

УДК 532.783:539.22

К МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

© 2022 г. Д. А. Петров*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Пермский государственный национальный исследовательский университет”, Пермь, Россия

*E-mail: petrovda@bk.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Рассмотрена молекулярно-статистическая теория среднего поля суспензий анизометричных магнитных частиц в нематических жидких кристаллах. Изучены температурные зависимости параметров порядка системы. Показано, что в зависимости от температуры суспензия может находиться в одной из фаз: изотропная жидкость, антиферромагнитный нематик или ферромагнитный нематик.

DOI: 10.31857/S0367676522020235

В 2013 г. была опубликована статья [1], в которой анонсировалось успешное получение ферромагнитных жидких кристаллов (ЖК). Такие композитные материалы представляют собой разбавленные суспензии коллоидных магнитных частиц в нематическом ЖК с отличной от нуля результирующей намагниченностью в отсутствие внешнего магнитного поля. Несмотря на то, что ферромагнитные ЖК были теоретически предсказаны более полувека назад [2], их экспериментальная реализация осуществлена лишь относительно недавно [3–6]. Причина в том, что ранее использованные в качестве примеси вытянутые магнитные частицы обладают большим отношением энергии магнитного диполь-дипольного взаимодействия к тепловой энергии, что приводило к появлению цепочечных агрегатов частиц [7], которые не способны образовывать спонтанное упорядочение. В работе [1] эта проблема была решена путем использования в качестве примеси дискообразных магнитных частиц с гомеотропным сцеплением ЖК с поверхностью диска. Несмотря на более чем полувековую историю изучения ЖК композитов дипольных частиц лишь недавно была предложена молекулярно-статистическая теория [8, 9], в рамках которой удалось описать появление спонтанной намагниченности ЖК суспензий. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию этой теории.

Рассмотрим однородную однодоменную ЖК-суспензию как бинарную смесь N_n мезогенных молекул и N_p анизометричных частиц. Ориентацию отдельной стержнеобразной молекулы ЖК и дискообразной частицы соответственно будем

описывать симметричными бесследовыми тензорами второго ранга

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

Здесь $v_{\alpha i}$ – единичный вектор вдоль главной оси α -ой молекулы ($\alpha = \overline{1, N_n}$), $e_{\beta i}$ – единичный вектор нормали к поверхности β -ой частицы ($\beta = \overline{1, N_p}$).

Согласно работе [1] предположим, что поверхность дискообразных магнитных частиц гомеотропно сцеплена с ЖК-матрицей, а магнитные моменты $\vec{\mu}_{\beta} = \mu \vec{e}_{\beta}$ направлены ортогонально плоскостям дисков (μ – величина магнитного момента). В случае, когда ЖК находится в мезоморфном состоянии, магнитные моменты частиц спонтанно упорядочиваются. Для описания спонтанной намагниченности частиц введем векторный параметр порядка

$$\vec{M} = \frac{1}{\mu N_p} \sum_{\beta=1}^{N_p} \vec{\mu}_{\beta}. \quad (2)$$

Между тонким диском с гомеотропным сцеплением и тонким стержнем с планарным сцеплением с ЖК-матрицей существует топологическое сходство. Таким образом, под планарным сцеплением будем подразумевать $\vec{v}_{\alpha} \parallel \vec{e}_{\beta}$.

Макроскопические тензоры ориентации компонентов суспензии и векторный параметр порядка соответственно могут быть получены в результате статистического усреднения тензоров v_{ik}^{α} , e_{ik}^{β} и вектора \vec{e}_{β} . Полагая, что в отсутствие

внешнего магнитного поля главные оси нематического порядка ЖК и частиц совпадают (планарное сцепление), то макроскопические тензоры ориентации, получаемые путем статистического усреднения тензоров (1), и векторный параметр порядка (2) могут быть представлены через один вектор – директор \vec{n} :

$$\begin{aligned}\eta_{ik} &= \langle v_{ik}^\alpha \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \eta \left(n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \\ S_{ik} &= \langle e_{ik}^\beta \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} S \left(n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \\ \vec{M} &= \langle \vec{e}_\beta \rangle = M \vec{n}.\end{aligned}\quad (3)$$

Здесь η – скалярный нематический параметр порядка ЖК, S – скалярный и M – полярный (магнитный) параметры порядка частиц. В приближении среднего поля эти параметры порядка представляют собой второй $P_2(x)$ и первый $P_1(x)$ полиномы Лежандра, усредненные по одночастичным функциям распределения молекул ЖК w_n и частиц w_p по ориентациям их выделенных осей:

$$\begin{aligned}\eta &= \langle P_2(\vec{n} \cdot \vec{v}) \rangle = \int P_2(\vec{n} \cdot \vec{v}) w_n(\vec{n} \cdot \vec{v}) d\vec{v}, \\ S &= \langle P_2(\vec{n} \cdot \vec{e}) \rangle = \int P_2(\vec{n} \cdot \vec{e}) w_p(\vec{n} \cdot \vec{e}) d\vec{e}, \\ M &= \langle P_1(\vec{n} \cdot \vec{e}) \rangle = \int P_1(\vec{n} \cdot \vec{e}) w_p(\vec{n} \cdot \vec{e}) d\vec{e}.\end{aligned}\quad (4)$$

Согласно [8] запишем выражение для плотности свободной энергии ЖК суспензии анизотропных ферромагнитных частиц

$$\begin{aligned}F \frac{v_n}{\lambda V} &= -\frac{1}{2} y_n^2 \eta_{ik} \eta_{ik} + y_n \tau \langle \ln w_n \rangle + y_p \gamma \tau \langle \ln w_p \rangle - \\ &- y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik} S_{ik} - y_n y_p \gamma \omega_m \eta_{ik} M_i M_k.\end{aligned}\quad (5)$$

Здесь $y_n = N_n v_n / V$ и $y_p = 1 - y_n = N_p v_p / V$ – объемные доли компонентов суспензии (v_n и v_p – соответственно объемы молекулы ЖК и частицы), $\gamma = v_n / v_p$. Роль константы среднего поля здесь играет величина $\lambda = A_{nn} / v_n$, для которой A_{nn} характеризует интенсивность межмолекулярного взаимодействия [11]. Параметры среднего поля (сцепления) $\omega = A_{np} / A_{nn}$ и $\omega_m = A_m / A_{nn}$ описывают соответственно относительное немагнитное и магнитное ориентационные взаимодействия между молекулами ЖК и примесными частицами A_{np} и A_m по сравнению с взаимодействием только между молекулами A_{nn} [9, 11]. Здесь также определена безразмерная температура $\tau = k_b T / \lambda$ (k_b – постоянная Больцмана).

В выражении (5) первые два слагаемых отвечают за плотность свободной энергии нематической дисперсионной среды. Третье слагаемое – это энтропийный вклад ансамбля примесных частиц. Четвертое слагаемое имеет немагнитное ван-дер-

ваальсово происхождение и позволяет учесть ориентационную связь между молекулами и анизотропными частицами. Последний пятый вклад учитывает связь между нематической матрицей и намагнитченностью дисперсной фазы. Подобное слагаемое ранее было рассмотрено в рамках феноменологической теории Ландау–де Жена [10, 12] для описания ферромагнитного порядка примесных частиц в ЖК-матрице.

В результате вычисления всех сверток и варьирования (5) по функциям распределения w_n и w_p получим равновесные выражения

$$\begin{aligned}w_n &= \frac{1}{4\pi} \frac{\exp\{\sigma_n \cos^2 \theta_n\}}{g(\sigma_n, 0)}, \\ w_p &= \frac{1}{4\pi} \frac{\exp\{\sigma_p \cos^2 \theta_p + \zeta \cos \theta_p\}}{g(\sigma_p, \zeta)},\end{aligned}\quad (6)$$

где $\cos \theta_n = \vec{n} \cdot \vec{v}$ и $\cos \theta_p = \vec{n} \cdot \vec{e}$. Здесь также введены обозначения

$$\begin{aligned}\sigma_n &= \frac{3}{2\tau} \left[y_n \eta + y_p \gamma \omega S + \frac{\sqrt{6}}{3} y_p \gamma \omega_m M^2 \right], \\ \sigma_p &= \frac{3}{2\tau} y_n \omega \eta, \quad \zeta = \frac{2\sqrt{6}}{3\tau} y_n \omega_m \eta M\end{aligned}\quad (7)$$

и определена функция

$$g(\sigma, \zeta) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp\{\sigma x^2 + \zeta x\} dx.\quad (8)$$

Подстановка (6) в (4) позволяет получить уравнения ориентационного равновесия:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{3}{2} \frac{\partial \ln g(\sigma_n, 0)}{\partial \sigma_n} - \frac{1}{2}, \quad S = \frac{3}{2} \frac{\partial \ln g(\sigma_p, \zeta)}{\partial \sigma_p} - \frac{1}{2}, \\ M &= \frac{\partial \ln g(\sigma_p, \zeta)}{\partial \zeta}.\end{aligned}\quad (9)$$

Система уравнений (9) допускает несколько типов решений, отвечающих различным фазовым состояниям суспензии. Первое решение соответствует высокотемпературной изотропной фазе (I), для которой $\eta = S = M = 0$. Второе решение отвечает антиферромагнитной нематической фазе (AFMN) $\eta > 0$, $S > 0$ и $M = 0$, а третье – ферромагнитной нематической фазе (FMN), для которой $\eta > 0$, $S > 0$ и $M \neq 0$. На рис. 1а представлена диаграмма фазовых состояний суспензии в терминах приведенной температуры T/T_c (T_c – температура равновесного фазового перехода между нематической и изотропной фазами для обычного ЖК) и параметра среднего поля ω_m , отвечающего за интенсивность магнитного взаимодействия молекул ЖК с примесными частицами. В расчетах использовались значения пара-

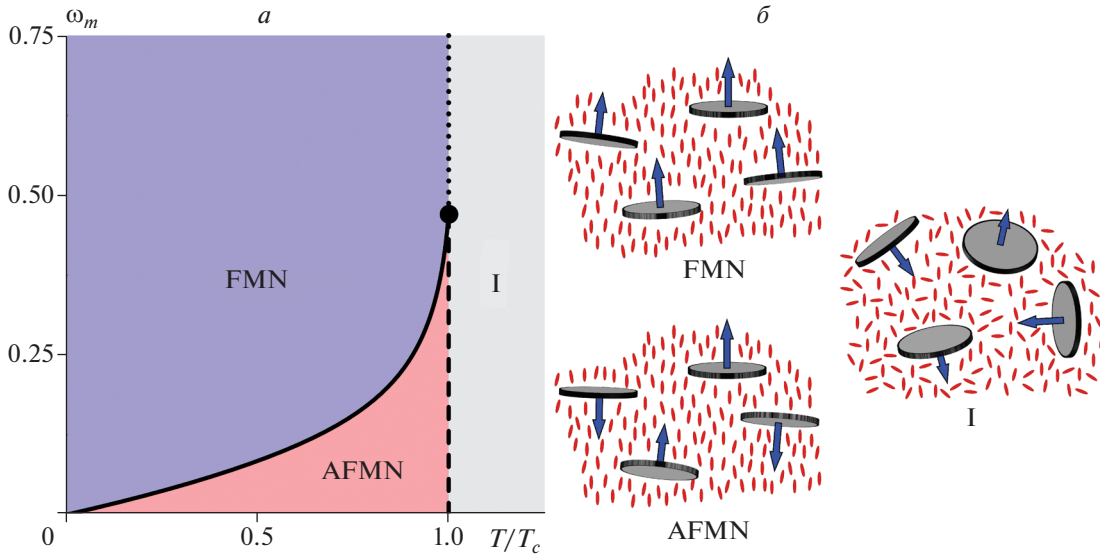


Рис. 1. Диаграмма ориентационных фаз суспензии в терминах приведенной температуры T/T_c и параметра сцепления ω_m (а); схематическое представление изотропной I, антиферромагнитной нематической AFMN и ферромагнитной нематической FMN фаз (б).

метров из работ [8], являющиеся типичными для ферромагнитных ЖК суспензий [1] $y_p = 3 \cdot 10^{-4}$, $\gamma = 2.107 \cdot 10^{-5}$, $\omega = 1.2$, $\lambda = 1.934 \cdot 10^{-20}$ Дж и $T_c = 308.4$ К. На рис. 1б схематически изображены FMN, AFMN и I фазы, где стрелками обозначены направления магнитных моментов дискообразных частиц. Из рис. 1а видно, что при параметрах $\omega_m > \omega_m^T = 0.4703$, где ω_m^T отвечает тройной точке I-AFMN-FMN (черный круг на рис. 1а), в суспензии возможен прямой переход из изотропной фазы в упорядоченное ферромагнитное состояние, которому отвечает фазовый переход первого рода (пунктирная прямая). Для $\omega_m < \omega_m^T$ переход из высокотемпературной I фазы сначала происходит в AFMN состояние и лишь с дальнейшим уменьшением температуры появляется спонтанная намагниченность и система переходит в FMN фазу. Этим переходам соответственно отвечают фазовые переходы первого и второго рода (штриховая и сплошная кривая). Здесь стоит отметить, что из-за малой объемной доли примеси и относительно больших размеров частиц по сравнению с молекулами ЖК ($y_p \ll 1$ и $\gamma \ll 1$) температуры T_{FI} и T_{AI} переходов между I фазой и упорядоченными FMN и AFMN фазами соответственно почти не зависят от параметра ω_m и очень слабо отличаются от T_c . Для построения фазовой диаграммы значение T_{FI} (T_{AI}) определялось путем численного решения системы уравнений (9) совместно с условием равенства свободных энергий

соответственно упорядоченной FMN (AFMN) и изотропной фаз.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости параметров порядка ЖК и ансамбля частиц, полученные в результате численного решения системы уравнений (9) соответственно для $\omega_m = 0.37 < \omega_m^T$ и $\omega_m = 0.57 > \omega_m^T$. На этих рисунках сплошные кривые соответствуют термодинамически устойчивым состояниям, а пунктирные – неустойчивым и метастабильным состояниям. Вертикальные отрезки прямых отвечают равновесным переходам первого рода FMN-I или AFMN-I. Из рис. 2а видно, что в соответствии с фазовой диаграммой (см. рис. 1а) с понижением температуры I фаза теряет устойчивость и при $T = T_{AI}$ происходит переход первого рода в AFMN фазу, для которой температурные зависимости параметров порядка $\eta \equiv \eta_A$ и $S \equiv S_A$ ($M \equiv 0$) определяются из совместного решения первых двух уравнений системы (9). С дальнейшим понижением температуры при $T = T_{FA}$, где $T_{FA}/T_c = 0.9776$, в суспензии появляется спонтанная намагниченность и происходит переход в FMN фазу (см. рис. 2б). Зависимости параметров порядка от температуры в этой фазе $\eta \equiv \eta_F$, $S \equiv S_F$ и $M \neq 0$ определяются путем решения всех уравнений системы (9). Из рис. 2а видно, что значения нематического параметра порядка ансамбля частиц $S_F > S_A$ (на рис. 2а значениям S_A в FMN фазе отвечает пунктирная кривая), в то время как для ЖК подсистемы значения η_F и η_A слабо отличаются и ложатся на одну кривую. Температура пе-

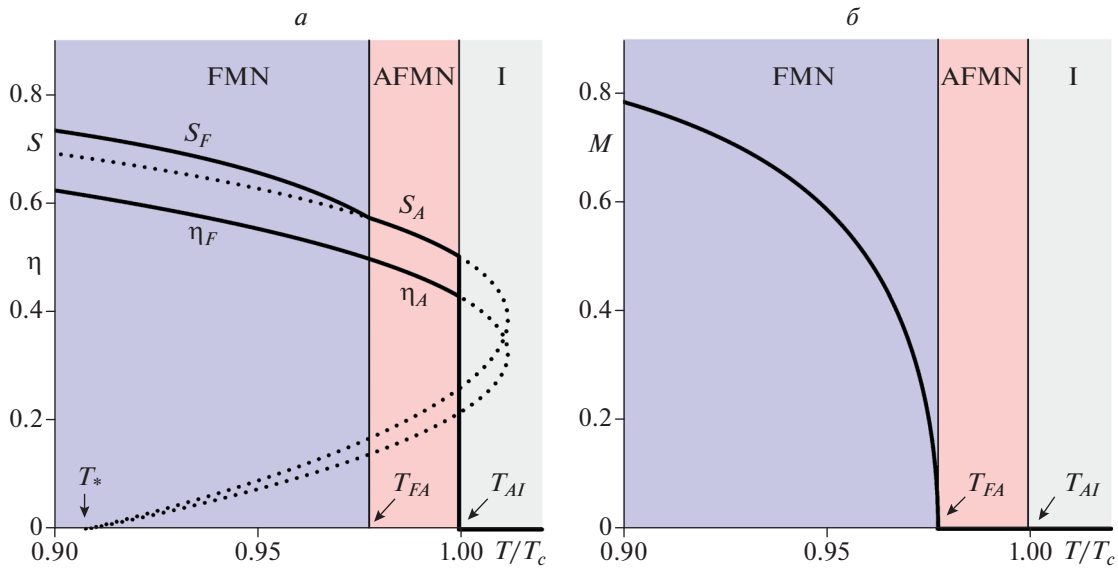


Рис. 2. Температурные зависимости нематических параметров порядка компонентов суспензии (а) и магнитного параметра порядка частиц (б) для $\omega_m < \omega_m^T$. Последовательность переходов FMN-AFMN-I. Здесь T_{FA} – температура перехода между FMN и AFMN фазами, T_{AI} – температура перехода между AFMN и I фазами, T_* – температура абсолютной неустойчивости I фазы относительно перехода в AFMN состояние. Сплошные линии – термодинамически устойчивые ветви, пунктирные – метастабильные и неустойчивые.

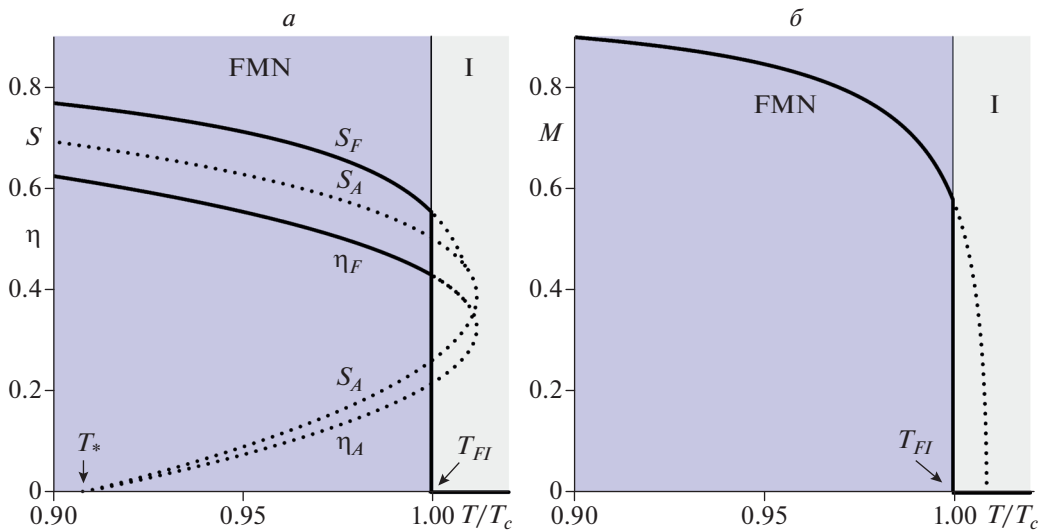


Рис. 3. Температурные зависимости нематических параметров порядка компонентов суспензии (а) и магнитного параметра порядка частиц (б) для $\omega_m > \omega_m^T$. Прямой переход FMN-I. Здесь T_{FI} – температура перехода между FMN и I фазами, T_* – температура абсолютной неустойчивости I фазы относительно перехода в AFMN состояние. Сплошные линии – термодинамически устойчивые ветви, пунктирные – метастабильные и неустойчивые.

рехода FMN–AFMN может быть определена в результате решения системы уравнений (9) при $M = 0$ совместно с условием потери устойчивости FMN фазы $\partial^2 F / \partial M^2|_{M=0} = 0$, которое имеет вид

$$\tau = (2/3)^{3/2} y_n \omega_m \eta (2S + 1). \tag{10}$$

При $S = 0$ этот результат совпадает с тем, что был ранее получен в работе [9].

На рис. 3 рассмотрен случай, когда в суспензии происходит прямой переход первого рода из изотропной жидкости в упорядоченную ферромагнитную фазу, минуя антиферромагнитное состояние. Во всем температурном диапазоне реше-

ния, отвечающие AFMN фазе η_A , S_A и $M = 0$, являются термодинамически неустойчивыми по отношению либо к I фазе при $T > T_{FI}$, либо к FMN фазе при $T < T_{FI}$.

На рис. 2 и 3 также присутствует температура абсолютной неустойчивости изотропной фазы по отношению к переходу в AFMN состояние T_* . Согласно работе [11] при $y_p \gamma \omega^2 / y_n \ll 1$ выражение для этой температуры имеет вид

$$T_* = \frac{\lambda y_n}{5k_b} \left(1 + \frac{y_p \gamma \omega^2}{y_n} \right) \quad (11)$$

и для рассматриваемых значений материальных параметров с большой степенью точности совпадает с точкой Кюри для беспримесного ЖК $\tau_* = k_b T_* / \lambda \approx 0.2$.

Подводя итог, нужно отметить, что предложенная молекулярно-статистическая теория среднего поля суспензий анизометричных ферромагнитных частиц в ЖК позволяет описать последовательность переходов изотропная жидкость—антиферромагнитный нематик—ферромагнитный нематик или один прямой переход из изотропной фазы в ферромагнитное нематическое состояние. Представленные в настоящей работе фазовые диаграммы и температурные зависимости параметров порядка согласуются с результатами, полученными в рамках феноменологической теории Ландау—де Жена [10, 12]. Преимущество предлагаемого в статье подхода заключается в том, что он позволяет описать ориентационную и магнитную структуру ЖК композита во всей температурной области существования мезофазы, в отличие от теории Ландау—де Жена, результаты которой как известно применимы лишь в окрестности точки фазового перехода. Кроме этого, предложенная теория основывается на тензорной форме записи плотно-

сти свободной энергии (5). Это позволяет, задавая симметрию макроскопических тензоров ориентации (3), рассматривать в дальнейшем не только оптически одноосные, так и двуосные фазы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-02-00231) и Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС”. Автор выражает благодарность Павлу Васильевичу Краузину и анонимному рецензенту за ценные замечания к исходному варианту статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mertelj A., Lisjak D., Drogenik M., Čopič M. // Nature. 2013. V. 504. P. 237.
2. Brochard F., de Gennes P.G. // J. de Physique. 1970. V. 31. P. 691.
3. Potisk T., Svenšek D., Brand H.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. Art. No. 097802.
4. Sebastián N., Osterman N., Lisjak D. et al. // Soft Matter. 2018. V. 14. P. 7180.
5. Sebastian N., Lisjak D., Čopič M. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 267. P. 377.
6. Potisk T., Mertelj A., Sebastián N. et al. // Phys. Rev. E. 2018. V. 97. Art. No. 012701.
7. Morozov K.I. // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. Art. No. 011704.
8. Petrov D.A. // Phys. Rev. E. 2020. V. 101. Art. No. 030701(R).
9. Петров Д.А., Скоков П.К. // Жидк. крист. и их практ. исполъз. 2020. Т. 20. № 4. С. 63; Petrov D.A., Skokov P.K. // Liq. Cryst. Appl. 2020. V. 20. No. 4. P. 63.
10. Pleiner H., Jarkova E., Müller H.-W., Brand H.R. // Magnetohydrodynamics. 2001. V. 37. No. 3. P. 254.
11. Захлевных А.Н., Лубнин М.С., Петров Д.А. // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 5(11). С. 1041; Zakhlevnykh A.N., Lubnin M.S., Petrov D.A. // J. Exp. Theor. Phys. 2016. V. 123. No. 5. P. 908.
12. Khalilov T., Makarov D., Petrov D. // Crystals. 2021. V. 11. Art. No. 639.

On the molecular-statistical theory of ferromagnetic liquid crystal suspensions

D. A. Petrov*

Perm State University, Perm, 614990 Russia

*e-mail: petrovda@bk.ru

A molecular-statistical mean-field theory is considered for suspensions of anisometric magnetic particles in nematic liquid crystals. The temperature dependences of the order parameters of the system are studied. It is shown that, depending on the temperature, the suspension can be in one of the phases: isotropic liquid, antiferromagnetic nematic, or ferromagnetic nematic.