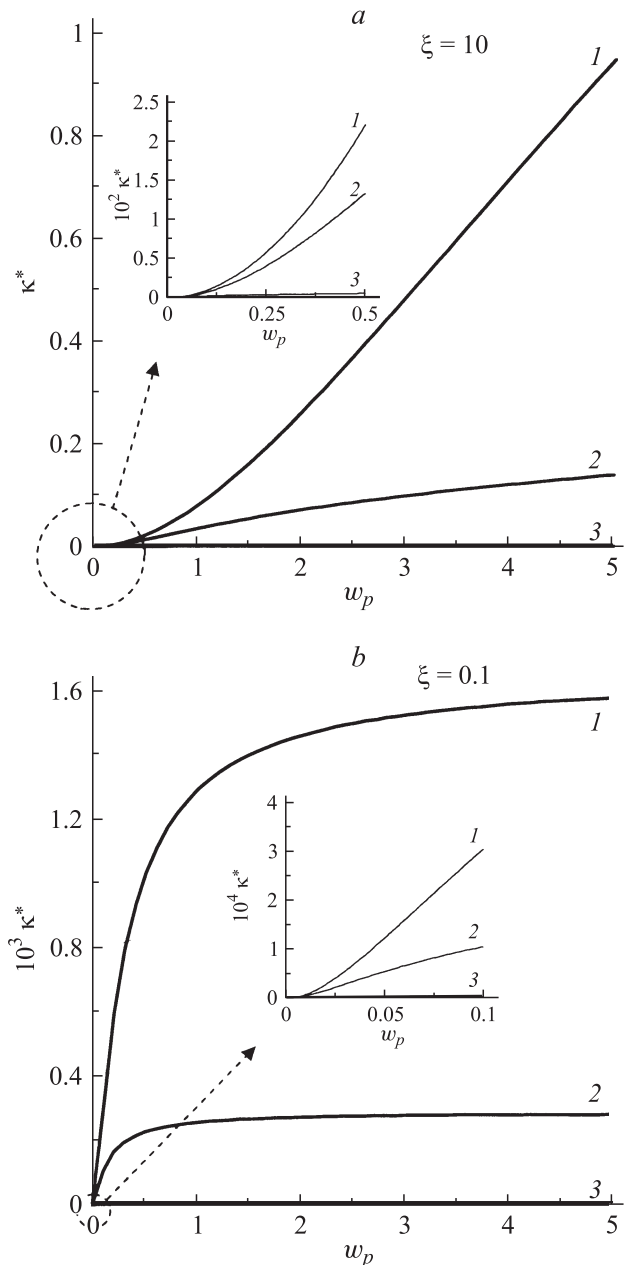


Рис. 5. Зависимость трикритического параметра сегрегации κ^* от энергии сцепления магнитных частиц с нематической матрицей w_p для ферронематика в дипольном режиме $\xi = 10$ (a) и квадрупольном режиме $\xi = 0.1$ (b). Кривые 1 соответствуют $w_0 = 10$, 2 — $w_0 = 1$, 3 — $w_0 = 0.1$.

При $w_p = 0$, что соответствует чистому нематику, $\kappa^* = 0$, поэтому условие $\kappa \geq \kappa^*$ выполняется всегда, а переход Фредерикса, как и должно быть [11], является переходом второго рода.

В случае жесткого сцепления магнитных частиц с нематической матрицей ($w_p \gg 1$) при фиксированном значении w_0 трикритический параметр κ^* определяется выражением (32), в котором $p = 4h_F^2 - \xi h_F$ и $\lambda = \sqrt{h_F^2 - \xi h_F}$.

На рис. 5 показана зависимость трикритического параметра сегрегации κ^* от энергии сцепления магнитных частиц с нематической матрицей w_p для $\xi = 0$ при различных значениях параметров ξ и w_0 . Видно, что с увеличением w_p и энергии сцепления с обкладками слоя w_0 трикритический параметр сегрегации κ^* увеличивается и при $w_p \gg 1$ асимптотически стремится к значению, которое определяется выражением (32), где $p = 4h_F^2 - \xi h_F$ и $\lambda = \sqrt{h_F^2 - \xi h_F}$. Такое асимптотическое поведение характерно также для дипольного режима ($\xi \gg 1$) при больших $w_p \sim 10^2$ и на рис. 5 не показано. Заметим, что значения трикритического параметра κ^* в дипольном ($\xi = 10$) и квадрупольном ($\xi = 0.1$) режимах отличаются примерно в 10^3 раз.

3.3. Переход Фредерикса первого рода

Результаты численного решения системы уравнений (4), (7), (8), (12)–(15) вблизи порога перехода Фредерикса показаны на рис. 6 для случая $\xi = 0$. Этот рисунок демонстрирует смену характера перехода Фредерикса из однородного состояния в неоднородное. Видно, что если сегрегационный эффект слабый ($\kappa = 5$), то ориентационный переход между однородным и неоднородным состояниями является фазовым переходом второго рода, как и переход Фредерикса в чистых ЖК. В случае сильного сегрегационного эффекта ($\kappa = 0.01$)

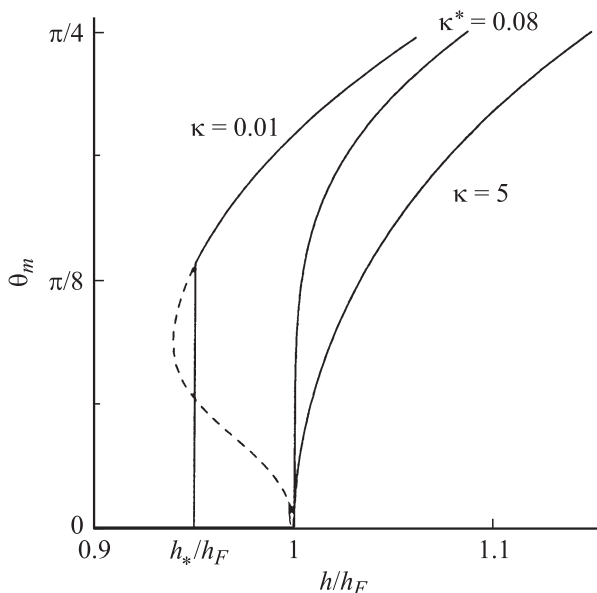


Рис. 6. Зависимость угла ориентации директора в середине слоя θ_m от напряженности магнитного поля h для ферронематика с $\xi = 10$, $w_p = 1$, $w_0 = 10$ и $\xi = 0$ вблизи перехода Фредерикса при различных значениях параметра сегрегации κ . Здесь κ^* — трикритическое значение параметра сегрегации, h_F — поле Фредерикса, h_* — поле равновесного перехода. Вертикальный отрезок на кривой $\kappa = 0.01$ отвечает переходу первого рода из состояния с однородным упорядочением в неоднородное состояние, штриховая кривая соответствует термодинамически неустойчивому состоянию ферронематика.

происходит переход Фредерикса первого рода из однородной фазы в неоднородную при $h = h_*$, где h_* — поле равновесного перехода первого рода, которое находится из условия равенства свободных энергий ферронематика в состоянии с однородным упорядочением \tilde{F}_U (16) и в состоянии с неоднородным упорядочением \tilde{F}_D (17). Для выбранных на рис. 6 значений параметров ферронематика численное решение системы уравнений (4), (7), (8), (12)–(15), (23) приводит к следующим значениям характерных полей: $h_F = 2.96$, $h_* = 2.82$ для $\kappa = 0.01 < \kappa^*$ и $h_* = h_F$ для $\kappa = \kappa^* = 0.08$ и $\kappa = 5 > \kappa^*$.

Заключение

В работе исследовано влияние энергии сцепления с поверхностью и сегрегационных эффектов на индуцированное магнитным полем ориентационное упорядочение ферронематика. Потенциал поверхностного сцепления был выбран в форме (3). Установлено, что ферронематик может находиться в одном из трех состояний, отвечающих однородному упорядочению, неоднородному упорядочению и состоянию насыщения. Показано, что при фиксированной энергии сцепления на обкладках слоя изменение внешнего магнитного поля приводит к ориентационным переходам между этими состояниями. Получены уравнения, определяющие поля перехода между состояниями с различным упорядочением, и найдены зависимости критических полей переходов между фазами от материальных параметров ферронематика и поверхностной анизотропии.

Установлено, что в зависимости от величины параметра анизотропии энергии поверхностного сцепления ξ переход между фазами с различным упорядочением может быть переходом как первого, так и второго рода. Найдено трикритическое значение параметра анизотропии поверхностного сцепления ξ^* (при $\xi > \xi^*$ происходят переходы первого рода из неоднородной фазы в состояние насыщения, при $\xi < \xi^*$ — второго рода). Показано, что существует критическое значение ξ^{**} , такое что при $\xi \geq \xi^{**}$ происходит переход первого рода из однородной фазы непосредственно в состояние насыщения, минуя неоднородную фазу. Обнаружено, что рост параметра анизотропии поверхностного сцепления ξ приводит к увеличению ориентационного скачка при фазовых переходах первого рода.

В работе также рассмотрено влияние сегрегационного эффекта на ориентационные свойства ферронематика. Обнаружено трикритическое поведение ферронематика вблизи перехода Фредерикса. Найдено аналитическое выражение для трикритического параметра сегрегации, определены его зависимости от материальных параметров ферронематика, энергии сцепления на обкладках слоя и энергии сцепления магнитных частиц с нематической матрицей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-02-96030).

Список литературы

- [1] Brochard F, Gennes P.G. de // J. de Phys. 1970. Vol. 31. P. 691–708.
- [2] Chen S.H., Amer N.M. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. P. 2298–2301.
- [3] Liang B.J., Chen S.-H. // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 39. P. 1441–1446.
- [4] Buluy O., Ouskova E., Reznikov Yu., Glushchenko A., West J., Reshetnyak V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002. Vol. 375. P. 81–87.
- [5] Burylov S.V., Raikher Yu.L. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. Vol. 258. P. 107–122.
- [6] Zadorozhnyi V.I., Sluckin T.J., Reshetnyak V.Yu., Thomas K.S. // SIAM J. Appl. Math. 2008. Vol. 68. P. 1688–1716.
- [7] Makarov D.V., Zakhlevnykh A.N. // Phys. Rev. E. 2010. Vol. 81. P. 051710–1–9.
- [8] Zakhlevnykh A.N., Sosnin P.A. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 146. P. 103–110.
- [9] Zakhlevnykh A., Shavkunov V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. Vol. 330. P. 593–599.
- [10] Zakhlevnykh A.N., Shavkunov V.S. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. Vol. 210. P. 279–288.
- [11] Blinov L.M., Chigrinov V.G. Electrooptic Effect in Liquid Crystal Materials. N.Y.: Springer-Verlag, 1994. 464 p.
- [12] Rapini A., Papoular M. // J. de Phys. Colloq. 1969. Vol. 30. P. C4-54–C4-56.
- [13] Sonin A.A. The Surface Physics of Liquid Crystals. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1995. 180 p.
- [14] Nehring J., Kmetz A.R., Scheffer T.J. // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. № 3. P. 850–857.
- [15] Yang K.H., Rosenblatt C. // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 43. P. 62–64.
- [16] Yakoyama H., Sprang H.A. van // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. P. 4520–4526.
- [17] Yang G.-G., Shj J.-R., Ling Y. // Liq. Cryst. 2000. Vol. 27. P. 875–882.
- [18] Yang G.-C., Zhang S.-H. // Liq. Cryst. 2002. Vol. 29. P. 641–646.
- [19] Захлевных А.Н., Семенова О.Р. // Вестник Перм. ун-та. Физика. 2008. Вып. 1(17). С. 80–86.
- [20] Захлевных А.Н., Семенова О.Р. // Вестник Перм. ун-та. Физика. 2009. Вып. 1(27). С. 52–59.
- [21] Zakhlevnykh A.N., Semenova O.R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. Vol. 540. P. 219–226.
- [22] Yang G.-C., Guan R.-H., Huai J. // Liq. Cryst. 2003. Vol. 30. P. 1225–1233.
- [23] Zakhlevnykh A.N. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 269. P. 238–244.