

УДК 532.783

*А. Н. Захлевных, Д. В. Макаров*

## **ПЕРЕХОД ФРЕДЕРИКСА ПЕРВОГО РОДА В ФЕРРОНЕМАТИКАХ**

## **FIRST ORDER FREDERICKSZ TRANSITION IN FERRONEMATICS**

Пермский государственный университет,  
614990 Пермь, ул. Букирева, д. 15

*В работе исследуется влияние сегрегационных эффектов на индуцированные магнитным полем ориентационные фазовые переходы в ферронематике. Рассмотрена ориентация магнитного поля, ортогональная плоскости слоя. Найдено распределение директора, намагниченности и концентрации магнитных частиц при различных значениях напряженности магнитного поля, энергии сцепления магнитных частиц с нематиком, упругих констант Франка и сегрегационного параметра. Обнаружено, что переход Фредерикса в ферронематиках может быть фазовым переходом как первого, так и второго рода.*

**Ключевые слова:** *ферронематик, жидкий кристалл, фазовые переходы, трикритическая точка.*

*The influence of segregation effects on the magnetic field induced orientational phase transitions in a ferronematic is investigated. The magnetic field orientation orthogonal to layer surface are examined. Distributions of the director, the magnetization and the concentration of magnetic particles are found at various values of magnetic field strength, energy of cohesion of magnetic particles with a nematic, Frank elastic constants and segregation parameter. We found out, that Fredericksz transition in ferronematics could be the phase transition both of the first and the second order.*

**Key words:** *ferronematic, liquid crystal, phase transitions, tricritical point.*

### **Введение**

Как известно, жидкие кристаллы обладают анизотропией магнитных свойств, что позволяет менять ориентацию их оптической оси (директора) под влиянием внешнего магнитного поля. Этот эффект в ограниченных геометриях называется переходом Фредерикса. Требуемые для такого перехода магнитные поля оказываются возможным существенно уменьшить, если внедрить анизометричные магнитные частицы в жидкокристаллическую матрицу [1]. Такие суспензии магнитных частиц, приготовленные на основе нематического жидкого кристалла, получили название ферронематиков и интенсивно исследуются в последние годы как теоретически, так и экспериментально [2 – 28]. Их отличительной особенностью является наличие ориентационной связи (называемой сцеплением) между магнитными частицами и директором. Воздействие магнитного поля на ферронематик существенно зависит от типа сцепления, который характеризуется величиной энергии сцепления и взаимной ориентацией вытянутых осей

магнитных частиц и молекул жидкого кристалла. Ниже мы рассматриваем ферронематик с так называемым гомеотропным сцеплением между магнитными частицами и жидкокристаллической матрицей, при котором в отсутствие магнитного поля намагниченность ферронематика перпендикулярна его директору [2, 5, 14, 17, 20, 24, 28]. В этом случае магнитное поле, приложенное к ферронематику с положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости жидкокристаллической матрицы, оказывает конкурирующее действие на его ориентацию: оно стремится ориентировать магнитные частицы и директор в одном направлении, чему препятствуют гомеотропные условия сцепления.

В данной работе исследуется индуцированный внешним магнитным полем переход Фредерикса в плоском слое ферронематика, директор которого абсолютно жестко закреплен в плоскости границ. Магнитное поле направлено поперек слоя. В работе показано, что при наличии достаточно сильных сегрегационных эффектов, заключающихся в индуцированном магнитным полем перераспределении магнитной примеси по толщине слоя, меняется характер перехода Фредерикса от второго рода (который этот переход имеет в «чистом» нематическом жидком кристалле и в ферронематике со слабой сегрегацией), к первому.

### Уравнения равновесия

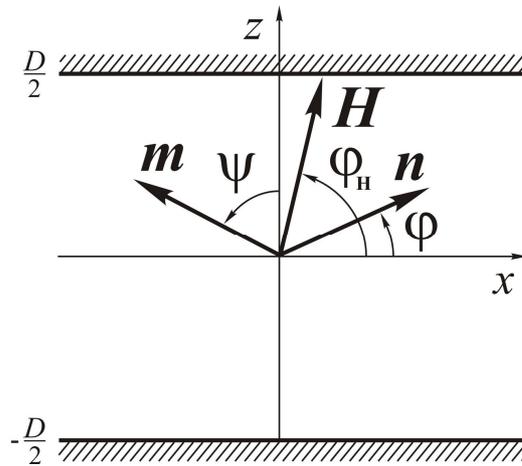


Рис. 1. Ориентация слоя ферронематика в магнитном поле  $\mathbf{H}$

Рассмотрим слой ферронематика толщиной  $D$ , заключенный между двумя параллельными пластинами (рис. 1). Введем прямоугольную систему координат, ось  $x$  направим вдоль плоскости пластин, ось  $z$  – перпендикулярно пластинам; начало координат выберем в середине слоя. Сцепление директора  $\mathbf{n}$  на границах слоя будем считать жестким и планарным (ось легкого ориентирования направлена вдоль  $x$ ), а анизотропию диамагнитной восприимчивости  $\chi_a$  положительной. Если к ферронематику приложено однородное магнитное поле  $\mathbf{H} = H(\cos \varphi_H, 0, \sin \varphi_H)$ , то директор  $\mathbf{n}$  и единичный вектор намагниченности  $\mathbf{m}$  можно искать в виде

$$\mathbf{n} = (\cos \varphi(z), 0, \sin \varphi(z)), \quad \mathbf{m} = (-\sin \psi(z), 0, \cos \psi(z)). \quad (1)$$

Свободная энергия ферронематика имеет вид  $\Phi = \int F dV$ , где [1, 8]

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5, \quad (2)$$

$$F_1 = \frac{1}{2} \left[ K_1 (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 \right],$$

$$F_2 = -M_S f \mathbf{m} \mathbf{H}, \quad F_3 = -\frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \mathbf{H})^2,$$

$$F_4 = \frac{k_B T}{v} f \ln f, \quad F_5 = \frac{w}{d} f (\mathbf{n} \mathbf{m})^2.$$

Здесь  $K_1, K_2, K_3$  – модули ориентационной упругости нематического жидкого кристалла (константы Франка),  $\mathbf{n}$  – директор ферронематика (единичный вектор, характеризующий направление преимущественной ориентации длинных осей молекул нематика),  $M_S$  – намагниченность насыщения материала магнитных частиц,  $f$  – объемная доля магнитных частиц в суспензии,  $\mathbf{m}$  – единичный вектор намагниченности суспензии,  $\chi_a$  – анизотропия диамагнитной восприимчивости нематика (далее всюду предполагается, что  $\chi_a > 0$ ),  $v$  – объем феррочастицы,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $w$  – поверхностная плотность энергии сцепления молекул нематического жидкого кристалла с поверхностью магнитных частиц,  $d$  – диаметр феррочастицы. Значение  $w$  выбирается положительным, так что в отсутствие магнитного поля минимуму энергии  $F_5$  соответствуют гомеотропные условия сцепления на частицах ( $\mathbf{m} \perp \mathbf{n}$ ).

Путем минимизации термодинамического потенциала по  $\varphi(z)$ ,  $\psi(z)$  и  $f(z)$  при условии постоянства числа  $N$  магнитных частиц в суспензии  $\int f dV = Nv$  приходим к следующей системе уравнений равновесия [27]:

$$\frac{1}{2} = \pm \int_0^{\varphi_0} R_{FN}^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi, \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} = \pm \int_0^{\varphi_0} g R_{FN}^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi, \quad (4)$$

$$bh \cos(\psi - \varphi_H) = \sigma \sin 2(\varphi - \psi), \quad (5)$$

$$g = \frac{f(z)}{\bar{f}} = Q \exp \left\{ -\frac{bh}{\kappa} \sin(\psi - \varphi_H) - \frac{\sigma}{\kappa} \sin^2(\varphi - \psi) \right\}, \quad (6)$$

где функция  $R_{FN}(\varphi, \psi)$  определена соотношением

$$R_{FN} = \frac{\cos^2 \varphi + k \sin^2 \varphi}{h^2 \left[ \sin^2(\varphi - \varphi_H) - \sin^2(\varphi_0 - \varphi_H) \right] + 2\kappa(g_0 - g)} \quad (7)$$

и введено обозначение  $g_0 = g(\varphi_0, \psi_0)$  для концентрации магнитных частиц в середине слоя. Здесь  $\bar{f} = Nv/V$  – средняя объемная доля магнитных частиц в суспензии.

Система уравнений (3) – (6) определяет зависимости углов ориентации директора  $\varphi_0 = \varphi(0)$  и намагниченности  $\psi_0 = \psi(0)$  в середине слоя ферронематика, а также

функцию распределения магнитных частиц  $f$  от напряженности внешнего магнитного поля  $h = HD\sqrt{\chi_a/K_1}$ , угла ориентации поля  $\varphi_H$ , анизотропии ориентационной упругости  $k = K_3/K_1$ , энергии сцепления магнитных частиц с жидкокристаллической матрицей  $\sigma = w\bar{f}D^2/(K_1d)$ , параметра  $b = M_s\bar{f}D/\sqrt{K_1\chi_a}$  и различных значений сегрегационного параметра  $\kappa = k_B T \bar{f} D^2/(K_1 v)$ .

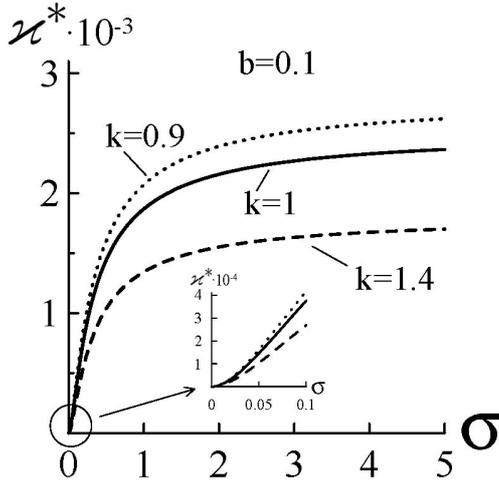


Рис. 2. Трикритическое значение сегрегационного параметра  $\kappa^*$  как функция энергии сцепления  $\sigma$  при  $b = 0.1$  (квадрупольный режим) для различной анизотропии упругости  $k$

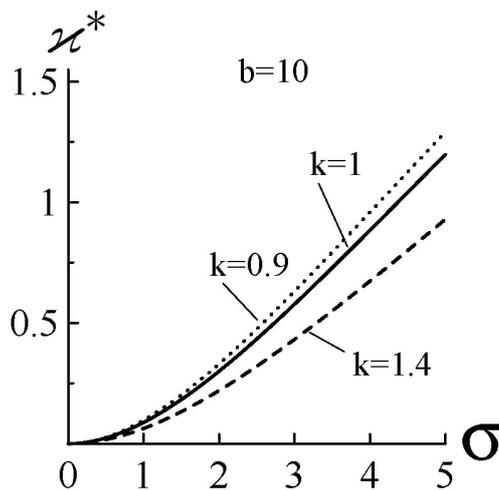


Рис. 3. Трикритическое значение сегрегационного параметра  $\kappa^*$  как функция энергии сцепления  $\sigma$  при  $b = 10$  (дипольный режим) для различной анизотропии упругости  $k$

Поясним смысл безразмерного параметра  $b$ . Выше определена безразмерная напряженность магнитного поля  $h$ , где в качестве единицы ее измерения выбрана величина  $H_q = D^{-1}\sqrt{K_1/\chi_a}$ . Она определена из условия, что при  $H \approx H_q$  энергия упругих деформаций  $F_1$  и диамагнитный (квадрупольный)  $F_3$  вклад в свободную энергию ферронематика (2) оказываются одного порядка. Аналогичное сопоставление упругого  $F_1$  и ферромагнитного (дипольного)  $F_2$  вкладов дает величину напряженности магнитного поля  $H_d = K_1/(M_s\bar{f}D^2)$ . Параметр  $b$  представляет собой отношение указанных выше полей  $b = H_q/H_d$  и поэтому характеризует механизм влияния магнитного поля на ФН [7]. При  $b \gg 1$  ( $H_d \ll H_q$ ) искажение ориентационной структуры ФН в слабых полях осуществляется дипольным механизмом, а при  $b \ll 1$  ( $H_q \ll H_d$ ) – квадрупольным механизмом. Смена режима воздействия от дипольного к квадрупольному (и наоборот) происходит в полях, для которых вклады  $F_2$  и  $F_3$  в свободную энергию становятся одного порядка, т. е. при  $H \approx H_0 = M_s\bar{f}/\chi_a$ .

Заметим, что уравнение (6) описывает так называемый эффект сегрегации [1], заключающийся в росте концентрации магнитных частиц в тех местах образца, где минимальна сумма их магнитной энергии в поле  $\mathbf{H}$  и ориентационной энергии частиц в ЖК-матрице.

При ориентации магнитного поля под углом  $\varphi_H = \pi/2$  (рис. 1) и жестких планарных условиях сцепления директора с границами слоя система уравнений (3) – (6) допускает однородное решение, отвечающее ферронематику с гомеотропным ( $\mathbf{n} \perp \mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$ ) сцеплением магнитных частиц с директором ( $\varphi = \psi = 0$ ). При любых других ориентациях магнитного поля в рассматриваемой геометрии уравнения равновесия допускают лишь решение, для которого угол между  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  отличен от  $\pi/2$  (т. н. угловая фаза – см. [19, 24]). Далее мы рассматриваем случай  $\varphi_H = \pi/2$ .

Неоднородные решения для полей директора и намагниченности возникают лишь в полях, выше порогового (поле Фредерикса  $h_c^{FN}$ ), которое в случае слабых сегрегационных эффектов определяется уравнением [6, 27]

$$\left(h_c^{FN}\right)^2 = \pi^2 + bsh_c^{FN}, \quad (8)$$

где введено обозначение

$$s = \frac{2\sigma}{2\sigma + bh_c^{FN}}. \quad (9)$$

В работе [27] показано, что вблизи поля Фредерикса  $h_c^{FN}$  решение уравнений равновесия имеет вид

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\gamma \frac{h - h_c^{FN}}{\kappa - \kappa^*}}, \quad (10)$$

где

$$\gamma = \frac{8\kappa \left[ (2-s)(h_c^{FN})^2 + \pi^2 s \right]}{3b \left[ s(2-s)h_c^{FN} \right]^2 + 4\pi^2 kh_c^{FN}} > 0, \quad (11)$$

$$\kappa^* = \frac{\left[ (h_c^{FN})^2 - \pi^2 \right]^2}{3bs^2(2-s)^2 h_c^{FN} + 4\pi^2 k}. \quad (12)$$

Формула (10) показывает, что переход из однородного состояния ферронематика в неоднородное (переход Фредерикса) обнаруживает трикритическое поведение: при  $\kappa \geq \kappa^*$  (случай слабой сегрегации магнитной фазы) этот переход является переходом второго рода, а при  $\kappa < \kappa^*$  (сильная сегрегация) – переходом первого рода. Значение  $\kappa = \kappa^*$ , при котором меняется характер перехода, отвечает трикритической точке.

Если сегрегационные эффекты достаточно сильные и переход Фредерикса между однородным и неоднородным состояниями ферронематика осуществляется по типу перехода первого рода, пороговое поле  $h_c^{FN}$  теряет смысл поля перехода. В этом случае критическое поле  $h_i^{FN}$ , при котором происходит равновесный переход Фредерикса,

находится из условия равенства полных свободных энергий  $\Phi = \int FdV$  однородного и неоднородного состояний. При  $h = h_c^{FN}$  углы ориентации директора и намагниченности испытывают конечные скачки, характерные для перехода первого рода.

Зависимость трикритического значения  $\kappa^*$  сегрегационного параметра от материальных параметров ферронематика показана на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2 и 3, характерные значения сегрегационного параметра  $\kappa^*$  в дипольном режиме ( $b = 10$ ) в  $10^3$  раз больше, чем в квадрупольном ( $b = 0.1$ ). Учет анизотропии ориентационной упругости показывает, что увеличение модуля продольного изгиба (увеличение  $k$ ) приводит к уменьшению  $\kappa^*$  для обоих режимов (рис. 2 и 3, штриховые линии).

Полагая для ферронематика, приготовленного на основе жидкого кристалла 5CB [26, 29], при  $T = 298$  К:  $K_1 = 0.64 \cdot 10^{-6}$  дин,  $K_3 = 1.0 \cdot 10^{-6}$  дин,  $\chi_a = 1.7 \cdot 10^{-7}$ ,  $M_s = 500$  Гс,  $\bar{f} = 2.0 \cdot 10^{-7}$ ,  $d = 0.75 \cdot 10^{-5}$  см,  $w = 10^{-3} \div 10^{-1}$  эрг/см<sup>2</sup>,  $v = 0,88 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup> и считая  $D = 2.5 \cdot 10^{-2}$  см, находим  $k \approx 1.6$ ,  $\sigma \approx 2.6 \cdot (10^{-2} \div 1)$ ,  $b \approx 7.6$  и  $\kappa \approx 9.1 \cdot 10^{-3}$ . В этом случае трикритическое значение сегрегационного параметра (12) меняется в довольно широких пределах  $\kappa^* \approx 10^{-5} \div 10^{-1}$ . Указанное выше значение  $\kappa \approx 9.1 \cdot 10^{-3}$  лежит внутри этого интервала, поэтому в реальных ферронематиках можно ожидать переход Фредерикса по типу фазового перехода как первого, так и второго рода. Заметим, что задача в подобной геометрии была рассмотрена раньше в некоторых экспериментальных [9, 10] и теоретических работах [6], однако трикритическое поведение не было обнаружено. Это связано с тем, что в работах [9, 10] материальные параметры исследуемых ферронематиков соответствовали  $\kappa > \kappa^*$ , а в работе [6] анализировалось только пороговое поле (8).

Заметим, что сегрегационный параметр может быть записан в виде  $\kappa = (D/\lambda)^2$ , где  $\lambda = (K_1 v / k_B T \bar{f})^{1/2}$  – так называемая сегрегационная длина [1]. С учетом этого формула (10) принимает вид

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\gamma \lambda^2 \frac{h - h_c^{FN}}{D^2 - D_*^2}}, \quad (13)$$

где  $D_* = \lambda \sqrt{\kappa}$  представляет собой трикритическую толщину слоя. Для  $D < D_*$  (тонкие слои) сегрегационные процессы существенны и переход Фредерикса осуществляется по типу перехода первого рода. Для указанных выше значений параметров ферронематика находим  $D_* \approx 2.5 \cdot 10^{-2}$  см. Таким образом, трикритическое поведение ферронематика при переходе Фредерикса может быть достигнуто экспериментально в достаточно тонких слоях.

На рис. 4 и 5 показаны результаты численного решения уравнений ориентационного состояния ферронематика, которые определяют зависимости  $\varphi(z)$ ,  $\psi(z)$  и  $f(z)$  при различных значениях напряженности поля. В случае слабой сегрегации ( $\kappa > \kappa^*$ ) в поле  $h \approx h_c$  распределение концентрации магнитных частиц по толщине слоя почти однородно (рис. 4). Увеличение напряженности поля вызывает миграцию магнитных частиц от середины слоя к его границам, т. е. эффект сегрегации – магнитные частицы накапливаются в тех областях слоя, где минимальна сумма их энергии в поле и ориен-

тационной энергии в нематической матрице. В случае сильной магнитной сегрегации ( $\kappa < \kappa^*$ ) при  $h \approx h_t$  имеется существенная концентрационная стратификация магнитной примеси, так что подавляющая доля магнитных частиц локализована вблизи границ слоя (рис. 5).

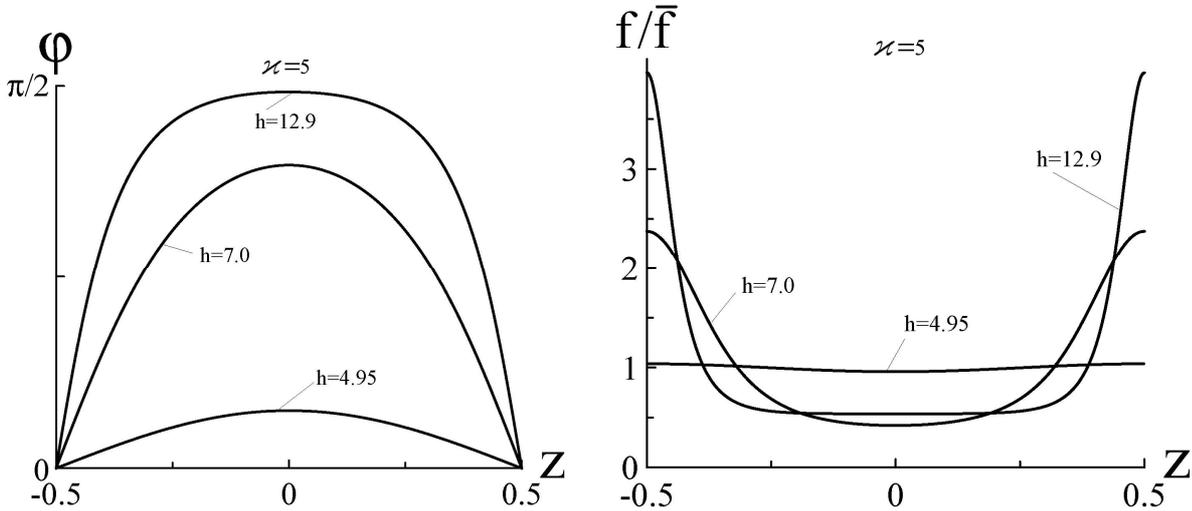


Рис. 4. Ориентационное (слева) и концентрационное (справа) распределения в слое ферронематика для  $\sigma = 10$ ,  $k = 1.56$ ,  $b = 10$ ,  $\kappa = 5$  и различных значений поля  $h$ .

Здесь  $\kappa^* \approx 2.07$ ,  $h_c \approx 4.91$

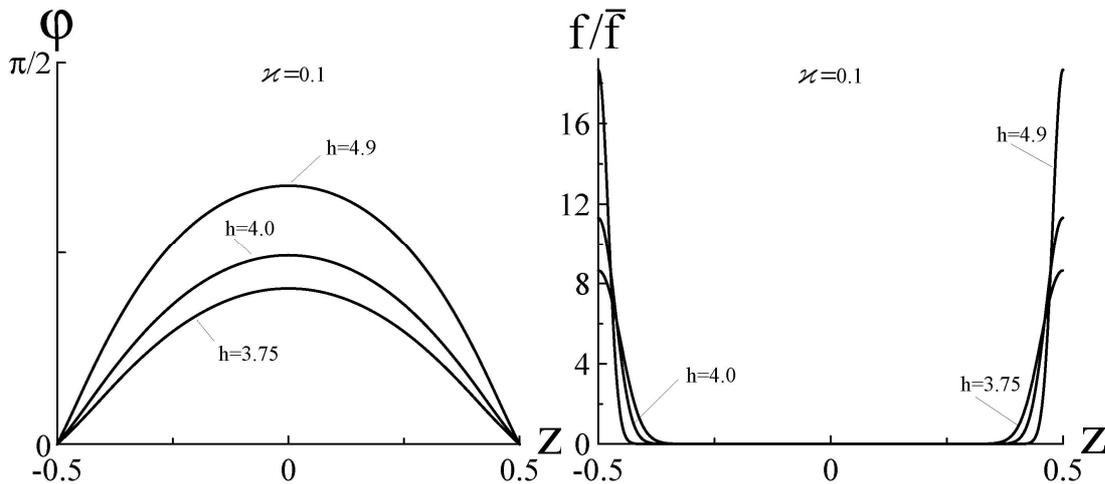


Рис. 5. Ориентационное (слева) и концентрационное (справа) распределения в слое ферронематика для  $\sigma = 10$ ,  $k = 1.56$ ,  $b = 10$ ,  $\kappa = 0.1$  и различных значений поля  $h$ .

Здесь  $\kappa^* \approx 2.07$ ,  $h_c \approx 4.91$ ,  $h_t \approx 3.72$

### Заключение

В работе проанализировано влияние сегрегационных эффектов на индуцированный магнитным полем переход Фредерикса в ферронематике. Рассмотрен плоский слой ферронематика, ортогонально которому приложено однородное магнитное поле. На границах слоя были заданы условия жесткого планарного сцепления, на поверхности магнитных частиц сцепление предполагалось мягким и гомеотропным. Путем минимизации термодинамического потенциала ферронематика получены решения для плоских полей директора и единичного вектора намагниченности с учетом эффекта магнитной сегрегации. Произведен численный расчет углов поворота директора и намагниченности для различных значений напряженности приложенного магнитного поля и сегрегационного параметра.

Установлено, что переход Фредерикса в ферронематике может быть переходом как первого, так и второго рода в зависимости от степени сегрегации. При слабой магнитной сегрегации этот переход является переходом второго рода, как и переход Фредерикса для чистых жидких кристаллов. При сильной сегрегации переход Фредерикса в ферронематике становится переходом первого рода, обуславливая бистабильное поведение директора. Найдено аналитическое выражение для трикритического значения сегрегационного параметра, при котором происходит смена характера фазового перехода.

*Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 10-02-96030.*

### Список литературы

1. Brochard F., de Gennes P. G. // J. Phys. (France). 1970. Vol. 31. P. 691 – 708.
2. Chen S.-H., Amer N. M. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. P. 2298 – 2301.
3. Figueiredo Neto A. M., Saba M. M. F. // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 36. P. 3483 – 3485.
4. Раїхер Ю. Л., Бурьлов С. В., Захлевных А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 91. С. 542 – 551.
5. Liang B. J., Chen S.-H. // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 39. P. 1441 – 1446.
6. Burylov S. V., Raikher Yu. L. // J. Magn. Magn. Mater. 1993. Vol. 122. P. 62 – 65.
7. Zakhlevnykh A. N., Sosnin P. A. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 146. P. 103 – 110.
8. Burylov S. V., Raikher Y. L. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. Vol. 258. P. 107 – 122.
9. Koneracka M., Kellnerova V., Kopcansky P., Kuczynski T. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 140/144. P. 1455 – 1456.
10. Koneracka M., Zavisova V., Kopcansky P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1996. Vol. 157/158. P. 589 – 590.
11. Berejnov V., Bacri J.-C., Cabuil V. et al. // Europhys. Lett. 1998. Vol. 41. P. 507 – 512.
12. Berejnov V., Cabuil V., Perzynski R., Raikher Yu. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 7132 – 7138.
13. Potocova I., Koneracka M., Kopcansky P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. Vol. 196/197. P. 578 – 580.
14. Kopcansky P., Koneracka M., Potocova I. et al. // Czech. J. Phys. 2001. Vol. 51. P. 59 – 63.
15. Burylov S. V., Zadorozhnyi V. I., Pinkevich I. P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. Vol. 252. P. 153 – 155.
16. Buluy O., Ouskova E., Reznikov Yu. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. Vol. 252. P. 159 – 161.

- ~~~~~
17. *Kopcansky P., Potocova I., Koneracka M. et al.* // Phys. Stat. Sol. (B). 2003. Vol. 236. P. 450 – 453.
  18. *Buluy O., Ouskova E., Reznikov Yu., Litvin P.* // Ukr. J. Phys. 2004. Vol. 49. P. A48 – A50.
  19. *Zakhlevnykh A. N.* // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 269. P. 238 – 244.
  20. *Kopcansky P., Potocova I., Koneracka M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2005. Vol. 289. P. 101 – 104.
  21. *Zadorozhnii V. I., Vasilev A. N., Reshetnyak V. Yu. et al.* // Europhys. Lett. 2006. Vol. 73. P. 408 – 414.
  22. *Zakhlevnykh A. N., Makarov D. V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2007. Vol. 475. P. 233 – 245.
  23. *Zadorozhnii V. I., Reshetnyak V. Yu., Kleshchonok A. V. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2007. Vol. 475. P. 221 – 231.
  24. *Tyszkiewicz C., Pustelny T., Nowinowski-Kruszelnicki E.* // Eur. Phys. J. Special Topics. 2008. Vol. 154. P. 221 – 224.
  25. *Makarov D. V., Zakhlevnykh A. N.* // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P. 1312 – 1321.
  26. *Zadorozhnii V. I., Sluckin T. J., Reshetnyak V. Yu., Thomas K. S.* // SIAM J. Appl. Math. 2008. Vol. 68. P. 1688 – 1716.
  27. *Захлевных А. Н., Макаров Д. В.* // Вестник Пермского университета. Физика. 2009. Вып. 1(27). С. 62 – 68.
  28. *Tomasovicova N., Koneracka M., Kopcansky P. et al.* // Acta Physica Polonica A. 2009. Vol. 115. P. 336 – 338.
  29. *Blinov L. M., Chigrinov V. G.* Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials. Springer-Verlag, New York, 1994.

Поступила в редакцию 17.02.2010 г.