15

Возвратные фазы в компенсированных феррохолестериках

© А.Н. Захлевных, К.В. Кузнецова

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

E-mail: anz@psu.ru

(Поступила в Редакцию 15 марта 2017 г.)

Теоретически изучено влияние магнитного поля на ориентационные и магнитные свойства компенсированного феррохолестерика — суспензии игольчатых феррочастиц в холестерическом жидком кристалле. Рассмотрен фазовый переход феррохолестерик–ферронематик в магнитном поле, перпендикулярном оси спиральной структуры. Исследована зависимость поля перехода в ферронематическую фазу от материальных параметров суспензии, а также шага спиральной структуры и намагниченности от напряженности поля. Показана возможность существования возвратной феррохолестерической фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-42-590539).

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44859.079

1. Введение

Холестерические жидкие кристаллы (ХЖК) обладают спиральной надмолекулярной структурой и вследствие этого замечательными оптическими свойствами [1]. Это обусловлено тем, что шаг спиральной структуры ХЖК обладает высокой чувствительностью к внешним воздействиям, в частности к электрическим и магнитным полям. Известно [1], что спиральная структура ХЖК с положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости χ_a или диэлектрической проницаемости ε_a раскручивается во внешнем магнитном или электрическом поле, приложенном перпендикулярно оси спирали. Вследствие малости χ_a этот эффект наблюдается лишь в сильных магнитных полях. Для повышения магнитной восприимчивости ХЖК можно внедрить в него игольчатые магнитные частицы. Такие магнитные суспензии, приготовленные на основе ХЖК, получили название феррохолестериков (ФХ) [2]. В них ввиду ориентационной связи между иглообразными магнитными частицами и ХЖК-матрицей вектор намагниченности спирально закручен в пространстве вокруг некоторой оси. В этом смысле ФХ представляет собой жидкокристаллический аналог геликоидальных ферро- или антиферромагнетиков. В отличие от твердых ферро- или антиферромагнетиков магнитные частицы в ФХ имеют возможность пространственного перемещения, мигрируя в те области образца, где минимальна их магнитная и ориентационная энергия (так называемый эффект сегрегации [2]).

Наличие жидкокристаллической и магнитной подсистем в композитной системе – феррохолестерике — приводит к тому, что ФХ обладает двумя механизмами ориентационного взаимодействия с магнитным полем: квадрупольным (диамагнитным) взаимодействием магнитного поля с жидкокристаллической (ЖК) матрицей и дипольным (ферромагнитным) влиянием поля на магнитные моменты частиц. Феррохолестерики привлекают внимание в связи с возможностью посредством слабых внешних магнитных полей изменять спиральность образуемой текстуры и тем самым легко модулировать спектральный состав отраженного света.

Выше температуры перехода в мезофазу такие суспензии изотропны и по свойствам близки к обычным магнитным жидкостям. При охлаждении в ЖК-матрице происходит фазовый переход в жидкокристаллическое состояние и возникает дальний ориентационный порядок. Если охлаждение осуществляется в отсутствие магнитного поля, то образующаяся суспензия получается компенсированной с нулевой макроскопической намагниченностью, так как в ней имеются равные доли феррочастиц с противоположно направленными магнитными моментами. Если охлаждение суспензии из изотропной фазы производится в подмагничивающем поле, то в упорядоченной фазе магнитные моменты частиц оказываются упорядоченными. Таким образом, в зависимости от способа приготовления различают намагниченные (ЖК-аналоги геликоидальных ферромагнетиков) и компенсированные (ЖК-аналоги геликоидальных антиферромагнетиков) феррохолестерики.

Первые синтезированные феррохолестерики [3] не отличались устойчивостью. Однако в последние годы в связи с успехами синтеза геликоидальных ферросуспензий появилось множество экспериментальных работ [4–13], в которых изучаются различные свойства этих новых мягких магнитных материалов. Имеющиеся теоретические работы посвящены в основном геликоидальным феррохолестерикам [14–20]; компенсированные ФХ до сих пор не рассматривались. В настоящей работе изучается влияние магнитного поля на ориентационную структуру компенсированного феррохолестерика с гомеотропным сцеплением магнитных частиц с ХЖК-матрицей; случай планарного сцепления исследован в недавней работе [21].

2. Свободная энергия феррохолестерика

Рассмотрим ориентационные и магнитные свойства компенсированного ФХ с жестким гомеотропным сцеплением между феррочастицами и молекулами ХЖК в магнитном поле, перпендикулярном оси спиральной структуры. Приложенное к нему магнитное поле воздействует как на магнитные моменты феррочастиц (дипольный механизм), так и на диамагнитную холестерическую матрицу (квадрупольный механизм). Будем полагать, что диамагнитная анизотропия матрицы χ_a положительна, тогда директор будет стремиться повернуться в направлении поля, а гомеотропные условия сцепления (магнитные частицы внедрены в ХЖК-матрицу таким образом, что их главные оси перпендикулярны локальному директору $\mathbf{n}$) приводят к тому, что эти механизмы являются конкурирующими, так как стремятся повернуть директор феррохолестерика в противоположных направлениях.

Вызванное магнитным полем искажение ориентационной структуры ФХ можно рассматривать в рамках континуальной теории, основанной на функционале свободной энергии $\mathscr{F} = \iiint F dV$. Здесь плотность свободной энергии F имеет вид [2,16,22,23]

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4, \tag{1}$$

где

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

$$F_2 = -\frac{\chi_a}{2}(\mathbf{nH})^2,$$

$$F_3 = -M_s(f_+ - f_-)(\mathbf{mH}),$$

$$F_4 = \frac{k_B T}{\upsilon}\left[f_+\ln f_+ + f_-\ln f_-\right],$$

K_{11}, K_{22}, K_{33} — модули ориентационной упругости Франка, q_0 — собственное волновое число спиральной структуры ХЖК, $\chi_a = \chi_\parallel - \chi_\perp$ — анизотропия диамагнитной восприимчивости ХЖК, M_s — намагниченность насыщения материала феррочастиц, υ — объем частицы, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, $\mathbf{m}$ — единичный вектор намагниченности, $\mathbf{n}$ — директор жидкого кристалла, f_+ и f_- — объемные доли магнитных частиц в суспензии с магнитными моментами, направленными вдоль $\mathbf{m}$ и $-\mathbf{m}$ соответственно. Мы рассматриваем компенсированный ФХ, т.е. в отсутствие поля $f_+ = f_- = f_0/2$. Среднюю объемную долю частиц в суспензии полагаем малой ($f_0 = N\upsilon/V \ll 1$), поэтому магнитными диполь-дипольными взаимодействиями частиц можно пренебречь (здесь N — число примесных частиц, V — объем суспензии).

Слагаемое F_1 в выражении (1) представляет собой объемную плотность энергии ориентационно-упругих деформаций директора $\mathbf{n}$; F_2 описывает взаимодействие диамагнитной ЖК-матрицы с магнитным полем $\mathbf{H}$; вклад F_3 отвечает взаимодействию магнитных частиц с полем; F_4 описывает вклад энтропии смешения идеального раствора частиц в свободную энергию.

Вследствие спиральной структуры ХЖК вектор намагниченности твердой фазы оказывается в отсутствие поля закручен в пространстве вокруг оси, перпендикулярной $\mathbf{n}$ и $\mathbf{m}$, формируя спираль ФХ с шагом $p_0 = 2\pi/q_0$. Под действием внешнего магнитного поля $\mathbf{H} = (0, H, 0)$, перпендикулярного оси спирали ФХ, ориентационная структура теряет геликоидальный характер, и зависимость компонент директора и намагниченности от координаты z перестает быть гармонической:

$$\mathbf{n} = \big(\cos\varphi(z,H), \sin\varphi(z,H), 0\big), \tag{2}$$

$$\mathbf{m} = \big(-\sin\varphi(z,H), \cos\varphi(z,H), 0\big), \tag{3}$$

где $\varphi(z,H)$ — угол поворота директора и намагниченности, отсчитываемый от оси x.

Подставим выражения (2) и (3) в плотность свободной энергии (1)

$$F = \frac{K_{22}}{2}\left(\frac{d\varphi}{dz} - q_0\right)^2 - \frac{\chi_a H^2}{2}\sin^2\varphi - M_s(f_+ - f_-)H\cos\varphi + \frac{k_B T}{\upsilon}(f_+\ln f_+ + f_-\ln f_-). \tag{4}$$

Для перехода к безразмерным переменным выберем в качестве единицы длины величину q_0^{-1}, тогда безразмерная координата $\tilde{z} = q_0 z$. Введем обозначения для безразмерных параметров [14]

$$\xi \equiv \frac{M_s f_0}{q_0\sqrt{K_{22}\chi_a}}, \ \kappa \equiv \frac{k_B T f_0}{\upsilon K_{22} q_0^2}, \ h = \frac{H}{H_q}. \tag{5}$$

Здесь h представляет собой безразмерную напряженность поля, измеренную в единицах поля перехода в нематическую фазу $H_q = q_0\sqrt{K_{22}/\chi_a}$ в беспримесном ХЖК [1]. Параметр ξ характеризует режимы раскручивания спирали (при $\xi \gg 1$ преобладает дипольный режим, при $\xi \ll 1$ — квадрупольный режим). Параметр κ отвечает за эффект сегрегации [2]: под действием магнитного поля $\mathbf{H}$ магнитные частицы мигрируют вдоль оси спирали в те ее области, в которых минимальна их магнитная и ориентационная энергия. При $\kappa \gg 1$ сегрегация частиц несущественна.

Заметим, что концентрации двух магнитных подсистем компенсированного ФХ удовлетворяют условию постоянства числа частиц в суспензии

$$\int (f_+ + f_-)dV = N\upsilon. \tag{6}$$

Определим приведенные объемные доли $g_\pm$ частиц соотношением $f_\pm = f_0 g_\pm$, тогда условие (6) запишется в виде

$$\frac{1}{V}\int (g_+ + g_-)dV = 1. \tag{7}$$

Переходя в выражении (4) к безразмерным величинам, имеем

$$\widetilde{F}=\frac{F}{K_{22}q_0^2}=\frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{d\tilde{z}}-1\right)^2-\frac{1}{2}h^2\sin^2\varphi$$
$$-\xi h(g_+-g_-)\cos\varphi+\kappa(g_+\ln g_++g_-\ln g_-). \quad (8)$$

Поскольку объемные доли g_+ и g_- зависят только от z, условие (7) примет вид

$$\frac{1}{\tilde{p}}\int\limits_0^{\tilde{p}}(g_++g_-)d\tilde{z}=1, \quad (9)$$

где $\tilde{p}\equiv q_0p$ — шаг спирали в поле.

Полная свободная энергия

$$\widetilde{\mathscr{F}}\equiv\frac{\mathscr{F}}{VK_{22}q_0^2}=\frac{1}{\tilde{p}}\int\limits_0^{\tilde{p}}\widetilde{F}\,d\tilde{z} \quad (10)$$

представляет собой функционал относительно $\varphi(z)$, $g_+(z)$ и $g_-(z)$, где $\widetilde{F}$ — безразмерная плотность полной свободной энергии (8). Равновесному состоянию суспензии отвечает минимум функционала (10).

Минимизируя (10) по $\varphi(z)$, получим

$$\frac{d^2\varphi}{d\tilde{z}^2}=-\frac{1}{2}h^2\sin2\varphi+\xi(g_+-g_-)h\sin\varphi. \quad (11)$$

Минимизация свободной энергии (10) по $g_\pm(z)$ при условии постоянства числа частиц в образце (9) дает распределение концентрации частиц в двух магнитных подсистемах

$$g_\pm(\tilde{z})=Q\exp\left\{\pm\frac{\xi h}{\kappa}\cos\varphi(\tilde{z})\right\}. \quad (12)$$

Здесь нормировочный множитель Q определяется из условия (9)

$$Q^{-1}=\frac{2}{\tilde{p}}\int\limits_0^{\tilde{p}}\cosh\left\{\frac{\xi h}{\kappa}\cos\varphi(\tilde{z})\right\}d\tilde{z}. \quad (13)$$

Формула (12) описывает эффект сегрегации магнитной примеси, заключающийся в том, что частицы мигрируют вдоль оси спирали в те ее части, в которых минимальна их зеемановская энергия в поле **H**.

Уравнение (11) имеет первый интеграл

$$\frac{d\varphi}{d\tilde{z}}=\sqrt{A(\varphi)}, \quad (14)$$

где введено обозначение

$$A(\varphi)\equiv C-h^2\sin^2\varphi-2\kappa(g_++g_-). \quad (15)$$

Здесь C — константа интегрирования. Мы выбрали знак плюс перед корнем в (14), полагая, что с ростом z угол поворота директора и намагниченности растет (вращение против часовой стрелки).

В выражении (13) с помощью (14) можно перейти к интегрированию по углу φ, тогда получим

$$Q^{-1}=\frac{2}{\tilde{p}}\int\limits_0^{2\pi}\cosh\left\{\frac{\xi h}{\kappa}\cos\varphi(\tilde{z})\right\}\frac{d\varphi}{\sqrt{A(\varphi)}}. \quad (16)$$

Уравнение (14) позволяет определить неявную функцию $\varphi(\tilde{z},h)$. Выбирая начало координат так, что $\varphi(0)=0$, находим

$$\tilde{z}=\int\limits_0^{\varphi(\tilde{z})}\frac{d\varphi}{\sqrt{A(\varphi)}}. \quad (17)$$

Шагу спирали p соответствует изменение угла φ на 2π, поэтому из уравнения (17) находим выражение для шага спирали в поле

$$\tilde{p}=\int\limits_0^{2\pi}\frac{d\varphi}{\sqrt{A(\varphi)}}. \quad (18)$$

Константа интегрирования C находится из условия минимума полной свободной энергии (10)

$$\partial\widetilde{\mathscr{F}}/\partial C=0. \quad (19)$$

Вычисляя (10) с помощью (8), получим уравнение для C

$$\int\limits_0^{2\pi}\sqrt{A(\varphi)}d\varphi=2\pi. \quad (20)$$

Это позволяет с помощью (14) и (20) представить свободную энергию (10) в виде

$$\widetilde{\mathscr{F}}=\frac{1-C}{2}+\kappa\ln(eQ). \quad (21)$$

Здесь e — основание натуральных логарифмов.

Определим магнитные характеристики ФХ. Принимая во внимание (3) и (12), для приведенной намагниченности $\mathbf{M}=\mathscr{M}/(M_sf_0)$, где $\mathscr{M}=M_s(f_+-f_-)\mathbf{m}$, находим

$$\mathbf{M}=2Q\mathbf{m}\sinh\left\{\frac{\xi h}{\kappa}\cos\varphi\right\}. \quad (22)$$

Это соотношение позволяет найти компоненты вектора приведенной намагниченности, усредненные по периоду спиральной структуры

$$\langle\mathbf{M}\rangle=\frac{1}{\tilde{p}}\int\limits_0^{2\pi}\mathbf{M}d\tilde{z}. \quad (23)$$

Переходя к интегрированию по φ с помощью (14), получаем

$$\langle M_x \rangle = \langle M_z \rangle = 0,$$

$$\langle M_y \rangle = \frac{2Q}{\tilde{p}} \int\limits_0^{2\pi} \cos\varphi \sinh\left\{\frac{\xi h}{\kappa}\cos\varphi\right\} A^{-1/2}(\varphi)d\varphi. \quad (24)$$

Таким образом, полная система уравнений (2), (3), (12), (16)–(18), (20) и (24) позволяет определить ориентационные и магнитные характеристики ФХ.

3. Поле перехода в ферронематическую фазу

Построенная система уравнений ориентационного и магнитного состояний ФХ позволяет изучить влияние магнитного поля, приложенного перпендикулярно оси спирали, на ориентационную структуру и магнитные свойства ФХ. Как уже отмечалось, такое поле вызывает раскручивание спиральной структуры ФХ при достижении напряженностью поля критического значения h_c, которое определяется из условия равенства свободной энергии ФХ (21) и свободной энергии раскрученного полем ферронематика (ФН)

$$\widetilde{F}_0 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}h^2\sin^2\varphi_c - \xi h(g_{0+} - g_{0-})\cos\varphi_c$$
$$+ \kappa(g_{0+}\ln g_{0+} + g_{0-}\ln g_{0-}), \quad (25)$$

где φ_c — не зависящий от координат угол ориентации директора в ФН-фазе и введена концентрация магнитных частиц в ферронематической фазе

$$g_{0\pm} = Q_c \exp\left\{\pm\frac{\xi h}{\kappa}\cos\varphi_c\right\},$$

$$Q_c^{-1} = 2\cosh\left\{\frac{\xi h}{\kappa}\cos\varphi_c\right\}. \quad (26)$$

Значение угла φ_c определяется условиями минимума $\partial\widetilde{F}_0/\partial\varphi_c = 0$ свободной энергии (25). Одно из решений этого уравнения ($\varphi_c = 0$) отвечает раскрученной полем ФН-фазе, в которой, согласно формулам (2) и (3), имеем $\mathbf{m} = (0, 1, 0)$, $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$, т.е. $\mathbf{n} \perp \mathbf{m} \| \mathbf{H}$. В такой ФН-фазе намагниченность направлена по полю, директор перпендикулярен полю. Назовем такую фазу $\text{ФН}_\|$. В этом случае переход из ФХ-фазы в фазу $\text{ФН}_\|$ обеспечивается дипольным (ферромагнитным) механизмом. Фаза $\text{ФН}_\|$ устойчива, если

$$\frac{\xi}{h}\tanh\left\{\frac{\xi h}{\kappa}\right\} \geq 1. \quad (27)$$

Другое решение $\varphi_c = \pi/2$ уравнения $\partial\widetilde{F}_0/\partial\varphi_c = 0$ отвечает $\mathbf{m} = (1, 0, 0)$, $\mathbf{n} = (0, 1, 0)$ (т.е. в раскрученной полем ФН-фазе $\mathbf{m} \perp \mathbf{n} \| \mathbf{H}$) и является термодинамически устойчивым при $\xi^2 \leq \kappa$. Назовем такую фазу $\text{ФН}_\perp$, так как в ней директор направлен по полю, а намагниченность перпендикулярна полю. Раскручивание спиральной структуры ФХ в этом случае обеспечивается квадрупольным (диамагнитным) механизмом.

В точке перехода ФХ–ФН, т.е. при $h = h_c$, свободные энергии (21) и (25) должны быть одинаковыми. Это позволяет найти значение константы C в точке перехода

$$C_c = 2\kappa + h_c^2\sin^2\varphi_c. \quad (28)$$

Подставляя теперь C_c в уравнение (20), находим уравнение для критического поля h_c перехода из ФХ-фазы в ФН-фазу

$$\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \sqrt{\begin{matrix} 2\kappa\left[1 - \cosh\left(\frac{\xi h_c}{\kappa}\cos\varphi\right)\left\{\cosh\left(\frac{\xi h_c}{\kappa}\cos\varphi_c\right)\right\}^{-1}\right] \\ + h_c^2(\sin^2\varphi_c - \sin^2\varphi) \end{matrix}}$$
$$= 2\pi, \quad (29)$$

где φ_c — одно из указанных выше решений: $\varphi_c = 0$ или $\varphi_c = \pi/2$.

Заметим, что в точке перехода в ФН-фазу (т.е. при $h = h_c$)

$$g_{0\pm} = Q_c \exp\{\pm(\xi h_c\cos\varphi_c)/\kappa\},$$
$$Q_c = (1/2)\cosh^{-1}\{\xi h_c\cos\varphi_c/\kappa\}, \quad (30)$$

$$\langle M_y \rangle_c = \tanh\left\{\frac{\xi h_c}{\kappa}\cos\varphi_c\right\}. \quad (31)$$

Согласно формуле (31), в фазе $\text{ФН}_\|$, в которой $\varphi_c = 0$, находим $\langle M_y \rangle_c \neq 0$, т.е. ФН не является компенсированным ($g_{0+} - g_{0-} \neq 0$), и магнитные подсистемы упорядочены по типу ферримагнетика. Отсюда же видно, что в фазе $\text{ФН}_\perp$, в которой $\varphi_c = \pi/2$, находим $g_{0+} = g_{0-} \neq 0$ и $\langle M_y \rangle_c = 0$, т.е. такая ФН-фаза антиферромагнитна.

Представим уравнения для C, Q и $\langle M_y \rangle$ в удобном для выделения асимптотических зависимостей виде, чтобы определить поведение шага спирали и намагниченности в подкритической области (дипольный режим). Для этого перепишем уравнение для шага (18)

$$C = 2\kappa + h^2\sin^2\varphi_c + \frac{2\pi}{\tilde{p}} - \frac{h^2}{\tilde{p}}J_1, \quad (32)$$

где

$$J_1 = \int\limits_0^{2\pi} \cos^2\varphi \frac{d\varphi}{\sqrt{A(\varphi)}}. \quad (33)$$

В уравнении (16) для Q выделяем асимптотическое значение

$$Q = \frac{(1/2)\cosh^{-1}\{\xi h\cos\varphi_c/\kappa\}}{1 - J_2/\tilde{p}}, \quad (34)$$

где

$$J_2 = \int\limits_0^{2\pi} \left(1 - \exp\left\{2\frac{\xi h}{\kappa}\cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)\right\}\right) \frac{d\varphi}{\sqrt{A(\varphi)}}. \quad (35)$$

Из уравнения (24) получаем

$$\langle M_y \rangle = \tanh\left\{\frac{\xi h \cos\varphi_c}{\kappa}\right\}\left[\frac{1}{1-J_2/\tilde{p}} - \frac{2J_3}{\tilde{p}}\right], \qquad (36)$$

где

$$J_3 = \int_0^{2\pi} \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)\exp\left\{2\frac{\xi h}{\kappa}\cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)\right\}\frac{d\varphi}{\sqrt{A(\varphi)}}. \qquad (37)$$

Здесь интегралы J_1, J_2 и J_3 остаются конечными при $h \to h_c$.

4. Шаг спирали и намагниченность

В отсутствие поля ФХ-фаза не возмущена, но с ростом напряженности поля спиральная структура начинает деформироваться, шаг спирали растет и обращается в бесконечность (переход ФХ–ФН) при $h = h_c$. На рис. 1 показаны зависимости критического поля h_c перехода в ферронематическую фазу от параметра ξ при различных значениях параметра сегрегации κ, построенные путем численного решения уравнения (29). Вертикальные штриховые линии на этом рисунке отвечают значению $\xi^2 = \kappa$.

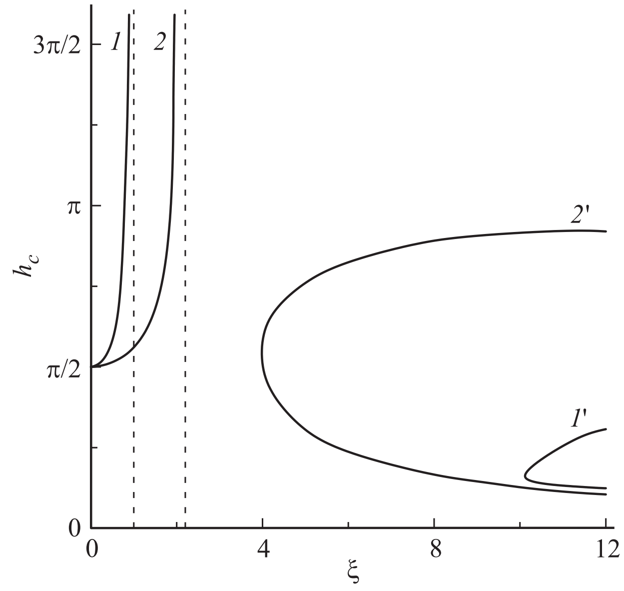

Рис. 1. Зависимость $h_c(\xi)$ при $\kappa = 1$ (кривые *1* и *1'*) и 5 (кривые *2*, и *2'*).

Как видно из рис. 1, характер решений уравнения (29) в случае компенсированного ФХ зависит от значения параметра ξ^2/κ. При $\xi < \xi_* = \sqrt{\kappa}$ преобладающим является типичный для жидких кристаллов квадрупольный механизм влияния поля, и раскручивание спиральной структуры ФХ происходит в полях, бóльших $\pi/2$, т. е. поля перехода в чистом ХЖК. Кривые *1* и *2* на рис. 1 отвечают полю перехода ФХ–ФН. Область, лежащая выше этих кривых $h_c(\xi)$, отвечает антиферромагнитной фазе ФН$_\perp$ с компенсированной магнитной примесью.

При $\xi > \xi_*$ зависимость $h_c(\xi)$ двузначна: заданному значению ξ отвечают два значения h_c. Область, ограниченная кривыми *1'* и *2'* на рис. 1, отвечает фазе ФН$_\parallel$, под кривыми и над ними — ФХ-фазе. Как видно из рис. 1, для заданных κ и $\xi > \xi_*$ меняется последовательность переходов, происходящих в ФХ под действием магнитного поля. Для заданного ξ значение h_c на нижней ветви кривых *1'* и *2'* фазового равновесия отвечает переходу в фазу ФН$_\parallel$, которая остается устойчивой до достижения полем значения h_c, соответствующего верхней ветви этих кривых, где преобладающим является квадрупольный механизм. Дальнейшее увеличение поля приводит к закручиванию холестерической спирали и, следовательно, появлению возвратной ФХ-фазы. Таким образом, в данной области значений параметра ξ при увеличении поля суспензия претерпевает последовательность фазовых переходов феррохолестерик–ферронематик–феррохолестерик. Появление возвратной феррохолестерической фазы является результатом сегрегационных процессов и конкурирующего влияния дипольного и квадрупольного ориентационных механизмов, которые стремятся раскрутить спиральную структуру в противоположных направлениях. Заметим, что поле перехода в нематическую фазу в чистом ХЖК равно в безразмерных единицах $\pi/2$. Поэтому, как видно из рис. 1, присутствие магнитной примеси при $\xi > \xi_*$ значительно понижает поле раскручивания спиральной структуры ФХ по сравнению с величиной для чистого ХЖК. Это следует из уравнения (29): при $h_c \ll 1$ уравнение дает $h_c \approx (\pi/2)/[\xi^2/\kappa - 1]^{-1/2}$, отсюда $h_c \to 0$ при $\xi \gg 1$ (дипольный режим).

Как видно из рис. 1, имеется интервал значений параметра ξ, такой, что при $\xi_* < \xi < \xi_0$, где ξ_0 — значение параметра ξ, отвечающее вершине кривой *1'* (или *2'*), переход ФХ–ФН оказывается невозможен вследствие конкуренции дипольного и квадрупольного ориентационных механизмов. Этот интервал значений параметра ξ растет по мере уменьшения параметра κ, т. е. при увеличении интенсивности сегрегации (ср. кривые *1, 1'* и *2, 2'*).

На рис. 2 показаны зависимости шага спирали и намагниченности компенсированного ФХ от напряженности поля для $\xi = 1 < \xi_* = \sqrt{\kappa}$, что отвечает кривым *1* и *2* на рис. 1, при двух значениях параметра сегрегации κ. Видно, что шаг спирали с ростом поля увеличивается быстрее при малых κ, т. е. при существенной сегрегации. Напомним, что в отсутствие поля ФХ находился в компенсированном состоянии, в котором $f_+ = f_- = f_0/2$, поэтому намагниченность $\mathscr{M} = M_s(f_+ - f_-)\mathbf{m} = 0$, несмотря на наличие геликоидальной закрученности (3). Из рис. 2, *b* видно, что в точке перехода $h = h_c$ в фазу ФН$_\perp$ суспензия вновь находится в компенсированном состоянии (при $h = h_c$ намагниченность равна нулю согласно формуле (31), в которой теперь $\varphi_c = \pi/2$, т.е. магнитные моменты частиц упорядочены по типу антиферромагнетика).

На рис. 3 показаны зависимости намагниченности и шага спирали ФХ от напряженности поля для $\xi = 5 > \xi_*$ (см. кривую $2'$ на рис. 1). В этом случае, как видно из рис. 1, при заданном $\xi = 5$ и $\kappa = 5$ имеется два критических значения поля $h_{c1} = 1.017$ и $h_{c2} = 2.437$.

Из рис. 3, *a* видно, что с ростом поля шаг спирали растет и обращается в бесконечность при $h = h_{c1}$. Здесь, как отмечалось выше, спиральная структура ФХ раскручивается вследствие дипольного (ферромагнитного) механизма. Область $h_{c1} \le h \le h_{c2}$ соответствует фазе $\text{ФН}_{\parallel}$. В полях $h > h_{c2}$ суспензия вновь приобретает спиральную структуру (этот диапазон значений напряженности

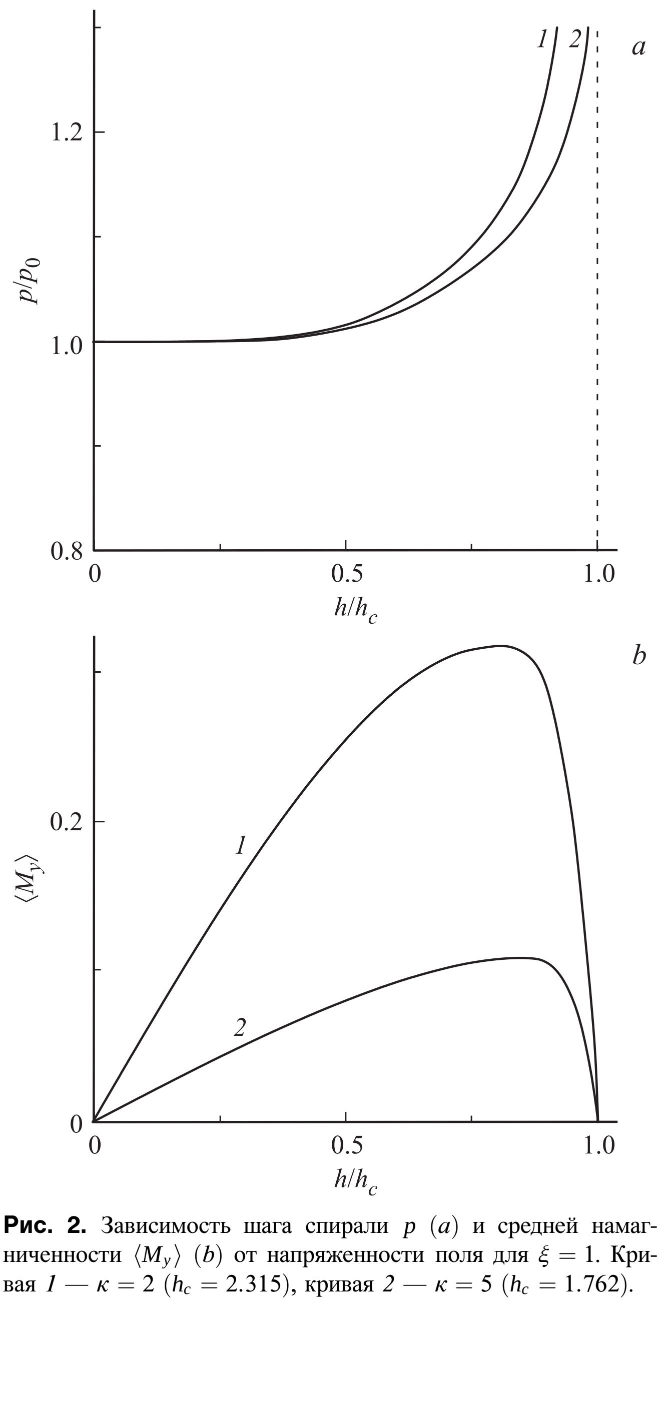

Рис. 2. Зависимость шага спирали p (a) и средней намагниченности $\langle M_y \rangle$ (b) от напряженности поля для $\xi = 1$. Кривая *1* — $\kappa = 2$ $(h_c = 2.315)$, кривая *2* — $\kappa = 5$ $(h_c = 1.762)$.

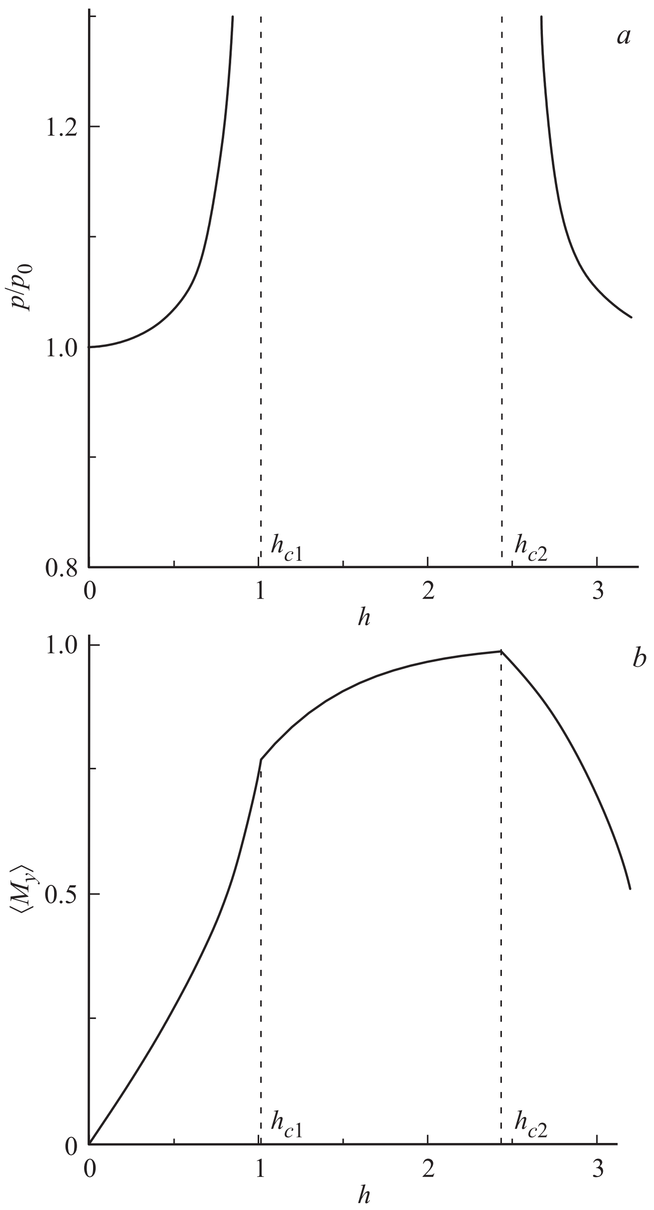

Рис. 3. Зависимость шага спирали p (a) и средней намагниченности $\langle M_y \rangle$ (b) от напряженности поля для $\xi = \kappa = 5$ $(h_{c1} = 1.017$ и $\langle M_y \rangle_{c1} = 0.768$, $h_{c2} = 2.437$ и $\langle M_y \rangle_{c2} = 0.985)$.

поля отвечает возвратной ФХ-фазе). Это связано с тем, что в достаточно сильных полях квадрупольный (диамагнитный) механизм становится столь же существенным, что и дипольный. Дальнейшее поведение шага спирали обусловлено именно им.

На рис. 3, *b* представлена зависимость средней намагниченности компенсированного ФХ от напряженности магнитного поля. В слабых полях $(h \ll h_c)$ среднюю намагниченность (24) можно представить в виде $\langle M_y \rangle \approx \xi h/(2\kappa)$, что соответствует начальному участку построенных кривых. Отсюда можно найти начальную восприимчивость $\chi \approx \chi_a \xi^2/(2\kappa)$. Намагниченность при достижении критического поля $h = h_{c1}$ находится из выражения (31). При $h_{c1} \le h \le h_{c2}$ суспензия находится в фазе ФН$_{\parallel}$, в которой $\varphi_c = 0$, поэтому, согласно (31), имеем $\langle M_y \rangle = \tanh\{\xi h/\kappa\}$, и намагниченность в направлении поля растет, стремясь к насыщению, но не достигая его ($\langle M_y \rangle < 1$), так как при $h = h_{c2}$ разность $(g_+ - g_-) \ll 1$ и магнитная структура фазы ФН$_{\parallel}$ отвечает слабому ферримагнетику.

Заключение

В работе изучен фазовый переход компенсированного ФХ с гомеотропным сцеплением магнитных частиц с ХЖК-матрицей в ФН-фазу под действием внешнего магнитного поля, перпендикулярного оси спиральной структуры. Показана возможность существования двух различных по магнитной структуре ферронематических фаз и возвратных ФХ-фаз. Получены зависимости шага спирали и средней намагниченности от магнитного поля. Показано, что наличие магнитной примеси значительно уменьшает величину поля перехода в ФН-фазу в дипольном режиме по сравнению с величиной для чистого ХЖК.

Список литературы

[1] L.M. Blinov. Structure and properties of liquid crystals. Springer, Dordrecht (2011). 439 p.
[2] F. Brochard, P.G. de Gennes. J. de Phys. (France) **31**, 691 (1970).
[3] S.-H. Chen, S.H. Chiang. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **144**, 359 (1987).
[4] O. Kurochkin, O. Buchnev, A. Iljin, S.K. Park, S.B. Kwon, O. Grabar, Yu. Reznikov. J. Opt. A **11**, 024003 (2009).
[5] W. Hu, H.Y. Zhao, L.K. Shan, L. Song, H. Cao, Z. Yang, Z.H. Cheng, C.Z. Yan, S.J. Li, H.A. Yang, L. Guo. Liq. Cryst. **37**, 563 (2010).
[6] H. Ayeb, J. Grand, H. Sellame, S. Truong, J. Aubard, N. Felidj, A. Mlayah, E. Lacaze. J. Mater. Chem. **22**, 7856 (2012).
[7] M. Infusino, A. De Luca, F. Ciuchi, A. Ionescu, N. Scaramuzza, G. Strangi. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **572**, 59 (2013).
[8] M. Infusino, A. De Luca, F. Ciuchi, A. Ionescu, N. Scaramuzza, G. Strangi. J. Mater. Sci. **49**, 1805 (2014).
[9] J.S. Pendery, O. Merchiers, D. Coursault, J. Grand, H. Ayeb, R. Greget, B. Donnio, J.-L. Gallani, C. Rosenblatt, N. Félidj, Y. Borensztein, E. Lacaze. Soft Matter **9**, 9366 (2013).
[10] B. Matt, K.M. Pondman, S.J. Asshoff, B. ten Haken, B. Fleury, N. Katsonis. Angew. Chem. Int. Ed. **53**, 12446 (2014).
[11] B. Senyuk, M.C.M. Varney, J.A. Lopez, S. Wang, N. Wuc, I.I. Smalyukh. Soft Matter **10**, 6014 (2014).
[12] B.T.P. Madhav, P. Pardhasaradhi, R.K.N.R. Manepalli, V.G.K.M. Pisipati. Liq. Cryst. **42**, 989 (2015).
[13] Q. Zhang, P.J. Ackerman, Q. Liu, I.I. Smalyukh. Phys. Rev. Lett. **115**, 097802 (2015).
[14] A.N. Zakhlevnykh, P.A. Sosnin. J. Magn. Magn. Mater. **146**, 103 (1995).
[15] E. Petrescu, C. Motoc. J. Magn. Magn. Mater. **234**, 142 (2001).
[16] A. Zakhlevnykh, V. Shavkunov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A **330**, 593 (1999).
[17] A.N. Zakhlevnykh, V.S. Shavkunov. J. Magn. Magn. Mater. **210**, 279 (2000).
[18] V.S. Shavkunov, A.N. Zakhlevnykh. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A **367**, 175 (2001).
[19] E. Petrescu, E.-R. Bena. J. Magn. Magn. Mater. **320**, 299 (2008).
[20] H.R. Brand, A. Fink, H. Pleiner. Eur. Phys. J. E **38**, 65 (2015).
[21] А.Н. Захлевных, К.В. Кузнецова. ФТТ **58**, 2274 (2016).
[22] А.Н. Захлевных, Д.А. Петров. ЖТФ **82**, *9*, 28 (2012).
[23] A.N. Zakhlevnykh, D.A. Petrov. J. Magn. Magn. Mater. **401**, 188 (2016).