

Научная статья

УДК 532.783; 539.22

**ИНДУЦИРУЕМАЯ ПОЛЕМ СТРАТИФИКАЦИЯ ЧАСТИЦ ГЕТИТА
В НЕМАТИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ**

Данил Александрович Петров*, Рифат Рифхатович Ханнанов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИН Ф О Р М А Ц И Я

История статьи:

Поступила 14.09.2022

Одобрена 7.10.2022

Принята 12.10.2022

Ключевые слова:

жидкий кристалл,
магнитные частицы,
углеродные нанотрубки,
гетит,
твист-ячейка,
эффект сегрегации

А Н Н О Т А Ц И Я

В рамках континуальной теории исследуется индуцируемая магнитным и гравитационным полями стратификация коллоидных частиц гетита в нематической матрице. Рассматривается случай магнитокомпенсированной суспензии, которая является жидкокристаллическим аналогом антиферромагнетика. Для твист-структуры изучены пространственные распределения полей директора жидкокристаллической среды и дисперсной фазы. Рассчитаны распределения примесных частиц гетита по толщине слоя для разных значений магнитного поля. Полученные уравнения ориентационного и магнитного равновесия суспензий частиц гетита в нематике имеют общий вид и в предельных случаях могут быть использованы для описания жидкокристаллических суспензий анизометричных ферромагнитных частиц и углеродных нанотрубок.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.4.73

Для цитирования:

Петров Д. А., Ханнанов Р. Р. Индуцируемая полем стратификация частиц гетита в нематической матрице // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 4. С. 73–82.

*Адрес для переписки: petrovda@bk.ru

© Петров Д. А., Ханнанов Р. Р., 2022

Original Article

**FIELD-INDUCED STRATIFICATION OF GOETHITE PARTICLES
IN NEMATIC MATRIX**

Danil A. Petrov*, Rifat R. Khannanov

Perm State University, Perm, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 14 September 2022

Approved 7 October 2022

Accepted 12 October 2022

Key words:

liquid crystal,
magnetic particles,
carbon nanotubes,
goethite,
twist cell,
segregation effect

ABSTRACT

Within the continuum theory, the stratification of colloidal goethite particles in a nematic matrix induced by magnetic and gravitational fields has been studied. The case of a magnetically compensated suspension, which is a liquid crystal analogue of an antiferromagnet, is considered. For a twist structure, the spatial distributions of the fields of the director of the liquid crystal medium and the dispersed phase are studied. The distributions of goethite impurity particles over the layer thickness are calculated for different values of the magnetic field. The obtained equations of orientational and magnetic equilibrium of suspensions of goethite particles in a nematic have a general form and, in limiting cases, can be used to describe liquid crystal suspensions of anisometric ferromagnetic particles and carbon nanotubes.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.4.73

For citation:

Petrov D. A., Khannanov R. R. Field-induced stratification of goethite particles in nematic matrix. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (4), 72–82 (in Russ.).

*Corresponding author: petrovda@bk.ru

© Petrov D. A., Khannanov R. R., 2022

Введение

Более полувека назад была опубликована классическая работа Брошар и де Жена [1], в которой впервые подробно обсуждались композиты нематических жидких кристаллов (ЖК) и ферромагнитных частиц, известные как ферронематики (ФН). Несмотря на солидный возраст идеи создания ФН, лишь последние полтора десятилетия благодаря чрезвычайно быстрому развитию химии наноматериалов такие системы активно начали изучать экспериментально [2–14].

Интерес к ЖК-композитам связан с тем, что, являясь необычными метаматериалами, они взаимовыгодно сочетают уникальные свойства анизотропных квазиупорядоченных жидкостей и твердых наночастиц. С одной стороны, примесь влияет на локальный порядок ЖК, а с другой стороны, сама принимающая матрица способна упорядочивать анизометричные наночастицы. Свойства ЖК-композитов дополняются набором специфических особенностей, связанных со свойствами материала наночастиц-допантов: металлическими, полупроводниковыми, ферромагнитными или сегнетоэлектрическими и т.д. Стоит отметить новые типы дипольных или квадрупольных частиц, внедряемых в нематические ЖК: магнитные дискообразные частицы [5, 7, 8], углеродные нанотрубки (УНТ) [16–18], в том числе допированные и функционализированные ферромагнетиком УНТ [3, 6], веретенообразные частицы [10], а также наностержни гетита [14, 15], которые заслуживают особого внимания. Частицы гетита обладают собственным магнитным моментом, направленным вдоль длинной оси частицы. Наряду с этим частица также имеет отрицательную анизотропию магнитной восприимчивости, т.е. магнитное поле «наводит» в частице магнитный момент. Таким образом, в слабых полях магнитные моменты стремятся ориентировать гетитовые наностержни вдоль поля, а достаточно сильные поля стремятся повернуть частицу перпендикулярно своему направлению. Эти конкурирующие эффекты приводят к необычному фазовому поведению ЖК-композитов, включая двусосный характер ориентационного упорядочения, наличие возвратных фаз, повышению поля перехода Фредерикса [15].

Настоящая работа посвящена изучению индуцируемой гравитационным и магнитным полями стратификации коллоидных гетитовых частиц в нематической матрице. Ранее для твист-ячейки, заполненной ФН с обычными магнитными частицами, исследовался случай абсолютно жесткого [19] и мягкого [20] сцепления молекул ЖК с поверхностью частиц. В этих работах рассматривались намагниченные суспензии, которые представляют собой ЖК-аналоги ферромагнетиков. В отличие от работ [19, 20], будет изучаться ненамагниченная (компенсированная) суспензия [21], которая является ЖК-аналогом антиферромагнетика. Принципиальное отличие в магнитоориентационных откликах намагниченных и компенсированных суспензий подробно описано в работе [15]. В предлагаемом подходе нами будут учтены диамагнитные свойства ЖК-среды и примесных частиц гетита, гравитационная седиментация и сегрегационное расслоение примеси, а также условия конечного (мягкого) сцепления дисперсионной ЖК-среды и примесной подсистемы – частиц гетита.

Континуальная теория

Рассмотрим плоскопараллельную твист-ячейку толщиной L , заполненную суспензией анизометричных частиц гетита в нематическом ЖК. Геометрия задачи представлена на рис. 1. Нижнюю границу ячейки расположим в плоскости xOy так, что ось z направлена перпендикулярно границам слоя. Будем полагать направление директора ЖК на границах слоя фиксированным и совпадающим с осями легкого ориентирования, а именно при $z = 0$ ось легкого ориентирования ЖК параллельна оси x : $\mathbf{n}_0 = (1, 0, 0)$, а при $z = L$ – параллельна оси y : $\mathbf{n}_L = (0, 1, 0)$ (см. рис. 1, *a*). Будем полагать сцепление ЖК и примесных частиц мягким и планарным, тогда в отсутствие внешних полей $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$, где \mathbf{n} и \mathbf{m} – директора ЖК и частиц гетита соответственно. Поместим ячейку в однородное гравитационное поле с ускорением свободного падения $\mathbf{a} = (0, 0, -a)$, направленным против оси z , а также приложим магнитное поле $\mathbf{H} = (0, H, 0)$ вдоль оси y .

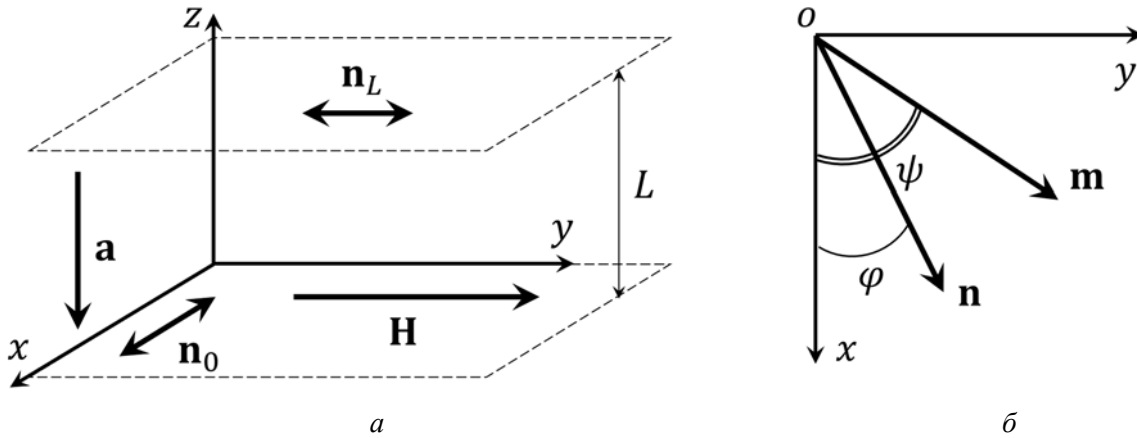


Рис. 1: а – Суспензия во внешнем магнитном поле, система координат, б – углы ориентации директора ЖК и частиц
 Fig. 1: a – Suspension in an external magnetic field, coordinate system, b – director orientation angles of LC and particles

Выражение для свободной энергии компенсированной ЖК-суспензии гетитовых частиц в рас-

чете на единицу площади ячейки можно записать в виде [15, 20]

$$F = \int_0^L (F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6 + F_7) dz, \quad (1)$$

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

$$F_2 = -\frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2, \quad F_3 = -\frac{\mu}{v} (f_+ - f_-) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}),$$

$$F_4 = -\frac{1}{2} \chi_p (f_+ + f_-) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})^2, \quad F_5 = -\frac{w_p s}{v} (f_+ + f_-) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2,$$

$$F_6 = \frac{k_B T}{v} (f_+ \ln f_+ + f_- \ln f_-), \quad F_7 = (\rho_p - \rho_{LC}) (f_+ + f_-) a z.$$

Здесь K_{11}, K_{22}, K_{33} – модули ориентационной упругости ЖК, χ_a и χ_p – анизотропии диамагнитной восприимчивости ЖК и примесных частиц, f_+ и f_- – объемные доли частиц с магнитными моментами $\mu_+ = \mu \mathbf{m}$ и $\mu_- = -\mu \mathbf{m}$, ρ_{LC} и ρ_p – плотности ЖК и частиц соответственно, w_p – плотность поверхностной энергии сцепления примесных частиц с ЖК-матрицей, v – объем частицы, $s = l(w + t)$, где l – длина, w – ширина и t – толщина частицы, k_B – постоянная Больцмана, T – температура ФН.

Слагаемое F_1 представляет собой плотность свободной энергии ориентационно-упругих деформаций поля директора ЖК, F_2 – характеризует взаимодействие диамагнитного нематика с внешним магнитным полем, вклады F_3 и F_4 учитывают взаимодействие поля с частицами гетита, F_5 характеризует ориентационное взаимодействие (сцепление)

частиц с ЖК-матрицей, F_6 описывает вклад энтропии смешения идеального раствора частиц суспензии, а F_7 учитывает влияние гравитационного поля на частицы.

В рассматриваемой геометрии задачи деформации директоров ЖК и примесных частиц отвечают чистому вращению, тогда компоненты векторов \mathbf{n} и \mathbf{m} можно представить в следующей форме

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= [\cos \varphi(z), \sin \varphi(z), 0], \\ \mathbf{m} &= [\cos \psi(z), \sin \psi(z), 0], \end{aligned} \quad (2)$$

где $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ – соответственно углы отклонения директоров ЖК и частиц от оси легкого ориентирования $\mathbf{n}_0 = (1, 0, 0)$, отвечающей нижней границе слоя (см. рис. 1, б).

Задачу удобно решать в безразмерном виде, согласно [15, 20] запишем безразмерную свободную энергию системы:

$$\begin{aligned}\tilde{F} &= \frac{L}{K_{22}} F = \int_0^1 (\tilde{F}_1 + \tilde{F}_2 + \tilde{F}_3 + \tilde{F}_4 + \tilde{F}_5 + \tilde{F}_6 + \tilde{F}_7) d\zeta, \\ \tilde{F}_1 &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right)^2, \quad \tilde{F}_2 = -\frac{1}{2} h^2 \sin^2 \varphi, \quad \tilde{F}_3 = -bh(g_+ - g_-) \sin \psi, \\ \tilde{F}_4 &= -\frac{1}{2} \gamma h^2 (g_+ + g_-) \sin^2 \psi, \quad \tilde{F}_5 = -\sigma (g_+ + g_-) \cos^2 (\varphi - \psi), \\ \tilde{F}_6 &= \kappa (g_+ \ln g_+ + g_+ \ln \bar{f} + g_- \ln g_- + g_- \ln \bar{f}), \quad \tilde{F}_7 = \alpha (g_+ + g_-) \zeta.\end{aligned}\quad (3)$$

Здесь введены безразмерные параметры

$$\begin{aligned}b &= \frac{\mu \bar{f} L}{v \sqrt{K_{22} \chi_a}}, \quad \gamma = \frac{\chi_p}{\chi_a} \bar{f}, \quad \kappa = \frac{\bar{f} L^2 k_B T}{v K_{22}}, \\ \alpha &= \frac{a \bar{f} L^3 (\rho_p - \rho_{LC})}{K_{22}}, \quad \sigma = \frac{w_p \bar{f} s L^2}{v K_{22}},\end{aligned}\quad (4)$$

а также безразмерная координата $\zeta = z/L$, безразмерная напряженность магнитного поля $h = HL\sqrt{\chi_a/K_{22}}$ и приведенные объемные доли частиц $g_{\pm} = f_{\pm}/\bar{f}$, где $\bar{f} = Nv/V \ll 1$ – средняя объемная доля частиц в суспензии, N – число примесных частиц, V – объем суспензии. В отличие от беспримесных ЖК, композиты дипольных и квадрупольных частиц на основе ЖК-матриц обладают несколькими механизмами ориентационного отклика на приложенное магнитное поле. Первый из них связан с анизотропией диамагнитной восприимчивости ЖК-матрицы, а два других механизма обусловлены воздействием магнитного поля на частицы и могут быть связаны с ферромагнитными и диамагнитными свойствами примеси. Так, при $b > 1$ индуцируемые магнитным полем деформации ориентационной структуры композита вызваны преимущественно ферромагнитным механизмом, связанным с наличием магнитных моментов у частиц, а при $b < 1$ – квадрупольным механизмом, обусловленным диамагнитной анизотропией ЖК. В свою очередь, параметр γ показывает, какой из двух диамагнитных механизмов ориентации композита магнитным полем преобладает в суспензии. При $|\gamma| > 1$ деформация ориентационной структуры вызвана преимущественно диамагнитным механизмом, связанным с квадрупольными свойствами частиц, а при $|\gamma| < 1$ появление искажений поля директора ЖК обусловлено диамагнетизмом матрицы. В настоящей работе учтены два механизма, которые приводят к появлению концентрационной неоднородности суспензии или стратификации примеси, –

это сегрегация и гравитационная седиментация. Явление сегрегации является специфическим для ФН [1, 20–22] и заключается в том, что примесные частицы накапливаются в тех областях слоя, где минимальна сумма их магнитной энергии в однородном поле \mathbf{H} и ориентационной энергии в ЖК-матрице. Интенсивность сегрегационных эффектов характеризуется параметром κ , который представляет собой квадрат отношения двух характерных длин: $\kappa = (L/L_S)^2$. Здесь $L_S = \sqrt{vK_{22}/(\bar{f}k_BT)}$ – сегрегационная длина, которая задает характерный масштаб области концентрационного перераспределения магнитных частиц. Так, при $\kappa \gg 1$ ($L \gg L_S$) сегрегационное перераспределение частиц в слое ЖК пренебрежимо мало, а при $\kappa \lesssim 1$ становится существенным. Кроме магнитного поля, наличие поля тяжести также вызывает перераспределение примеси по толщине слоя – седиментация. За интенсивность гравитационного осаждения дисперсной фазы отвечает параметр α , определенный в (4). При $\alpha \ll 1$ пространственное распределение дисперсных частиц в отсутствие магнитного поля незначительно отличается от однородного. По аналогии с сегрегационной длиной L_S согласно работе [19] можно ввести еще один характерный масштаб – длину гравитационного расслоения $L_G = k_BT/[av(\rho_p - \rho_{LC})]$, которая связана с безразмерными сегрегационным и гравитационным параметрами через соотношение $L_G = L\kappa/\alpha$. Параметр σ в (4) – это безразмерная энергия сцепления частиц с ЖК-матрицей.

Выражение (3) позволяет рассматривать не только компенсированные ЖК-композиты гетитовых частиц ($\chi_p < 0$ или $\gamma < 0$) [15], но и суспензии ферромагнитных УНТ ($\chi_p > 0$ или $\gamma > 0$) [23]. Также свободная энергия (3) при $\gamma = 0$ и $b > 0$ позволяет рассмотреть компенсированный ФН, т. е. ЖК-суспензию магнитных (дипольных) частиц [21], а при $b = 0$, $\gamma \neq 0$ и $g_+ + g_- = g$ – суспензию квадрупольных частиц, таких как УНТ [24].

Уравнения равновесия

Уравнения ориентационного и магнитного равновесия суспензии могут быть получены путем независимого варьирования свободной энергии (3) по φ , ψ , g_+ и g_- . В результате получим следующую систему

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{2} h^2 \sin 2\varphi - \sigma(g_+ + g_-) \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (5)$$

$$Q^{-1} = \lambda \int_0^1 \operatorname{ch} \left(\frac{bh}{\kappa} \sin \psi(\zeta) \right) \exp \left\{ \frac{\gamma h^2}{2\kappa} \sin^2 \psi(\zeta) + \frac{\sigma}{\kappa} \cos^2(\varphi(\zeta) - \psi(\zeta)) - \frac{\alpha}{\kappa} \zeta \right\} d\zeta \quad (8)$$

определяется из условия постоянного числа частиц в суспензии

$$\int_0^1 (g_+ + g_-) d\zeta = 1. \quad (9)$$

Здесь нужно отметить частный случай суспензий квадрупольных частиц, для которых $b = 0$, $g_+ + g_- = g$ и $\lambda = 1$, а для магнитокомпенсированных суспензий дипольными частиц $b \neq 0$ и $\lambda = 2$.

Полученная система уравнений (5)–(8) с условиями жесткого планарного сцепления директора с границами слоя

$$\varphi(0) = 0, \quad \varphi(1) = \frac{\pi}{2}, \quad (10)$$

позволяет описать равновесные ориентационные состояния суспензий дипольных и квадрупольных частиц, находящейся в твист-ячейке в однородном магнитном и гравитационном полях.

Система уравнений (5)–(8) также может быть использована для описания намагниченных (ферромагнитных) суспензий [22], для которых достаточно провести замену $g_+ \rightarrow g$ и $g_- = 0$ в уравнениях (5) и (7), $\operatorname{th}(bh/\kappa \sin \psi) = 1$ в (6), $\operatorname{ch}(bh/\kappa \sin \psi) \rightarrow \exp(bh/\kappa \sin \psi)$ и $\lambda = 1$ в (8).

Оценки материальных параметров

Для оценки материальных параметров (4) воспользуемся результатами работы [15], где исследовался магнитоориентационный отклик намагниченной и компенсированной коллоидных суспензий частиц гетита в нематическом ЖК 6СНВТ, для которого $K_{22} = 3,6 \cdot 10^{-7}$ дин [25], $\rho_{LC} = 1$ г/см³

$$bh \operatorname{th} \left(\frac{bh}{\kappa} \sin \psi \right) \cos \psi + \frac{1}{2} \gamma h^2 \sin 2\psi + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (6)$$

$$g_{\pm}(\zeta) = Q \exp \left\{ \pm \frac{bh}{\kappa} \sin \psi(\zeta) + \frac{\gamma h^2}{2\kappa} \sin^2 \psi(\zeta) + \frac{\sigma}{\kappa} \cos^2(\varphi(\zeta) - \psi(\zeta)) - \frac{\alpha}{\kappa} \zeta \right\}, \quad (7)$$

где нормировочная постоянная:

[26] и $\chi_a = 2,64 \cdot 10^{-8}$. Согласно [15] средние размеры частиц составляют $l = 350$ нм, $w = 25$ нм и $t = 10$ нм, магнитный момент отдельной частицы $\mu = 10^3 \mu_B$, где μ_B – магнетон Бора, $\chi_p = -6,4 \cdot 10^{-5}$, $\rho_p = 4,3$ г/см³ [27], $w_p = 10^{-4}$ дин/см, $\bar{f} = 10^{-4}$. Примем температуру $T = 300$ К и толщину ячейки $L = 150$ мкм, получим $b \approx 1,63$, $\gamma \approx -0,24$, $\kappa \approx 30$, $\alpha \approx 3,03$ и $\sigma \approx 8,75$. Для представленных значений материальных параметров единице безразмерной напряженности магнитного поля h отвечает размерное поле $H = L^{-1} \sqrt{K_{22}/\chi_a} \approx 246$ Э.

Результаты и обсуждение

На рисунках 2 и 3 представлены результаты численного решения системы уравнений (5)–(8) при разных значениях безразмерного магнитного поля h для материальных параметров $b = 1,6$, $\gamma = -0,24$, $\kappa = 30$, $\alpha = 3$ и $\sigma = 8,75$. В отсутствие магнитного поля ($h = 0$) система (5)–(8) с граничными условиями (10) имеет неоднородное аналитическое решение, отвечающее линейной зависимости углов ориентации директоров ЖК и примерных частиц от координаты (см. рис. 2 штриховая линия)

$$\varphi(\zeta) = \psi(\zeta) = \frac{\pi}{2} \zeta. \quad (11)$$

Пространственные распределения дисперсной фазы подчиняются формуле Больцмана и в нормированном случае имеют вид (см. рис. 3 штриховая линия)

$$g_+(\zeta) = g_-(\zeta) = \frac{\alpha}{2\kappa} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{\alpha}{\kappa} \right\} \right]^{-1} \exp \left\{ -\frac{\alpha}{\kappa} \zeta \right\}. \quad (12)$$

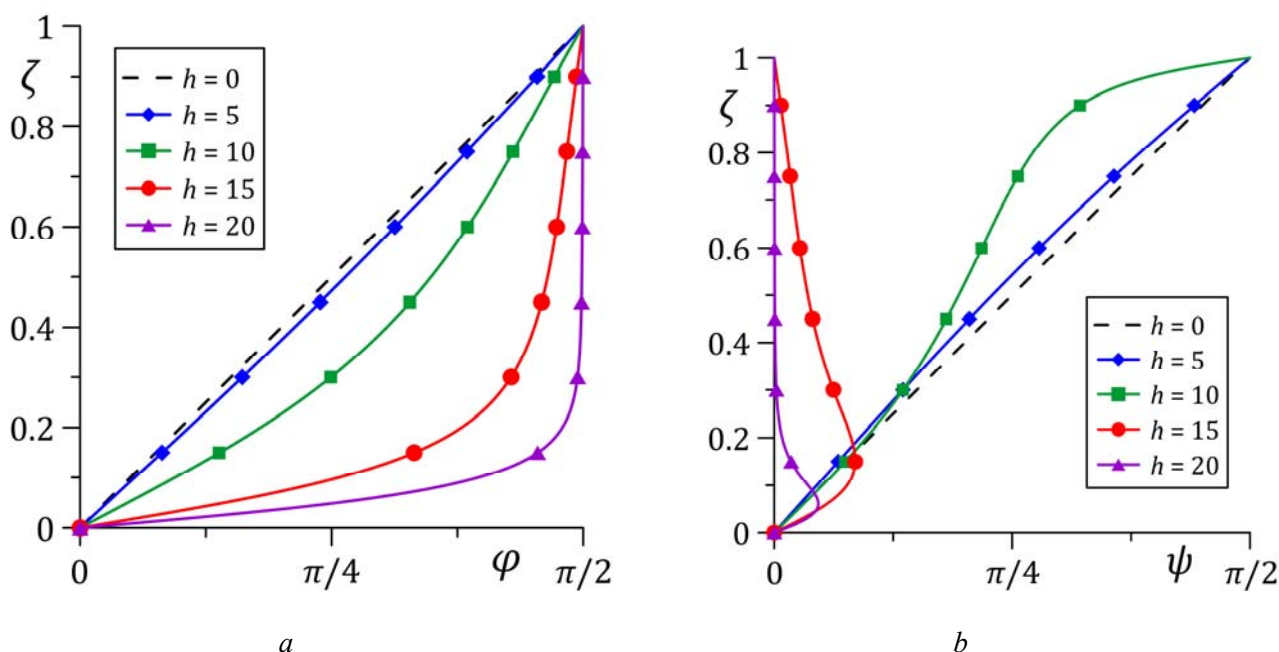


Рис. 2. Распределения угла ориентации директора ЖК (а) и примесных гетитовых частиц (б) по толщине слоя для разных значений магнитного поля

Fig. 2. Distributions of the orientation angle of the LC director (a) and impurity goethite particles (b) over the layer thickness for different values of the magnetic field

Из рисунка 2, а следует, что с включением магнитного поля начальная структура директора ЖК (11) перестает быть устойчивой и из-за положительного значения анизотропии диамагнитной восприимчивости происходит переориентация молекул нематика в направлении поля. С ростом магнитного поля увеличивается пространственная область, где молекулы ориентированы по полю. В сильных полях $h = 20$ из-за условий жесткого сцепления ЖК с поверхностью ячейки деформированной остается лишь узкая приграничная область вблизи нижней плоскости, где угол ориентации директора резко меняется от нуля до близкого к $\pi/2$ значения. Иным образом себя ведет директор гетитовых частиц, магнитоориентационный отклик которого представлен на рис. 2, б. Как следует из этого рисунка, в магнитном поле частицы гетита стремятся ориентироваться ортогонально полю ($\psi \rightarrow \pi/2$) из-за отрицательной анизотропии диамагнитной восприимчивости даже при наличии магнитных моментов. С ростом магнитного поля происходит «отрыв» директора ЖК от директора частиц и последний преимущественно ориентируется вдоль оси легкого ориентирования \mathbf{n}_0 ортого-

нально полю за исключением узкой области вблизи нижней границы слоя, отвечающей наибольшим искажениям нематика.

На рисунке 3 представлены пространственные распределения частиц гетита в ЖК-слое. В отсутствие магнитного поля зависимости $g_+(\zeta)$ и $g_-(\zeta)$ описываются выражением (12). Из результатов расчетов видно незначительную седиментацию частиц, вызванную влиянием гравитационного поля. Как было показано выше, включение магнитного поля приводит к искажению ориентационной структуры ЖК-матрицы, а вместе с этим происходит стратификация частиц в ЖК-слое. В слабых полях ($h = 5$ и $h = 10$), когда распределения директоров ЖК и частиц не сильно отличается от начального, происходит накопление частиц сорта «+» за счет уменьшения частиц сорта «-» во всем слое по сравнению со случаем $h = 0$. С дальнейшим ростом поля распределение частиц для преимущественной части слоя становится близким к начальному для обоих типов частиц за исключением нижней части слоя, где молекулы ЖК из-за жесткого сцепления с ограничивающей подложкой не ориентированы в направлении поля (рис. 3, кривая $h = 20$).

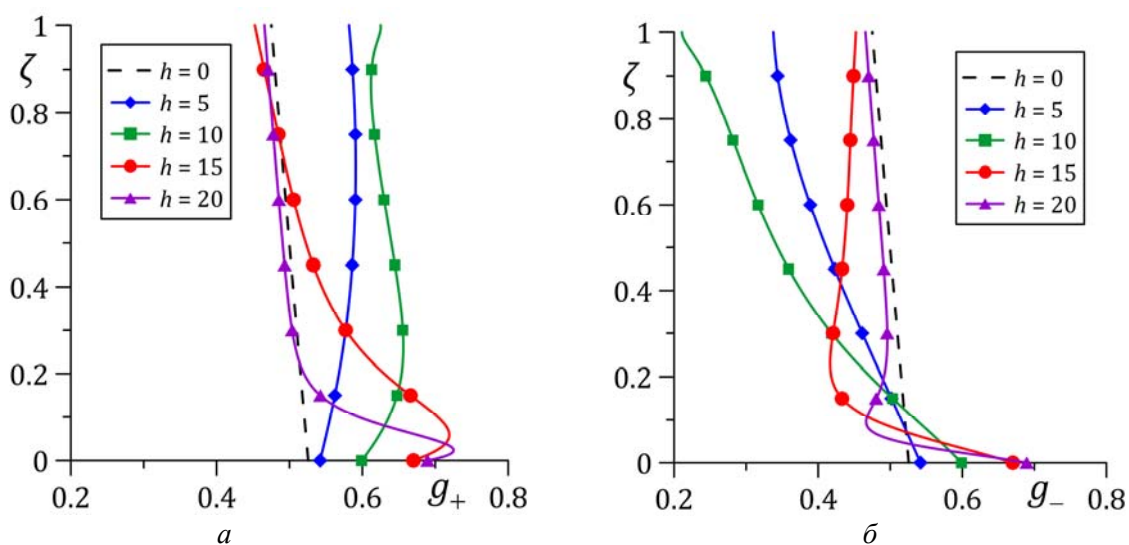


Рис. 3. Пространственные распределения объемной доли частиц гетита с магнитными моментами, направленными параллельно (а) и антипараллельно (б) директору ЖК для разных значений магнитного поля

Fig. 3. Spatial distributions of the volume fraction of goethite particles with magnetic moments directed parallel (a) and antiparallel (b) to the LC director for different values of the magnetic field

Интересным является то, что по мере увеличения напряженности магнитного поля благодаря ориентационной связи примеси с ЖК-матрицей для частиц сорта «+» появляется градиент концентрации, направленный вверх против поля тяжести, и частицы мигрируют в верхнюю часть слоя, т.е. всплывают. В свою очередь, для частиц сорта «-» градиент концентрации направлен вниз и наблюдается дополнительное их оседание. В больших полях ситуация меняется и внизу слоя возникает зона, обедненная частицами сорта «+» и обогащенная частицами сорта «-».

Выводы

В работе на примере магнитокомпенсированной коллоидной суспензии частиц гетита в нематическом ЖК изучена пространственная стратификация частиц в гравитационном и магнитном полях. Показано, что для твист-структуры суспензии в отсутствие магнитного поля распределение частиц по толщине отвечает распределению Больцмана, однако включение магнитного поля приводит к пространственной стратификации частиц, обусловленной деформацией ЖК-матрицы и уникальными

магнитными свойствами коллоидных частиц гетита. С одной стороны, длинным осям частиц выгодна параллельная ориентация с директором ЖК, за что отвечает слагаемое F_5 в (1), с другой стороны, в слабых полях магнитные моменты частиц стремятся ориентироваться параллельно полю, за что отвечает слагаемое F_3 в (1), большие поля, в свою очередь, из-за отрицательной диамагнитной анизотропии гетитовых частиц меняют выгодную ориентацию длинных осей частиц с параллельной на ортогональную полю (слагаемое F_4 в (1)). Конкуренция различных ориентационных механизмов суспензии приводит не только к перераспределению частиц между подсистемами «+» и «-», но и также необычной пространственной стратификации, включая и движение против поля тяжести, т.е. всплывание тяжелых частиц в менее плотной жидкости.

Представленная нами система уравнений (5)–(8) в качестве предельных случаев может быть использована для описания не только намагниченных и компенсированных ФН, но и для ЖК-суспензий простых углеродных нанотрубок, а также нанотрубок, допированных или функционализированных магнитными частицами.

Благодарности: Авторы выражают благодарность Дмитрию Владимировичу Макарову за полезные замечания и комментарии. Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № FSNF-2020-0008).

Acknowledgments: The authors would like to thank Dmitry Vladimirovich Makarov for useful remarks and comments. The study was financially supported by the Russian Ministry of Education and Science (Project No. FSNF-2020-0008).

Список источников / References

1. Brochard F., de Gennes P.G. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals. *Journal de Physique*, 1970, **31** (7), 691–708.
2. Kopčanský P., Tomašovičová N., Koneracká M., Závišová V., Timko M., Džarová A., Šprincová A., Éber N., Fodor-Csorba K., Tóth-Katona T., Vajda A., Jadzyn J. Structural changes in the 6CHBT liquid crystal doped with spherical, rodlike, and chainlike magnetic particles. *Phys. Rev. E*, 2008, **78**, 011702. DOI: 10.1103/PhysRevE.78.011702.
3. Buluy O., Nepijko S., Ouskova E., Reznikov Y., Schönhense G., Reshetnyak V., Zadorozhnyi V., Leonhardt A., Ritschel M. Magnetic sensitivity of a dispersion of aggregated ferromagnetic carbon nanotubes in liquid crystals. *Soft Matter*, 2011, **7**, 644–649. DOI: 10.1039/c0sm00131g.
4. Podoliak N., Buchnev O., Bavykin D.V., Kulak A.N., Kaczmarek M., Sluckin T.J. Magnetite nanorod thermotropic liquid crystal colloids: Synthesis, optics and theory. *Colloid and Interface Sci.*, 2012, **386** (1), 158–166. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.082.
5. Mertelj A., Lisjak D., Drofenik M., Čopič M. Ferromagnetism in suspensions of magnetic platelets in liquid crystal. *Nature*, 2013, **504**, 237–241. DOI: 10.1038/nature12863.
6. Tomašovičová N., Timko M., Mitróová Z., Koneracká M., Rajňák M., Éber N., Tóth-Katona T., Chaud X., Jadzyn J., Kopčanský P. Capacitance changes in ferro-nematic liquid crystals induced by low magnetic fields. *Phys. Rev. E*, 2013, **87** (1), 014501 (4 p.). DOI: 10.1103/PhysRevE.87.014501.
7. Sahoo R., Rasna M.V., Lisjak D., Mertelj A., Surajit D. Magnetodielectric and magnetoviscosity response of a ferromagnetic liquid crystal at low magnetic fields. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106** (16), 161905. DOI: 10.1063/1.4918995.
8. Liu Q., Ackerman P.J., Lubensky T.C., Smalyukh I.I. Biaxial ferromagnetic liquid crystal colloids. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113** (38), 10479–10484. DOI: 10.1073/pnas.1601235113.
9. Appel I., Nádas H., Reitz C., Sebastián N., Hahn H., Eremin A., Stannarius R., Behrens S.S. Doping of nematic cyanobiphenyl liquid crystals with mesogen-hybridized magnetic nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19** (19), 12127–12135. DOI: 10.1039/c7cp01438d.
10. Tomašovičová N., Burylov S., Gdovinová V., Tarasov V., Kovac J., Burylova N., Voroshilov A., Kopčanský P., Jadzyn J. Magnetic Freedericksz transition in a ferro-nematic liquid crystal doped with spindle magnetic particles. *J. Mol. Liq.*, 2018, **267**, 390–397. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.106.
11. Zakutanská K., Lacková V., Tomašovicová N., Burylov S., Burylova N., Skosar V., Juríková A., Vojtko M., Jadzyn J., Kopčanský P. Nanoparticle's size, surfactant and concentration effects on stability and isotropic-nematic transition in ferro-nematic liquid crystal. *J. Mol. Liq.*, 2019, **289**, 111125. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111125.
12. Ayeb H., Derbali M., Mouhli A., Soltani T., Jomni F., Fresnais J., Lacaze E. Viscoelastic and dielectric properties of 5CB nematic liquid crystal doped by magnetic and nonmagnetic nanoparticles. *Phys. Rev. E*, 2020, **102** (5), 052703 (9 p.). DOI: 10.1103/PhysRevE.102.052703.
13. Mănăilă-Maximean D., Cîrtoaje C., Dănilă O., Donescu D. Novel colloidal system: Magnetite-polymer particles/lyotropic liquid crystal under magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, **438**, 132–137. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.02.034.
14. Kopčanský P., Gdovinová V., Burylov S., Burylova N., Voroshilov A., Majorošová J., Agresti F., Zin V., Barison S., Jadzyn J., Tomašovičová N. The influence of goethite nanorods on structural transitions in liquid crystal 6CHBT. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, **459**, 26–32. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.12.086.
15. Burylov S., Petrov D., Lacková V., Zakutanská K., Burylova N., Voroshilov A., Skosar V., Agresti F., Kopčanský P., Tomašovičová N. Ferromagnetic and antiferromagnetic liquid crystal suspensions: Experiment and theory. *J. Mol. Liq.*, 2021, **321**, 114467. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114467.
16. Podyacheva O.Yu., Matus E.V., Suboch A.N., Zharkova G.M. Optical properties of polymer dispersed liquid crystalline composites doped by carbon nanotubes. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (3), 53–58. DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.53.
17. Zharkova G.M., Fomichev V.P., Podyacheva O.Yu. Formation of polymer-dispersed nematic liquid crystals doped by nitrogen-containing carbon nanotubes in magnetic field. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (3), 51–58. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.3.51.

18. Cirtoaje C., Petrescu E. The influence of single-walled carbon nanotubes on the dynamic properties of nematic liquid crystals in magnetic field. *Materials*, 2019, **12** (24), 4031. DOI: 10.3390/ma12244031.
19. Burylov S.V., Raikher Yu.L. Effect of a magnetic field on the twist texture of a ferronematic. *Magnetohydrodynamics*, 1988, **24** (1), 25–29.
20. Petrov D.A., Makurin A.V. Stratification of ferroparticles caused by gravitational and magnetic fields in soft ferronematics. *J. Phys.: Conference Series*, 2019, **1389**, 012058 (8 p.). DOI: 10.1088/1742-6596/1389/1/012058.
21. Zakhlevnykh A.N., Petrov D.A. Magnetic field induced orientational transitions in soft compensated ferronematics. *Phase Transitions*, 2014, **87** (1), 1–18. DOI: 10.1080/01411594.2012.752085.
22. Makarov D.V., Zakhlevnykh A.N. Tricritical phenomena at the Fréedericksz transition in ferronematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 2010, **81** (5), 051710 (9 p.). DOI: 10.1103/PhysRevE.81.051710.
23. Zakhlevnykh A.N., Petrov D.A., Skokov P.K. Influence of ferromagnetic carbon nanotubes on magnetic transitions in liquid crystals. *Experim. and Theor. Phys.*, 2018, **127** (4), 767–777. DOI: 10.1134/S1063776118090236.
24. Petrov D.A., Skokov P.K., Zakhlevnykh A.N., Makarov D.V. Magnetic segregation effect in liquid crystals doped with carbon nanotubes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2019, **10**, 1464–1474. DOI: 10.3762/bjnano.10.145.
25. Klus B., Laudyn U.A., Karpierz M.A., Sahraoui B. All-optical measurement of elastic constants in nematic liquid crystals. *Optics Express*, 2014, **22** (24), 30257–30266. DOI: 10.1364/OE.22.030257.
26. Bogoslovov R.B., Roland C.M., Czub J., Urban S. Interaction potential in nematogenic 6CHBT. *Phys. Chem. B*, 2008, **112** (50), 16008–16011. DOI: 10.1021/jp805421g.
27. Van den Pol E., Lupascu A., Davidson P., Vroege G.J. The isotropic-nematic interface of colloidal goethite in an external magnetic field. *Chem. Phys.*, 2010, **133** (16), 164504 (8 p.). DOI: 10.1063/1.3498738.

Вклад авторов:

¹**Петров Д. А.** – разработка концепции научной работы, консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования, написание текста статьи.

²**Ханнанов Р. Р.** – проведение расчетов, подготовка иллюстраций, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors:

¹**Petrov D.A.** – development of the concept of scientific work, consultation on planning, methodology and research implementation, writing the text of the article.

²**Khannanov R.R.** – calculations, preparing illustrations.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0002-4324-4860>

²Orcid ID – отсутствует

Поступила 14.09.2022, одобрена 7.10.2022, принята 12.10.2022
 Received 14.09.2022, approved 7.10.2022, accepted 12.10.2022