

УДК 532.783

ПОРОГОВЫЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ В РАСКРУЧЕННОЙ ФАЗЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СУСПЕНЗИИ КВАДРУПОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

© 2022 г. Д. П. Сокольчик¹, *, Д. В. Макаров¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Пермский государственный национальный исследовательский университет”, Пермь, Россия

*E-mail: dsokolchik@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Изучены ориентационные фазовые переходы в суспензии диамагнитных частиц на основе холестерического жидкого кристалла с мягким (конечным) гомеотропным сцеплением между подсистемами при однородном распределении примеси. Исследована взаимная ориентация директоров каждой из подсистем в раскрученном состоянии суспензии. Найдены критические значения параметров, соответствующие границам однородных ориентационных фаз.

DOI: 10.31857/S0367676522020272

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы (ЖК) — это вещества, сочетающие в себе свойства жидкостей (текучесть) и кристаллических твердых тел (анизотропия) [1]. Одной из разновидностей ЖК являются холестерические жидкие кристаллы (ХЖК), которые помимо дальнего ориентационного порядка в расположении молекул, характеризуются спонтанной спиральностью — вращением молекул в направлении, перпендикулярном их длинным осям. Их спиральная ориентационная структура может быть обратимым образом деформирована внешним воздействием [2]. Так, постоянное [3] или вращающееся [4] магнитное поле способно индуцировать переход ориентационной структуры в однородное состояние (переход холестерик—нематик). Раскручивание спирали обеспечивается так называемым квадрупольным (диамагнитным) механизмом, связанным с воздействием поля на анизотропную матрицу ХЖК. Добавление примесных магнитных частиц планарно сцепленных с матрицей, как показано в работе [5], должно привести к уменьшению величины управляющего магнитного поля. В этом случае появляется дополнительный способ влияния на систему, обусловленный воздействием поля на магнитные моменты феррочастиц (дипольный механизм). Он линейен по напряженности поля и определяет поведение суспензии в слабых полях. Однородные ориентационные фазы в такой жидкокристаллической суспензии (с дипольным и квадрупольным механизмами воздействия) при различных формах потенциала сцепления между частицами и молекулами ЖК были изучены в ра-

ботах [6–8]. В данной работе в качестве примесной подсистемы рассматриваются диамагнитные (квадрупольные) частицы, например, углеродные нанотрубки [9–14]. Анализируются возможные ориентационные фазы в суспензии квадрупольных частиц на основе ХЖК, в которые она может перейти при раскручивании спиральной структуры. Рассматривается конечное гомеотропное сцепление между подсистемами, приводящее к конкуренции между двумя квадрупольными механизмами влияния магнитного поля на суспензию.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим неограниченный образец ЖК-суспензии диамагнитных частиц на основе холестерического жидкого кристалла (рис. 1). Внешнее магнитное поле направим перпендикулярно оси холестерической спирали: $\vec{H} = (0, H, 0)$. В континуальном подходе особенности ориентационных переходов ЖК-суспензии могут быть изучены из условия минимума функционала полной свободной энергии $F = \int_V F_V dV$, F_V — объемная плотность свободной энергии суспензии, помещенной в магнитное поле. Будем описывать ориентационную структуру суспензии с однородным распределением диамагнитных частиц в матрице (бессегрегационный предел), учитывая конечное сцепление между примесной и жидкокристаллической подсистемами. В этом случае объемная плотность будет содержать следующие вклады [15–17]:

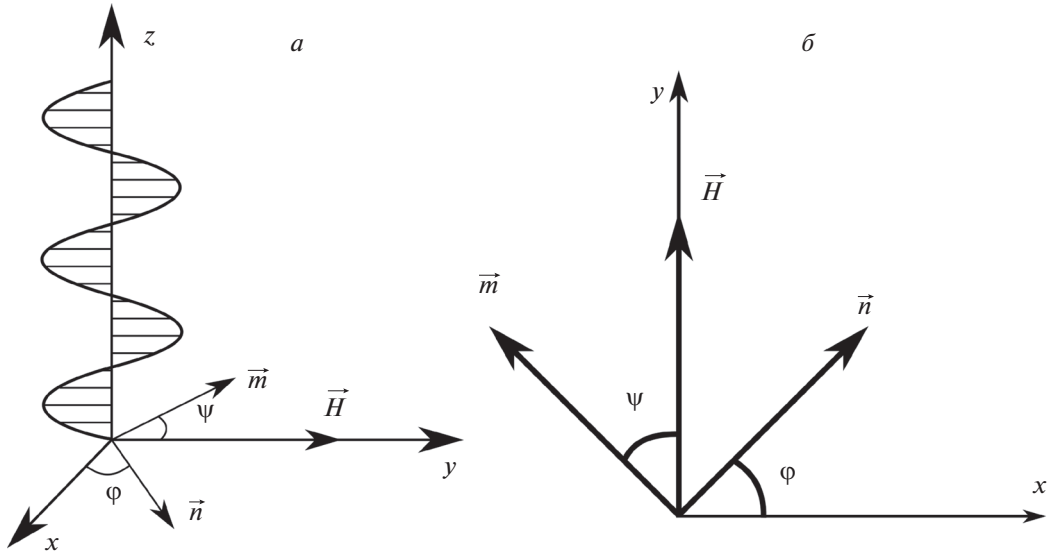


Рис. 1. Геометрия задачи в трехмерном пространстве (а), на плоскости $x - y$ (б).

$$F_V = F_1 + F_2 + F_3 + F_4,$$

$$F_1 = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\text{div } \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n} + q_0)^2 + K_{33} (\vec{n} \times \text{rot } \vec{n})^2 \right], \quad (1)$$

$$F_2 = -\frac{1}{2} \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{H})^2, \quad F_3 = -\frac{1}{2} \chi_a^p f (\vec{m} \cdot \vec{H})^2, \quad F_4 = \frac{W}{d} f (\vec{m} \cdot \vec{n})^2.$$

Здесь \vec{n} – директор ХЖК, K_{11} , K_{22} , K_{33} – модули ориентационной упругости ХЖК (константы Франка), q_0 – волновое число спиральной структуры ХЖК, χ_a – анизотропия диамагнитной восприимчивости ХЖК, \vec{m} – директор диамагнитных частиц (единичный вектор, характеризующий направление преимущественной ориентации длинных осей частиц), χ_a^p – анизотропия диамагнитной восприимчивости примесных частиц, f – объемная доля диамагнитных частиц в суспензии, W – поверхностная плотность энергии сцепления молекул ХЖК с частицами, которую будем считать положительной, d – поперечный диаметр частицы. Слагаемое F_1 – плотность свободной энергии ориентационно-упругих деформаций ХЖК (потенциал Франка), вклады F_2 и F_3 описывают квадрупольное взаимодействие ЖК-матрицы и примесных частиц с магнитным полем \vec{H} , F_4 – объемная плотность энергии ориентационного взаимодействия ЖК-матрицы и диамагнитных частиц.

В отсутствие внешнего магнитного поля \vec{H} векторные поля \vec{n} и \vec{m} являются пространственно-однородными в плоскости xOy , а вследствие положительности поверхностной плотности энергии W они будут направлены ортогонально друг другу

($\vec{n} \perp \vec{m}$). Кроме того, в пространстве они непрерывно поворачиваются вокруг оси холестерической спирали с шагом $p_0 = 2\pi/q_0$. Включение магнитного поля $\vec{H} = (0, H, 0)$ деформирует исходную ориентационную структуру суспензии в плоскости, ортогональной оси спирали, что позволяет искать поля директоров в следующем виде:

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

Учитывая соотношения (2) и однородное распределение частиц $f = f_0 \equiv \frac{Nv_p}{V}$ (где N – число частиц, v_p – объем частицы, V – объем образца), безразмерная объемная плотность свободной энергии суспензии примет вид:

$$\tilde{F}_V = \frac{F_V}{K_{22}q_0^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{d\zeta} - 1 \right)^2 - \frac{h^2}{2} (\sin^2 \varphi + \gamma \cos^2 \psi) + \sigma \sin^2(\varphi - \psi), \quad (3)$$

где $\zeta = q_0 z$ – безразмерная координата, $h = H/q_0 \sqrt{\chi_a/K_{22}}$ – безразмерная напряженность магнитного поля, $\gamma = \chi_a^p f_0 / \chi_a$ – отношение удельных анизотропий диамагнитных восприимчиво-

стей примесных частиц и ХЖК, $\sigma = Wf_0 / (dK_{22}q_0^2)$ – безразмерная энергия сцепления между ХЖК-матрицей и диамагнитными частицами.

Полагая анизотропию холестерика $\chi_a \approx 10^{-6} - 10^{-7}$ и примесных частиц (нанотрубок) $\chi_a^p \approx 10^{-5} - 10^{-4}$, а среднюю концентрацию примеси в суспензии $f_0 \approx 10^{-3}$, получаем диапазон значений параметра $|\gamma| \approx 0.1 - 1$. Отрицательное значение γ может быть достигнуто за счет отрицательной диамагнитной анизотропии ХЖК или диамагнитной примеси. Будем считать модуль упругости Франка $K_{22} \approx 10^{-12}$ Н, волновое число спирали $q_0 \approx 10^2 - 10^4$, энергию сцепления между молекулами ЖК и частицами примеси $W \approx 10^{-7} - 10^{-3}$ Н/м. Таким образом, значения безразмерной напряженности магнитного поля $h \approx 10^{-2}$. Для примесных частиц диаметром $d \approx 20 - 50$ нм значение параметра сцепления может варьироваться в пределах $\sigma \approx 10 - 10^5$. При этом для примесных частиц должно выполняться условие $l/d \geq 10$, где l – длина частицы [5, 7, 16].

Минимизация по углам φ и ψ свободной энергии суспензии с учетом (3) приводит к уравнению равновесия:

$$\frac{d^2\varphi}{d\zeta^2} + \frac{h^2}{2} \sin 2\varphi - \sigma \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (4)$$

$$h^2\gamma \sin 2\psi - 2\sigma \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (5)$$

описывающим ориентационное поведение ЖК-суспензии в рассматриваемой геометрии задачи. В раскрученной ориентационной фазе углы поворота директоров не зависят от пространственных координат, соответственно слагаемое, содержащее вторую производную угла φ , будет равно нулю, и система (4)–(5) упростится следующим образом:

$$h^2 \sin 2\varphi_0 = 2\sigma \sin 2(\varphi_0 - \psi_0), \quad (6)$$

$$h^2\gamma \sin 2\psi_0 = 2\sigma \sin 2(\varphi_0 - \psi_0). \quad (7)$$

Система (6)–(7) определяет ориентационные состояния суспензии в раскрученной фазе с углами φ_0, ψ_0 , и имеет три решения, отвечающие следующим однородным фазам: гомеотропной, угловой и планарной. При этом в зависимости от значения параметра γ реализуется один из двух вариантов гомеотропной фазы с различной ориентацией директоров относительно направления внешнего магнитного поля.

ПОРОГОВЫЕ ПОЛЯ

Первое решение системы уравнений (6) и (7), $\varphi_0 = \psi_0 = 0$, соответствует гомеотропной фазе (I) с ортогональными друг другу директорами \vec{n} и \vec{m} , причем директор примесных частиц \vec{m} ориентируется по полю \vec{H} , а директор ЖК \vec{n} – ортогонально ему. Это решение существует, если удельная анизотропия диамагнитной восприимчивости примеси больше, чем анизотропия восприимчивости ЖК подсистемы, что соответствует параметру $\gamma > 1$. Разложение уравнений (6)–(7) по малым отклонениям углов ориентации директоров вблизи нулевых значений φ_0 и ψ_0 приводит к линейной системе уравнений, из условия существования нетривиальных решений которой получается следующее значение порогового поля:

$$h_{\perp 1} = \sqrt{\frac{2\sigma(\gamma - 1)}{\gamma}}. \quad (8)$$

Второе решение системы (6)–(7), $\varphi_0 = \psi_0 = \pi/2$, определяет гомеотропную фазу (II), в которой директор ЖК \vec{n} ориентируется параллельно приложенному полю \vec{H} . Такой случай реализуется, если параметр, характеризующий отношение удельных анизотропий восприимчивости $\gamma < 1$. Значение поля перехода в данную ориентационную фазу

$$h_{\perp 2} = \sqrt{\frac{2\sigma(1 - \gamma)}{\gamma}}. \quad (9)$$

Кроме того, система (6)–(7) допускает и нетривиальные решения, отвечающие угловой фазе (III), в которой φ_0 и ψ_0 не равны 0 или $\frac{\pi}{2}$, а подчиняются следующим распределениям:

$$\cos 2\psi_0 = \frac{h^2}{4\sigma} - \frac{\sigma(\gamma^2 - 1)}{\gamma^2 h^2}, \quad (10)$$

$$\sin 2\varphi_0 = \gamma \sqrt{1 - \left(\frac{h^2}{4\sigma} - \frac{\sigma(\gamma^2 - 1)}{\gamma^2 h^2} \right)^2}. \quad (11)$$

Наконец, возможно решение $\varphi_0 = \pi/2$ и $\psi_0 = 0$ для планарной ориентационной фазы (IV) с параллельными полю векторами \vec{n} и \vec{m} . Значение порогового поля перехода в эту фазу

$$h_{\parallel} = \sqrt{\frac{2\sigma(1 + \gamma)}{\gamma}}. \quad (12)$$

Границы указанных однородных ориентационных состояний раскрученной суспензии изображены на фазовых диаграммах рис. 2. Кривые, определяемые формулами (8), (9), (12), делят плоскость $h - \gamma$ (см. рис. 2а) на четыре области,

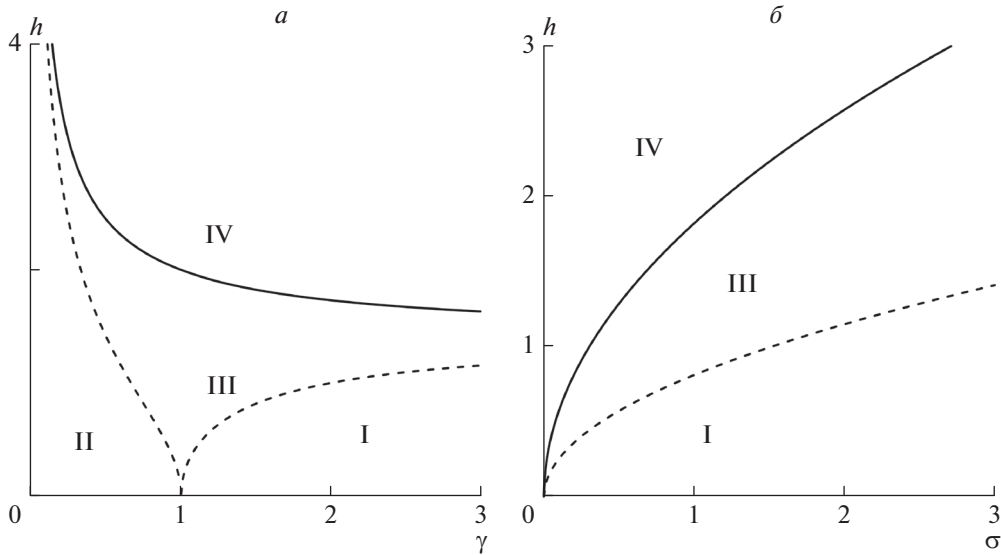


Рис. 2. Ориентационные фазы раскрученной суспензии на плоскости $h - \gamma$ при $\sigma = 1$ (а), на плоскости $h - \sigma$ при $\gamma = 1.5$ (б). Штриховыми линиями показаны границы перехода между гомеотропной и угловой фазами h_{\perp} , сплошными линиями — границы перехода между угловой и планарной фазами h_{\parallel} .

соответствующие фазам I–IV. В слабых магнитных полях устойчива гомеотропная фаза. При отношении удельных анизотропий диамагнитных восприимчивостей подсистем $\gamma > 1$ с ростом напряженности при $h \geq h_{\perp}$ (8) система в раскрученном состоянии будет находиться в гомеотропной фазе (I). В этом случае поле ориентирует суспензию таким образом, что директор диамагнитных частиц \vec{m} поворачивается в направлении поля \vec{H} : $\vec{m} \parallel \vec{H} \perp \vec{n}$. В этой фазе упорядочение осуществляется квадрупольным механизмом примесной подсистемы. Если параметр $\gamma < 1$, т.е. удельная анизотропия магнитной восприимчивости холестерика больше, чем у диамагнитных частиц, то при $h \geq h_{\perp}$ (9) система перейдет в гомеотропную фазу (II). В этом случае директор ЖК \vec{n} ориентирован вдоль поля \vec{H} : $\vec{n} \parallel \vec{H} \perp \vec{m}$, — упорядочение в системе осуществляется квадрупольным механизмом жидкокристаллической матрицы.

При напряженностях магнитного поля $h_{\perp} < h < h_{\parallel}$ раскрученное состояние суспензии будет соответствовать угловой фазе (III), в которой угол между директорами лежит в интервале значений от 0 до $\pi/2$. В данной фазе происходит изменение условий сцепления (от гомеотропных к планарным) между примесной и жидкокристаллической подсистемами: при увеличении напряженности оба директора стремятся выстроиться вдоль поля. При $h \geq h_{\parallel}$ реализуется параллельная ориентация директоров $\vec{n} \parallel \vec{H} \parallel \vec{m}$, соответствующая планарной ориентационной фазе (IV). Здесь поле h_{\parallel} можно

интерпретировать как поле насыщения. Ширина переходной области $h_{\perp} - h_{\parallel}$, т.е. ширина угловой фазы (III), существенно зависит от параметра γ . Наибольшая ширина достигается при $\gamma = 1$, когда равны удельные анизотропии восприимчивостей обеих подсистем. В случае малых γ , например, при малой концентрации примесной фазы, вклад диамагнитных частиц становится несущественным, и необходимо приложить большое поле, чтобы нарушить гомеотропную ориентацию директоров — график зависимости $h(\gamma)$ неограниченно возрастает при $\gamma = 0$ (см. рис. 2а). Устремив γ к бесконечности в выражениях (8) и (12), получаем одинаковые асимптотики для критических полей h_{\perp} и h_{\parallel} :

$$h_* = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} h_{\perp} = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} h_{\parallel} = \sqrt{2}\sigma, \quad (13)$$

поэтому при увеличении параметра γ ширина угловой фазы (III) стремится к нулю, а значит переход из гомеотропной фазы (I) в планарную фазу (IV) будет происходить скачком.

Как видно из рис. 2б, увеличение энергии сцепления σ между ХЖК и диамагнитными частицами приводит к повышению пороговых полей h_{\perp} и h_{\parallel} . При фиксированной энергии сцепления σ с увеличением поля h в раскрученном состоянии суспензии реализуется последовательность ориентационных переходов: гомеотропная фаза (I или II)—угловая фаза (III)—планарная фаза (IV). В зависимости от величины γ в этой последовательности реализуется одна из возможных гомеотропных фаз.

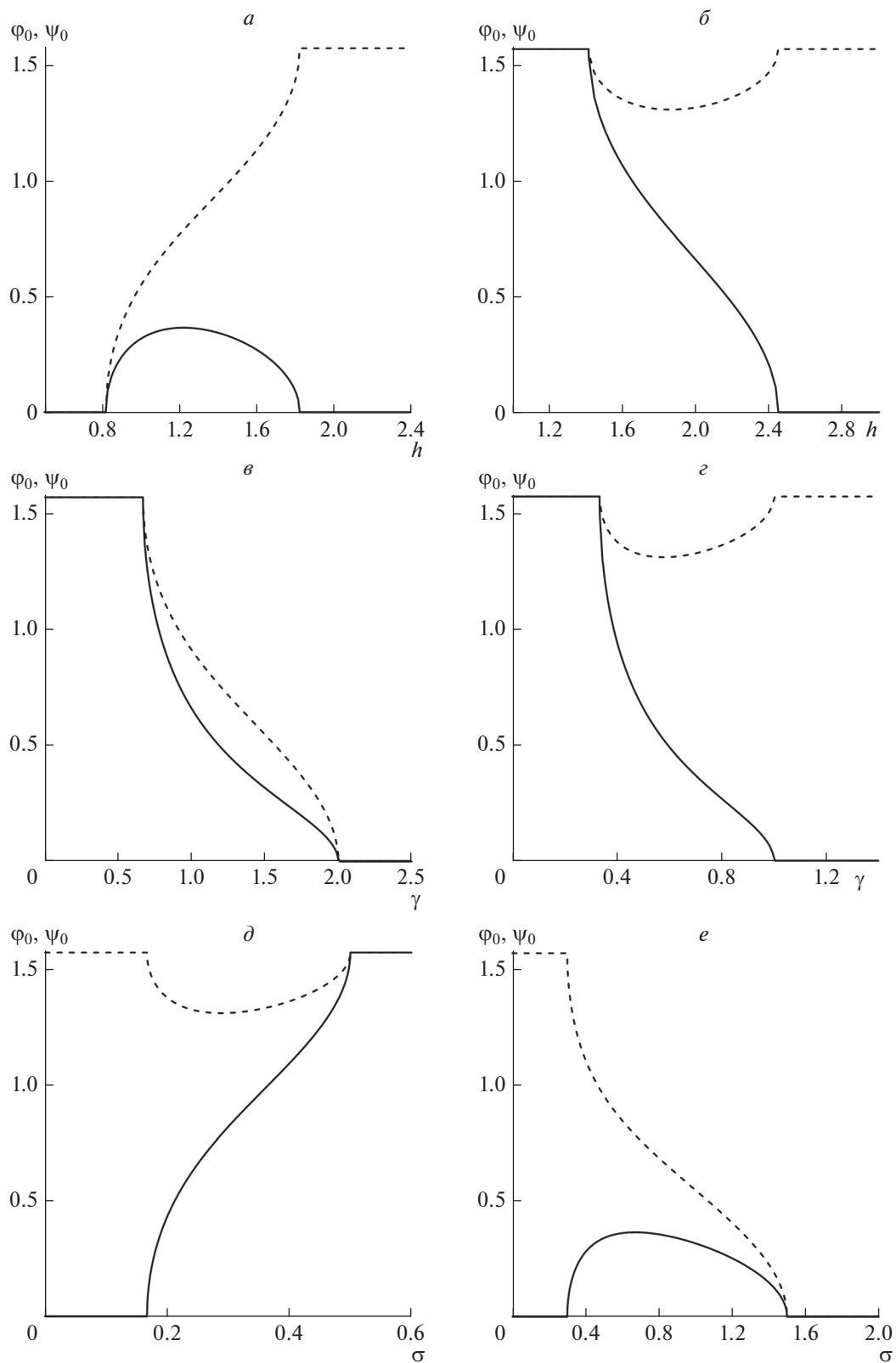


Рис. 3. Углы ориентации директоров подсистем φ_0 (штриховая линия) и ψ_0 (сплошная линия) в раскрученной фазе суспензии: $\sigma = 1, \gamma = 1.5$ (а); $\sigma = 1, \gamma = 0.5$ (б); $\sigma = 1, h = 1$ (в); $\sigma = 1, h = 2$ (г); $h = 1, \gamma = 0.5$ (д); $h = 1, \gamma = 1.5$ (е).

ОРИЕНТАЦИОННАЯ СТРУКТУРА

Решая систему уравнений (6)–(7) для различных значений напряженности поля h , энергии сцепления σ и параметра анизотропии γ можно проследить изменение углов φ_0 и ψ_0 в рассмотренных выше фазах. Так, фиксируя σ и γ , с изменением поля h реализуется поведение углов, представленное на рис. 3а и 3б. Точкам излома на графиках соответствуют критические значения магнитного поля $h_{\perp 1}$ (8), $h_{\perp 2}$ (9) и h_{\parallel} (12). Заметим, что при каком-либо фиксированном значении параметра γ сразу обе гомеотропные фазы (I и II) не могут быть получены за счет изменения напряженности магнитного поля h . Первое критическое поле $h_{\perp 1}$, разделяющее фазы I и III, существует при $\gamma > 1$, а второе $h_{\perp 2}$, разделяющее фазы II и III, существует только при $\gamma < 1$. При $\gamma > 1$ с ростом поля суспензия в раскрученном состоянии проходит фазы I–III–IV (рис. 3а), а для $\gamma < 1$, т. е. при малой концентрации или анизотропии диамагнитной восприимчивости примесных частиц, последовательно сменяются фазы II, III и IV (рис. 3б).

Изменение углов φ_0 и ψ_0 от параметра анизотропии диамагнитной восприимчивости γ в постоянном поле h для энергии сцепления σ представлено на рис. 3в и рис. 3г. Критические параметры анизотропии $\gamma_{\perp 1}$, $\gamma_{\perp 2}$ и γ_{\parallel} , определяющие границы между фазами, могут быть выражены непосредственно из соотношений (8), (9) и (12). При напряженностях магнитного поля ниже h_* (13) поведение углов φ_0 и ψ_0 , отвечающее последовательности фаз II–III–I, показано на рис. 3в. При $h > h_*$ с увеличением γ реализуется последовательность фаз II–III–IV, соответствующие зависимости углов $\varphi_0(\gamma)$ и $\psi_0(\gamma)$ представлены на рис. 3г. Зависимости углов φ_0 и ψ_0 от энергии сцепления σ между подсистемами изображены на рис. 3д и рис. 3е. Критические значения $\sigma_{\perp 1}$, $\sigma_{\perp 2}$ и σ_{\parallel} , которые разделяют различные фазы суспензии в раскрученном состоянии, характеризуют границы переходов между фазами I и III, II и III, III и IV, так же следуют из формул (8), (9) и (12). Разные типы угловых зависимостей разделяет значение $\gamma = 1$. Если $\gamma < 1$, то при увеличении энергии сцепления система проходит фазы IV–III–II, а при $\gamma > 1$ последовательность фаз: IV–III–I. Таким образом, ключевым параметром, определяющим последовательность ориентационных фаз в раскрученном состоянии суспензии, является параметр анизотропии диамагнитной восприимчивости γ , который отвечает за тип механизма воздействия поля на композитную жидкокристаллическую систему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены ориентационные переходы в раскрученной фазе хиральной ЖК-суспензии диамагнитных частиц в магнитном поле. Определены области значений магнитного поля и параметров анизотропии и сцепления, в которых реализуются однородные гомеотропная, угловая и планарная фазы. Найдены критические поля переходов между этими фазами. Построены зависимости углов директоров подсистем от материальных параметров суспензии σ и γ , а также полевые зависимости углов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-02-00231) и Минобрнауки России (проект № FSNF-2020-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blinov L.M.* Structure and properties of liquid crystals. Dordrecht: Springer, 2011. 439 p.
2. *de Gennes P.G., Prost J.* The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1995. 596 p.
3. *de Gennes P.G.* // Sol. St. Commun. 1968. V. 6. P. 163.
4. *Makarov D.V., Novikov A.A., Zakhlevnykh A.N., Mandrykin S.D.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 263. P. 375.
5. *Zakhlevnykh A.N., Sosnin P.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 146. P. 103.
6. *Zakhlevnykh A.N.* // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 269. No. 2. P. 238.
7. *Burylov S.V., Zakhlevnykh A.N.* // Phys. Rev. E. 2013. V. 88. Art. No. 052503.
8. *Makarov D.V., Zakhlevnykh A.N.* // Soft Matter. 2012. V. 8. P. 6493.
9. *Mouhli A., Ayebe H., Othman T. et al.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. Art. No. 012706.
10. *Tripathi P.K., Kumar A., Pandey K.K.* // Mater. Today. 2018. V. 5. Art. No. 9182.
11. *Lisetski L., Soskin M., Lebovka N.* // In: Physics of liquid matter: modern problems. Springer, 2015. P. 243.
12. *Yadav S.P., Singh S.* // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 80. P. 38.
13. *Petrescu E., Cirtoaje C.* // Physica E. 2016. V. 84. P. 244.
14. *Chang C., Zhao Y., Liu Y., An L.* // RSC Adv. 2018. V. 96. Art. No. 15780.
15. *Burylov S.V., Raikher Yu.L.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 258. P. 107.
16. *Petrov D.A., Skokov P.K., Zakhlevnykh A.N. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1464.
17. *Макаров Д.В., Караваева А.К.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 645; *Makarov D.V., Karavaeva A.K.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 533.

Threshold magnetic fields in the untwisted phase of a liquid crystal suspension of quadrupole particles

D. P. Sokolchik^{a, *}, D. V. Makarov^a

^a Perm State University, Perm, 614990 Russia

*e-mail: dsokolchik@rambler.ru

Orientational phase transitions in a suspension of diamagnetic particles based on a cholesteric liquid crystal with soft (finite) homeotropic coupling between the subsystems in the case of homogeneous impurity distribution have been studied. The mutual orientation of the directors of each of the subsystems in the untwisted state of the suspension has been investigated. The critical parameter values corresponding to the boundaries of the uniform orientational phases have been found.