ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2023, том 87, № 3, с. 408–411

УДК 532.783

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ СПИРАЛЬНОСТЬ СУСПЕНЗИИ ХИРАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

© 2023 г. Д. П. Сокольчик[1, *], Д. В. Макаров[1]

[1]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Пермский государственный национальный исследовательский университет", Пермь, Россия*

**E-mail: dsokolchik@rambler.ru*

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.
После доработки 27.10.2022 г.
Принята к публикации 25.11.2022 г.

Изучено основное состояние суспензии хиральных феррочастиц на основе нематического жидкого кристалла при учете конечного сцепления между примесной и жидкокристаллической подсистемами. Предложен дополнительный вклад в функционал свободной энергии, обусловленный хиральной формой примесных частиц, который описывает формирование самопроизвольной макроскопической спиральности ориентационной структуры нематического жидкого кристалла.

DOI: 10.31857/S0367676522700715, **EDN:** HGNBEI

ВВЕДЕНИЕ

Жидкокристаллические (ЖК) композитные материалы — это многокомпонентные вещества, уникально сочетающие в себе свойства жидких кристаллов (текучесть и анизотропию) с различными особенностями внедренных в них частиц дисперсной фазы [1–6]. ЖК матрицы в таких системах демонстрируют большое разнообразие возможных структур, причем многие из них могут проявляться в одном и том же материале [7]. При континуальном описании ЖК систем для характеристики расположения молекул используют единичный вектор (директор) $\vec{n}$, определяющий преимущественное направление длинных осей молекул. Так, например, в нематическом жидком кристалле (НЖК) — мезофазе, образованной ахиральными молекулами, — минимуму энергии в отсутствие внешних полей и ограничивающих поверхностей соответствует однородная параллельная ориентация молекул, т.е. пространственно однородное поле директора $\vec{n}$. В средах же, образованных хиральными (несовместимыми со своим зеркальным отражением) молекулами — холестерических жидких кристаллах (ХЖК) — директор спирально закручен в пространстве вокруг некоторой оси, называемой осью холестерической спирали [8, 9]. В зависимости от типа ЖК-матрицы соответствующие свойства проявляются и в композитной жидкокристаллической системе. Однако хиральный ЖК композит, обладающий геликоидальной структурой, можно приготовить не только добавлением в холестерический ЖК примесных частиц, но и при помощи внедрения в нематический ЖК хиральных частиц различной физической природы [10–12].

В данной работе в рамках континуального подхода анализируется равновесная макроскопическая ориентационная структура суспензии хиральных феррочастиц на основе нематического жидкого кристалла в отсутствие внешних полей и границ. Из симметрийных соображений предложен дополнительный вклад в свободную энергию суспензии, описывающий самопроизвольную макроскопическую спиральность (геликоидальность) ориентационной структуры ахирального жидкого кристалла.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим неограниченный образец ЖК-суспензии хиральных феррочастиц на основе нематического жидкого кристалла, которую для краткости будем называть хиральным ферронематиком (ХФН). Под хиральными феррочастицами в предлагаемой модели ферросуспензии подразумеваются частицы ферромагнетика, обладающие постоянным магнитным моментом и такой формой, которая не совмещается со своим зеркальным отображением при любой комбинации вращений и перемещений. Характерным примером таких частиц являются магнитные наноспирали [13]. В континуальном подходе равновесная структура и равновесные ориентационные переходы в ХФН могут быть изучены из условия минимума функционала полной свободной энергии $F = \int_V F_V dV$, где объемную плотность свободной энергии рассматриваемой суспензии, учитывая конечное сцепление между примесной и ЖК подсистемами, представим в следующем виде [1, 14, 15]:

$$
\begin{gathered}
F_V = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6, \\
F_1 = \frac{1}{2}\left[K_{11}\left(\operatorname{div}\vec{n}\right)^2 + K_{22}\left(\vec{n}\cdot\operatorname{rot}\vec{n}\right)^2 + K_{33}\left(\vec{n}\cdot\operatorname{rot}\vec{n}\right)^2\right], \\
F_2 = -\frac{Wf}{d}\left(\vec{n}\cdot\vec{m}\right)^2, \quad F_3 = \alpha f\left(\vec{n}\cdot\vec{m}\right)\left(\vec{m}\cdot\operatorname{rot}\vec{n}\right), \quad (1) \\
F_4 = \frac{k_B T}{\nu} f \ln f, \quad F_5 = -\frac{\chi_a}{2}\left(\vec{n}\cdot\vec{H}\right)^2, \\
F_6 = -M_S f\left(\vec{m}\cdot\vec{H}\right).
\end{gathered}
$$

Здесь $\vec{n}$ – директор НЖК, K_{11}, K_{22}, K_{33} – модули ориентационной упругости НЖК (константы Франка), $\vec{m}$ – директор хиральных частиц (единичный вектор, характеризующий направление преимущественной ориентации длинных осей частиц), совпадающий с вектором намагниченности среды, f – объемная доля примесных частиц в суспензии, $W > 0$ – поверхностная плотность энергии сцепления молекул НЖК с частицами, α – псевдоскалярная феноменологическая константа, d и ν – поперечный диаметр и объем частицы. Слагаемое F_1 в (1) представляет собой плотность свободной энергии ориентационно-упругих деформаций поля директора $\vec{n}$ НЖК (потенциал Озеена–Франка). В ХФН ориентационное взаимодействие между подсистемами учтено с помощью вкладов F_2 и F_3. Хорошо известный в физике ЖК суспензий вклад F_2 [14] связан с энергией поверхностного сцепления ЖК-матрицы и примесных частиц. В рассматриваемом случае константа W считается положительной, обеспечивая тенденцию к параллельной ориентации директоров $\vec{n}$ и $\vec{m}$ (планарное сцепление). Кроме того, из симметрийных соображений в плотность свободной энергии (1) добавлен вклад F_3, обусловленный хиральностью примесных частиц, зависящий от билинейной комбинации директоров $\vec{n}$, $\vec{m}$ и пропорциональный объемной доле частиц f. Наличие хиральной примеси приводит к нарушению исходной зеркальной симметрии среды, допуская наличие слагаемого в свободной энергии, содержащего произведение псевдоскалярной феноменологической константы α и первой степени псевдоскаляра $\vec{m}\cdot\operatorname{rot}\vec{n}$. Вклад энтропии смешения "идеального газа" примесных феррочастиц ХФН в (1) задается выражением F_4 [1]. Вклады F_5 и F_6 [14, 15] описывают взаимодействие диамагнитной ЖК-матрицы и феррочастиц с магнитным полем.

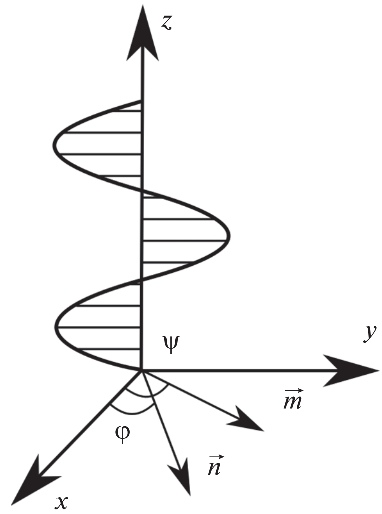

Рис. 1. Хиральный ферронематик: геометрия задачи.

Прежде чем исследовать поведение рассматриваемой системы в магнитном поле, необходимо определить равновесную ориентационную структуру ХФН в основном состоянии. В этом случае нужно считать вклады F_5 и F_6 в свободную энергию (1) равными нулю. Равновесные решения для полей $\vec{n}$ и $\vec{m}$ (рис. 1) будем искать в виде:

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

С учетом компонент директоров (2) безразмерная объемная плотность свободной энергии ХФН (1) примет вид:

$$
\begin{gathered}
\frac{F_V}{K_{22}q_0^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{d\zeta}\right)^2 - \\
-\frac{f}{f_0}\cos^2\left(\varphi-\psi\right)\left(\sigma + \frac{d\varphi}{d\zeta}\right) + \kappa\frac{f}{f_0}\ln f,
\end{gathered} \tag{3}
$$

где $\zeta = \alpha f_0 z / K_{22} \equiv q_0 z$ – безразмерная координата, $\sigma = W f_0 / \left(d K_{22} q_0^2\right)$ – безразмерная энергия сцепления между ЖК-матрицей и примесными хиральными частицами, $\kappa = k_B T f_0 / \left(\nu K_{22} q_0^2\right)$ – сегрегационный параметр, $f_0 = N\nu/V$ – средняя концентрация примесных частиц.

Минимизация по углам φ и ψ полной свободной энергии F суспензии с учетом (3) приводит к уравнениям:

$$
\begin{gathered}
\frac{d^2\varphi}{d\zeta^2} - \frac{d}{d\zeta}\left(\frac{f}{f_0}\right)\cos^2\left(\varphi-\psi\right) - \\
-\frac{f}{f_0}\sin 2\left(\varphi-\psi\right)\left(\sigma + \frac{d\psi}{d\zeta}\right) = 0,
\end{gathered} \tag{4}
$$

$$\frac{f}{f_0}\sin 2\left(\varphi-\psi\right)\left(\sigma + \frac{d\varphi}{d\zeta}\right) = 0, \tag{5}$$

определяющим равновесное ориентационное состояние ХФН. Минимизация F по объемной доле примесных частиц f, дает следующее выражение, характеризующие равновесное распределение частиц в ЖК-матрице:

$$f = f_0 Q \exp\left\{\frac{\sigma + \varphi'}{\kappa}\cos^2(\varphi - \psi)\right\},$$
$$Q^{-1} = p^{-1}\int_0^p \exp\left\{\frac{\sigma + \varphi'}{\kappa}\cos^2(\varphi - \psi)\right\} d\zeta, \quad (6)$$

где Q – константа, определяемая условием постоянства числа примесных частиц в образце $\int_V f dV = N\nu$, а p – период ориентационной структуры среды.

АНАЛИЗ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ РАВНОВЕСИЯ

Проанализируем решения системы уравнений равновесия (4)–(6). Заметим, что первый интеграл уравнения равновесия (4) может быть записан следующим образом:

$$\frac{d\varphi}{d\zeta} - \frac{f}{f_0}\cos^2(\varphi - \psi) = C - 1, \quad (7)$$

где C – константа интегрирования.

Уравнение связи (5) дает три соотношения для углов ориентации директоров ЖК и примесной подсистем, а именно:

$$\text{I}: \varphi = \psi, \quad (8)$$

это решение соответствует параллельной ориентации $\vec{n}$ и $\vec{m}$. Из уравнений (4) и (6) с учетом выражения (7) следует однородное распределение примесных частицы в НЖК-матрице: $f = f_0$. Это, в свою очередь, приводит к выражению $d\varphi/d\zeta = C$, т.е. линейной зависимости углов поворота директоров ХФН от пространственной координаты. В данном случае выражение для плотности свободной энергии ХФН (3) примет следующий вид:

$$F_V^{(\mathrm{I})} = \frac{C^2}{2} - C - \sigma + \kappa \ln f_0.$$

Минимизируя $F_V^{(\mathrm{I})}$ по константе интегрирования C, имеем

$$F_V^{(\mathrm{I})} = -\frac{1}{2} - \sigma + \kappa \ln f_0. \quad (9)$$

$$\text{II}: \varphi = \psi + \pi/2, \quad (10)$$

данное решение отвечает ортогональной ориентации директоров $\vec{n}$ и $\vec{m}$ в среде и так же приводит к однородному распределению частиц в ЖК матрице: $f = f_0$. Подстановка решения (10) в уравнение (4) дает выражение $d\varphi/d\zeta = C - 1$, соответственно, плотность свободной энергии ХФН (3) в этом случае примет вид

$$F_V^{(\mathrm{II})} = \frac{C^2}{2} - C + \frac{1}{2} + \kappa \ln f_0.$$

Минимизация $F_V^{(\mathrm{II})}$ по константе интегрирования дает $C = 1$, откуда следует

$$F_V^{(\mathrm{II})} = \kappa \ln f_0 \quad (11)$$

и выражение $d\varphi/d\zeta = 0$, описывающее незакрученное ориентационное состояние среды с однородными полями директоров $\vec{n}$ и $\vec{m}$.

$$\text{III}: \frac{d\varphi}{d\zeta} = -\sigma, \quad (12)$$

это частное решение описывает закрученную ориентационную структуру суспензии, характеристики которой определяются параметром сцепления σ и не зависят от концентрации хиральных частиц. В этом случае плотность свободной энергии примет вид

$$F_V^{(\mathrm{III})} = \frac{\sigma^2}{2} + \kappa \ln f_0. \quad (13)$$

Сравнение выражений (9), (11) и (13) для энергий ХФН показывает, что минимальному значению плотности энергии соответствует выражение $F_V^{(\mathrm{I})}$ (9). Заметим, что оно меньше и плотности свободной энергии однородной фазы суспензии ($d\varphi/d\zeta = 0$, $\varphi = \psi$, $f = f_0$):

$$F_V^{(0)} = -\sigma + \kappa \ln f_0.$$

Таким образом, минимуму энергии ХФН в отсутствие внешних полей и ограничивающих поверхностей отвечает следующее решение (в размерном виде) уравнений равновесия (4)–(6):

$$\varphi = \psi = \frac{\alpha f_0}{K_{22}} z,$$

описывающее ориентационную структуру ХФН, задаваемую векторными полями (2)

$$\vec{n} = \vec{m} = (\cos q_0 z, \sin q_0 z, 0). \quad (14)$$

Из формулы (14) видно, что оба директора (для нематика и частиц) вращаются вдоль оси z (см. рис. 1) с периодом ориентации

$$p_0 = \frac{2\pi}{q_0},$$

являющимся шагом спиральной (геликоидальной) структуры ХФН. Здесь параметр $q_0 \equiv \alpha f_0/K_{22}$ играет роль волнового числа (параметра хиральности) спирали. Он зависит от средней объемной доли хиральных частиц f_0, модуля кручения Франка K_{22} и псевдоскалярной феноменологической константы α. Знак α определяет направление закручивания спирали ХФН. Для $f_0 \sim 10^{-5}$ [1, 14], $K_{22} \sim 10^{-7}$ дин [8] и шага спиральной структуры $p_0 = 2\pi/q_0 \sim 10^{-3}$ см, доступного для регистрации в диапазоне видимого света, оценка неизвестной константы $\alpha \sim 10$ дин/см. Если предположить бóльшую величину шага у спиральной структуры ХФН, что свойственно, например, нематохолестерическим смесям, то значение константы α может быть уменьшено вплоть до типичных энергий сцепления ЖК с поверхностью $W \sim 10^{-3}$–10^{-1} дин/см [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен дополнительный вклад в функционал свободной энергии НЖК, обусловленный хиральной формой примесных частиц. Показано, что он приводит к формированию самопроизвольной макроскопической спиральности ориентационной структуры нематика, зависящей от концентрации примесной фазы и материальных параметров ЖК матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № FSNF-2023-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brochard F., de Gennes P.* // J. de Physique. 1970. V. 31. P. 691.
2. *Garbovskiy Y.A., Glushchenko A.V.* // Solid State Phys. 2010. V. 62. P. 1.
3. *Чаусов Д.Н., Курилов А.Д., Беляев В.В.* // Жидк. крист. и их практ. исп. 2020. Т. 20. № 2. С. 6.
4. *Petrov D.A., Skokov P.K., Zakhlevnykh A.N., Makarov D.V.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1464.
5. *Makarov D.V., Novikov A.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 532. Art. No. 167967.
6. *Сокольчик Д.П., Макаров Д.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 187; *Sokolchik D.P., Makarov D.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 134.
7. *Kleman M., Lavrentovich O.D.* Soft matter physics: an introduction. N.Y.: Springer, 2003. 637 p.
8. *Blinov L.M.* Structure and properties of liquid crystals. Dordrecht: Springer, 2011. 439 p.
9. *de Gennes P.G., Prost J.* The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1995. 596 p.
10. *Sharma A., Mori T., Lee H.C. et al.* // ACS Nano. 2014. V. 8. Art. No. 11966.
11. *Sharma A., Mori T., Nemati A. et al.* // Mater. Advances. 2022. V. 3. No. 8. P. 3346.
12. *Nemati A., Querciagrossa L., Callison C. et al.* // Sci. Advances. 2022. V. 8. No. 4. Art. No. eabl4385.
13. *Morozov K.I., Leshansky A.M.* // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 1580.
14. *Burylov S.V., Raikher Yu.L.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 258. P. 107.
15. *Захлевных А.Н., Макаров Д.В.* // Жидк. крист. и их практ. исп. 2010. № 2(32). С. 58.
16. *Blinov L.M., Chigrinov V.G.* Electrooptic effects in liquid crystal materials. Springer Science & Business Media, 1996. 476 p.

Macroscopic helicity of a suspension of chiral magnetic particles based on nematic liquid crystal

D. P. Sokolchik[a], *, **D. V. Makarov**[a]

[a] *Perm State University, Perm, 614990 Russia*

**e-mail: dsokolchik@rambler.ru*

The basic state of a suspension of chiral ferroparticles based on a nematic liquid crystal is studied when the finite coupling between the impurity and liquid crystal subsystems is considered. An additional contribution to the free energy functional due to the chiral shape of impurity particles, which describes the formation of spontaneous macroscopic helicity of the orientational structure of a nematic liquid crystal, is proposed.