УДК 532.783

А. Н. Захлевных, О. Р. Семенова

БИСТАБИЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СЛОЕ ФЕРРОНЕМАТИКА СО СЛАБЫМ СЦЕПЛЕНИЕМ

BISTABLE PHENOMENA IN FERRONEMATIC LAYER WITH SOFT COHESION

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

В рамках континуальной теории исследовано влияние анизотропии поверхностного сцепления на индуцированные магнитным полем ориентационные переходы в плоском слое ферронематика. Рассмотрен ферронематик с мягкими гомеотропными условиями сцепления магнитных частиц с нематической матрицей. Определены пороговые значения напряженности магнитных полей и исследована их зависимость от материальных параметров магнитной суспензии и энергии поверхностного сцепления. Показано, что в зависимости от параметра анизотропии поверхностного сцепления в слое ферронематика могут происходить фазовые переходы как первого, так и второго рода.

Ключевые слова: ферронематик, магнитная суспензия, бистабильность.

Within the framework of the continuum theory the influence of anisotropy of the surface cohesion on the magnetic field induced orientational transitions in a flat layer of a ferronematic is investigated. The ferronematic with soft homeotropic conditions of cohesion of magnetic particles with a nematic matrix is examined. Threshold values of magnetic field strength are determined and their dependence on material parameters of magnetic suspension and energy of surface cohesion is studied. It is shown, that in the dependence on the parameter of anisotropy of ferronematic of surface cohesion there can be phase transitions both of the first, and the second order.

Key words: ferronematic, magnetic suspension, bistability.

Введение

Ферронематики представляют собой суспензии иглообразных магнитных частиц на основе нематических жидких кристаллов [1]. В них, в отличие от чистых нематиков, наряду с квадрупольным механизмом взаимодействия с магнитным полем, присутствует еще и дипольный механизм влияния поля на магнитные частицы, поэтому ориентационные переходы в ферронематиках осуществимы в достаточно слабых магнитных полях.

В работе рассматривается слой ферронематика, ограниченный двумя твердыми поверхностями, потенциал взаимодействия с которыми имеет вид

$$F_{S} = \frac{1}{2}W_{0}\sin^{2}\theta \cdot (1 - \zeta \sin^{2}\theta), \qquad (1)$$

[©] Захлевных А. Н., Семенова О. Р., 2010

где θ – угол между осью легкого ориентирования e = (1, 0, 0) и директором n, *W*₀ – поверхностная плотность энергии сцепления жидкого кристалла со стенками ячейки, ζ – параметр поверхностной анизотропии. При $\zeta = 0$ выражение (1) совпадает с известным потенциалом Рапини [2], который хорошо описывает поведение жидкого кристалла, за исключением случая достаточно сильных внешних полей [3 – 5]. При $W_0 > 0$ потенциал (1) в зависимости от значений параметра ζ имеет один или два минимума. В работах [4 – 6] показано, что при $\zeta > 0$ в нематиках происходят индуцированные магнитным полем переходы Фредерикса первого рода, в то время как для $\zeta \leq 0$ – переходы второго рода. Наличие переходов первого рода приводит к бистабильному поведению жидкокристаллической ячейки.

В данной работе изучается влияние анизотропии потенциала поверхностного сцепления (1), на индуцированные внешним магнитным полем ориентационные переходы в ферронематиках.

Свободная энергия и уравнения равновесия

Рассмотрим плоскопараллельную ячейку ферронематика толщиной *L*. Предположим, что ось легкого ориентирования е параллельна поверхностям слоя и направлена по оси x: e = (1, 0, 0). Выберем ось z перпендикулярно плоскости слоя, так что z = 0 соответствует нижней границе, а z = L – верхней границе, внешнее магнитное поле направим вдоль ограничивающих поверхностей в направлении оси у: H = (0, H, 0) (рис. 1).



Рис. 1. Геометрия задачи

68

Равновесная конфигурация поля директора и намагниченности определяется условием минимума полной свободной энергии ферронематика

$$F = \int F_V dV + \oint F_S dS , \qquad (2)$$

включающей в себя как объемную (3), так и поверхностную (1) части.

Объемная плотность свободной энергии ферронематика определяется выражением [1, 7]

$$F_{V} = \frac{1}{2} \Big[K_{11} (\operatorname{div} \boldsymbol{n})^{2} + K_{22} (\boldsymbol{n} \operatorname{rot} \boldsymbol{n})^{2} + K_{33} (\boldsymbol{n} \times \operatorname{rot} \boldsymbol{n})^{2} \Big] - \frac{1}{2} \chi_{a} (\boldsymbol{n} \boldsymbol{H})^{2} - M_{S} f \boldsymbol{m} \boldsymbol{H} + \frac{W_{p}}{d} f (\boldsymbol{m} \boldsymbol{n})^{2} + \frac{k_{B} T}{v} f \ln f \,.$$
(3)

Здесь K_{ii} – константы Франка ориентационной упругости жидкого кристалла, χ_a – анизотропия диамагнитной восприимчивости, Н – напряженность внешнего магнитного поля, M_S – намагниченность насыщения материала магнитных частиц, v – объем частицы, f – объемная доля магнитных частиц в суспензии, m – единичный вектор намагниченности $M = M_s f m$ ферронематика, d – диаметр частицы, T – температура, *k*_{*B*} – постоянная Больцмана. Параметр *W*_{*p*} представляет собой анизотропную часть энергии поверхностного натяжения на поверхности магнитных частиц и называется энергией сцепления магнитных частиц с нематической матрицей. Предполагается $W_p > 0$, что отвечает мягкому гомеотропному сцеплению магнитных частиц с нематической матрицей, при котором в отсутствие внешних полей $m \perp n$.

Пусть нематик имеет положительную диамагнитную анизотропию ($\chi_a > 0$), в этом случае директор стремится ориентироваться вдоль приложенного поля H, в то же время магнитные частицы также стремятся ориентироваться длинными осями вдоль поля, что вследствие гомеотропного сцепления частиц с матрицей ($m \perp n$) оказывает конкурирующее действие на ориентацию ферронематика.

Представим компоненты директора n и единичного вектора намагниченности m в виде (рис. 1)

 $\boldsymbol{n} = (\cos\theta(z), \sin\theta(z), 0), \qquad \boldsymbol{m} = (-\sin\psi(z), \cos\psi(z), 0), \qquad (4)$

где $\theta(z)$ – угол ориентации директора относительно оси x, $\psi(z)$ – угол ориентации намагниченности относительно поля H.

Выберем в качестве единицы длины толщину ячейки L, тогда величина $\tilde{z} = z/L$ будет безразмерной координатой. Определим безразмерные параметры

$$\xi = M_S f_0 L / \sqrt{K_{22} \chi_a} , \ \kappa = L^2 k_B T f_0 / (v K_{22}), \ w_p = L^2 f_0 W_p / (K_{22} d), \ w_0 = W_0 L / K_{22},$$

среднюю концентрацию магнитных частиц в суспензии $f_0 = Nv/V$ (N – число частиц, V – объем ферронематика) и безразмерную напряженность магнитного поля $h = LH \sqrt{\chi_a / K_{22}}$. Смысл параметров ξ и κ обсуждался ранее в работах [8 – 10]. Параметр ξ представляет собой [8] отношение двух характерных полей: $\xi = H_a / H_d$ и характеризует режимы влияния внешнего поля на ферронематик. Здесь $H_d = K_{22} / (M_s f_0 L^2)$ – поле, при котором происходит искажение директора под действием только дипольного механизма; $H_q = L^{-1} (K_{22} / \chi_a)^{1/2}$ – характерное поле, вызывающее искажение директора под действием квадрупольного механизма. Если $\xi >> 1$, то ориентационные деформации происходят благодаря дипольному механизму, а в случае $\xi << 1$ – квадрупольному. Параметр $\kappa = (L/\lambda)^2$, где $\lambda = (vK_{22}/f_0k_BT)^{1/2}$, – так называемая сегрегационная длина [1], задающая характерный масштаб области концентрационного расслоения. Параметр к ответствен за эффект сегрегации, заключающийся в накапливании магнитных частиц в тех областях слоя, где минимальна сумма их магнитной энергии и ориентационной энергии в матрице; в пределе $\kappa >> 1$ этот эффект несуществен.

Для суспензии магнитных γ -Fe₂O₃ частиц с намагниченностью насыщения $M_s \sim 340$ Гс, диаметром $d \sim 7 \cdot 10^{-6}$ см и объемом $v \sim 2 \cdot 10^{-15}$ см³ [11] на основе нематика МББА при температуре 22 °C с $K_{22} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ дин и $\chi_a \sim 1 \cdot 10^{-7}$ ед. СГСМ [12] для ячеек толщиной $L \sim 10^{-2}$ см и средней концентрации магнитных частиц $f_0 \sim 10^{-6}$ находим следующую оценку безразмерных параметров $\xi \sim 20$ и $\kappa \sim 10^{-2}$. Малое значение параметра κ свидетельствует о важности эффекта сегрегации.

Уравнения ориентационного равновесия находятся из условий минимума полной свободной энергии (2) по θ , ψ и f и имеют следующий вид:

$$\xi h \sin \psi = w_p \sin 2(\theta - \psi), \qquad (5)$$

$$f = f_0 Q \exp\left\{\frac{\xi h}{\kappa} \cos\psi - \frac{w_p}{\kappa} \sin^2(\theta - \psi)\right\},\tag{6}$$

$$A^{1/2}(\theta_0, \psi(\theta_0)) = \frac{1}{2} w_0 \sin 2\theta_0 \Big[1 - 2\zeta \sin^2 \theta_0 \Big],$$
(7)

$$\widetilde{z} = \int_{\theta_0}^{\theta(\widetilde{z})} A^{-1/2}(\theta, \psi(\theta)) d\theta , \qquad (8)$$

$$\int_{\theta_0}^{\theta_m} A^{-1/2}(\theta, \psi(\theta)) d\theta = \frac{1}{2},$$
(9)

где введены обозначения

 $\theta_0 = \theta(\tilde{z})|_{\tilde{z}=0}, \quad \theta_m = \theta(\tilde{z})|_{\tilde{z}=1/2}, \quad A(\theta, \psi(\theta)) = h^2 (\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta) - 2\kappa [f(\theta_m) - f(\theta)] / f_0.$ Величина Q определяется условием $\int f \, dV = Nv$ постоянства числа частиц в суспензии.

Выражение (6) описывает перераспределение магнитной примеси по толщине слоя (эффект сегрегации), так что концентрация магнитных частиц повышается в тех областях ячейки, где минимальна сумма энергии магнитных частиц в поле и их ориентационной энергии в матрице.

Полученная система уравнений (4) – (9) допускает существование трех типов решений, которые соответствуют трем фазам ферронематика с различным упорядочением [13]:

однородная фаза $\theta = \psi = 0$ отвечает начальному состоянию ферронематика, для которого директор направлен вдоль оси легкого ориентирования, а магнитные частицы ортогональны директору; эта фаза может существовать при $h \le h_F$, где h_F – поле Фредерикса, определяемое уравнениями [13]

$$\lambda \operatorname{tg} \lambda / 2 = w_0, \qquad \qquad \lambda^2 = h_F^2 - \frac{2w_p \xi h_F}{2w_p + \xi h_F}.$$
 (10)

возмущенная фаза ферронематика, которой отвечают неоднородные решения $0 < \theta(\tilde{z}) < \pi/2$; эта фаза возможна в диапазоне полей $h_F \le h \le h_S$, где пороговое поле $h_{\rm S}$ (поле насыщения) находится из уравнений [13]

$$\alpha \operatorname{th} \alpha / 2 = w_0 (1 - 2\zeta), \qquad \alpha^2 = h_S^2 + \frac{2w_p \xi h_S}{2w_p - \xi h_S}.$$
 (11)

состояние насыщения $\theta = \pi/2$, $\psi = 0$, для которого как директор, так и намагниченность ориентированы вдоль направления приложенного поля; оно возможно при $h \ge h_S$.

Полная свободная энергия в безразмерных единицах $\tilde{F} = FL/(K_{22}S)$ (S – площадь ограничивающих пластин), соответствующая однородному упорядочению \widetilde{F}_U , возмущенному состоянию \widetilde{F}_D и состоянию насыщения \widetilde{F}_S , определяется выражениями

$$\widetilde{F}_U = 0, \tag{12}$$

$$\widetilde{F}_{D} = 2 \int_{\theta_{0}}^{\theta_{m}} \left\{ \frac{1}{2} h^{2} \sin^{2} \theta_{m} - B \varphi(\theta) + \kappa [\varphi(\theta_{m}) - \varphi(\theta)] \right\} \times \\ \times A^{-1/2} (\theta, \psi) d\theta + \xi h + w_{0} \sin^{2} \theta_{0} \left\{ 1 - \zeta \sin^{2} \theta_{0} \right\}.$$
(13)

$$A^{-1/2}(\theta,\psi)d\theta + \xi h + w_0 \sin^2 \theta_0 \left[1 - \zeta \sin^2 \theta_0\right], \tag{13}$$

$$\widetilde{F}_{S} = -\frac{1}{2}h^{2} + w_{p} + w_{0}(1-\zeta), \qquad (14)$$

где $B = \xi h \cos \psi - w_p \sin^2(\theta - \psi)$ и $\varphi(\theta) = f(\theta) / f_0$. Напомним, что термодинамически устойчивому состоянию отвечает меньшее значение свободной энергии.

Ориентационные переходы в ферронематике



Рис. 2. Зависимость поля насыщения h_S (сплошные кривые 1-6) и поля Фредерикса h_F (штриховая кривая) от энергии сцепления на обкладках слоя w_0 для ферронематика с $\xi = 5$ и $w_p = 0.05$. $1 - \zeta = 0, \quad 2 - \zeta = 0.1, \quad 3 - \zeta = 0.2, \quad 4 - \zeta = 0.3, \quad 5 - \zeta = 0.4, \quad 6 - \zeta = 0.5$

Система уравнений (4) – (9) решалась численно при $\xi = 5$, $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$, $w_p = 0.05$ и $w_0 = 10$, что отвечает $L = 2.5 \cdot 10^{-3}$ см, $W_p = 1.7 \cdot 10^{-2}$ дин/см и $W_0 = 1.2 \cdot 10^{-3}$ дин/см (например, [7]).

На рис. 2 изображены зависимости поля насыщения h_S (сплошные кривые) и поля Фредерикса h_F (штриховые кривые) от энергии сцепления w_0 на обкладках слоя. Область ниже кривой $h_F(w_0)$ отвечает состоянию с однородным упорядочением, выше кривой $h_S(w_0)$ для заданного ζ – состоянию насыщения. Как видно из рис. 2, рост параметра поверхностной анизотропии ζ приводит к уменьшению поля насыщения h_S . В зависимости от энергии сцепления w_0 на нижней границе и параметра ζ имеют место соотношения

 $h_S > h_F$ или $h_S < h_F$, т. е. кривая $h_S(w_0)$ лежит выше или ниже кривой $h_F(w_0)$. Кривые 1 и 2, для которых $h_S > h_F$, отвечают ориентационным переходам второго рода из однородной фазы в возмущенную и далее с ростом поля – переходу в состояние насыщения. Кривые 5 и 6, для которых $h_S > h_F$, соответствуют переходам первого рода.

На рис. 3 и 4 показаны зависимости $\theta_m(h)$ и $\theta_0(h)$ для трех типов упорядочений ферронематика в магнитном поле для $\xi = 5$, $w_p = 0.05$, $w_0 = 10$ и $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$ при значениях параметра поверхностной анизотропии $\zeta = 0$ (рис. 3) и $\zeta = 0.3$ (рис. 4).

Как видно из рис. 3, соответствующего потенциалу Рапини ($\zeta = 0$), при $h = h_F = 2.64$ (рис. 2) однородная фаза (участок *ab*) переходит в возмущенную фазу

(переход Фредерикса), так что энергия возмущенного состояния \tilde{F}_D оказывается меньше свободных энергий однородной фазы \tilde{F}_U и состояния насыщения \tilde{F}_S . В интервале полей $h_F \leq h \leq h_S$ возмущенная фаза абсолютно устойчива (участок *bc*), а в поле $h = h_S = 10,01$ (см. рис. 2) происходит плавный переход в состояние насыщения, т. е. переход второго рода (роль параметра порядка играет величина $\sin^2 \theta_m$).



72

Рис. 3. Зависимость углов θ_m и θ_0 от напряженности магнитного поля *h* для $\xi = 5$, $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$, $w_p = 0.05$, $w_0 = 10$ и $\zeta = 0$



Рис. 4. Зависимость углов θ_m и θ_0 от напряженности магнитного поля h для $\xi = 5$, $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$, $w_p = 0.05$, $w_0 = 10$ и $\zeta = 0.3$ (штриховые кривые отвечают неустойчивым состояниям)

Как видно из рис. 4, при $\zeta \neq 0$ ориентационные переходы происходят отличным от случая $\zeta = 0$ (рис. 3) образом. При $h \leq h_F$ однородное упорядочение ($\theta_m = \theta_0 = 0$) является абсолютно устойчивым, т. к. свободная энергия однородной фазы является наименьшей (участок *ab*). При $h = h_F$ (точка *b*) однородное упорядочение сменяется состоянием с возмущенным упорядочением, аналогично случаю на рис. 3. В интервале полей $h_F \leq h \leq h_C$, где h_C – поле, соответствующее точке *c*, состояние с возмущенным упорядочением (участок *bc*) абсолютно устойчиво. Как видно из рис. 3 – 5, в поле $h = h_C$ происходит скачкообразный переход (переход первого рода) в состояние насыщения, величина ориентационного скачка определяется длиной отрезка *cd*. Участок кривой *cfg*, показанный на рис. 4 штриховой линией, соответствует неустойчивым состояниям и определяет область многозначности функций $\theta_m(h)$ и $\theta_0(h)$, характерную для переходов первого рода. Устойчивые участки кривых $\theta_m(h)$ и $\theta_0(h)$, отвечающие минимуму свободной энергии (12) – (14), показаны сплошной кривой.

Численные расчеты показывают, что при уменьшении параметра поверхностной анизотропии ζ значения полей h_S и h_C увеличиваются, а скачок параметра порядка в точке перехода $h = h_C$ уменьшается и для выбранных значений материальных параметров обращается в нуль при $\zeta^* = 0.17$. Таким образом, при $\zeta \leq \zeta^*$ реализуются ориентационные переходы второго рода из возмущенной фазы в состояние насыщения, а при $\zeta > \zeta^* -$ первого рода.

На рис. 5 показана зависимость критических полей h_F , h_C и h_S от параметра поверхностной анизотропии ζ для ферронематика с $\xi = 5$, $w_p = 0.05$, $w_0 = 10$ и $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$. Трикритическое значение $\zeta^* = 0.17$ отвечает точке пересечения кривых $h_C(\zeta)$ и $h_S(\zeta)$. Другое пороговое значение $\zeta^{**} = 0.65$ соответствует точке пересечения кривых $h_F(\zeta)$ и $h_C(\zeta)$ и может быть определено по формуле $\zeta^{**} = 1 - (h_F^2 - 2w_p)/(2w_0)$, где h_F – поле Фредерикса, определяемое уравнениями (10).

Как видно из рис. 5, кривая $h_C(\zeta)$ является нижней границей области существо-



Рис. 5. Зависимость критических полей h_F , h_C и h_S от параметра поверхностной анизотропии ζ для ферронематика с $\xi = 5$, $w_p = 0.05$, $w_0 = 10$ и $\kappa = 4.10^{-4}$

вания устойчивого состояния насыщения, для $\zeta < \zeta^{**}$ кривые $h_C(\zeta)$ и $h_F(\zeta)$ ограничивают область существования устойчивого возмущенного состояния, а пространство между осью абсцисс и кривой $h_F(\zeta)$ соответствует устойчивому однородному состоянию. Для $\zeta \ge \zeta^{**}$ ниже кривой $h_C(\zeta)$ устойчиво однородное упорядочение, выше кривой $h_C(\zeta)$ – состояние насыщения. Таким образом, при $\zeta \ge \zeta^{**}$ происходит фазовый переход первого рода при $h = h_C$ из однородной фазы в состояние насыщения. Для $\zeta \ge \zeta^{**}$ поле h_C находится из условия равенства свободных энергий состояния насыщения \widetilde{F}_S (14):

$$h_C = \sqrt{2w_p + 2w_0(1-\zeta)}$$
.

Заключение

В работе исследовано влияние поверхностной анизотропии на индуцированное магнитным полем ориентационное упорядочение ферронематика. Вид поверхностного

потенциала был выбран в форме (1). Показано, что в слое могут существовать три типа ориентационного упорядочения: однородное, возмущенное и состояние насыщения.

Установлено, что в зависимости от значений параметра поверхностного сцепления ζ переход между состояниями с различным упорядочением может быть переходом либо первого, либо второго рода. Найдены пороговые значения параметра поверхностной анизотропии ζ^* (при $\zeta > \zeta^*$ могут быть реализованы фазовые переходы первого рода) и ζ^{**} (при $\zeta \ge \zeta^{**}$ происходит переход первого рода из однородной фазы в состояние насыщения, минуя фазу с неоднородным упорядочением). Показано, что рост параметра поверхностной анизотропии ζ приводит к увеличению ориентационного скачка при фазовых переходах первого рода.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 07-02-96007 и № 10-02-96030.

Список литературы

- 1. Brochard F., Gennes de P. G. // J. de Phys. 1970. T. 31. P. 691.
- 2. Rapini A., Papoular M. // J. de Phys. Colloq. 1969. T. 30. P. 4.
- 3. Sonin A. The Surface Physics of Liquid Crystals. Gordon and Breach Publishers, 1995.
- 4. Guochen Y., Jianru S., Ying L. // Liquid Crystals. 2000. Vol. 27. P. 875.
- 5. Guochen Y., Suhua Z. // Liquid Crystals. 2002. Vol. 29. P. 641.
- 6. Yang G. -C., Guan R.-H., Huai J. // Liquid Crystals. 2003. Vol. 30. P. 1225.
- 7. Burylov S. V., Raikher Yu. L. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1995. Vol. 258. P. 107.
- 8. Zakhlevnykh A. N., Sosnin P. A. // J. Magn. and Magn. Mater. 1995. Vol. 146. P. 103.
- 9. Zakhlevnykh A., Shavkunov V. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1999. Vol. 330. P. 593.
- 10. Zakhlevnykh A. N., Shavkunov V. S. // J. Magn. and Magn. Mater. 2000. Vol. 210. P. 279.
- 11. Burylov S. V., Zadorozhnii V. I., Pinkevich I. P. et al. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2002. Vol. 375. P. 525.
- 12. де Жен П. Физика жидких кристаллов. М. : Мир, 1977. 400 с.
- 13. Захлевных А. Н., Семенова О. Р. // Вестн. Перм. ун-та. Физика. 2008. Вып. 1(17). С. 80.

Поступила в редакцию 17.02.2010 г.