

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Пермский государственный национальный  
исследовательский университет»

На правах рукописи

**Петров Данил Александрович**

**Ориентационные фазовые переходы  
в жидкокристаллических суспензиях  
дипольных и квадрупольных наночастиц**

1.3.3. Теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Пермь – 2024

# Оглавление

Введение . . . . .	5
<b>1. Теории ориентационных фазовых переходов в жидких кристаллах и суспензиях наночастиц на их основе . .</b>	<b>16</b>
1.1. Параметр порядка и директор жидкого кристалла . . . . .	18
1.2. Молекулярно-статистическая теория . . . . .	22
1.2.1. Вириальное разложение . . . . .	23
1.2.2. Газ твердых сфер . . . . .	24
1.2.3. Теория Онзагера . . . . .	26
1.2.4. Теория Майера – Заупе . . . . .	32
1.2.5. Заключение . . . . .	37
1.3. Континуальная теория . . . . .	38
1.3.1. Свободная энергия жидкокристаллических суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц . . . . .	39
1.3.2. Переход Фредерикса . . . . .	47
1.3.3. Безразмерные параметры . . . . .	49
1.3.4. Безразмерная свободная энергия . . . . .	52
1.3.5. Заключение . . . . .	53
<b>2. Молекулярно-статистическая теория суспензий дипольных наночастиц в жидком кристалле . . . . .</b>	<b>54</b>
2.1. Теория среднего поля . . . . .	55
2.2. Теория среднего поля: сферическое приближение . . . . .	64
2.2.1. Ориентационное упорядочение суспензии . . . . .	68
2.2.2. Влияние концентрации и энергии сцепления . . . . .	70
2.2.3. Влияние магнитного поля . . . . .	73
2.3. Основные результаты главы . . . . .	76

<b>3. Молекулярно-статистическая теория суспензий квадрупольных наночастиц в жидком кристалле . . . . .</b>	<b>79</b>
3.1. Введение . . . . .	80
3.2. Объект исследования . . . . .	83
3.3. Предварительный анализ ориентационных фаз суспензии на основе континуальной теории . . . . .	83
3.3.1. Плотность свободной энергии . . . . .	83
3.3.2. Уравнения ориентационного равновесия . . . . .	84
3.3.3. Ориентационные фазы . . . . .	86
3.3.4. Поля ориентационных переходов . . . . .	88
3.3.5. Выводы к континуальной теории . . . . .	90
3.4. Молекулярно-статистический подход . . . . .	90
3.4.1. Двусные тензоры ориентации и выбор параметров порядка . . . . .	90
3.4.2. Плотность свободной энергии . . . . .	93
3.4.3. Уравнения ориентационного состояния . . . . .	96
3.4.4. Поля ориентационных переходов . . . . .	99
3.4.5. Связь параметров континуальной и молекулярно-статистической теорий . . . . .	100
3.4.6. Оценка материальных параметров . . . . .	100
3.4.7. Граница абсолютной неустойчивости изотропной фазы	102
3.4.8. Диаграммы ориентационных фаз: влияние концентрации примеси и энергии сцепления . . . . .	106
3.4.9. Температурные зависимости параметров порядка . . . . .	108
3.4.10. Диаграммы ориентационных фаз: влияние магнитного поля . . . . .	110
3.4.11. Магнитоориентационный отклик суспензии . . . . .	114
3.4.12. Поведение суспензии вблизи тройной точки . . . . .	117
3.4.13. Выводы к молекулярно-статистической теории . . . . .	120
3.5. Разложения свободной энергии в форме Ландау на основе термодинамического потенциала молекулярно-статистической теории . . . . .	121
3.5.1. Метод эффективного поля . . . . .	122

3.5.2. Сравнение с феноменологическими теориями . . . . .	127
3.6. Основные результаты главы . . . . .	129
<b>4. Континуальная теория суспензий квадрупольных наночастиц в жидком кристалле . . . . .</b>	<b>133</b>
4.1. Введение . . . . .	134
4.2. Объект исследования . . . . .	135
4.3. Оценка безразмерных параметров . . . . .	138
4.4. Уравнения ориентационного равновесия . . . . .	138
4.5. Ориентационные фазы суспензии . . . . .	141
4.6. Трикритические явления . . . . .	148
4.7. Результаты численных расчетов . . . . .	152
4.7.1. Ориентационные и концентрационные распределения	152
4.7.2. Магнитооптический отклик . . . . .	156
4.8. Сравнение магнитоориентационных откликов жидкокристаллических суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц	158
4.9. Основные результаты главы . . . . .	160
<b>5. Континуальная теория суспензий дипольно-квадрупольных наночастиц в жидком кристалле . . . . .</b>	<b>162</b>
5.1. Введение . . . . .	163
5.2. Описание эксперимента . . . . .	166
5.2.1. Объект исследования . . . . .	166
5.2.2. Экспериментальные данные . . . . .	169
5.3. Теоретический подход . . . . .	173
5.3.1. Компенсированная суспензия . . . . .	175
5.3.2. Намагниченная суспензия . . . . .	184
5.4. Сравнение теории с экспериментом . . . . .	188
5.5. Основные результаты главы . . . . .	193
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>195</b>
<b>Список основных сокращений . . . . .</b>	<b>199</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>200</b>

# Введение

## Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Жидкие кристаллы (ЖК) являются удивительными материалами, поскольку уникальным образом сочетают в себе текучесть, присущую обычным жидкостям, и макроскопическую анизотропию физических свойств, которая является отличительной чертой твердых кристаллических тел. Благодаря этому ЖК-вещества нашли широкое применение в различных практических приложениях: в медицине [1–6], оптоэлектронике и фотонике [7–16], а также в дисплейной технике [16–18]. В связи с этим актуальным является запрос на химический синтез новых ЖК-матриц с заданными физическими свойствами. Вследствие активного развития химии наноматериалов за последнее десятилетие набрал популярность физический метод модификации свойств ЖК, который заключается во внедрении небольших добавок анизометричных неорганических наночастиц в несущую ЖК-среду. Наночастицы могут влиять на локальный порядок молекул ЖК, а сама несущая матрица способна упорядочивать анизометричные наночастицы. Это дополняется набором специфических особенностей, связанных с материальным происхождением наночастиц: металлическим, полупроводниковым, ферромагнитным или сегнетоэлектрическим, диамагнитным и др. Композитные материалы, состоящие из ЖК и наночастиц, являются типичными представителями мягких конденсированных сред, то есть относительно слабое локальное возмущение может инициировать отклик на экспериментально легкодоступных масштабах длины и времени. Все это позволяет создать из ЖК-композитов наночастиц исключительную систему, обладающую уникальными электро- и магнитооптическими свойствами.

Активное экспериментальное изучение и возрастающий научный интерес к ЖК-композитам наночастиц подтверждаются многочисленными об-

зорными статьями [15, 19–38], однако фундаментальные особенности ориентационных фазовых переходов в таких системах все еще слабо изучены. Начало систематическим исследованиям ЖК-композитов анизотропных наночастиц положила теоретическая работа [39]. Впоследствии она была скорректирована [40–47] путем учета мягкого, то есть конечного, ориентационного сцепления между частицами и ЖК-матрицей. После того как удалось синтезировать устойчивые ЖК-композиты магнитных частиц [48–54], начались их экспериментальные исследования и патентование устройств отображения информации, использующих эти системы в качестве рабочей среды. В последние годы интенсивно синтезируются и исследуются ЖК-суспензии с новыми типами частиц: магнитными нанопластинами гексаферрита бария [22, 55–61], сегнетоэлектрическими частицами [19–21, 61–65], углеродными нанотрубками (УНТ) [32–38], в том числе композитными УНТ, которые дополнительно наполнены ферромагнетиком или ковалентно функционализованы ферромагнитными частицами [66–73], веретенообразными частицами гематита [74, 75], а также наностержнями гетита [76, 77].

Число работ по физике ЖК-композитов растет очень быстро. Самым активно развивающимся направлением сейчас является всестороннее изучение физических свойств ЖК-композитов *дипольных* (ферромагнитных или сегнетоэлектрических) наночастиц [25–27, 55, 61, 62, 78–96]. Кроме этого, наблюдается особый интерес к экспериментальным исследованиям температурного поведения ЖК-композитов, в том числе во внешних полях, и переходу из упорядоченной в изотропную фазу [95, 97–101]. В имеющихся работах по теории суспензий на основе нематических ЖК (НЖК), или нематиков, подробно изучаются их свойства в мезоморфном состоянии, то есть в температурной области, расположенной ниже точки просветления ЖК-матрицы. Это позволяет пренебрегать влиянием температуры на параметры порядка и вести рассмотрение в рамках континуальной теории [39–47, 62, 78, 92, 93, 102, 103]. Последняя хорошо описывает имеющееся нематическое состояние, но непригодна для решения задач, касающихся возникновения мезофазы. В результате остаются невыясненными такие важные проблемы, как сдвиг точки фазового перехода ЖК-суспензии по сравнению с температурой просветления чистого нематика, тип фазового

превращения, температурные зависимости ориентационных состояний ЖК-матрицы и ансамбля взвешенных в ней наночастиц. Ответы на эти вопросы дает молекулярно-статистический подход, основанный на модели среднего поля. Нужно отметить работы, в которых развиваются статистические модели ЖК-суспензий *дипольных* сегнетоэлектрических [104–107] и ферромагнитных частиц [108, 109]. В них рассматривается, однако, только одноосное упорядочение (планарное сцепление частиц с матрицей в отсутствие внешнего поля, либо в поле, направленном вдоль директора и вектора поляризации или намагниченности). Таким образом, за рамками существующих теоретических работ остаются суспензии с гомеотропным типом ориентационной связи частиц с матрицей [52, 110, 111] и возможности более общего двуосного упорядочения [112–118], возникающего во внешнем поле при конкуренции ориентационных механизмов. В главе 2 диссертационной работы предложен тензорный вариант модели среднего поля ЖК-суспензий анизотропных магнитных наночастиц, который в зависимости от симметрии упорядоченной фазы позволяет рассматривать как оптически одноосные, так и двуосные фазы.

Другим объектом внедрения в ЖК-матрицу служат *квадрупольные* (диамагнитные) наночастицы, такие как УНТ, обладающие аномально сильным диамагнетизмом [119–130]. Они представляют собой цилиндрические углеродные наноматериалы с большим аспектным отношением, что придает этим нанообъектам уникальные физико-химические свойства вдоль параллельного и перпендикулярного направления к оси трубки. В этом смысле анизотропные свойства УНТ (например, экстраординарная прочность на растяжение, а также тепловая и электрическая проводимость) [28, 38, 131–134] являются весьма привлекательными для применения в различных технических приложениях, включая наноэлектронику и оптику. Современное состояние экспериментальных исследований ЖК-суспензий УНТ отражено в обзорных статьях [32–37]. Немногочисленные теоретические подходы к описанию ЖК-суспензий УНТ ограничены в основном феноменологической теорией фазового поведения [135–141], попыткой описать динамику электрического [128, 142] и магнитного [143, 144] переходов Фредерикса [145, 146], а также теоретически учесть изменение диэлектрических и оп-

тических свойств композита в зависимости от температуры [147]. Отдельно нужно отметить работы [148, 149], в которых на основе метода среднего поля [145] и подхода Флори – Хиггинса [150] изучено фазовое разделение в смесях НЖК и жестких стержнеобразных полимерных частиц, в роли которых могут также выступать УНТ. Однако, несмотря на представленные в научной литературе данные, оставался открытым вопрос о влиянии концентрации примеси, температуры и внешнего магнитного поля на ориентационное поведение ЖК-суспензий УНТ, ответ на который дан в главах 3 и 4 настоящей работы.

Интересными особенностями обладают исследуемые в последнее время ЖК-композиты гетитовых наностержней [151–157]. Такие частицы обладают собственным магнитным моментом вдоль длинной оси частицы, который уже в слабых полях стремится ориентировать частицу вдоль поля. Наряду с этим частица также имеет отрицательную анизотропию диамагнитной восприимчивости, то есть магнитное поле индуцирует в частице дополнительный магнитный момент, который в достаточно сильных полях стремится повернуть ее перпендикулярно полю. В этом отношении гетитовые наностержни являются *дипольно-квадрупольными* частицами, а их конкурирующие механизмы взаимодействия с магнитным полем приводят к необычному фазовому поведению, включая двуосный характер ориентационного упорядочения, наличие возвратных фазовых переходов и др. Нужно отметить, что исследования суспензий частиц гетита преимущественно сводятся к лиотропным ЖК, где в роли дисперсионной среды выступает изотропная жидкость, а сами дисперсные гетитовые наностержни образуют упорядоченную фазу, в том числе и под действием магнитного поля. Впервые суспензии наностержней гетита на основе НЖК были экспериментально изучены в работе [76], где исследовался ориентационный отклик композита на внешнее магнитное поле. Также стоит отметить работу [77], где экспериментально изучена динамика магнитооптического отклика суспензий гетитовых наностержней в ЖК. Несмотря на необычные свойства ЖК-композитов гетитовых наностержней их теоретическое описание до недавнего времени отсутствовало. В главе 5 настоящей диссертационной работы представлена обобщенная континуальная теория, позволившая описать экс-



периментально наблюдаемые ориентационные переходы в такого рода системах.

К частицам, которые как и гетитовые наностержни являются *дипольно-квадрупольными*, можно также отнести так называемые ферромагнитные УНТ. Внутри таких нанотрубок помещены феррочастицы (инкапсулированные УНТ) [68, 69, 126] или же ферромагнитная примесь размещена на поверхности трубки (функционализированные УНТ) [67, 70–73]. Как и гетитовые наностержни такие нанотрубки обладают двумя механизмами взаимодействия с внешним магнитным полем, но в отличие от первых их анизотропия диамагнитной восприимчивости является положительной. Несмотря на значительное количество накопленных экспериментальных данных по исследованию магнитоориентационных явлений в ЖК-суспензиях ферромагнитных УНТ [66–72] их теоретическое описание оставалось не развито. Разработанная в главе 5 обобщенная континуальная теория позволяет решить эту проблему.

Таким образом, из представленного выше анализа современных экспериментальных и теоретических работ, опубликованных в высокорейтинговых международных научных изданиях, можно сделать вывод о том, что теоретическое исследование суспензий дипольных и квадрупольных частиц на основе ЖК является **актуальным**, а построение и развитие теоретических моделей для описания и предсказания различных явлений в таких системах весьма востребованы.

В диссертационной работе в равной степени используются молекулярно-статистический и континуальный (термодинамический) подходы, которые позволяют провести исследование индуцированных температурой и внешним магнитным полем фазовых переходов в ЖК-композитах наночастиц с учетом новых механизмов ориентационного отклика, обусловленных конечной энергией сцепления частиц с матрицей и двуосным характером упорядочения. Они дают возможность описать наблюдавшиеся в экспериментах переходы от планарного характера сцепления частиц с матрицей к гомеотропному во внешних полях, существующие сценарии ориентационных переходов и магнитооптические эффекты, а также позволяют определить механизмы управления фазовыми переходами и свойствами ЖК-компози-

тов при помощи магнитного поля, установить связь равновесных физических характеристик со структурными состояниями изучаемых систем.

Целью работы является построение и развитие теоретических подходов для описания и прогнозирования ориентационных явлений в суспензиях дипольных и квадрупольных наночастиц на основе ЖК-матриц. В частности, исследование направлено на изучение влияния межчастичных и межмолекулярных взаимодействий, сил ориентационного сцепления, внешнего магнитного поля и температуры на ориентационные фазовые переходы в ЖК-суспензиях наночастиц.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- построить теорию среднего поля для ЖК-суспензий анизометричных магнитных наночастиц в рамках сферического приближения;

- построить молекулярно-статистическую теорию ЖК-суспензий УНТ с конкурирующими полевыми механизмами, приводящими к смене характера ориентационного сцепления между нанотрубками и матрицей от планарного типа к гомеотропному;

- исследовать на основе построенных молекулярно-статистических теорий температурные, концентрационные и полевые зависимости параметров порядка ЖК-суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц, а также изучить влияние конечной энергии ориентационного сцепления частиц с матрицей на ориентационные фазовые переходы;

- построить разложение свободной энергии ЖК-суспензии УНТ в форме Ландау, используя термодинамический потенциал молекулярно-статистической теории среднего поля;

- построить континуальную теорию суспензий УНТ в НЖК и на ее основе изучить влияние сегрегационных эффектов на ориентационные и магнитооптические явления;

- построить обобщенную континуальную теорию компенсированных и намагниченных ЖК-суспензий гетитовых наностержней для описания экспериментально наблюдаемых ориентационных переходов в магнитном поле.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе применяются молекулярно-статистический и континуальный (термодинамический) подходы. В рамках первого для учета взаимодействий молекул

ЖК между собой и с дисперсными частицами используется метод среднего поля. Континуальный подход основывается на выражении для объемной плотности свободной энергии ЖК-суспензии наночастиц, минимизация которого позволяет получить систему нелинейных интегро-дифференциальных уравнений. Численное решение этой системы осуществлялось методом многомерных секущих. Для получения аналитических результатов использованы методы теории Ландау фазовых переходов и метод малого параметра.

**Научная новизна** работы заключается в том, что в ней впервые:

- построена молекулярно-статистическая модель ЖК-суспензий анизотропных магнитных наночастиц с использованием известного из теории магнетизма сферического приближения. Это позволило точно вычислить статистический интеграл, найти все необходимые средние по ансамблю и получить уравнения ориентационного состояния системы в простом аналитическом виде. Показано, что проведенные расчеты в рамках сферической модели количественно согласуются с ранее полученными результатами обычной теории среднего поля.

- Предложен подход, позволяющий объединить молекулярно-статистическую и континуальную теории суспензий УНТ на основе НЖК с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости. Показано, что в случае бесконечного образца в суспензии возможны индуцируемые магнитным полем ориентационные переходы по типу переходов Фредерикса между тремя нематическими фазами: гомеотропной, угловой и планарной с различной взаимной ориентацией директоров ЖК и нанотрубок. Аналитически найдены поля переходов между этими фазами как функции материальных параметров континуальной теории. С помощью молекулярно-статистического подхода получены уравнения ориентационного состояния для директоров ЖК и УНТ, аналогичные уравнениям континуальной теории. Это позволило связать параметры континуальной теории, к которым относится поверхностная плотность энергии сцепления между молекулами и нанотрубками, с параметрами молекулярно-статистической модели и параметрами порядка ЖК и УНТ. Определены температурные зависимости пороговых полей переходов между различными нематическими фазами. Предсказано суще-

ствование прямого перехода между планарной и гомеотропной нематическими фазами суспензии, который не описывается в рамках континуальной теории. Изучен магнитоориентационный отклик ЖК-композита и показана возможность появления двуосного характера ориентационного упорядочения нанотрубок в магнитном поле.

- Использован метод эффективного поля, позволивший на основе термодинамического потенциала молекулярно-статистической теории ЖК-суспензий УНТ получить представление свободной энергии в форме разложения Ландау. Проведено сопоставление этого разложения с предложенными ранее феноменологическими теориями.

- В рамках континуальной теории изучены ориентационные и магнитооптические явления, а также трикритическое поведение ЖК-суспензий УНТ. Для переходов между неоднородными и однородными состояниями суспензии аналитически найдено трикритическое значение параметра сегрегации.

- Построена обобщенная теория ориентационных переходов в компенсированных и намагниченных ЖК-суспензиях гетитовых наностержней. Получено количественное согласие между экспериментальными данными и результатами расчета диэлектрического отклика этих систем на внешнее магнитное поле.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- модель среднего поля ЖК-суспензий магнитных наночастиц с использованием сферического приближения;

- вывод о том, что температурные зависимости параметров порядка ЖК и наночастиц, а также зависимость температуры фазового перехода в изотропную фазу от концентрации, размера частиц и их энергии сцепления с ЖК-матрицей, полученные в рамках сферического приближения, соответствуют результатам обычной модели среднего поля;

- модель среднего поля ЖК-суспензий УНТ, описывающую индуцируемые магнитным полем переходы между планарным и гомеотропным типами сцепления нанотрубок с матрицей;

- разложение свободной энергии ЖК-суспензии УНТ в форме Ландау, полученное на основе термодинамического потенциала модели среднего

поля;

- континуальную теорию ЖК-суспензий УНТ и рассчитанный с ее помощью магнитооптический отклик системы;

- вывод о том, что в суспензиях УНТ на основе НЖК изменение характера индуцируемого магнитным полем ориентационного перехода от второго рода к первому обусловлено эффектом сегрегации примесных частиц;

- обобщенную континуальную теорию ориентационных переходов в компенсированных и намагниченных ЖК-суспензиях гетитовых наностержней;

- результаты расчетов электрической емкости ячеек, заполненных компенсированной и намагниченной ЖК-суспензиями гетитовых наностержней, сопоставленные с данными экспериментов.

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в следующем:

- построенные молекулярно-статистические теории позволяют указать способы управления ориентационной структурой ЖК-композитов, то есть направлением оптических осей и полями параметров порядка, с помощью воздействия внешним магнитным полем, что дает возможность управления магнитооптическим откликом таких систем;

- результаты исследования ЖК-суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц могут быть использованы для определения необходимых условий существования фазовых переходов первого рода, характеризующихся скачками параметров порядка, которые приводят к оптической бистабильности, что является важным для возможных практических приложений композитных материалов на основе НЖК;

- построенная континуальная теория позволяет определить энергию ориентационного сцепления частиц с ЖК-матрицей, которая является одним из важнейших материальных параметров композитов, определяющим величину и тип ориентационного взаимодействия ЖК и примесной подсистемы;

- решенные задачи дают возможность прогнозировать равновесные ориентационные и магнитные свойства ЖК-суспензий дипольных и квадрупольных частиц в присутствии внешнего однородного магнитного поля;

Результаты работы представляют научный интерес, так как направлены на решение фундаментальной физической проблемы о влиянии анизотропных свойств ЖК-матрицы и специфических свойств внедренных в матрицу наночастиц на магнитоориентационные явления и фазовые переходы в мягком веществе.

Представленные в диссертации результаты применялись в научно-исследовательской работе, а также при планировании и интерпретации физических экспериментов в Пермском государственном национальном исследовательском университете (Пермь) и в Институте экспериментальной физики САН (Кошице, Словакия).

Материалы диссертации используются в спецкурсе «Физика мягких конденсированных сред», читаемом автором в течение 10 лет студентам физического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета. Часть материалов диссертации включена в учебное пособие [158].

**Достоверность результатов** диссертационной работы обеспечивается апробированными теоретическими методами исследования, строгостью математических методов решения, использованием проверенных численных методов; результаты теоретических расчетов совпадают в предельных случаях с опубликованными данными других исследователей, а также согласуются с экспериментальными данными.

**Апробация основных результатов** проводилась на следующих научных конференциях: 16-я, 17-я, 18-я и 19-я Международные конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2014, 2016, 2018, 2020); Международные симпозиумы «Неравновесные процессы в сплошных средах» (Пермь, 2017, 2021); 19-я, 21-я, 22-я и 23-я Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2015, 2019, 2021, 2023); 2-я, 3-я и 4-я Российские конференции по магнитной гидродинамике (Пермь, 2015, 2018, 2021); 14-я Международная конференция по магнитным жидкостям (Екатеринбург, 2016); 14-я Европейская конференция по жидким кристаллам (Москва, 2017); 7-й и 8-й Евроазиатские симпозиумы «Тенденции в магнетизме» (Екатеринбург, 2019; Казань, 2022); Всероссийская конференция-школа с международным участием «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекуляр-

ных и кристаллических системах» (Уфа, 2019); Научный семинар «Математическое моделирование свойств магнитных нанокompозитов» с международным участием (онлайн, 2020); 21-я Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2021); 7-я и 8-я Международные Ставропольские конференции по магнитным коллоидам (Ставрополь, 2021, 2023); 23-я Конференция по химии, физике и приложениям жидких кристаллов (Карпач, Польша, 2021), а также на научных семинарах лаборатории динамики дисперсных систем ИМСС УрО РАН (Пермь, 2023), кафедры статистической физики СПбГУ (Санкт-Петербург, 2023), кафедры физики фазовых переходов ПГНИУ (Пермь, 2014–2023) и на объединенном научном семинаре кафедры теоретической и математической физики и лаборатории математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах ИЕНиМ УрФУ (Екатеринбург, 2022).

Исследования, представленные в диссертации, выполнялись при финансовой поддержке Минобрнауки России (проекты №№ 2014/153-643, 3.5977.2017/8.9, FSNF-2020-0008, FSNF-2023-0004), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 16-32-00223-мол-а, 16-02-00196-а, 16-42-590539-р-а, 19-02-00231-а) и Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (грант № 21-1-3-33-1).

По теме диссертационного исследования опубликована 31 научная статья, в том числе 24 статьи в российских и международных журналах, определенных ВАК РФ, Аттестационным советом УрФУ и входящих в базы данных Web of Science и Scopus; получено 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 240 страниц, включая 38 рисунков и 2 таблицы. Список литературы содержит 346 наименований.

# Глава 1. Теории ориентационных фазовых переходов в жидких кристаллах и суспензиях наночастиц на их основе

Уникальность ЖК заключается в том, что они занимают промежуточное место между простыми жидкостями и твердыми кристаллическими телами. Эти вещества удивительным образом сочетают текучесть с анизотропией физических свойств, таких как, например, двулучепреломление. Существует несколько классификаций ЖК, одна из которых связана с тем, каким образом можно добиться перехода из изотропного жидкого состояния, отвечающего простой жидкости, в ЖК-состояние, или другими словами, в мезоморфную фазу (мезофазу). Для термотропных ЖК такой переход происходит с изменением температуры, а для лиотропных – с изменением концентрации диспергируемых анизометричных частиц в жидкости-носителе. В настоящей работе в качестве несущей среды будут рассматриваться лишь термотропные ЖК. Другой тип классификации ЖК связан с симметрией мезофазы. Нас будут интересовать лишь НЖК, или нематики, молекулы которых ахиральны и приближенно могут рассматриваться в виде жестких стержней. Для нематиков характерно упорядочение длинных осей молекул вдоль некоторого выделенного направления – главной оси нематического порядка, которую можно задать с помощью единичного вектора, называемого директором  $\mathbf{n}$ . Нематическая фаза является самой высокосимметричной из всех мезоморфных фаз (точечная группа симметрии  $D_{\infty h}$ ), выше симметрия только у изотропной жидкости. Подробнее с классификацией и разновидностями ЖК можно ознакомиться в работах [8, 12, 31, 159–162].

Для описания упорядочения ЖК и композитов на их основе используют молекулярно-статистический и континуальный (термодинамический)



подходы [145, 146, 163–167], которые имеют свои особенности, преимущества и недостатки. Молекулярно-статистический подход основывается на модельных представлениях о структуре молекул и потенциале их взаимодействия, что позволяет понять суть физических явлений, происходящих в ЖК, и исследовать зависимость степени упорядоченности молекул от температуры и внешних полей. Одним из наиболее простых и плодотворных подходов, используемых при молекулярно-статистическом описании нематического состояния, является модель среднего поля. Эта теория была предложена В. Майером (*W. Maier*) и А. Заупе (*A. Saupe*) больше полувека назад [168–170], но, несмотря на это, она остается одним из основных инструментов описания сложных ЖК-систем, включая различные композитные материалы на основе ЖК. В отличие от оригинального подхода Майера и Заупе разработанные в диссертации расширенные среднеполевые модели, в зависимости от особенностей примесных частиц, содержат несколько независимых средних полей. Одно из них описывает взаимодействия внутри ЖК-матрицы, другие связаны с перекрестными эффектами – взаимодействием диспергированных частиц и несущей ЖК-среды. Еще одно среднее поле может учитывать межчастичные взаимодействия, которыми чаще всего пренебрегают из-за малости концентрации дисперсной фазы. Разработанные в диссертации расширенные среднеполевые модели позволяют учитывать двусный характер ориентационного упорядочения во внешнем магнитном поле и смену характера ориентационной связи между частицами и матрицей – от планарного типа к гомеотропному. Предлагаемые подходы позволяют решать задачи нахождения температурных и концентрационных зависимостей параметров порядка примесной и ЖК-подсистем, изучать фазовый переход из упорядоченной фазы в неупорядоченную, характер этого перехода, сдвиг температуры перехода по сравнению с чистым ЖК, исследовать ориентационный отклик на приложенное магнитное поле. В отличие от молекулярно-статистического подхода, континуальный подход описания ЖК [145, 146] не касается модельных представлений о структуре молекул и позволяет рассматривать индуцируемые внешними полями деформации ориентационной структуры ЖК как сплошной среды лишь при постоянной температуре, основываясь на термодинамическом потенциале – свободной энергии Гельм-

гольца. При построении континуальной модели ЖК-композитов в общем случае используются два взаимосвязанных уровня теоретического описания, которые отличаются характерными масштабами: мезоскопическим и макроскопическим. На мезоскопическом уровне с характерным масштабом порядка длины примесной частицы рассматривается поведение отдельной частицы в однородной нематической матрице [40, 42, 46]. Здесь основными задачами являются: теоретическое описание локальных деформаций поля директора, которые возникают вблизи частицы, определение равновесной ориентации частицы (то есть ее длинной оси) по отношению к невозмущенному директору ЖК, а также моделирование ориентационной энергии частицы при отклонении последней от положения равновесия под воздействием внешнего магнитного поля. На макроскопическом (или континуальном) уровне результаты, полученные при мезоскопическом исследовании, усредняются на масштабах много больших, чем длина частиц, рассматривается коллективное ориентационное взаимодействие ансамбля примесных частиц с нематической матрицей и выводится выражение для объемной плотности свободной энергии ЖК-суспензии во внешнем магнитном поле [39, 43–45]. Это выражение является основой дальнейшего теоретического изучения ориентационного и магнитного поведения композитов на основе ЖК в образцах с различной геометрией.

Оба описанных выше подхода используются в диссертационной работе для построения теории ориентационных фазовых переходов в ЖК-композитах дипольных и квадрупольных частиц. Далее будут рассмотрены основные термины и понятия, а также представлены базовые сведения об используемых в диссертации теоретических моделях и подходах.

## 1.1. Параметр порядка и директор жидкого кристалла

Одно из центральных мест в физике ЖК занимает понятие параметра порядка. Впервые это понятие было введено В. С. Горским (*V. S. Gorsky*) [171] для описания переходов порядок – беспорядок в сплавах. Далее поня-

тие параметра порядка было развито Л. Д. Ландау (*L. D. Landau*), что привело к созданию феноменологической теории фазовых переходов [172–174]. Ландау удалось выделить общую особенность, объединяющую разнообразные фазовые переходы, – спонтанное нарушение симметрии. Так, при фазовых переходах оказывается, что симметрия одной из фаз является более низкой по отношению к симметрии другой фазы. Как правило, для фазовых переходов более высокой температуре отвечает более симметричная (менее упорядоченная) фаза, а низким температурам – менее симметричная (более упорядоченная) фаза. Ландау ввел количественную характеристику – параметр порядка, который позволяет учесть изменение симметричных свойств исследуемой системы при прохождении через точку фазового перехода. Параметр порядка – это прежде всего термодинамическая величина, которая тождественно равна нулю в высокосимметричной фазе и отлична от нуля в низкосимметричной фазе. Определение параметра порядка, его физический смысл и математическая структура могут быть совершенно различными и определяются специфическими особенностями исследуемых систем.

В качестве примера использования представлений о параметре порядка рассмотрим классическую модель ферромагнетика Гейзенберга [175,176], которая позволяет описать переход ферромагнетик – парамагнетик. В рамках этой модели появление спонтанной намагниченности  $\mathbf{M}$  является результатом парного взаимодействия спинов или, точнее, спиновых магнитных моментов. Согласно этой модели предполагается, что спиновые магнитные моменты располагаются в периодической решетке и могут принимать любую пространственную ориентацию, однако в результате парного взаимодействия спины стремятся ориентироваться в одном направлении. С увеличением температуры  $T$  спины разупорядочиваются, намагниченность  $\mathbf{M}$  монотонно уменьшается и выше температуры Кюри  $T_c$  происходит переход из упорядоченной ферромагнитной фазы в парамагнитную фазу, где отсутствует намагниченность ( $\mathbf{M} = 0$ ) и спины полностью разупорядочены. Для такой системы в роли параметра порядка может выступать приведенная намагниченность

$$\mathbf{M} = \langle \mathbf{e} \rangle = \frac{1}{\mu N_p} \sum_{\beta=1}^{N_p} \boldsymbol{\mu}_{\beta}, \quad (1.1)$$

которая имеет смысл усредненной ориентации всех спиновых магнитных моментов. Связь (1.1) с полной намагниченностью дается соотношением

$$\mathcal{M} = \frac{\mu N_p}{V} \mathbf{M}. \quad (1.2)$$

В (1.1) угловые скобки обозначают усреднение по статистическому ансамблю спинов,  $N_p$  – число спинов (атомов) в системе,  $\boldsymbol{\mu}_\beta = \mu \mathbf{e}_\beta$  – спиновый магнитный момент под номером  $\beta$ ,  $\mathbf{e}_\beta$  – единичный вектор ориентации магнитного момента и  $\mu$  – величина магнитного момента при условии, что все спины одинаковые, то есть кристалл состоит из атомов одного сорта. Приведенную намагниченность  $\mathbf{M}$  можно представить в виде

$$\mathbf{M} = M \mathbf{m}. \quad (1.3)$$

Здесь  $\mathbf{m}$  – единичный вектор, который задает направление намагниченности, а величина

$$M = \langle P_1(\mathbf{m}\mathbf{e}) \rangle, \quad (1.4)$$

где  $P_1$  – первый полином Лежандра, называется полярным (магнитным) параметром порядка и определяет степень упорядоченности магнитных моментов в направлении  $\mathbf{m}$ . Магнитный параметр порядка (1.4) может принимать значения от  $-1$  до  $1$ , при этом в отсутствие внешнего магнитного поля положительные и отрицательные значения эквивалентны, поэтому далее можно рассматривать лишь  $M \geq 0$ . Значение  $M = 0$  отвечает парамагнитной фазе, а  $M > 0$  – ферромагнитной фазе, при этом состояние с  $M = 1$  отвечает полностью намагниченному образцу.

Для нематика не удастся ввести векторный или полярный параметры порядка, позволяющие различить упорядоченную и изотропную фазы, как в предыдущем случае. Если задавать ориентацию длинной оси палочкообразной молекулы с помощью единичного вектора  $\boldsymbol{\nu}$ , то направления  $\boldsymbol{\nu}$  и  $-\boldsymbol{\nu}$  являются неразличимыми в силу квадрупольной природы сил межмолекулярного взаимодействия, а среднее по статистическому ансамблю молекул  $\langle \boldsymbol{\nu} \rangle$  обращается в нуль как в упорядоченной, так и в изотропной фазах. Для описания ориентации отдельной молекулы нужно использовать тензор ориентации

$$\nu_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \nu_i \nu_k - \frac{1}{3} \boldsymbol{\nu}^2 \delta_{ik} \right), \quad (1.5)$$

статистическое среднее по ансамблю от которого позволяет определить тензорный параметр порядка

$$\eta_{ik} = \langle \nu_{ik} \rangle = \int \nu_{ik} \mathcal{W}(\boldsymbol{\nu}) d\boldsymbol{\nu}. \quad (1.6)$$

Здесь введена ориентационная функция распределения (ОФР) молекул  $\mathcal{W}(\boldsymbol{\nu})$  по всем возможным ориентациям их длинных осей  $\boldsymbol{\nu}$ . Вид макроскопического тензора  $\eta_{ik}$  зависит от симметрии упорядоченной фазы. В самом простом случае одноосного нематика длинные оси молекул преимущественно ориентируются вдоль некоторого направления, которое можно характеризовать единичным вектором – директором  $\mathbf{n}$ , при этом направления  $\mathbf{n}$  и  $-\mathbf{n}$  являются эквивалентными. Другими словами вектор  $\mathbf{n}$  определяет направление главной оси нематического порядка и является единственным макроскопически выделенным направлением. Из этого следует, что главные оси тензора ориентации  $\eta_{ik}$  должны задаваться директором  $\mathbf{n}$ :

$$\eta_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} \eta \left( n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right). \quad (1.7)$$

Здесь введен скалярный (нематический) параметр порядка  $\eta$ . Для его определения вычислим свертки тензоров

$$\eta_{ik} \eta_{ik} = \eta^2, \quad \eta_{ik} \nu_{ik} = \eta P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu})$$

и воспользуемся определением (1.6), в результате получим

$$\eta = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) \rangle, \quad (1.8)$$

где  $P_2$  – второй полином Лежандра.

Скалярный параметр порядка (1.8) может принимать значения от  $-1/2$  до 1. Значению  $\eta = 0$  отвечает изотропная фаза, положительным  $\eta$  отвечает нематическая фаза с ориентационной анизотропией типа «легкая ось», при этом  $\eta = 1$  соответствует полностью упорядоченному состоянию, для которого  $\boldsymbol{\nu} \parallel \mathbf{n}$ . Отрицательным значениям  $\eta$  отвечает принципиально иное упорядоченное состояние, которое в отсутствие внешних полей является термодинамически неустойчивым для ЖК, состоящих из палочкообразных молекул. В антинематической фазе  $\eta < 0$  длинные оси моле-

кул преимущественно располагаются в плоскости, перпендикулярной директору  $\mathbf{n}$ , чему отвечает ориентационная анизотропия типа «легкая плоскость» [177, 178]. Реализация такого состояния возможна на поверхности ЖК, в системах дискообразных частиц [179, 180], в бинарных смесях различных анизометричных частиц [181–183], также антинематический тип упорядочения может быть индуцирован внешними полями [118, 184]. На рис. 1.1 представлены ориентационные фазы НЖК с соответствующими значениями параметра порядка  $\eta$ .

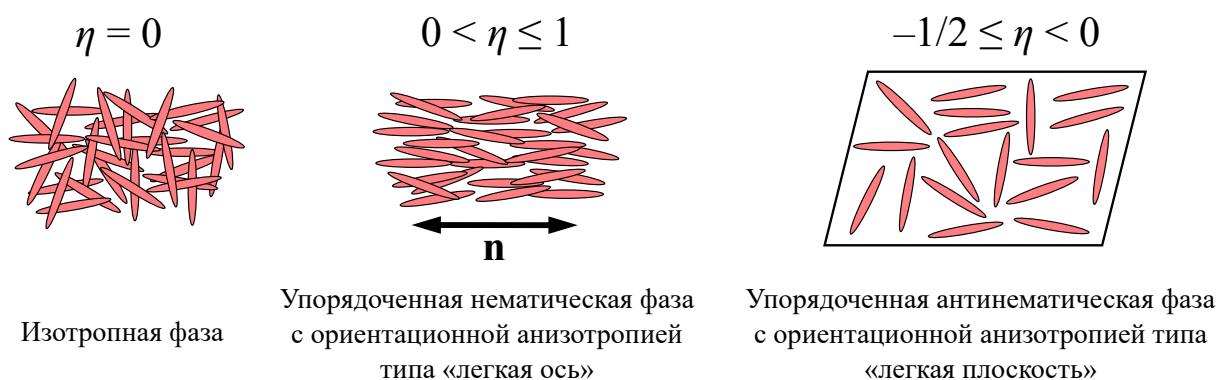


Рис. 1.1 – Ориентационные фазы нематиков

Далее будут рассмотрены молекулярно-статистические теории нематического упорядочения, которые легли в основу диссертационной работы.

## 1.2. Молекулярно-статистическая теория

Основная задача статистической теории фазовых переходов состоит в том, чтобы, полагая межмолекулярное взаимодействие известным, на основе статистической механики дать объяснение, почему при строго определенных условиях происходит скачкообразное изменение свойств системы и образование новой фазы (переход нематик – изотропная жидкость). Построение математически строгой микроскопической теории фазовых переходов оказывается весьма сложной задачей. Это связано с принципиальной невозможностью вычисления статистической суммы большого числа взаимодействующих частиц в общем виде. Для решения этой проблемы разработаны различные приближенные подходы, одним из которых является хорошо за-

рекомендовавший себя метод среднего поля. Теория среднего поля является очень успешным методом аппроксимации, который корректно отражает все качественные характеристики переходов первого и второго рода. Эта теория позволяет численно получить достаточно точные результаты для фазовых переходов в системах с большим радиусом взаимодействия или большим количеством взаимодействующих соседей. В этом разделе будут рассмотрены основы метода среднего поля для лиотропных и термотропных нематиков, что в дальнейшем позволит перейти к построению молекулярно-статистической теории ЖК-суспензий дипольных и квадрупольных частиц.

### 1.2.1. Вириальное разложение

В самом начале прошлого века Х. Камерлинг-Оннес (*H. Kamerlingh Onnes*) представил вириальное разложение [185]

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N_p}{V} + B_2 \left( \frac{N_p}{V} \right)^2 + B_3 \left( \frac{N_p}{V} \right)^3 + \dots \quad (1.9)$$

как эмпирическую поправку к давлению  $P$  идеального газа при более высоких плотностях  $N_p/V$ , где  $N_p$  – число частиц,  $V$  – объем системы,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура, а  $B_2$  и  $B_3$  – соответственно второй и третий вириальные коэффициенты. Позже над теоретическим обоснованием этого разложения на основе статистической физики трудилось множество авторов. Выводы вириального разложения можно найти в работах по статистической механике [185–187]. Далее же будет кратко изложена теория, в рамках которой будут учтены анизотропные ориентационные взаимодействия в ЖК.

Запишем потенциальную энергию парных взаимодействий частиц (молекул):

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_p} \sum_{\beta}^{N_p} u_{\alpha\beta}. \quad (1.10)$$

Здесь  $u_{\alpha\beta}$  – энергия взаимодействия  $\alpha$ -ой и  $\beta$ -ой частиц, зависящая от их взаимного расстояния  $r_{\alpha\beta} = |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$ . Следуя, например, [188], можно воспользоваться (1.10) и записать статистическую сумму, которая будет содержать больцмановский множитель  $\exp\{-U/(k_B T)\}$ , что в конечном счете

позволяет составить вириальный ряд для давления. При этом в вириальных коэффициентах вместо потенциальной энергии (1.10) возникают так называемые функции Майера

$$\Phi_{\alpha\beta} = \exp \left\{ -\frac{u_{\alpha\beta}}{k_B T} \right\} - 1, \quad (1.11)$$

которые обращаются в нуль за пределами радиуса действия молекулярных сил. Таким образом, второй и третий коэффициенты вириального разложения соответственно примут вид

$$B_2 = -\frac{1}{2V} \iint \Phi_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad B_3 = -\frac{1}{3V} \iiint \Phi_{12} \Phi_{13} \Phi_{22} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (1.12)$$

Так, второй вириальный коэффициент  $B_2$  содержит взаимодействия между двумя частицами, а третий  $B_3$  включает все группы (или кластеры) частиц с одновременным взаимодействием трех частиц. Здесь нужно отметить, что для группы, в которой одна пара частиц не взаимодействует, функция Майера обращается в нуль и такая группа не входит в интеграл для коэффициента  $B_3$  [187, 189].

Как будет показано ниже, Л. Онзагер (*L. Onsager*) использовал вириальное разложение для описания перехода нематическая фаза – изотропная жидкость для растворов длинных тонких стержней, но перед этим нужно рассмотреть более простой случай газа твердых сферических частиц.

### 1.2.2. Газ твердых сфер

Перед тем как обсудить лиотропные ЖК, образованные анизометричными частицами, рассмотрим систему с короткодействующими силами отталкивания – разреженный газ одинаковых твердых сфер [190]. В случае малых концентраций частиц в вириальном разложении (1.9) достаточно ограничиться лишь первыми двумя слагаемыми, а коэффициент разложения  $B_2$  можно переписать в следующем виде:

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{u_{12}}{k_B T} \right\} \right] dV. \quad (1.13)$$

Здесь использовались рассуждения, что величина  $u_{12} = u(r)$  зависит только от расстояния между центрами масс частиц  $r$ , следовательно, вместо



координат каждой из частиц можно ввести координаты их общего центра инерции и их относительные координаты. Интегрирование по координатам общего центра инерции даст объем  $V$ , а  $dV$  – произведение дифференциалов относительных координат. В приближении твердых сферических частиц считается, что объем, занимаемый одной из частиц, является полностью недоступным для любой другой частицы, тогда, пренебрегая любыми дальнедействующими силами притяжения, можно записать, что  $u_{12} = 0$  при  $r > r_0$  и  $u_{12} = \infty$  при  $r \leq r_0$ , где  $r_0$  – радиус сферической частицы. Если записать  $dV = 4\pi r^2 dr$ , то интеграл (1.13) легко вычисляется:

$$B_2 = 2\pi V \int_0^{2r_0} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{u(r)}{k_B T} \right\} \right] r^2 dr = \frac{1}{2} v_e. \quad (1.14)$$

Здесь  $v_e = 4\pi(2r_0)^3/3$  – исключенный объем или объем, который является недоступным для центра первой сферы, если вторая сфера находится в начале координат (см. рис. 1.2). Из выражения для  $v_e$  видно, что исключенный объем твердой сферы в восемь раз больше ее собственного объема, но для двухчастичной системы этот объем распределяется между двумя частицами. Разложение (1.9) для газа твердых сфер с учетом (1.14) примет вид

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N_p}{V} \left( 1 + \frac{1}{2} v_e \frac{N_p}{V} \right). \quad (1.15)$$

Воспользуемся тем, что  $P = -(\partial \mathcal{F} / \partial V)_T$ , где  $\mathcal{F}$  – свободная энергия, запишем свободную энергию газа твердых сфер как

$$\mathcal{F}_{sph} = \mathcal{F}_{id} + \frac{1}{2} \frac{N_p^2}{V} v_e k_B T, \quad (1.16)$$

где первое слагаемое  $\mathcal{F}_{id}$  отвечает свободной энергии идеального газа бесструктурных частиц или свободной энергии трансляционного движения частиц, а второе слагаемое обусловлено наличием короткодействующих сил отталкивания, то есть стерическими эффектами. Далее найдем энтропию газа твердых сфер:

$$\mathcal{S}_{sph} = - \left( \frac{\partial \mathcal{F}_{sph}}{\partial T} \right)_V = \mathcal{S}_{id} - \frac{1}{2} \frac{N_p^2}{V} v_e k_B, \quad (1.17)$$

где  $\mathcal{S}_{id}$  – энтропия идеального газа, связанная с трансляционным движением частиц. Из этого выражения видно, что с точки зрения энтропии исключенный объем является невыгодным, то есть его наличие уменьшает энтропию (1.17) и увеличивает свободную энергию (1.16). Исключенный объем играет особую роль для частиц, обладающих анизотропией формы. В этом случае эффекты исключенного объема становятся ориентационно-зависимыми и могут приводить к появлению упорядоченных нематических фаз в растворах, например, длинных цилиндрических частиц. В следующем разделе будет рассмотрено обобщение полученных результатов для газа твердых сфер на случай раствора анизометричных частиц, то есть лиотропных ЖК [158].

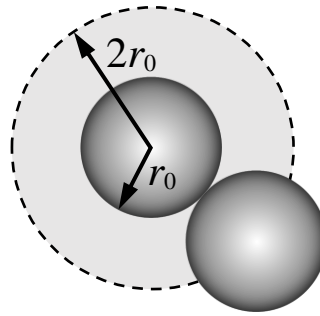


Рис. 1.2 – Система двух стерически взаимодействующих сферических частиц радиуса  $r_0$ . Здесь исключенный объем ограничен штриховой линией и представляет собой сферу радиуса  $2r_0$

### 1.2.3. Теория Онзагера

В середине прошлого века Л. Онзагер предложил теорию ориентационного упорядочения анизометричных частиц [191]. В этом подходе рассматривались лишь силы стерического отталкивания между парами частиц, то есть невозможность проникновения одной частицы в некоторый объем, занимаемый другой. В основе стерического отталкивания лежит принцип запрета Паули: при сближении частиц начинают перекрываться их электронные облака, что приводит к сильному возрастанию отталкивания с уменьшением расстояния. Как уже было сказано выше, для анизометричных частиц, таких как, например, стержни или диски, эффекты исключенного объема

становятся зависимыми от ориентации. Из рис. 1.3 видно, что исключенный объем (область, ограниченная штриховой линией) при перпендикулярной ориентации стержней больше, чем при параллельной. Очевидно, что для параллельных стержней исключенный объем меньше, чем для перпендикулярных. В результате энтропийный эффект исключенного объема ведет систему к ориентационному упорядоченному состоянию. В этом состоит основная идея теории нематического упорядочения Онзагера.

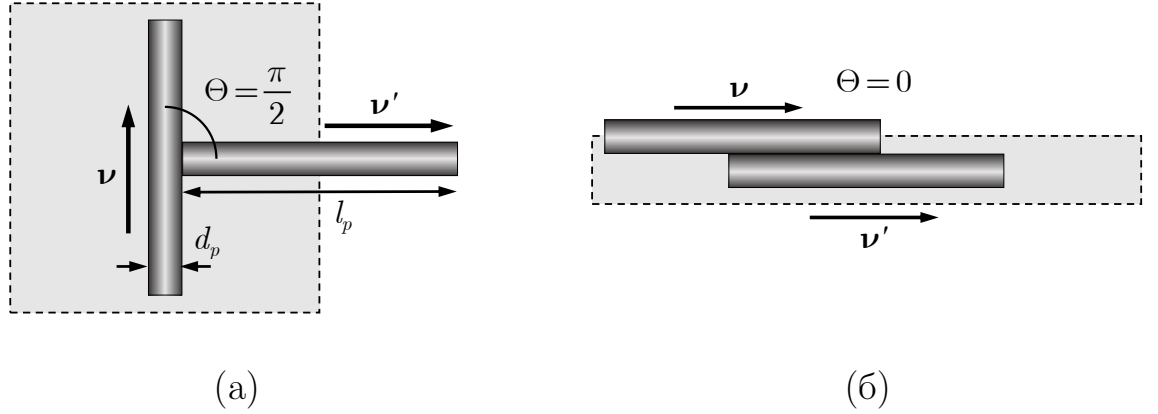


Рис. 1.3 – Исключенный объем системы двух цилиндрических стержней: (а)  $\Theta = \pi/2$  – исключенный объем максимален, (б)  $\Theta = 0$  – исключенный объем минимален

Перейдем к описанию лиотропного ЖК, состоящего из твердых стержней, взвешенных в простой изотропной жидкости. В такой системе необходимо учитывать распределение длинных осей стержней по всем возможным ориентациям. Далее для описания ориентации длинной оси примесной частицы будем пользоваться единичным вектором  $\mathbf{e}$ , а для молекул НЖК, о которых речь пойдет дальше, – вектором  $\boldsymbol{\nu}$ . Введем ОФР  $\mathcal{W}_p(\mathbf{e})$ , которая задает вероятность обнаружить частицу с ориентацией длинной оси в направлении  $\mathbf{e}$ . Условие нормировки ОФР

$$\int \mathcal{W}_p(\mathbf{e}) d\mathbf{e} = 1 \quad (1.18)$$

позволяет определить ее значение в изотропной фазе  $\mathcal{W}_p^{(iso)} = 1/(4\pi)$ , так как в этой фазе все ориентации стержней равновероятны.

Для построения свободной энергии Гельмгольца нужно учесть ориентационную энтропию с помощью формулы энтропии Гиббса [172]:

$$\mathcal{S}_{or} = -N_p k_B \int \mathcal{W}_p(\mathbf{e}) \ln [\mathcal{W}_p(\mathbf{e})] d\mathbf{e}. \quad (1.19)$$

Обобщая выражение для свободной энергии газа твердых сфер (1.16) и добавляя вклад ориентационной энтропии, запишем ориентационную часть свободной энергии раствора твердых стержней [158]:

$$\frac{\mathcal{F}_{rod}}{N_p k_B T} = \int \mathcal{W}_p(\mathbf{e}) \ln [\mathcal{W}_p(\mathbf{e})] d\mathbf{e} + \frac{1}{2} \frac{N_p}{V} \iint v_e(\Theta) \mathcal{W}_p(\mathbf{e}) \mathcal{W}_p(\mathbf{e}') d\mathbf{e} d\mathbf{e}'. \quad (1.20)$$

Нужно отметить, что это выражение представляет собой приближение типа самосогласованного поля, для которого корреляции между разными стержнями не учитываются. В (1.20) первое слагаемое учитывает потери в ориентационной энтропии, связанные с упорядочением выделенных осей частиц, а второе слагаемое отвечает за свободную энергию взаимодействия анизометричных частиц во втором вириальном приближении, то есть за эффекты исключенного объема, где  $v_e(\Theta)$  – объем, исключенный для стержня, направленного по  $\mathbf{e}'$ , стержнем, направленным по  $\mathbf{e}$  (см. рис. 1.3). Далее нас будут интересовать лишь ориентационные эффекты, поэтому в выражении (1.20) отсутствует вклад в свободную энергию трансляционного движения частиц и вклады, позволяющие описать фазовое расслоение примесной и несущей подсистем (см., например, [192]).

Онзагером было получено выражение для исключенного объема двух цилиндрических частиц [191]. Если принять, что все частицы одинаковые и имеют диаметры  $d_p$  и длины  $l_p$ , то для  $v_e(\Theta)$  можно записать выражение

$$v_e(\Theta) = \frac{\pi}{2} d_p^3 |\sin \Theta| + \frac{\pi}{2} l_p d_p^2 (1 + |\cos \Theta|) + 2l_p d_p^2 E(\sin \Theta) + 2d_p l_p^2 |\sin \Theta|, \quad (1.21)$$

где  $E(\sin \Theta)$  – полный эллиптический интеграл второго рода. Выражение (1.21) значительно упрощается в пределе сильно вытянутых стержней ( $d_p/l_p \ll 1$ )

$$v_e(\Theta) \approx 2d_p l_p^2 |\sin \Theta| \quad (1.22)$$

или тонких дисков ( $l_p/d_p \ll 1$ )

$$v_e(\Theta) \approx \frac{\pi}{2} d_p^3 |\sin \Theta|. \quad (1.23)$$

Для определения равновесных значений ОФР  $\mathcal{W}(\mathbf{e})$  нужно решить вариационную задачу о минимуме свободной энергии (1.20). Минимизация (1.20) должна проводиться с дополнительным условием нормировки (1.18), которое можно учесть с помощью метода множителей Лагранжа. Для этого

составим вспомогательный функционал

$$\frac{\mathcal{F}_{rod}}{N_p k_B T} + \Lambda \left[ \int \mathcal{W}_p(\mathbf{e}) d\mathbf{e} - 1 \right], \quad (1.24)$$

где  $\Lambda$  – множитель Лагранжа. Вариация (1.24) по неизвестной функции  $\mathcal{W}_p(\mathbf{e})$  позволяет получить самосогласованное уравнение для ОФР:

$$\ln [\mathcal{W}_p(\mathbf{e})] + 1 + \Lambda + \frac{N_p}{V} \int v_e(\Theta) \mathcal{W}_p(\mathbf{e}') d\mathbf{e}' = 0. \quad (1.25)$$

Несмотря на его компактный вид, нелинейное интегральное уравнение (1.25) точно решить не удастся. Оригинальная идея Онзагера заключась в том, чтобы в качестве ОФР использовать некоторую пробную функцию специального вида, которая имеет высокие пики при  $\theta = 0$  и  $\theta = \pi/2$  (параллельная ориентация длинных осей стержней  $\mathbf{e} \parallel \mathbf{e}'$ ), где  $\theta$  – угол между направлением длинной оси стержня  $\mathbf{e}$  и главной осью нематического порядка  $\mathbf{n}$ , то есть директором НЖК. Онзагер использовал вариационный метод с пробной функцией

$$\mathcal{W}_p(\mathbf{e}) = \frac{\alpha}{4\pi \operatorname{sh} \alpha} \operatorname{ch}(\alpha \cos \theta), \quad (1.26)$$

где  $\alpha$  – вариационный параметр, обращающийся в нуль в изотропной фазе, и установил критическое значение объемной концентрации частиц (или объемной доли  $y_p = v_p N_p / V$ , где  $v_p = \pi d_p^2 l_p / 4$  – объем цилиндрической частицы, а  $y_n = 1 - y_p$  – объемная доля несущей изотропной среды), ниже которого изотропная фаза является абсолютно устойчивой  $y_p^{(iso)} = 3.3 d_p / l_p$ . Для объемной доли, превышающей значения  $y_p^{(nem)} = 4.5 d_p / l_p$ , абсолютно устойчивой является упорядоченная нематическая фаза, а для  $y_p^{(iso)} < y_p < y_p^{(nem)}$  сосуществуют изотропная и нематическая фазы.

Таким образом, теория Онзагера описывает атермические системы, то есть лиотропные ЖК, у которых критические концентрации переходов упорядоченная фаза – изотропная жидкость зависят от аспектного отношения цилиндрических частиц, но не от температуры. Также эта теория предсказывает завышенные значения скачка параметра порядка в точке перехода нематик – изотропная жидкость. Подход Онзагера можно считать справедливым лишь для сильно анизометричных вытянутых частиц, для которых

аспектное отношение  $l_p/d_p \gg 1$ , в свою очередь, для реальных нематиков это отношение лежит в диапазоне от 4 до 5. Хотя подход Онзагера и неприменим для обычных НЖК, его можно успешно обобщить для описания суспензий сильно анизометричных частиц как в изотропных, так и ЖК-матрицах. В роли таких частиц, например, могут выступать УНТ [34, 35].

Оригинальный подход Онзагера, основанный на подборе пробной ОФР, является достаточно простым и может быть обеспечен несколькими (или только одним) вариационными параметрами (см., например, [193]), что позволяет сохранить аналитическую управляемость модели, но успех этого метода во многом зависит от выбранной формы ОФР. Существует другой метод, в рамках которого исключенный объем представляется в виде разложения в ряд по полиномам Лежандра. Согласно подходу, предложенному Р. Ф. Кайзером (*R. F. Kayser*) и Г. Дж. Рэвечем (*H. J. Raveché*) [194] (см. также [195]), выражения для  $|\sin \Theta|$  и  $|\cos \Theta|$ , входящие в (1.21), можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} |\sin \Theta| &= \frac{\pi}{4} + \sum_{n=1}^{\infty} d_{2n} P_{2n}(\cos \Theta), & d_{2n} &= -\frac{\pi(4n+1)(2n-3)!!(2n-1)!!}{2^{2n+2}n!(n+1)!}, \\ |\cos \Theta| &= \frac{\pi}{4} + \sum_{n=1}^{\infty} c_{2n} P_{2n}(\cos \Theta), & c_{2n} &= -\frac{(-1)^{n+1}(4n+1)(2n-3)!!}{2^{2n+1}(n+1)!}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Согласно статье [196] вместо полного эллиптического интеграла  $E(\sin \Theta)$  также можно использовать аппроксимацию:

$$E(\sin \Theta) \approx \frac{1}{\pi - 2} \left[ \frac{\pi}{2}(4 - \pi) + \frac{1}{2}(\pi^2 - 2\pi - 4) |\sin \Theta| + \pi(\pi - 3) |\cos \Theta| \right]. \quad (1.28)$$

Следуя работам [194, 195], в общем случае двуслойной симметрии системы выражение  $P_{2n}(\cos \Theta)$  можно переписать в терминах билинейного разложения по  $P_{2n}(\cos \theta)$  и связанных с ним полиномов Лежандра  $P_{2n}^m(\cos \theta)$

$$\begin{aligned} P_{2n}(\cos \Theta) &= P_{2n}(\cos \theta) P_{2n}(\cos \theta') + \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{2n} \frac{(2n-m)!}{(2n+m)!} P_{2n}^m(\cos \theta) P_{2n}^m(\cos \theta') \cos m(\phi - \phi'). \end{aligned} \quad (1.29)$$

Здесь  $\theta$  – полярный угол между вектором ориентации частицы  $\mathbf{e}$  и директором ЖК  $\mathbf{n}$ , а  $\phi$  – азимутальный угол, описывающий ориентацию в плос-

кости, перпендикулярной директору. В одноосном случае в (1.29) остается лишь первое слагаемое, и с учетом представленных разложений исключенный объем зависит лишь от угла  $\theta$ . Как было показано, например, в работе [195] количество слагаемых, требуемых для описания ориентационного отклика, варьируется в зависимости от степени упорядоченности частиц. Для сильно вытянутых стержней ( $l_p/d_p \gg 1$ ) достаточно ограничиться лишь вторыми полиномами Лежандра. В этом случае, используя упрощение для исключенного объема (1.22) и определение (1.8), с помощью уравнения (1.25) можно найти правильно нормированную одночастичную ОФР

$$\mathcal{W}_p(\mathbf{e}) = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp\{\varrho_p P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})\}}{Z_0(\varrho_p)}, \quad \varrho_p = y_p \kappa_r \eta_p. \quad (1.30)$$

Здесь введено обозначение

$$Z_0(\varrho) = \int_0^1 \exp\{\varrho P_2(x)\} dx \quad (1.31)$$

и определен безразмерный параметр  $\kappa_r = 5l_p/(4d_p)$ , учитывающий исключенный объем цилиндрических стержней во втором вириальном приближении, то есть стерическое отталкивание. Для тонких дисков ( $l_p/d_p \ll 1$ ) вид ОФР (1.30) не изменится, только вместо параметра  $\kappa_r$  нужно записать параметр  $\kappa_d = 5\pi d_p/(16l_p)$ .

Используя определение (1.8), но только в случае параметра порядка раствора твердых стержней  $\eta_p = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}) \rangle$ , с помощью (1.30) получим

$$\eta_p = \frac{Z_2(\varrho_p)}{Z_0(\varrho_p)}, \quad (1.32)$$

где введено обозначение

$$Z_2(\varrho) = \frac{dZ_0(\varrho)}{d\varrho} = \int_0^1 P_2(x) \exp\{\varrho P_2(x)\} dx. \quad (1.33)$$

Уравнение (1.32) позволяет описать зависимость параметра порядка  $\eta_p$  раствора твердых стержней или дисков (если заменить  $\kappa_r$  на  $\kappa_d$ ) в изотропной несущей среде в зависимости от объемной доли дисперсной фазы  $y_p$  и аспектного отношения  $l_p/d_p$ .

В заключение этого раздела представим свободную энергию раствора твердых стержней (1.20) в тензорной форме записи. Используя соотношения (1.22), (1.27) и (1.29) для исключенного объема в пределе  $d_p/l_p \ll 1$ , запишем:

$$\frac{\mathcal{F}_{rod}}{N_p k_B T} = -\frac{1}{2} y_p \kappa_r \eta_{ik}^p \eta_{ik}^p + \langle \ln \mathcal{W}_p \rangle, \quad (1.34)$$

где  $\mathcal{W}_p$  – это ОФР, определенная в (1.30), а  $\eta_{ik}^p$  – тензорный параметр порядка частиц, который имеет вид (1.7) и содержит скалярный параметр порядка  $\eta_p$  вместо  $\eta$ . Выражение (1.34) будет далее использовано для построения молекулярно-статистической теории суспензий сильно анизометричных частиц, таких как УНТ, в НЖК.

#### 1.2.4. Теория Майера – Заупе

Как уже отмечалось выше, наиболее простая и плодотворная молекулярно-статистическая теория нематической фазы была предложена Майером и Заупе [145, 168–170]. Она основана на модели среднего поля, аналогичной модели Вейсса в теории ферромагнетизма. Вычисляемая в этой теории зависимость параметра порядка от температуры удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными во всей области существования мезофазы. Теория Майера – Заупе, несмотря на ее «зрелый возраст», остается основным теоретическим инструментом для описания сложных ЖК-систем [197]. Будучи относительно простой, модель среднего поля обеспечивает удобное рассмотрение ориентационных эффектов и фазовых переходов. Подход Майера – Заупе основывается на предположении, что основную роль в появлении мезофазы играет дисперсионное притяжение молекул [198]. Кроме этого, эффектами стерического отталкивания пренебрегают несмотря на то, что молекулы НЖК не являются сферическими, а, как известно, только стерические взаимодействия анизометричных частиц способны приводить к появлению дальнего ориентационного порядка [145, 191]. Таким образом, предполагается, что стерические взаимодействия для изотропной и упорядоченной фаз являются сходными и могут не рассматриваться. В конечном счете теория Майера – Заупе сводится к рассмотрению



газа поляризованных сфер. Ниже будет представлено несколько способов реализации метода среднего поля, которые используются разными авторами, исходя из их личных предпочтений и особенностей рассматриваемых систем, но в итоге приводят к тождественным результатам.

Первый способ основывается на записи микроскопического гамильтониана парного взаимодействия между молекулами. Майер и Заупе показали, что за появление дальнего ориентационного порядка в НЖК отвечают лондоновские дисперсионные силы (индуцированный диполь – индуцированный диполь) межмолекулярного взаимодействия, которые зависят от взаимной ориентации отдельных молекул. Если рассматривать НЖК как систему  $N_n$  мезогенных молекул, находящихся в некотором объеме  $V$ , то ориентацию каждой отдельной стержнеобразной молекулы ЖК в точке  $\mathbf{r}_\alpha$  можно описывать симметричным бесследовым тензором второго ранга (1.5), которому теперь нужно присвоить номер  $\alpha = \overline{1, N_n}$ :

$$\nu_{ik}^\alpha = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \nu_{\alpha i} \nu_{\alpha k} - \frac{1}{3} \nu_\alpha^2 \delta_{ik} \right), \quad (1.35)$$

где  $\boldsymbol{\nu}_\alpha$  – единичный вектор вдоль главной оси  $\alpha$ -й молекулы нематика. Согласно [169, 170] гамильтониан НЖК можно представить в виде разложения энергии парного взаимодействия молекул по степеням тензора ориентации (1.35). Ограничиваясь лишь первым слагаемым такого разложения, запишем:

$$\mathcal{H}_{nem} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \sum_{N_n} A_{nn}(r_{\alpha\beta}) \nu_{ik}^\alpha \nu_{ik}^\beta. \quad (1.36)$$

Здесь  $A_{nn}(r_{\alpha\beta})$  – энергия взаимодействия, зависящая от расстояния  $r_{\alpha\beta} = |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$  между молекулами. Положительные  $A_{nn}(r_{\alpha\beta})$  отвечают минимуму энергии (1.36) при параллельной упаковке длинных осей молекул ( $\boldsymbol{\nu}_\alpha \parallel \boldsymbol{\nu}_\beta$ ). К сожалению, вид гамильтониана (1.36) не позволяет вычислить статистический интеграл и далее свободную энергию со всеми термодинамическими величинами. Однако существует возможность приближенного вычисления статистического интеграла с помощью метода среднего поля. Суть этого приближения – пренебрежение флуктуациями параметра порядка. Для перехода к гамильтониану среднего поля представим микроскопический тензор ориентации в (1.35) как сумму статистически среднего  $\eta_{ik}^n$  и флуктуации

$(\nu_{ik}^\alpha - \eta_{ik}^n)$  и перепишем выражение (1.36) в тождественном виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{nem} = & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} A_{nn}(r_{\alpha\beta}) \left\{ (\nu_{ik}^\alpha - \eta_{ik}^n)(\nu_{ik}^\beta - \eta_{ik}^n) + \right. \\ & \left. + \eta_{ik}^n \nu_{ik}^\alpha + \eta_{ik}^n \nu_{ik}^\beta - \eta_{ik}^n \eta_{ik}^n \right\}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Пренебрегая первым слагаемым в фигурной скобке выражения (1.37) (квадрат флуктуаций параметра порядка), находим

$$\mathcal{H}_{nem} \approx \mathcal{H}_{nem}^{mf} = \rho_n A_{nn} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left( \frac{1}{2} \eta_{ik}^n - \nu_{ik}^\alpha \right) \eta_{ik}^n, \quad (1.38)$$

где введены обозначения для плотности молекул  $\rho_n = N_n/V$  и параметра среднего поля

$$\sum_{\beta=1}^{N_n} A_{nn}(r_{\alpha\beta}) \equiv \rho_n A_{nn}. \quad (1.39)$$

Окончательно в приближении среднего поля гамильтониан (1.36) принимает вид

$$\mathcal{H}_{nem}^{mf} = \lambda y_n \left[ \frac{1}{2} N_n \eta_{ik}^n \eta_{ik}^n - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \eta_{ik}^n \nu_{ik}^\alpha \right]. \quad (1.40)$$

Здесь определена объемная доля нематика  $y_n = \rho_n v_n$  ( $v_n$  – объем молекулы НЖК), которая равна единице в отсутствие разбавляющей примеси. Величина  $\lambda = A_{nn}/v_n$ , имеющая размерность энергии, выполняет роль константы среднего поля и зависит от сил межмолекулярного взаимодействия и геометрических размеров молекул.

Из выражения (1.40) можно определить ориентационную энергию одной молекулы (одночастичный гамильтониан), которая согласно [199] имеет вид

$$\epsilon(\nu_{ik}^\alpha) = \lambda y_n \left[ \frac{1}{2} \eta_{ik}^n \eta_{ik}^n - \eta_{ik}^n \nu_{ik}^\alpha \right]. \quad (1.41)$$

Подстановка тензоров  $\eta_{ik}^n$  и  $\nu_{ik}^\alpha$  (см. выражения (1.7), где скалярный параметр  $\eta$  нужно заменить на  $\eta_n$ , и (1.35)) в (1.41) после вычисления всех сверток позволяет переписать ориентационную энергию одной молекулы нематика в следующем виде:

$$\epsilon(\boldsymbol{\nu}) = \lambda y_n \left[ \frac{1}{2} \eta_n^2 - \eta_n P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) \right]. \quad (1.42)$$

В приближении среднего поля энергия каждой молекулы одинакова, по этой причине в выражении (1.42) опущен индекс  $\alpha$ , учитывающий номер молекулы.

Выражение (1.42) должно удовлетворять двум условиям:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\mathcal{U}_n}{N_n}, \quad \left\langle \frac{\partial \epsilon}{\partial \eta} \right\rangle = 0, \quad (1.43)$$

где  $\mathcal{U}_n = \langle \mathcal{H}_{nem}^{mf} \rangle$  – средняя энергия системы или ориентационная часть внутренней энергии НЖК в приближении среднего поля. Выражение (1.42) позволяет определить ОФР для длинной оси молекулы нематика

$$\mathcal{W}_n(\boldsymbol{\nu}) = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\frac{\epsilon(\boldsymbol{\nu})}{k_B T} \right\}. \quad (1.44)$$

Здесь нормировочная постоянная  $\text{const}$  определяется из условия (1.18). Нормированная ОФР (1.44) может быть представлена в форме, аналогичной выражению (1.30):

$$\mathcal{W}_n(\boldsymbol{\nu}) = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp \{ \varrho_n P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) \}}{Z_0(\varrho_n)}, \quad \varrho_n = \frac{y_n \eta_n}{\tau}, \quad (1.45)$$

где величина  $Z_0(\varrho)$  определена в (1.31) и введена безразмерная температура  $\tau = k_B T / \lambda$ . Такой способ обезразмеривания связан с тем, что единственным естественным масштабом измерения температуры является постоянная среднего поля  $\lambda$ .

Для получения уравнения ориентационного состояния нематика, которое определяет температурную зависимость параметра порядка  $\eta_n(\tau)$ , нужно воспользоваться определением (1.8) и одночастичной ОФР (1.45), в результате получим аналог уравнения (1.32):

$$\eta_n = \frac{Z_2(\varrho_n)}{Z_0(\varrho_n)}. \quad (1.46)$$

Нужно отметить, что некоторые авторы за энергию одной частицы принимают лишь второе слагаемое в (1.42), что в конечном счете приводит к правильному уравнению (1.46), но не позволяет определить среднюю энергию НЖК через первое равенство (1.43).

Свободная энергия нематика  $\mathcal{F}_{nem}$  может быть получена несколькими способами. Первый способ требует знания внутренней энергии ЖК

$\mathcal{U}_n = N_n \langle \epsilon \rangle$  и учета уменьшения энтропии, связанного с упорядочением длинных осей молекул. Используя выражения (1.41) и (1.43), запишем тензорный вариант свободной энергии нематика в безразмерном виде:

$$\frac{\mathcal{F}_{nem}}{N_n \lambda} = -\frac{1}{2} y_n \eta_{ik}^n \eta_{ik}^n + \tau \langle \ln \mathcal{W}_n \rangle. \quad (1.47)$$

Первое слагаемое в этом выражении отвечает ориентационной части внутренней энергии НЖК, а второе слагаемое с уже найденной ОФР (1.45) учитывает вклад ориентационной энтропии, как в выражении (1.20). Даже если считать, что ОФР неизвестна, то для ее определения нужно воспользоваться описанным выше методом для раствора твердых стержней. В конечном виде выражение для свободной энергии нематика примет вид

$$\frac{\mathcal{F}_{nem}}{N_n \lambda} = \frac{1}{2} y_n \eta_n^2 - \tau \ln Z_0(\varrho_n) - \tau \ln 4\pi. \quad (1.48)$$

Последнее слагаемое в (1.48) представляет собой свободную энергию изотропной фазы, в которой  $\eta_n = 0$ .

Второй способ получения свободной энергии основан на вычислении статистического интеграла  $\mathcal{Z}_{nem}$  с помощью гамильтониана среднего поля (1.40):

$$\mathcal{Z}_{nem} = \int \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{nem}^{mf}}{k_B T} \right\} \prod_{\alpha=1}^{N_n} d\boldsymbol{\nu}_\alpha. \quad (1.49)$$

После вычисления свертки тензоров это выражение сводится к произведению одинаковых интегралов

$$\mathcal{Z}_{nem} = \exp \left\{ -\frac{N_n y_n \eta_n^2}{2\tau} \right\} [4\pi Z_0(\varrho_n)]^{N_n}, \quad (1.50)$$

что позволяет найти свободную энергию нематика

$$\mathcal{F}_{nem} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{nem}, \quad (1.51)$$

которая, в свою очередь, сводится к (1.48). Свободная энергия (1.48) позволяет определить равновесные значения параметра порядка  $\eta_n$  из условия минимума

$$\frac{\partial \mathcal{F}_{nem}}{\partial \eta_n} = 0, \quad (1.52)$$

которое приводит к уравнению самосогласования (1.8), где усреднение выполняется с ОФР (1.45), или в конечном варианте к уравнению ориентационного состояния НЖК (1.46). В результате численного решения уравнения (1.46) совместно с условием равенства свободной энергии упорядоченной и изотропной фаз (см. выражение (1.48)) можно найти в случае беспримесного ЖК ( $y_n = 1$ ) температуру равновесного перехода первого рода нематик – изотропная жидкость:  $k_B T_c = 0.2202\lambda$ .

Таким образом, получение уравнения ориентационного состояния НЖК в рамках метода среднего поля теории Майера – Заупе может быть осуществлено с помощью нескольких эквивалентных подходов. Первый подход основан на записи микроскопического гамильтониана нематика в приближении среднего поля с последующим вычислением статистического интеграла и свободной энергии. Минимизация последней по параметру порядка позволяет найти уравнение ориентационного состояния нематика. Второй подход основывается на нахождении ОФР из заданного выражения для свободной энергии НЖК, которое записано в приближении среднего поля. Найденная ОФР позволяет провести необходимые усреднения и получить уравнение ориентационного состояния нематика. Оба представленных подхода используются в диссертации.

### 1.2.5. Заключение

Представленные выше теоретические подход Онзагера [191] в рамках приближения Кайзера – Рэвеча [194] и подход Майера – Заупе [145, 168–170] для описания ориентационного состояния соответственно лиотропных и термотропных НЖК будут взяты за основу построения молекулярно-статистических теорий ЖК-суспензий дипольных (ферромагнитных) и квадрупольных (УНТ) частиц, которые соответственно представлены в главах 2 и 3 диссертации.

В качестве итога этого раздела стоит отметить, что автором диссертации опубликован цикл работ, посвященный развитию молекулярно-статистических теорий ЖК-суспензий дипольных [200–204] и квадрупольных [205–208] наночастиц.

### 1.3. Континуальная теория

Как было сказано выше, для НЖК характерно наличие ориентационного порядка в расположении длинных осей молекул. Направление преимущественной ориентации этих осей можно задать с помощью единичного вектора – директора  $\mathbf{n}$ , который также является главной осью нематического порядка и оптической осью НЖК. Несмотря на наличие ориентационного порядка молекул, в НЖК отсутствует дальняя корреляция между центрами масс молекул или трансляционный порядок, как в твердых кристаллических телах. Таким образом, молекулы ЖК могут свободно перемещаться, будучи в среднем ориентированными вдоль директора. В реальных ЖК-образцах наличие внешних электрических или магнитных полей, а также ограничивающих ЖК стенок приводит к появлению деформированного состояния. В этом случае директор НЖК становится зависимым от координат  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ , в отличие от безграничного образца, где направление директора является одинаковым для любой точки пространства. В большинстве реализуемых в эксперименте случаев характерные масштабы области, на которой становятся заметны изменения поля директора,  $L_n \sim 1$  мкм велики по сравнению с типичными размерами молекул  $l_n \sim 2$  нм, то есть  $L_n \gg l_n$  [145]. Искажения такого типа могут быть описаны с помощью континуальной теории, которая, в отличие от молекулярно-статистического подхода, пренебрегает деталями, соизмеримыми с молекулярными масштабами. С континуальной теорией беспримесных НЖК можно ознакомиться в работах [145, 146]. Далее будут кратко представлены обобщения континуальной теории композитных материалов – суспензий дипольных и квадрупольных частиц на основе нематических матриц. За последние несколько десятилетий многими исследователями был успешно использован континуальный подход для теоретического описания индуцированных внешними полями ориентационных переходов в суспензиях магнитных частиц на основе НЖК для разных геометрий [44, 56, 78, 80, 92, 93, 209–212]. В следующих разделах данной главы будет рассмотрен обобщенный континуальный подход, основанный на развиваемой автором диссертации теории ЖК-суспензий дипольных [213–228], квадрупольных [229, 230] и дипольно-квадрупольных частиц [231–233].

### 1.3.1. Свободная энергия жидкокристаллических суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц

В основе континуальной теории лежит выражение для объемной плотности свободной энергии  $\mathcal{F}_V$  деформированного состояния директора НЖК  $\mathbf{n}$  и директора примесных частиц  $\mathbf{m}$ . Возникающее под действием внешних полей равновесное искажение ориентационной структуры ЖК-суспензии отвечает минимуму свободной энергии

$$\mathcal{F} = \int_V \mathcal{F}_V dV. \quad (1.53)$$

В зависимости от конкретной задачи и сделанных допущений плотность свободной энергии ЖК-суспензии  $\mathcal{F}_V$  может содержать различные вклады, к обсуждению которых сейчас и приступим.

Поверхности, ограничивающие слой суспензии, задают ориентацию директора  $\mathbf{n}$  вдоль оси легкого ориентирования  $\mathbf{n}_0$ . Под влиянием внешних полей появляются ориентационные искажения ЖК-матрицы, которые описываются энергией Франка [145, 146]:

$$\mathcal{F}_{elast} = \frac{1}{2} [K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2], \quad (1.54)$$

где  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  и  $K_{33}$  – модули ориентационной упругости. Эти величины связаны с основными типами деформации, представленными на рис. 1.4.

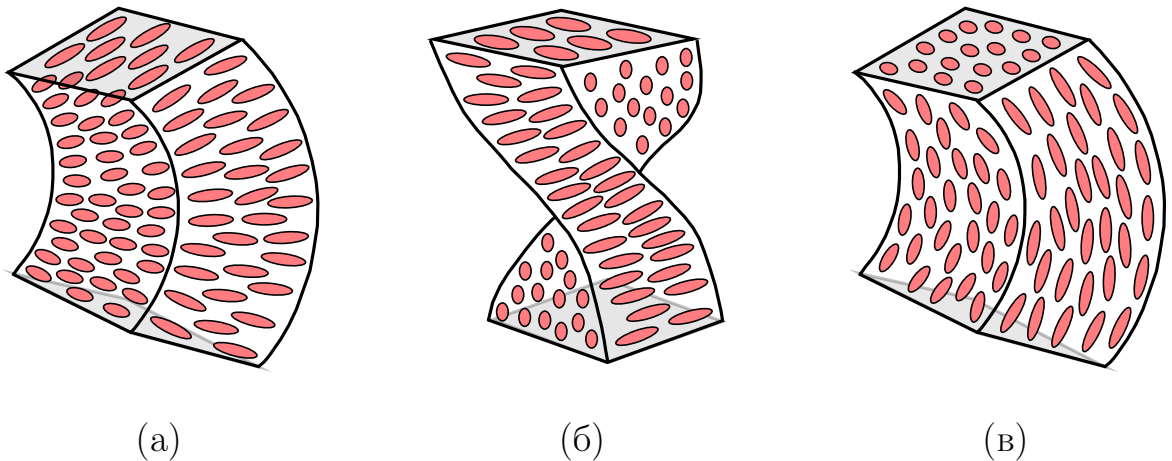


Рис. 1.4 – Ориентационно-упругие деформации в НЖК: (а) поперечный изгиб (splay), (б) кручение (twist), (в) продольный изгиб (bend)

В диссертационной работе будут рассматриваться ориентационные переходы в ЖК-суспензиях, индуцируемые внешним магнитным полем. Вклад в плотность свободной энергии взаимодействия нематической матрицы с внешним магнитным полем [145, 146] можно записать как

$$\mathcal{F}_{diam} = -\frac{1}{2}\mu_0\chi_a^n (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2. \quad (1.55)$$

Здесь  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума,  $\chi_a^n$  – анизотропия диамагнитной восприимчивости НЖК, которая может быть как положительной, так и отрицательной. В случае  $\chi_a^n > 0$  директор  $\mathbf{n}$  стремится ориентироваться вдоль поля  $\mathbf{H}$ , а при  $\chi_a^n < 0$  – ортогонально ему. Известно, что НЖК обладают малой анизотропией диамагнитной восприимчивости ( $\chi_a^n \sim 10^{-6}$ ) [145], поэтому для управления их ориентационной структурой в ограниченном объеме нужны достаточно большие магнитные поля ( $B = \mu_0 H \sim 1$  Тл). Ориентационный отклик ЖК на внешнее магнитное поле можно усилить, добавив в него небольшое количество ферромагнитных (дипольных) наночастиц. Такой композитный материал был впервые предложен в ставшей уже классической работе Ф. Брошар-Вьяр (*F. Brochard-Wyart*) и П.-Ж. де Жена (*P.-G. de Gennes*) [39] и получил название «ферронематик» (ФН). Согласно их первым предсказаниям такие композитные материалы могут быть образованы путем диспергирования достаточно анизотропных, а именно стержнеобразных, магнитных частиц в нематической матрице. Благодаря ориентационной связи между магнитными частицам и ЖК-матрицей удастся управлять ориентационной структурой ФН магнитными полями, на несколько порядков меньшими по сравнению с чистыми ЖК, даже при малой объемной доле примеси (порядка 0.01% по объему). Впоследствии были успешно синтезированы и исследованы ЖК-суспензии ферромагнитных частиц [48–56, 89, 94–96, 98]. Перед тем как описать вклад в плотность свободной энергии взаимодействия магнитных частиц с полем, нужно отметить, что в зависимости от способа приготовления можно получить намагниченные или компенсированные ФН с кардинально разными магнитными свойствами. Так, выше температуры перехода в мезофазу нематики, а вместе с ними и ФН изотропны. При охлаждении в ЖК-матрице происходит фазовый переход и возникает дальний ориентационный



порядок как выделенных осей молекул, так и примесных анизометричных частиц. Если охлаждение ФН осуществляется в отсутствие магнитного поля, то образующаяся суспензия является компенсированной, в ней имеются равные объемные доли феррочастиц  $y_p^{(+)} = y_p^{(-)} = \bar{y}_p/2$  ( $\bar{y}_p = v_p N_p/V$  – средняя объемная доля частиц в суспензии,  $v_p$  – объем частицы,  $N_p$  – число частиц в суспензии,  $V$  – объем образца) с магнитными моментами  $\boldsymbol{\mu}_+ = \mu \mathbf{m}$  и  $\boldsymbol{\mu}_- = -\mu \mathbf{m}$ , направленными параллельно и антипараллельно локальному директору  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$ , где  $\mathbf{m}$  – единичный вектор, описывающий среднюю ориентацию длинных осей частиц (директор частиц). Таким образом, компенсированные или магнитокомпенсированные ФН в отсутствие поля обладают нулевой намагниченностью и представляют собой ЖК-аналоги антиферромагнетиков (антиферромагнитные ЖК-суспензии). Один из способов получения намагниченных или некомпенсированных суспензий заключается в приложении постоянного магнитного поля к ФН, находящемуся в изотропной фазе, и последующем охлаждении образца ниже точки перехода в упорядоченную фазу. После перехода матрицы в мезофазу магнитные моменты частиц остаются ориентированными преимущественно в одном направлении  $\boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{m}$  ( $y_p^{(-)} \rightarrow 0$  и  $y_p^{(+)} \rightarrow y_p$ ), где  $\mathbf{m}$  играет роль единичного вектора намагниченности. Такие композитные материалы сохраняют макроскопическую намагниченность даже после отключения внешнего магнитного поля и представляют собой ЖК-аналоги ферромагнетиков (ферромагнитные ЖК-суспензии). Если компенсированные суспензии в большинстве случаев являются устойчивыми, то намагниченные ФН в отсутствие магнитного поля с течением времени размагничиваются и становятся компенсированными. Таким образом, именно для стержнеобразных частиц экспериментально не удавалось получить устойчивого ферромагнитного упорядочения в ЖК-матрице. В противовес идее Брошар и де Жена исследовательская группа из Словении использовала дискообразные магнитные нанопластины гексаферрита бария вместо стержнеобразных частиц и получила устойчивую ЖК-суспензию [22, 55, 56], которая в отсутствие магнитного поля сохраняла макроскопическую намагниченность даже по прошествии нескольких месяцев. Из вышесказанного следует, что вклады в плотность свободной энергии, учитывающие влияние магнитного поля на магнитные моменты частиц, для

компенсированных и намагниченных суспензий должны отражать описанные выше особенности и соответственно имеют вид [39]

$$\mathcal{F}_{ferr}^{(c)} = -\frac{\mu_0\mu}{v_p} \left( y_p^{(+)} - y_p^{(-)} \right) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}), \quad \mathcal{F}_{ferr}^{(m)} = -\frac{\mu_0\mu}{v_p} y_p (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}). \quad (1.56)$$

Другой способ увеличить ориентационный отклик ЖК-матрицы на внешнее магнитное поле заключается в том, чтобы использовать в качестве примеси диамагнитные (квадрупольные) частицы, но с аномально высокой анизотропией диамагнитной восприимчивости  $\chi_a^p$ . В качестве такой примеси выступают УНТ [32–38], для которых  $\chi_a^p \sim 10^{-5} - 10^{-4}$  [121–129]. Существует способ усилить магнитоориентационный отклик самих УНТ. Для этого внутрь трубки инкапсулируют феррочастицы [68, 69, 126] или же размещают ферромагнитную примесь на поверхности трубки; такие УНТ называют функционализированными [67, 70]. Диамагнитные свойства нанотрубок могут быть учтены по аналогии с беспримесным НЖК (1.55), тогда для компенсированных и намагниченных суспензий диамагнитные вклады примеси в плотность свободной энергии соответственно имеют вид

$$\mathcal{F}_{diam}^{(c)} = -\frac{1}{2}\mu_0\chi_a^p \left( y_p^{(+)} + y_p^{(-)} \right) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})^2, \quad \mathcal{F}_{diam}^{(m)} = -\frac{1}{2}\mu_0\chi_a^p y_p (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})^2. \quad (1.57)$$

Еще одним примером примесей, используемых для создания ЖК-композигов, являются частицы гетита [151–157], которые похожи на ферромагнитные УНТ. Такие частицы являются дипольными, то есть обладают собственным магнитным моментом, и квадрупольными, что проявляется в виде отрицательной анизотропии диамагнитной восприимчивости  $\chi_a^p < 0$ , в отличие от УНТ, у которых  $\chi_a^p > 0$ . В рамках континуальной теории взаимодействие как ферромагнитных УНТ, так и частиц гетита с внешним магнитным полем учитывается аналогичным образом с помощью вкладов (1.56) и (1.57). Здесь нужно отметить случай чисто диамагнитной примеси, такой как обычные УНТ. Для таких частиц вектор  $\mathbf{m}$  является двусторонним, как и сам директор ЖК  $\mathbf{n}$ , и для описания взаимодействия частиц с магнитным полем нужно пользоваться вкладом  $\mathcal{F}_{diam}^{(m)}$  или  $\mathcal{F}_{diam}^{(c)}$ , но учитывать, что  $y_p^{(-)} \rightarrow 0$  и  $y_p^{(+)} \rightarrow y_p$ . Кроме этого, для обычных УНТ вклады  $\mathcal{F}_{ferr}^{(c)}$  или  $\mathcal{F}_{ferr}^{(m)}$  в плотности свободной энергии  $\mathcal{F}_V$  должны отсутствовать.

Внедрение анизометричных наночастиц (стержни, диски) в нематическую среду вызывает их упорядочение, которое зависит от условий взаи-

модействия поверхности частиц с ЖК-матрицей, называемого сцеплением. Это взаимодействие определяется не только формой и материалом частиц, но и условиями их обработки поверхностно-активными веществами и в известных случаях отвечает планарному либо гомеотропному сцеплению. При планарном сцеплении в отсутствие внешних полей длинные оси стержнеобразных частиц ориентированы в среднем вдоль директора ЖК [214, 215], а при гомеотропном сцеплении – ортогонально ему [44, 212, 218–220]. Вклады в плотность свободной энергии, учитывающий конечное (мягкое) сцепление примесных частиц с ЖК-матрицей, соответственно для компенсированных [213, 216, 217] и намагниченных [43] суспензий имеют вид

$$\mathcal{F}_{anch}^{(c)} = -\frac{W}{d_p} \left( y_p^{(+)} + y_p^{(-)} \right) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2, \quad \mathcal{F}_{anch}^{(m)} = -\frac{W}{d_p} y_p (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2. \quad (1.58)$$

Здесь  $W$  – поверхностная плотность энергии сцепления магнитных частиц с ЖК-матрицей, а  $d_p$  – поперечный диаметр частицы. Для  $W > 0$  минимуму выражений (1.58) в отсутствие внешних полей отвечает планарное сцепление директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ , а при  $W < 0$  – гомеотропное сцепление. Нужно отметить ряд работ, где для намагниченного ФН рассматривалась модифицированная форма энергии ориентационного сцепления в случае безграничного [46, 47, 234] и ограниченного образца [74, 220, 225, 235]:

$$\mathcal{F}_{anch}^{(mod)} = \frac{W}{d_p} y_p (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2 \left[ 1 - \Xi (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2 \right]. \quad (1.59)$$

Здесь  $\Xi$  – параметр поверхностной анизотропии сцепления, учитывающий четвертый порядок разложения энергии сцепления по степеням  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}$ . При  $\Xi = 0$  выражение (1.59) принимает вид  $\mathcal{F}_{anch}^{(m)}$ , предложенный в работе [43], и при  $W > 0$  в отсутствие внешних полей эта энергия имеет минимум при  $\mathbf{n} \perp \mathbf{m}$ , что отвечает гомеотропному сцеплению директора ЖК и намагниченности. При положительных  $\Xi$ , как следует из формулы (1.59), энергия  $\mathcal{F}_{anch}^{(mod)}$  приобретает дополнительный минимум при  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$ , отвечающий планарному сцеплению частиц с матрицей. При  $\Xi = 1$  обоим минимумам соответствует одинаковая глубина [46]. Таким образом, модифицированная энергия ориентационного сцепления (1.59) при  $\Xi > 0$  допускает возможность смены характера сцепления частиц с матрицей с гомеотропного на

планарный (бистабильность сцепления) путем преодоления энергетического барьера, разделяющего ее минимумы. Рассмотрение модифицированного потенциала (1.59) дает возможность исследовать бистабильные явления в ФН, приводящие к скачкообразному изменению ориентации директора и намагниченности.

Особенностью ЖК-суспензий магнитных наночастиц является эффект сегрегации дисперсной фазы в однородном магнитном поле, который был предсказан теоретически в работе [39] и далее экспериментально подтвержден в работе [236]. Этот эффект заключается в накапливании частиц в тех местах образца, где минимальна сумма их магнитной энергии во внешнем поле и энергии ориентационного взаимодействия с матрицей [211, 212, 216]. Сегрегация частиц приводит к концентрационной неоднородности суспензии, что значительно влияет на магнитоориентационный отклик композита. Учет сегрегационных эффектов осуществляется с помощью записи вклада в плотность свободной энергии энтропии смешения идеального раствора частиц суспензии. Для компенсированных и намагниченных суспензий эти вклады имеют соответственно вид [39, 212, 213]

$$\mathcal{F}_{entr}^{(c)} = \frac{k_B T}{v_p} \left( y_p^{(+)} \ln y_p^{(+)} + y_p^{(-)} \ln y_p^{(-)} \right), \quad \mathcal{F}_{entr}^{(m)} = \frac{k_B T}{v_p} y_p \ln y_p. \quad (1.60)$$

Необычная физика ЖК-композитов обусловлена тем, что в отличие от чистых ЖК они обладают не одним, а, в зависимости от типа примеси, несколькими механизмами ориентационного отклика на приложенное магнитное поле. Первый из них обусловлен анизотропией диамагнитной восприимчивости ЖК-матрицы и описывается вкладом в плотность свободной энергии (1.55), а остальные механизмы связаны с воздействием поля на примесные частицы. Дипольному или ферромагнитному механизму отвечают слагаемые (1.56), а квадрупольному (диамагнитному) механизму, обусловленному наличием диамагнитных примесных частиц, – слагаемые (1.57). Ориентационные механизмы являются взаимозависимыми ввиду ориентационной связи анизотропных частиц с упорядоченной ЖК-матрицей (1.58) и могут приводить к необычному магнитоориентационному отклику, в особенности когда существует конкуренция между механизмами: разные по знаку анизотропии диамагнитной восприимчивости  $\chi_a^n$  и  $\chi_a^p$ , го-

меотропное сцепление ЖК с поверхностью частиц, скрещенные магнитные и электрические поля и т.д.

Здесь нужно отметить ряд допущений, которые будут использоваться при дальнейшем построении континуальной теории ЖК-суспензий дипольных и квадрупольных частиц. В работе не будут рассматриваться эффекты конечного сцепления директора ЖК с границами образца, то есть направление директора вблизи границы является фиксированным и не зависит от внешнего поля. В этом приближении отсутствуют вклады в поверхностную плотность свободной энергии взаимодействия ЖК-матрицы с границами образца. Предполагается, что все частицы являются одинаковыми, а их магнитные моменты жестко связаны с длинными осями частиц (магнито жесткие частицы). Также считается, что концентрация примеси является малой ( $y_p^{(\pm)} \ll 1$  и  $y_p \ll 1$ ), это позволяет пренебречь межчастичными взаимодействиями (например, диполь-дипольными) [45]. Кроме того, во вкладах в плотность свободной энергии (1.54), (1.55) и (1.58) опущен множитель  $y_n = 1 - y_p$  – объемная доля НЖК, который считается близким к единице, то есть наличие примеси не меняет свойств самой матрицы из-за эффектов разбавления.

Окончательно входящая в (1.53) плотность свободной энергии  $\mathcal{F}_V$  соответственно для компенсированной и намагниченной суспензий имеет вид

$$\mathcal{F}_V^{(c)} = \mathcal{F}_{elast} + \mathcal{F}_{diam} + \mathcal{F}_{ferr}^{(c)} + \mathcal{F}_{diam}^{(c)} + \mathcal{F}_{anch}^{(c)} + \mathcal{F}_{entr}^{(c)}, \quad (1.61)$$

$$\mathcal{F}_V^{(m)} = \mathcal{F}_{elast} + \mathcal{F}_{diam} + \mathcal{F}_{ferr}^{(m)} + \mathcal{F}_{diam}^{(m)} + \mathcal{F}_{anch}^{(m)} + \mathcal{F}_{entr}^{(m)}. \quad (1.62)$$

Эти выражения имеют одинаковую часть, связанную со свойством ЖК-среды. Вклады, учитывающие влияние примеси для компенсированной и намагниченной суспензий, отличаются и соответственно отмечены верхними индексами  $(c)$  и  $(m)$ . Таким образом, свободная энергия (1.53) ЖК-композита является функционалом относительно двух векторных величин – директоров ЖК  $\mathbf{n}$  и примесных частиц  $\mathbf{m}$  (единичный вектор намагниченности), а также скалярной величины – объемной доли примеси  $y_p$ , в случае компенсированных суспензий таких скалярных величин становится две –  $y_p^{(+)}$  и  $y_p^{(-)}$ . Минимизация функционала (1.53) относительно этих величин позволяет найти термодинамически устойчивые конфигурации системы во

внешнем магнитном поле.

В качестве дополнения к обсуждению свободной энергии ЖК-компози- тов (1.53) нужно отметить, что это выражение может содержать и дру- гие вклады, учитывающие как особенности самих частиц (сегнетоэлектри- ческие, ферромагнитные, УНТ, в том числе нанотрубки, допированные или функционализированные магнитной примесью, наностержни гетита и т.д.), так и свойства ЖК-матрицы. Так, например, в работах [220, 237, 238] иссле- довано дополнительное влияние электрического поля на ориентационную структуру ФН и на индуцируемые магнитным полем переходы Фредерикса. Обычно в экспериментах по исследованию магнитооптических свойств ФН используются ячейки толщиной не более 100 мкм, в которых распределе- ние частиц по толщине слоя чаще всего можно считать однородным. При большей толщине ячейки примесь может иметь значительный вертикаль- ный градиент концентрации, вызванный гравитационным полем. В резуль- тате этого примесные частицы накапливаются вблизи нижней границы вер- тикального слоя ФН. Как было отмечено выше, в однородном магнитном поле при появлении искажений ориентационной структуры ЖК-матрицы частицы мигрируют в ту часть слоя, где сумма их магнитной энергии в поле и ориентационной энергии в матрице минимальна – эффект сегрегации. Это явление приводит к тому, что под действием постоянного магнитного поля тяжелые примесные частицы начинают всплывать в менее плотной ЖК- среде, то есть левитировать. Этот эффект является специфическим именно для ЖК-компози- тов и ранее был теоретически описан в случае жесткого сцепления директора ЖК и намагниченности в работах [239, 240] и далее обобщен для случая мягкого сцепления в работах [221, 233]. Эффекты ко- нечной энергии сцепления молекул с границами слоя для ЖК-компози- тов магнитных частиц рассмотрены в работах [223, 224, 241], в том числе и эф- фекты бистабильного поверхностного сцепления [242–244]. Если молекулы ЖК имеют изогнутую форму, то их переориентация в пространстве при- водит к появлению некомпенсированной электрической поляризации, кото- рая является аналогом флексоэлектричества в кристаллических телах [145]. В обычных ЖК влияние флексоэффекта (или пьезоэффекта) на ориентаци- онные искажения во внешних полях достаточно хорошо изучено [245–250], в

то время как для ФН исследованию флексоэффекта посвящена всего пара работ [218, 219]. Отдельно нужно отметить работы [103, 251–260], где использовалась континуальная теория для исследования ориентационных и диэлектрических свойств суспензий сегнетоэлектрических частиц на основе НЖК, которые являются электрическими аналогами ФН.

### 1.3.2. Переход Фредерикса

Обсудим один из наиболее важных эффектов в физике ЖК, который лежит в основе работы устройств отображения информации, – переход Фредерикса. Для этого рассмотрим чистый нематик, занимающий пространство между двумя плоскими параллельными пластинами. Будем считать, что сцепление молекул ЖК с ограничивающими поверхностями является жестким и планарным (длинные оси молекул ориентированы параллельно границам слоя), то есть можно считать, что ориентация молекул на границах слоя фиксированна. В отсутствие внешних полей нематику отвечает однородная планарная текстура. Пусть внешнее магнитное поле направлено ортогонально границам слоя. Очевидно, что в случае положительной анизотропии диамагнитной восприимчивости НЖК  $\chi_a^n > 0$  существует конкуренция между ориентацией директора на границе слоя и ориентацией, индуцированной внутри образца внешним магнитным полем. Включение магнитного поля вызывает поворот молекул нематика с появлением искажений ориентационной структуры, отвечающей комбинациям поперечного и продольного изгибов директора. Этот эффект в физике ЖК известен как переход Фредерикса [145, 146, 261]. Вырождение по ориентациям директора ЖК в плоскости, ортогональной магнитному полю (легкая плоскость), снимается заданным направлением оси легкого ориентирования на границах ячейки. Нужно отметить, что для чистого НЖК индуцируемые магнитным полем искажения ориентационной структуры появляются лишь с достижением магнитным полем некоторого порогового значения  $H_F^{LC}$ , известного как поле перехода Фредерикса. На рис. 1.5 для чистого нематика схематически представлена ориентационная структура до ( $H < H_F^{LC}$ ) и после ( $H \geq H_F^{LC}$ ) перехода Фредерикса в геометрии продольного изгиба.

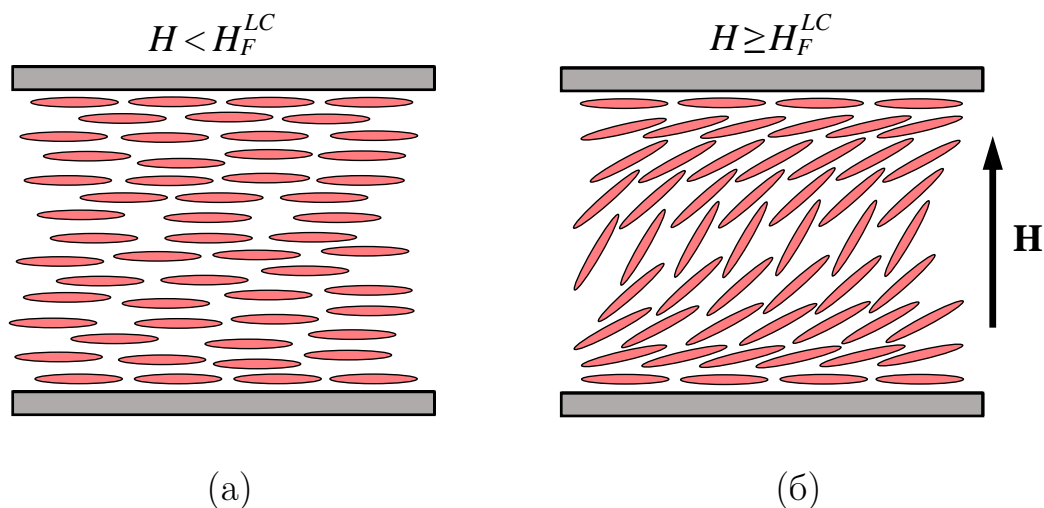


Рис. 1.5 – Классический переход Фредерикса: (а) – невозмущенная однородная структура, (б) – ориентационные искажения, появляющиеся под воздействием магнитного поля

В силу малых значений анизотропии диамагнитной восприимчивости  $\chi_a^n$  для управления ориентационной структурой НЖК требуются достаточно большие магнитные поля. В свою очередь, наличие примесных магнитных дипольных или квадрупольных частиц может существенно изменить магнитоориентационный отклик суспензии, что проявляется в понижении [213, 216, 229, 230] и в повышении [212, 232] порога магнитного перехода Фредерикса по сравнению с беспримесным нематиком. Кроме этого, в намагниченных суспензиях вообще отсутствует порог перехода Фредерикса, то есть появление искажений ориентационной структуры ЖК-матрицы происходит беспороговым образом или при сколь угодно малых магнитных полях [76, 78, 214, 215, 232]. В результате ориентационного взаимодействия (сцепления) между молекулами ЖК и примесными частицами происходит изменение магнитоориентационного отклика ЖК-матрицы, вследствие чего появляются возвратные ориентационные фазы, оптическая и ориентационная бистабильность композита. Все эти явления, как правило отсутствующие в беспримесном НЖК, требует теоретического описания, которое можно осуществить в рамках континуальной теории.



### 1.3.3. Безразмерные параметры

Как обсуждалось выше, в отличие от чистых нематиков ЖК-компози́ты магнитных дипольных и квадрупольных частиц обладают несколькими ориентационными механизмами или модами, связанными с вкладами в свободную энергию (1.53). Из условий баланса различных вкладов в свободную энергию системы можно ввести безразмерные параметры и величины, которые позволяют определить, когда преобладает тот или иной ориентационный механизм. Рассмотрим подробнее процедуру обезразмеривания свободной энергии ЖК-композитов.

В качестве единицы длины выберем толщину слоя  $L$  плоско-параллельной ячейки, заполненной ЖК-композитом, тогда безразмерная координата может быть определена как  $\tilde{z} = z/L$ . Из условия баланса энергии ориентационно-упругих деформаций (1.54) и энергии нематика в магнитном поле (1.55)

$$\frac{K_{11}}{L^2} \approx \mu_0 \chi_a^n H_{qn}^2 \quad (1.63)$$

определим характерное магнитное поле переориентации композита, связанное с диамагнитными свойствами ЖК-матрицы:

$$H_{qn} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{K_{11}}{\mu_0 \chi_a^n}}. \quad (1.64)$$

Здесь нужно отметить, что характерное поле  $H_{qn}$  с точностью до множителя  $\pi$  отвечает полю магнитного перехода Фредерикса в чистом НЖК  $H_F^{LC} = \pi H_{qn}$  для геометрии, представленной на рис. 1.5 [145, 146].

Выберем в качестве единицы напряженности магнитного поля величину  $H_{qn}$  и определим безразмерную напряженность поля  $\mathbf{h} = \mathbf{H}/H_{qn}$ . Из баланса вкладов (1.54) и (1.56) в плотность свободной энергии

$$\frac{K_{11}}{L^2} \approx \frac{\mu_0 \mu}{v_p} \bar{y}_p H_d \quad (1.65)$$

найдем другое характерное поле

$$H_d = \frac{v_p K_{11}}{\mu_0 \mu \bar{y}_p L^2} \quad (1.66)$$

переориентации композита, обусловленное наличием дипольных частиц. Баланс вкладов (1.54) и (1.57) в плотности свободной энергии

$$\frac{K_{11}}{L^2} \approx \mu_0 \chi_a^p \bar{y}_p H_{qp}^2 \quad (1.67)$$

позволяет определить еще одно характерное магнитное поле

$$H_{qp} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{K_{11}}{\mu_0 \chi_a^p \bar{y}_p}}, \quad (1.68)$$

связанное с наличием квадрупольных частиц. Величины  $H_{qn}$ ,  $H_d$  и  $H_{qp}$  отвечают за значения магнитных полей, при которых начинают проявляться различные ориентационные механизмы. Так, при  $H \gtrsim H_{qn}$  появление искажений ориентационной структуры обусловлено анизотропией диамагнитной восприимчивости ЖК-матрицы (квадрупольный механизм, связанный с матрицей), при  $H \gtrsim H_d$  искажения индуцируются взаимодействием магнитных частиц с внешним магнитным полем (дипольный механизм), а при  $H \gtrsim H_{qp}$  искажения связаны с анизотропией диамагнитной восприимчивости частиц (квадрупольный механизм, связанный с примесью).

Введем безразмерный параметр

$$b = \frac{H_{qn}}{H_d} = \frac{\mu \bar{y}_p L}{v_p} \sqrt{\frac{\mu_0}{K_{11} \chi_a^n}}, \quad (1.69)$$

который представляет собой отношение двух характерных магнитных полей и определяет условия преобладания дипольного механизма, обусловленного наличием частиц, над квадрупольным механизмом, связанным с матрицей. Так, при  $b > 1$  ориентационные искажения вызваны преимущественно дипольным (ферромагнитным) механизмом, а при  $b < 1$  – квадрупольным (диамагнитным). Параметр

$$\Upsilon = \frac{H_{qn}^2}{H_{qp}^2} = \bar{y}_p \frac{\chi_a^p}{\chi_a^n} \quad (1.70)$$

показывает, какой из двух квадрупольных ориентационных механизмов преобладает в композите. При  $\Upsilon > 1$  деформация ориентационной структуры вызвана преимущественно диамагнитным механизмом, связанным с примесью, а при  $\Upsilon < 1$  появление искажений поля директора  $\mathbf{n}$  обусловлено диамагнетизмом ЖК.

Как было отмечено ранее, под действием магнитного поля в результате искажений ориентационной структуры в ФН происходит сегрегация магнитной примеси. Характерный размер области концентрационного расслоения

$$L_S = \sqrt{\frac{v_p K_{11}}{k_B T \bar{y}_p}} \quad (1.71)$$

можно найти из баланса вкладов (1.54) и (1.60), что позволяет ввести безразмерный параметр сегрегации

$$\varkappa = \frac{L^2}{L_S^2} = \frac{k_B T \bar{y}_p L^2}{v_p K_{11}}. \quad (1.72)$$

При  $\varkappa \gg 1$  сегрегационные эффекты пренебрежимо малы, так как характерная область расслоения дисперсной фазы много меньше толщины слоя композита, а при  $\varkappa \lesssim 1$  сегрегационные эффекты становятся существенными. Еще один безразмерный параметр

$$\sigma = \frac{W \bar{y}_p L^2}{K_{11} d_p} \quad (1.73)$$

характеризует энергию сцепления директоров ЖК и примесных частиц; он определяется балансом вкладов (1.54) и (1.58):

$$\frac{K_{11}}{L^2} \approx \frac{W \bar{y}_p}{d_p}. \quad (1.74)$$

В случае  $\sigma \gg 1$  сцепление директора ЖК с примесными частицами можно считать жестким, то есть  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$ , а при  $\sigma \lesssim 1$  (мягкое сцепление) в магнитном поле направления директоров ЖК и частиц могут сильно отличаться. Кроме этого, введем отношение констант Франка  $k = K_{33}/K_{11}$  – параметр анизотропии упругости и приведенные объемные доли магнитных частиц в случае компенсированной  $g_{\pm} = y_p^{(\pm)}/\bar{y}_p$  и намагниченной  $g = y_p/\bar{y}_p$  суспензий.

Далее перейдем к рассмотрению универсальных безразмерных выражений для свободной энергии ЖК-суспензий дипольных и квадрупольных частиц.

### 1.3.4. Безразмерная свободная энергия

В результате использования приведенных выше безразмерных параметров и величин начальное общее выражение для свободной энергии (1.53) может быть переписано в случае компенсированной  $F_c$  и намагниченной  $F_m$  суспензий соответственно в безразмерном виде:

$$F_c = \frac{L}{K_{11} S_{bound}} \mathcal{F} = \int_{-1/2}^{1/2} F_V^{(c)}(\mathbf{n}, \mathbf{m}, g_+, g_-) d\tilde{z}, \quad (1.75)$$

$$F_m = \frac{L}{K_{11} S_{bound}} \mathcal{F} = \int_{-1/2}^{1/2} F_V^{(m)}(\mathbf{n}, \mathbf{m}, g) d\tilde{z}. \quad (1.76)$$

Здесь интегралы берутся по толщине слоя ( $\tilde{z} \in [-1/2, 1/2]$ ) и учтено, что начало декартовой системы координат находится в середине слоя, ось  $x$  направлена параллельно границам, а ось  $z$  – ортогонально им [213, 214]. В выражениях (1.75) и (1.76) величина  $S_{bound}$  – площадь ограничивающих слой пластин и введены обозначения для объемных плотностей свободной энергии компенсированной и намагниченной суспензий соответственно:

$$\begin{aligned} F_V^{(c)}(\mathbf{n}, \mathbf{m}, g_+, g_-) &= F_V^{LC} + F_{ferr}^{(c)} + F_{diam}^{(c)} + F_{anch}^{(c)} + F_{entr}^{(c)}, \quad (1.77) \\ F_{ferr}^{(c)} &= -b(g_+ - g_-)(\mathbf{m} \cdot \mathbf{h}), \quad F_{diam}^{(c)} = -\frac{1}{2}\Upsilon(g_+ + g_-)(\mathbf{m} \cdot \mathbf{h})^2, \\ F_{anch}^{(c)} &= -\sigma(g_+ + g_-)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2, \quad F_{entr}^{(c)} = \varkappa(g_+ \ln g_+ + g_- \ln g_-); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_V^{(m)}(\mathbf{n}, \mathbf{m}, g) &= F_V^{LC} + F_{ferr}^{(m)} + F_{diam}^{(m)} + F_{anch}^{(m)} + F_{entr}^{(m)}, \quad (1.78) \\ F_{ferr}^{(m)} &= -bg(\mathbf{m} \cdot \mathbf{h}), \quad F_{diam}^{(m)} = -\frac{1}{2}\Upsilon g(\mathbf{m} \cdot \mathbf{h})^2, \\ F_{anch}^{(m)} &= -\sigma g(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2, \quad F_{entr}^{(m)} = \varkappa g \ln g. \end{aligned}$$

В этих выражениях введено обозначение для безразмерной плотности свободной энергии чистого НЖК:

$$F_V^{LC} = \frac{1}{2} \left[ (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \tilde{k}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + k(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \right] - \frac{1}{2}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{h})^2. \quad (1.79)$$

Здесь нужно отметить, что в выражениях (1.75) и (1.76) соответственно опущены вклады

$$F_c^{const} = \varkappa \ln \bar{y}_p \int_{-1/2}^{1/2} (g_+(\tilde{z}) + g_-(\tilde{z})) d\tilde{z}, \quad F_m^{const} = \varkappa \ln \bar{y}_p \int_{-1/2}^{1/2} g(\tilde{z}) d\tilde{z}, \quad (1.80)$$

которые появляются в результате перехода от объемных долей частиц  $y_p^{(\pm)}$  и  $y_p$  к приведенным величинам  $g_{\pm}$  и  $g$  соответственно [233]. Интегралы в (1.80) равны единицам [214, 231, 232], так как представляют собой безразмерные условия сохранения полного числа частиц в системе. В итоге выражения (1.80) не зависят от  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $g_{\pm}$ ,  $g$  и могут быть отброшены.

Выражения (1.75) и (1.76) являются функционалами относительно двух векторных величин  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ , а также соответственно для приведенных объемных долей примесных частиц  $g_{\pm}$  в случае компенсированной суспензии и  $g$  в случае намагниченной суспензии. Минимизация функционалов (1.75) и (1.76) позволяет найти равновесные значения полей директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ , а также концентрации частиц  $g_{\pm}(\tilde{z})$  и  $g(\tilde{z})$  для разных значений безразмерных параметров  $b$ ,  $\Upsilon$ ,  $\varkappa$ ,  $\sigma$ ,  $k$ ,  $\tilde{k} = K_{22}/K_{11}$  и магнитного поля  $\mathbf{h}$ .

### 1.3.5. Заключение

Выражения для свободной энергии (1.75) и (1.76) являются результатом обобщения предложенных ранее континуальных теорий ЖК-композитов магнитных дипольных [39, 43, 44, 213, 214], квадрупольных [229, 230] и дипольно-квадрупольных [231–233] частиц. Выражение (1.76) используется для исследования магнитоориентационных явлений в ЖК-суспензиях УНТ, чему посвящена глава 4. Описание ориентационных откликов на внешнее магнитное поле компенсированных и намагниченных ЖК-суспензий гетитовых наностержней представлено в главе 5, для чего используются выражения (1.75) и (1.76).

В качестве итога этого раздела стоит отметить, что развитию континуальной теории, которая легла в основу диссертационного исследования, посвящена серия работ [213–233], опубликованных автором за последние десять лет.

## Глава 2. Молекулярно-статистическая теория суспензий дипольных наночастиц в жидком кристалле

В этой главе решена задача о построении молекулярно-статистической теории среднего поля для ЖК-суспензий анизометричных магнитных наночастиц. Рассмотрено известное в физике ферромагнетиков сферическое приближение, позволяющее аналитически вычислить свободную энергию и получить простые уравнения ориентационного состояния суспензии, описывающие температурные зависимости параметров порядка ее компонентов. Построены зависимости температуры перехода упорядоченная – изотропная фазы и скачков параметров порядка в точке фазового перехода от энергии сцепления дисперсных частиц с матрицей, концентрации и размеров примесных частиц. Исследовано влияние магнитного поля на фазовые переходы между сильноупорядоченной намагниченной нематической и слабоупорядоченной паранематической фазами в ЖК-композитах анизометричных магнитных наночастиц. Предложенный подход позволяет обобщить модель на случай двуосного ориентационного упорядочения.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [200, 201]. Развитию молекулярно-статистической теории фазовых переходов в суспензиях магнитных частиц на основе НЖК посвящены работы [202–204]. Часть теоретических расчетов, представленных в этой главе, получена с помощью компьютерной программы, которая была зарегистрирована Федеральной службой по интеллектуальной собственности (Роспатент) [262].

## 2.1. Теория среднего поля

Как уже упоминалось выше, при молекулярно-статистическом описании нематического состояния модель среднего поля является наиболее простой и плодотворной. Однако для композитов анизометричных наночастиц и НЖК среднеполевой подход не использовался в течение долгого времени. По сравнению с чистым ЖК в суспензиях на их основе наличие твердой примеси исключает некоторый объем из мезофазы и добавляет к свободной энергии слагаемое, которое учитывает ориентационную связь между принимающей ЖК-матрицей и ансамблем частиц. Будучи относительно простой, модель среднего поля обеспечивает удобное рассмотрение ориентационных эффектов, которые могут увеличивать или уменьшать температуру перехода в упорядоченное состояние.

Ниже будет представлен тензорный вариант модели среднего поля [106, 108] для суспензии с мягким планарным сцеплением анизометричных частиц с матрицей. Преимущество тензорной записи гамильтониана системы заключается в том, что в зависимости от симметрии упорядоченной фазы эти макроскопические тензоры ориентации можно записать в одноосном или двуосном виде. Универсальность такого подхода позволяет описывать ориентационные состояния суспензий стержнеобразных магнитных частиц с гомеотропным характером сцепления с матрицей [114, 115], а также изучать конкурирующие полевые ориентационные механизмы.

Обобщим представленную в разделе 1.2.4 молекулярно-статистическую теорию и будем рассматривать ЖК-суспензию как бинарную смесь  $N_n$  мезогенных молекул и  $N_p$  анизометричных магнитных частиц. Ориентацию отдельной стержнеобразной молекулы ЖК в точке  $\mathbf{r}_\alpha$  будем описывать симметричным бесследовым тензором второго ранга, как это было сделано в разделе 1.2.4 с помощью выражения (1.35):

$$\nu_{ik}^\alpha = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \nu_{\alpha i} \nu_{\alpha k} - \frac{1}{3} \nu_\alpha^2 \delta_{ik} \right), \quad (2.1)$$

где  $\nu_\alpha$  – единичный вектор вдоль главной оси  $\alpha$ -й молекулы нематика ( $\alpha = \overline{1, N_n}$ ). Для ансамбля примесных частиц аналогичным образом построим

величину

$$e_{ik}^\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( e_{\beta i} e_{\beta k} - \frac{1}{3} \mathbf{e}_\beta^2 \delta_{ik} \right), \quad (2.2)$$

где  $\mathbf{e}_\beta$  – единичный вектор вдоль главной оси  $\beta$ -й анизотричной частицы ( $\beta = \overline{1, N_p}$ ), который в случае магнито жестких частиц совпадает с направлением магнитного момента  $\boldsymbol{\mu}_\beta = \mu \mathbf{e}_\beta$ . Нормировочный коэффициент в определениях (2.1) и (2.2) выбран так, что  $\nu_{ik}^\alpha \nu_{ik}^\alpha = e_{ik}^\beta e_{ik}^\beta = 1$ . Здесь и далее по повторяющимся тензорным индексам подразумевается суммирование.

Макроскопические тензоры ориентации компонентов суспензии получаем статистическим усреднением тензоров (2.1) и (2.2):

$$\eta_{ik} = \langle \nu_{ik}^\alpha \rangle, \quad S_{ik} = \langle e_{ik}^\beta \rangle. \quad (2.3)$$

Полагая, что ориентации примесных частиц и ЖК-матрицы в равновесии связаны между собой, представим тензоры (2.3) через единичный вектор, характеризующий направление преимущественной ориентации молекул ЖК или главную ось нематического порядка, – директор  $\mathbf{n}$ :

$$\eta_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} \eta \left( n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad S_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} S \left( n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right). \quad (2.4)$$

Здесь введены скалярные параметры порядка

$$\eta = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}_\alpha) \rangle, \quad S = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta) \rangle, \quad (2.5)$$

где  $P_2(x)$  – второй полином Лежандра; область изменения параметров порядка  $\eta$  и  $S$  занимает интервал от  $-1/2$  до  $1$ .

Дипольную часть намагниченности суспензии можно определить как

$$\mathcal{M} = \frac{\mu N_p}{V} \langle \mathbf{e}_\beta \rangle, \quad (2.6)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по статистическому ансамблю магнитных частиц.

В отсутствие внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  ориентационная энергия безграничной суспензии вырождена по всем возможным направлениям директора  $\mathbf{n}$ . Однако приложение сколь угодно слабого магнитного поля снимает это вырождение и приводит к состоянию с  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$ . Кроме этого, равновесный вектор  $\langle \mathbf{e}_\beta \rangle$  также должен ориентироваться по полю  $\mathbf{H}$ , а значит,



его направление совпадает с направлением директора  $\mathbf{n}$ . В результате выражение для намагниченности (2.6) можно переписать в виде

$$\mathcal{M} = \frac{\mu N_p}{V} \langle \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta \rangle \mathbf{n} \quad (2.7)$$

и ввести приведенную намагниченность или векторный параметр порядка

$$\mathbf{M} = M \mathbf{n}. \quad (2.8)$$

Здесь введен магнитный (теперь уже скалярный) параметр порядка или величина приведенной намагниченности

$$M = \langle \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta \rangle = \langle P_1(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta) \rangle, \quad (2.9)$$

которая может меняться от 0 до 1.

Нужно отметить, что существует еще один вклад в намагниченность суспензии, связанный с магнитной восприимчивостью диамагнитной ЖК-среды. Далее этот вклад в намагниченность композита учитываться не будет, так как в рассматриваемом диапазоне полей ( $B = \mu_0 H \sim 0.1$  Тл) его влияние очень мало.

Ориентационную часть энергии ЖК-суспензии в магнитном поле  $\mathbf{H}$  можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{nn} + \mathcal{H}_{np} + \mathcal{H}_{mag}, \quad (2.10)$$

где энергия взаимодействия молекул нематика

$$\mathcal{H}_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \sum_{\beta}^{N_n} A_{nn}(r_{\alpha\beta}) \nu_{ik}^\alpha \nu_{ik}^\beta, \quad (2.11)$$

энергия взаимодействия между молекулами нематика и примесными частицами

$$\mathcal{H}_{np} = - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta=1}^{N_p} A_{np}(r_{\alpha\beta}) \nu_{ik}^\alpha e_{ik}^\beta \quad (2.12)$$

и земановская энергия магнитных моментов частиц  $\mu_{\beta i} = \mu e_{\beta i}$  в магнитном поле  $\mathbf{H} = H \mathbf{n}$

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_{\beta=1}^{N_p} \mu_0 \mu_{\beta i} H_i. \quad (2.13)$$

В этих выражениях  $A_{nn}(r_{\alpha\beta})$  и  $A_{np}(r_{\alpha\beta})$  – энергии взаимодействия, зависящие от расстояния  $r_{\alpha\beta} = |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$  между молекулами либо между молекулами и частицами. Здесь  $A_{np}(r_{\alpha\beta}) > 0$ , что отвечает минимуму энергии (2.11) при параллельной упаковке длинных осей молекул ( $\boldsymbol{\nu}_\alpha \parallel \boldsymbol{\nu}_{\alpha'}$ ), а  $A_{np}(r_{\alpha\beta})$  может иметь любой знак. Если  $A_{np}(r_{\alpha\beta}) > 0$ , то минимуму энергии (2.12) в отсутствие внешних полей отвечает параллельная ориентация длинных осей молекул и дисперсных частиц (планарное сцепление,  $\boldsymbol{\nu}_\alpha \parallel \mathbf{e}_\beta$ ), в противном случае – перпендикулярная ориентация (гомеотропное сцепление частиц с ЖК-матрицей,  $\boldsymbol{\nu}_\alpha \perp \mathbf{e}_\beta$ ). Таким образом, при  $A_{np}(r_{\alpha\beta}) > 0$  основному состоянию суспензии в отсутствие внешних полей отвечает одноосное упорядочение типа «легкая ось»  $\mathbf{n}$ , а при  $A_{np}(r_{\alpha\beta}) < 0$  – «легкая плоскость»  $\mathbf{n}$ . При записи (2.10) мы пренебрегли ориентирующим влиянием магнитного поля на ЖК-матрицу и межчастичными взаимодействиями, предполагая, что концентрация примеси мала.

Слагаемое  $\mathcal{H}_{nn}$  в (2.10) описывает взаимодействия внутри ЖК-матрицы, то есть представляет собой энергию межмолекулярных взаимодействий в нематике (модель Майера – Заупе [145]), оно ответственно за параллельное (нематическое) упорядочение молекул. В работе [169] приведено микроскопическое обоснование выражения (2.11) и показано, что за появление дальнего ориентационного порядка молекул НЖК отвечает дисперсионное взаимодействие. Вклад  $\mathcal{H}_{np}$  в (2.10) введен по аналогии с  $\mathcal{H}_{nn}$  и описывает ориентационное взаимодействие молекул нематика с ансамблем наночастиц, то есть взаимодействие между подсистемами. Нужно отметить, что последующая реализация метода среднего поля не требует знания конкретного вида зависимостей  $A_{nn}(r_{\alpha\beta})$  и  $A_{np}(r_{\alpha\beta})$ , таким образом, обоснование вида гамильтониана (2.10) можно считать достаточным.

Для перехода от гамильтониана  $\mathcal{H}$  к гамильтониану среднего поля  $\mathcal{H}_{mf}$  будем следовать процедуре, описанной в разделе 1.2.4, и представим тензор ориентации  $\nu_{ik}^\alpha$  как сумму среднего  $\eta_{ik}$  и флуктуации ( $\nu_{ik}^\alpha - \eta_{ik}$ ). После

этого перепишем выражение (2.11) в тождественном виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{nn} = & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \sum_{N_n} A_{nn}(r_{\alpha\beta}) \left\{ (\nu_{ik}^\alpha - \eta_{ik})(\nu_{ik}^\beta - \eta_{ik}) + \right. \\ & \left. + \eta_{ik}\nu_{ik}^\alpha + \eta_{ik}\nu_{ik}^\beta - \eta_{ik}\eta_{ik} \right\}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Пренебрегая квадратами флуктуаций параметра порядка (произведение круглых скобок в (2.14)), находим:

$$\mathcal{H}_{nn} \approx \rho_n A_{nn} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left( \frac{1}{2} \eta_{ik} - \nu_{ik}^\alpha \right) \eta_{ik}. \quad (2.15)$$

Аналогично выражение (2.12) примет вид

$$\mathcal{H}_{np} \approx -\rho_n A_{np} \sum_{\beta=1}^{N_p} \eta_{ik} e_{ik}^\beta - \rho_p A_{np} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left( \nu_{ik}^\alpha - \eta_{ik} \right) S_{ik}, \quad (2.16)$$

где введены обозначения для плотностей  $\rho_n = N_n/V$ ,  $\rho_p = N_p/V$  и параметров среднего поля

$$\sum_{\beta=1}^{N_n} A_{nn}(r_{\alpha\beta}) \equiv \rho_n A, \quad \sum_{\alpha=1}^{N_n} A_{np}(r_{\alpha\beta}) \equiv \rho_n A_{np}, \quad \sum_{\beta=1}^{N_p} A_{np}(r_{\alpha\beta}) \equiv \rho_p A_{np}. \quad (2.17)$$

Окончательно в приближении среднего поля гамильтониан (2.10) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mf} = & \left[ \frac{1}{2} N_n \rho_n A_{nn} \eta_{ik} \eta_{ik} + N_n \rho_p A_{np} \eta_{ik} S_{ik} \right] - \\ & - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left[ \rho_n A_{nn} \nu_{ik}^\alpha \eta_{ik} + \rho_p A_{np} \nu_{ik}^\alpha S_{ik} \right] - \sum_{\beta=1}^{N_p} \left[ \rho_n A_{np} e_{ik}^\beta \eta_{ik} + \mu_0 \mu e_{\beta i} H_i \right]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Определим объемные доли компонентов суспензии:

$$y_n = \rho_n v_n = \frac{N_n v_n}{V}, \quad y_p = \rho_p v_p = \frac{N_p v_p}{V} = 1 - y_n$$

(здесь  $v_n$  – объем молекулы НЖК,  $v_p$  – объем частицы), в терминах которых выражение (2.18) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mf} = & \left[ \frac{1}{2} N_n \frac{y_n}{v_n} A_{nn} \eta_{ik} \eta_{ik} + N_n \frac{y_p}{v_p} A_{np} \eta_{ik} S_{ik} \right] - \\ & - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left[ \frac{y_n}{v_n} A_{nn} \nu_{ik}^\alpha \eta_{ik} + \frac{y_p}{v_p} A_{np} \nu_{ik}^\alpha S_{ik} \right] - \sum_{\beta=1}^{N_p} \left[ \frac{y_n}{v_n} A_{np} e_{ik}^\beta \eta_{ik} + \mu_0 \mu e_{\beta i} H_i \right]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Здесь роль константы среднего поля играет величина  $\lambda = A_{nn}/v_n$ , имеющая размерность энергии. Выполним замену  $A_{nn} = v_n\lambda$  и введем обозначения  $\gamma = v_n/v_p$ ,  $\omega = A_{np}/A_{nn}$ , где параметр  $\omega$  описывает относительную роль анизотропного ориентационного взаимодействия между частицами и ЖК-матрицей, а параметр  $\gamma$  отвечает за относительный размер наночастиц. Введем безразмерное магнитное поле  $\mathfrak{h} = \mu_0\mu H/\lambda$ , тогда в новых обозначениях выражение (2.18) преобразуется к виду

$$\mathcal{H}_{mf} = \lambda \left\{ \left[ \frac{1}{2} N_n y_n \eta_{ik} \eta_{ik} + N_n y_p \gamma \omega \eta_{ik} S_{ik} \right] - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left[ y_n \eta_{ik} + y_p \gamma \omega S_{ik} \right] \nu_{ik}^\alpha - \sum_{\beta=1}^{N_p} \left[ y_n \omega \eta_{ik} e_{ik}^\beta + e_{\beta i} \mathfrak{h}_i \right] \right\}. \quad (2.20)$$

Таким образом, рассматриваемая модель содержит два независимых средних поля. Одно описывает взаимодействия внутри ЖК-матрицы, другое связано с перекрестным эффектом – взаимным влиянием дисперсной (наночастицы) и жидкокристаллической (матрица) подсистем.

Покажем теперь, что свободная энергия и уравнения ориентационного состояния совпадают с полученными ранее в работах [106, 108]. Подставляя в выражение (2.20) явный вид тензоров (2.1), (2.2) и (2.4), находим:

$$\mathcal{H}_{mf} = \lambda \left\{ \frac{1}{2} \left[ N_n y_n \eta (\eta + 1) + N_n y_p \gamma \omega S (2\eta + 1) + N_p y_n \omega \eta \right] - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{3}{2} (y_n \eta + y_p \omega \gamma S) \cos^2 \theta_\alpha - \sum_{\beta=1}^{N_p} \left[ \frac{3}{2} y_n \omega \eta \cos^2 \theta_\beta + \mathfrak{h} \cos \theta_\beta \right] \right\}. \quad (2.21)$$

Здесь введены обозначения  $\cos \theta_\alpha = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}_\alpha$  и  $\cos \theta_\beta = \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta$ .

Полученное выражение позволяет вычислить статистический интеграл

$$\mathcal{Z} = \int \prod_{\alpha=1}^{N_n} d\boldsymbol{\nu}_\alpha \prod_{\beta=1}^{N_p} d\mathbf{e}_\beta \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{mf}}{k_B T} \right\} \quad (2.22)$$

и свободную энергию

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z}. \quad (2.23)$$

Подставляя в статистический интеграл (2.22) выражение (2.21), находим

$$\mathcal{F} \frac{v_n}{\lambda V} = F = \frac{1}{2} \left[ y_n^2 \eta (\eta + 1) + y_n y_p \gamma \omega (2\eta S + \eta + S) \right] - y_n \tau \ln Z(\varrho_{mn}, 0) - y_p \gamma \tau \ln Z(\varrho_{mp}, \varsigma_m). \quad (2.24)$$

Здесь  $\tau = k_B T / \lambda$  – безразмерная температура и введено обозначение

$$Z(\varrho, \varsigma) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp\{\varrho x^2 + \varsigma x\} dx, \quad (2.25)$$

а также

$$\varrho_{mn} = \frac{3}{2} \cdot \frac{y_n \eta + y_p \omega \gamma S}{\tau}, \quad \varrho_{mp} = \frac{3}{2} \cdot \frac{y_n \omega \eta}{\tau}, \quad \varsigma_m = \frac{\mathfrak{h}}{\tau}. \quad (2.26)$$

Условия термодинамического равновесия

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial F}{\partial S} = 0 \quad (2.27)$$

позволяют найти систему уравнений ориентационного состояния ЖК-сuspензий анизометричных магнитных частиц

$$\eta = \frac{3}{2} \left[ \frac{Z'_\varrho(\varrho_{mn}, 0)}{Z(\varrho_{mn}, 0)} - \frac{1}{3} \right], \quad S = \frac{3}{2} \left[ \frac{Z'_\varrho(\varrho_{mp}, \varsigma_m)}{Z(\varrho_{mp}, \varsigma_m)} - \frac{1}{3} \right], \quad (2.28)$$

где

$$Z'_\varrho(\varrho, \varsigma) = \frac{\partial Z(\varrho, \varsigma)}{\partial \varrho} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 x^2 \exp\{\varrho x^2 + \varsigma x\} dx. \quad (2.29)$$

Уравнения (2.28) совпадают, как и должно быть, с уравнениями самосогласования (2.5), где усреднение выполняется с ОФР

$$\mathcal{W} = \mathcal{Z}^{-1} \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{mf}}{k_B T} \right\}. \quad (2.30)$$

Величина приведенной намагниченности  $M$  может быть получена путем статистического усреднения  $\langle \mathbf{n}e_\beta \rangle$  с помощью ОФР (2.30):

$$M = \frac{Z'_\varsigma(\varrho_{mp}, \varsigma_m)}{Z(\varrho_{mp}, \varsigma_m)}, \quad (2.31)$$

где введено обозначение

$$Z'_\varsigma(\varrho, \varsigma) = \frac{\partial Z(\varrho, \varsigma)}{\partial \varsigma} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 x \exp\{\varrho x^2 + \varsigma x\} dx. \quad (2.32)$$

Решения системы уравнений (2.28) и (2.31) определяют зависимости параметров порядка  $\eta$ ,  $S$  и намагниченности  $M$  от температуры  $\tau$  и магнитного поля  $\mathfrak{h}$ . Уравнения самосогласования (2.28) и (2.31) совпадают с полученными в работах [106, 108].

Уравнения (2.28) позволяют найти температуру Кюри – Вейсса, ниже которой изотропная фаза становится абсолютно неустойчивой:

$$\tau_* = \frac{y_n}{10} \left[ 1 + \sqrt{1 + 4 \frac{y_p \gamma \omega^2}{y_n}} \right]. \quad (2.33)$$

Здесь нужно напомнить, что температура Кюри – Вейсса является важной характеристикой системы, претерпевающей фазовый переход. В случае фазового перехода второго рода она совпадает с температурой равновесного перехода, а при переходе первого рода близка к ней. В чистом ЖК переход между упорядоченной и изотропной фазами является слабым переходом первого рода, для которого температура Кюри – Вейсса близка к температуре равновесного перехода (относительная величина этой близости порядка одной сотой), поэтому аналитическая зависимость температуры Кюри – Вейсса от материальных параметров суспензии позволяет сделать вывод о влиянии параметров модели на фазовый переход.

Полагая согласно оценкам работы [108] для типичных ЖК-суспензий  $\omega \leq 3$ ,  $y_p = 0.02$ ,  $\gamma = 0.06$ , находим  $y_p \omega^2 / y_n \ll 1$ , поэтому выражение (2.33) можно упростить и переписать в виде

$$\tau_* \approx \frac{y_n}{5} \left[ 1 + \frac{y_p \gamma \omega^2}{y_n} \right]. \quad (2.34)$$

Перейдем теперь к получению выражения для свободной энергии суспензии магнитных частиц на основе НЖК в более общей тензорной форме записи. Для этого воспользуемся алгоритмом, описанным в разделе 1.2.4. Ориентационная часть внутренней энергии ЖК-суспензии магнитных частиц  $\mathcal{U}$  может быть определена путем усреднения гамильтониана среднего

поля (2.20), который представлен в тензорной форме записи. Воспользуемся определениями (2.3), (2.8) и (2.9), в результате получим

$$\langle \mathcal{H}_{mf} \rangle \frac{v_n}{\lambda V} = \mathcal{U} \frac{v_n}{\lambda V} = -\frac{1}{2} y_n^2 \eta_{ik} \eta_{ik} - y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik} S_{ik} - y_p \gamma M_i \mathfrak{h}_i. \quad (2.35)$$

Для нахождения свободной энергии воспользуемся соотношением  $\mathcal{F} = \mathcal{U} - k_B T \mathcal{S}$ , где суммарная ориентационная энтропия молекул ЖК и ансамбля магнитных частиц имеет вид

$$\mathcal{S} \frac{v_n}{\lambda V} = -\frac{k_B}{\lambda} \left[ y_n \langle \ln \mathcal{W}_{mn} \rangle + y_p \gamma \langle \ln \mathcal{W}_{mp} \rangle \right]. \quad (2.36)$$

Используя выражения (2.35) и (2.36), получим тензорный вариант записи свободной энергии ЖК-суспензии магнитных частиц в безразмерном виде

$$F = -\frac{1}{2} y_n^2 \eta_{ik} \eta_{ik} - y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik} S_{ik} - y_p \gamma M_i \mathfrak{h}_i + y_n \tau \langle \ln \mathcal{W}_{mn} \rangle + y_p \gamma \tau \langle \ln \mathcal{W}_{mp} \rangle. \quad (2.37)$$

Здесь важно отметить, что в отличие от работ [106, 108], в которых рассмотрены одноосные фазы, тензорная форма записи выражений (2.20) и (2.37) является более общей, так как допускает возможность описания двуосного упорядочения. Предлагаемый подход позволяет, задавая симметрию макроскопических тензоров ориентации (2.3) примесной и ЖК-подсистем, рассматривать в дальнейшем как оптически одноосные, так и двуосные фазы. В главе 3 используется тензорная форма записи свободной энергии ЖК-суспензии УНТ, основанная на выражении (2.37), для описания индуцируемого магнитным полем двуосного характера ориентационного упорядочения нанотрубок в ЖК-матрице.

Как ранее отмечалось в конце раздела 1.2.4, уравнения ориентационного состояния НЖК могут быть получены двумя эквивалентными способами. В случае ЖК-суспензий магнитных частиц первый способ, основанный на записи гамильтониана системы, был рассмотрен автором в работах [200, 201, 203]. Второй способ, в основе которого лежит выражение для свободной энергии, использовался автором в работах [202, 204].

## 2.2. Теория среднего поля: сферическое приближение

Разобранная выше модель среднего поля хотя и принадлежит к классу точно решаемых моделей, но является достаточно сложной, так как требует численного решения системы нелинейных интегральных уравнений самосогласования для двух (одноосный случай (2.28), если не вычислять намагниченность) или четырех (двуосный случай) параметров ориентационного порядка. Простую и наглядную версию этой модели можно получить, если использовать так называемое сферическое приближение, известное в теории магнетизма [263–265]. В этом случае при вычислении статистического интеграла условие единичности векторов  $\boldsymbol{\nu}$  и  $\mathbf{e}$ , характеризующих соответственно направления длинной оси молекулы и частицы, заменяется более слабым, а именно задаются суммы квадратов всех таких векторов (так называемая сферическая связь). Это позволяет точно вычислить статистический интеграл и найти все необходимые средние по ансамблю. Такая сферическая модель в физике ЖК была впервые применена в работе [266] для описания ориентационного упорядочения НЖК.

Воспользуемся сферическим приближением для описания ЖК-суспензии анизометричных наночастиц. Для этого запишем снова гамильтониан среднего поля (2.20), но откажемся теперь от условия единичности вектора  $\boldsymbol{\nu}$ , полагая, однако, сумму квадратов всех таких векторов заданной:

$$\sum_{\alpha=1}^{N_n} \boldsymbol{\nu}_{\alpha}^2 = N_n. \quad (2.38)$$

Легко видеть, что написанное условие означает, что векторы  $\boldsymbol{\nu}$  в среднем остаются единичными:

$$\langle \boldsymbol{\nu}_{\alpha}^2 \rangle = \frac{1}{N_n} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \boldsymbol{\nu}_{\alpha}^2 = 1. \quad (2.39)$$

Таким образом, замена условия  $\boldsymbol{\nu}_{\alpha}^2 = 1$  более слабым (2.38) сохраняет правильное среднее значение (2.39) и не допускает больших ( $\sim N$ ) флуктуаций величины  $\boldsymbol{\nu}_{\alpha}^2$ . Аналогичное условие сферической связи можно написать и



для векторов ориентации длинных осей частиц:

$$\sum_{\beta=1}^{N_p} \mathbf{e}_{\beta}^2 = N_p. \quad (2.40)$$

Поскольку для индивидуальной молекулы или частицы векторы  $\boldsymbol{\nu}$  и  $\mathbf{e}$  не являются теперь единичными, вернемся к определению тензора ориентации молекулы (2.1) и тензора ориентации частицы (2.2), в которых теперь  $\boldsymbol{\nu}_{\alpha}^2$  и  $\mathbf{e}_{\beta}^2$  единичны только в среднем. При вычислении статистического интеграла (2.22) условия сферической связи (2.38) и (2.40) учитываются методом множителей Лагранжа. Для этого вначале запишем гамильтониан в виде

$$\tilde{\mathcal{H}}_{mf} = \mathcal{H}_{mf} + \lambda \Lambda_n \left[ \sum_{\alpha=1}^{N_n} \boldsymbol{\nu}_{\alpha}^2 - N_n \right] + \lambda \Lambda_p \left[ \sum_{\beta=1}^{N_p} \mathbf{e}_{\beta}^2 - N_p \right]. \quad (2.41)$$

Здесь гамильтониан среднего поля  $\mathcal{H}_{mf}$  определен соотношением (2.20), а  $\Lambda_n$  и  $\Lambda_p$  – множители Лагранжа, имеющие смысл химических потенциалов в большом каноническом распределении.

В отсутствие внешних полей направление директора  $\mathbf{n}$  вырождено; положим для определенности  $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ . Вычисляя свертки тензоров (2.1), (2.2) и (2.4), находим

$$\tilde{\mathcal{H}}_{mf} = \lambda \left\{ \tilde{U} + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left[ \tilde{a} \nu_{\alpha z}^2 + \tilde{b} (\nu_{\alpha x}^2 + \nu_{\alpha y}^2) \right] + \sum_{\beta=1}^{N_p} \left[ \tilde{c} e_{\beta z}^2 + \tilde{h} e_{\beta z} + \tilde{d} (e_{\beta x}^2 + e_{\beta y}^2) \right] \right\}, \quad (2.42)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= \frac{1}{2} N_n y_n \eta^2 + N_n y_p \gamma \omega \eta S - N_n \Lambda_n - N_p \Lambda_p, \\ \tilde{a} &= \Lambda_n - (y_n \eta + y_p \gamma \omega S), \quad \tilde{b} = \Lambda_n + \frac{1}{2} (y_n \eta + y_p \gamma \omega S), \\ \tilde{c} &= \Lambda_p - y_n \omega \eta, \quad \tilde{d} = \Lambda_p + \frac{1}{2} y_n \omega \eta. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Далее находим статистический интеграл

$$\tilde{\mathcal{Z}} = \int \prod_{\alpha=1}^{N_n} d\nu_{\alpha x} d\nu_{\alpha y} d\nu_{\alpha z} \prod_{\beta=1}^{N_p} de_{\beta x} de_{\beta y} de_{\beta z} \cdot \exp \left\{ -\frac{\tilde{\mathcal{H}}_{mf}}{k_B T} \right\}. \quad (2.44)$$

Встречающиеся здесь интегралы легко вычисляются по формулам

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{\tilde{a}}{\tau} \nu_{\alpha x}^2 \right\} d\nu_{\alpha x} = \sqrt{\frac{\pi\tau}{\tilde{a}}}, \quad \tilde{a} > 0, \quad (2.45)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\left( \frac{\tilde{c}}{\tau} e_{\beta z}^2 + \frac{\mathfrak{h}}{\tau} e_{\beta z} \right) \right\} de_{\beta z} = \exp \left\{ \frac{\mathfrak{h}^2}{4\tilde{c}\tau} \right\} \sqrt{\frac{\pi\tau}{\tilde{c}}}, \quad \tilde{c} > 0. \quad (2.46)$$

Это позволяет найти свободную энергию (2.23) в рамках сферического приближения, которая в безразмерной форме имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & \frac{1}{2} y_n^2 \eta^2 + y_n y_p \gamma \omega \eta S - y_n \Lambda_n - y_p \gamma \Lambda_p + \frac{1}{2} y_n \tau \ln \tilde{a} + \\ & + y_n \tau \ln \tilde{b} + \frac{1}{2} y_p \gamma \tau \ln \tilde{c} + y_p \gamma \tau \ln \tilde{d} - \frac{3}{2} (y_n + y_p \gamma) \ln \pi \tau - y_p \gamma \frac{\mathfrak{h}^2}{4\tilde{c}}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Уравнения ориентационного состояния и множители Лагранжа определяются из условий минимума свободной энергии (2.47):

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \eta} = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial S} = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \Lambda_n} = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \Lambda_p} = 0. \quad (2.48)$$

Заметим, что эта же система уравнений получается, как и должно быть, из определения параметров порядка (2.5), (2.9) и условий  $\langle \nu_{\alpha}^2 \rangle = \langle \mathbf{e}_{\beta}^2 \rangle = 1$ . Усреднение в этих выражениях производится с помощью ОФР

$$\tilde{\mathcal{W}} = \tilde{\mathcal{Z}}^{-1} \exp \left\{ -\frac{\tilde{\mathcal{H}}_{mf}}{k_B T} \right\}. \quad (2.49)$$

Решая систему уравнений (2.48), находим лагранжевы множители

$$\begin{aligned} \Lambda_n &= (y_n \eta + y_p \omega \gamma S) + \frac{3\tau}{2(1+2\eta)}, \\ \Lambda_p &= -\frac{1}{2} y_n \omega \eta + \frac{3\tau}{2(1-S)} \end{aligned} \quad (2.50)$$

и получаем уравнения ориентационного состояния

$$\begin{aligned} 3\eta\tau &= (y_n \eta + y_p \gamma \omega S)(1+2\eta)(1-\eta), \\ 3S\tau &= [M\mathfrak{h} + y_n \omega \eta(1+2S)](1-S), \end{aligned} \quad (2.51)$$

где введено обозначение для приведенной намагниченности или магнитного параметра порядка

$$M = \frac{\mathfrak{h}(1-S)}{3[\tau - y_n \omega \eta(1-S)]}. \quad (2.52)$$

Выражение (2.52) может быть получено в результате усреднения  $\langle \mathbf{ne}_\beta \rangle$  (см. определение (2.9)) с помощью ОФР (2.49). Параметр порядка  $M$  также может быть определен через дипольную часть намагниченности суспензии с помощью термодинамического соотношения  $\mathcal{M} = -(\mu_0 V)^{-1} \partial \tilde{\mathcal{F}} / \partial \mathbf{H}$  и определения (2.7), где  $\tilde{\mathcal{F}} = (\lambda V / v_n) \tilde{F}$ .

В отсутствие магнитного поля  $\mathbf{h} = 0$  эти уравнения дают правильные низкотемпературные асимптоты для параметров порядка. Действительно, при  $\tau = 0$  находим  $\eta = 1$  или  $\eta = -1/2$ , а также  $S = 1$  и  $S = -1/2$ . В чистом (беспримесном) нематике ( $y_p = \omega = 0, y_n = 1$ ) получаем уравнение

$$(1 + 2\eta)(1 - \eta) = 3\tau, \quad (2.53)$$

совпадающее с результатами работы [266], в которой рассмотрена сферическая модель для чистого нематика. Для температуры Кюри – Вейсса, определяющей границу абсолютной неустойчивости изотропной фазы, из системы уравнений (2.51) находим

$$\tau_* = \frac{y_n}{6} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4y_p \gamma \omega^2}{y_n}} \right] \approx \frac{y_n}{3} \left[ 1 + \frac{y_p \gamma \omega^2}{y_n} \right]. \quad (2.54)$$

Сопоставляя полученное значение с формулой (2.33), приходим к выводу, что сферическое приближение перенормирует температуру  $\tau$  (или константу среднего поля  $\lambda$ ) по сравнению с обычной моделью среднего поля [108].

Подставляя значения лагранжевых множителей (2.50) в (2.47), получаем свободную энергию суспензии в случае  $\mathbf{h} = 0$

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{F} = & -\frac{1}{2} y_n^2 \eta^2 - y_n y_p \gamma \omega \eta S - \frac{1}{2} y_n \tau \ln [(1 + 2\eta)(1 - \eta)^2] - \\ & - \frac{1}{2} y_p \gamma \tau \ln [(1 + 2S)(1 - S)^2]. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Здесь  $\Delta \tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{iso}$ , где  $\tilde{F}_{iso}$  – свободная энергия изотропной фазы, в которой  $\eta = S = \mathbf{h} = 0$ .

Условия минимума (2.55)

$$\frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial \eta} = \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial S} = 0 \quad (2.56)$$

приводят к уравнениям ориентационного состояния

$$\begin{aligned} 3\eta\tau &= (y_n\eta + y_p\gamma\omega S)(1 + 2\eta)(1 - \eta), \\ 3S\tau &= y_n\omega\eta(1 + 2S)(1 - S). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Для чистого ЖК ( $y_p = 0$ ,  $y_n = 1$ ) из (2.55) получаем

$$\Delta\tilde{F} = -\frac{1}{2}\eta^2 - \frac{1}{2}\tau \ln [(1 + 2\eta)(1 - \eta)^2]. \quad (2.58)$$

Первое из условий (2.56) дает известное из работы [266] уравнение (2.53) для параметра порядка НЖК.

### 2.2.1. Ориентационное упорядочение суспензии

Ниже представлены результаты исследований уравнений равновесия (ориентационного состояния) (2.57). На рис. 2.1 показаны температурные зависимости параметров порядка ЖК-матрицы  $\eta$  и ансамбля наночастиц  $S$ . Кривая 1 на рис. 2.1 (а) отвечает ЖК-суспензии, кривая 2 – чистому нематике ( $\tau_c = 0.3559$  и  $\tau_c^{LC} = 0.3702$  – температуры равновесного фазового перехода первого рода соответственно в ЖК-суспензии и чистом нематике). Метастабильные и неустойчивые ветви кривых показаны пунктирными линиями. Температурная зависимость параметра порядка наночастиц, показанная на рис. 2.1 (б), отвечает кривой 1 на рис. 2.1 (а).

Из рис. 2.1 видно, что при высоких температурах ЖК-суспензия изотропна ( $\eta = S = 0$ ). При охлаждении ниже некоторой температуры  $\tau_c$  появляются условия для спонтанного упорядочения ЖК-матрицы: в точке  $\tau = \tau_c$  возникает возможность скачкообразного изменения параметра порядка от нуля до  $\eta(\tau_c) = \eta_c$ . Этим переходом индуцируется также установление ориентации  $S(\tau_c) = S_c \neq 0$  в ансамбле наночастиц. Поскольку скачки параметров порядка  $\eta_c$  и  $S_c$  отличны от нуля, то переход между упорядоченной и изотропной фазами является переходом первого рода. Значения  $\eta_c$ ,  $S_c$  и  $\tau_c$  определяются путем решения уравнений (2.51) совместно с условием  $\Delta\tilde{F} = 0$  (см. (2.55)). С понижением температуры параметры порядка увеличиваются, стремясь к насыщению ( $\eta \rightarrow 1$ ,  $S \rightarrow 1$ ) при  $\tau \rightarrow 0$ . Как видно, зависимости  $\eta(\tau)$  и  $S(\tau)$  неоднозначны; термодинамически устойчивые

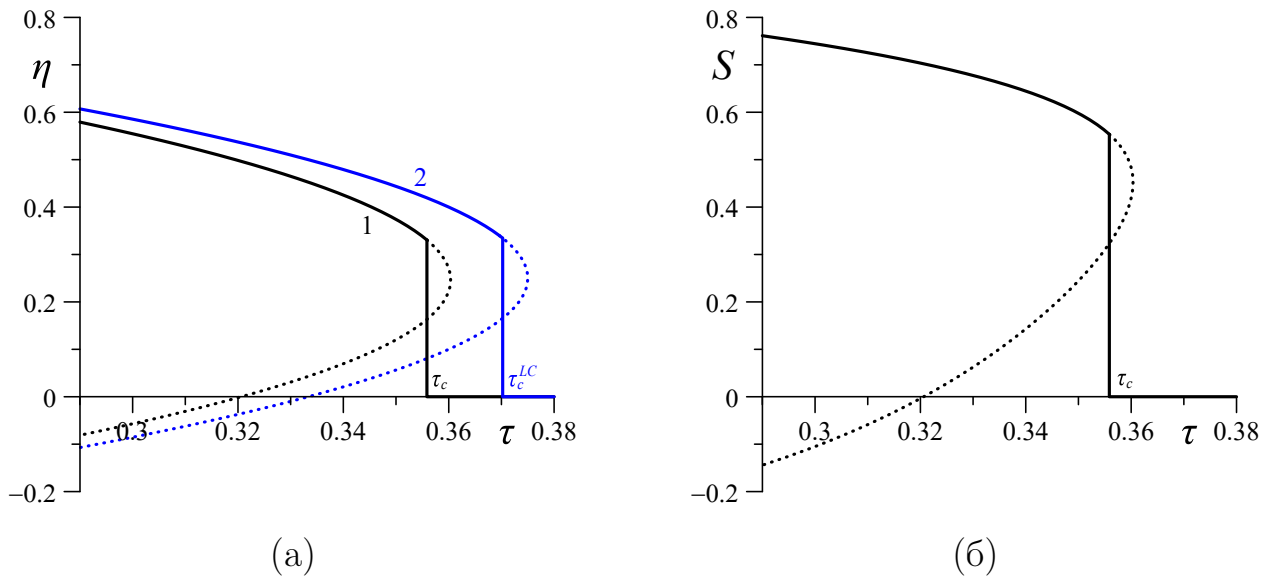


Рис. 2.1 – Температурные зависимости параметров порядка (а) ЖК  $\eta$  и (б) примесных наночастиц  $S$  в отсутствие магнитного поля. Кривая 1 – ЖК-суспензия при  $y_p = 0.05$ ,  $\gamma = 0.06$  и  $\omega = 2$  ( $\tau_c = 0.3559$ ,  $\eta_c = 0.3306$ ,  $S_c = 0.5535$ ); 2 – чистый нематик ( $\tau_c^{LC} = 0.3702$ ,  $\eta_c^{LC} = 0.3345$ )

ветви (показаны сплошной линией) отвечают минимуму свободной энергии (2.55). Поскольку на устойчивых ветвях  $\eta > 0$  и  $S > 0$ , то ниже точки фазового перехода  $\tau_c$  суспензия упорядочена по типу «легкая ось»  $\mathbf{n}$ , то есть длинные оси молекул и частиц ориентированы преимущественно вдоль направления  $\mathbf{n}$ .

Для сравнения на рис. 2.1 показаны полученные с помощью уравнения (2.53) результаты расчета зависимости  $\eta(\tau)$  для чистого нематика (кривая 2). Заметим, что по сравнению с обычной моделью Майера – Заупе [145] сферическое приближение, как уже отмечалось, перенормирует температуру перехода и дает меньшее значение параметра порядка в точке перехода упорядоченная – изотропная фаза. В теории Майера – Заупе  $\tau_c^{LC} = 0.2202$ ,  $\eta_c^{LC} = 0.4292$  [145], а в сферической модели для выбранных на рис. 2.1 (а) значений параметров  $\tau_c^{LC} = 0.3702$ ,  $\eta_c^{LC} = 0.3345$ . Таким образом, при выбранных значениях параметров суспензии диспергирование частиц в нематическую матрицу приводит к понижению температуры перехода между упорядоченной и изотропной фазами, что подтверждается экспериментами [96, 100, 267–271] и моделированием методом Монте-Карло [272].

### 2.2.2. Влияние концентрации и энергии сцепления

Проанализируем теперь влияние концентрации наночастиц  $y_p$  и энергии сцепления  $\omega$  на температуру перехода  $T_c$  между упорядоченной и неупорядоченной (изотропной) фазами. Результаты расчетов соответственно приведены на рис. 2.2 и 2.3. Здесь  $\Delta T_c = T_c - T_c^{LC}$ , где  $T_c$  – температура фазового перехода в ЖК-сuspензии,  $T_c^{LC}$  – в чистом нематике. Заметим, что температуры перехода для ЖК-сuspензии с  $\omega < 0$  и  $\omega > 0$  соответственно показаны в левой и правой частях рис. 2.2, а на рис. 2.3 относительное смещение температуры перехода нормировано на концентрацию примесных частиц  $y_p$ .

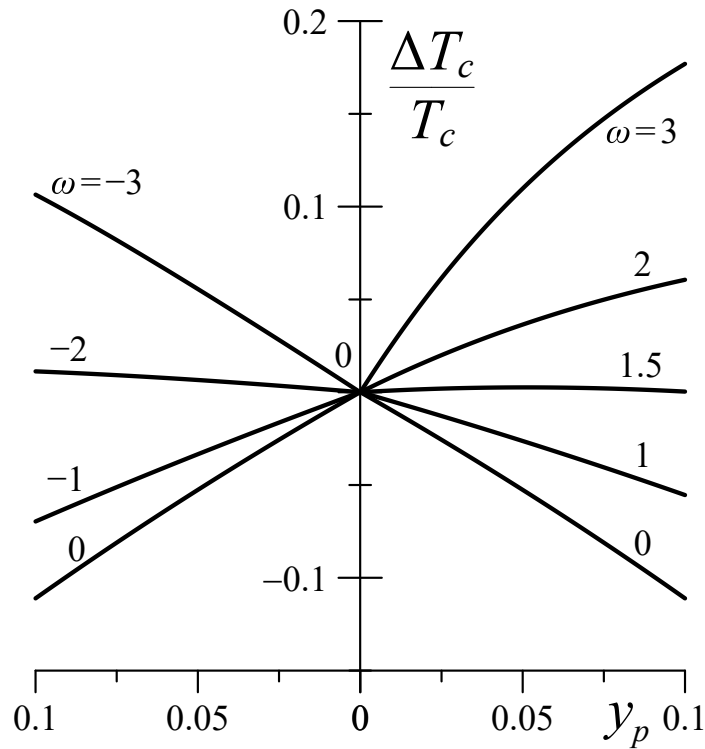


Рис. 2.2 – Зависимость приведенной температуры перехода от объемной доли наночастиц  $y_p$  для  $\gamma = 0.5$  при разных энергиях сцепления  $\omega$

Как видно из рис. 2.2 и 2.3, при малых  $\omega$  наличие примесных частиц приводит к понижению температуры перехода по сравнению с чистым нематиком, что согласуется с экспериментами [96, 100, 267–271]. Это проявление так называемого эффекта разбавления [106], связанного с тем, что примесные частицы исключают занятый ими объем в ЖК-матрице. Однако, как отмечалось в работе [108], наличие конечного сцепления частиц с ЖК-матрицей

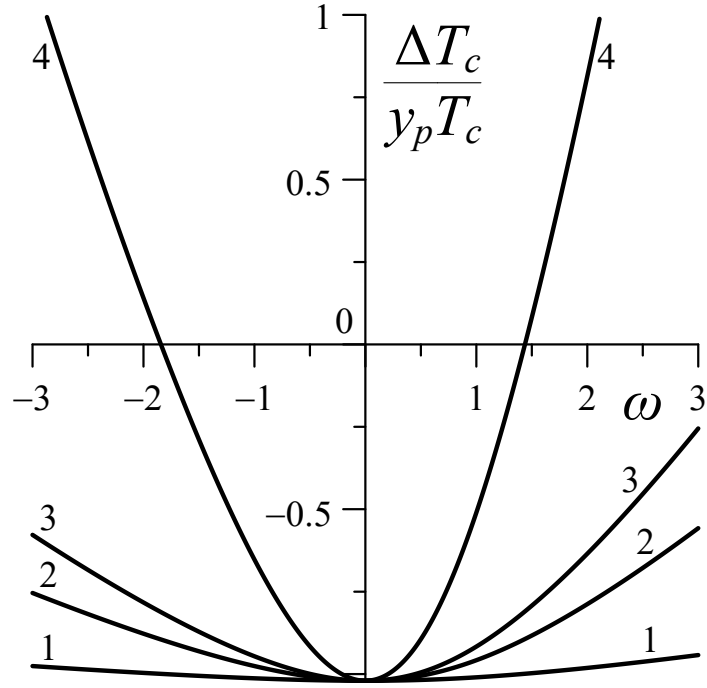


Рис. 2.3 – Зависимость приведенной температуры перехода от энергии сцепления  $\omega$  наночастиц с ЖК-матрицей для  $y_p = 0.02$ . Кривая 1 –  $\gamma = 0.01$ , 2 –  $\gamma = 0.06$ , 3 –  $\gamma = 0.1$ , 4 –  $\gamma = 0.5$

приводит к тому, что анизометричные частицы усиливают спонтанное упорядочение матрицы. Суммарный результат зависит от соотношения параметров  $\omega$  и  $\gamma$ , поэтому при достаточно больших  $\omega$  примесные частицы вызывают рост температуры перехода в изотропную фазу в сравнении с чистым нематиком. В наиболее реалистичном случае (кривая 2 на рис. 2.3, для которой  $\gamma = 0.06$ ), повышение температуры перехода  $\Delta T_c = T_c - T_c^{LC} > 0$  возможно только при достаточно больших (по модулю) значениях энергии сцепления  $\omega$ . Как показано в работе [106], параметр  $\omega$  учитывает не только энергию сцепления, но и анизотропию формы частиц: он пропорционален энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей и форм-фактору частиц. По этой причине достаточно анизометричным частицам отвечают большие значения  $\omega$ , что характерно для ЖК-суспензий многослойных углеродных нанотрубок [273] и суспензий вытянутых магнитных наностержней [95, 274], в которых экспериментально обнаружен рост температуры перехода по сравнению с чистым нематиком.

Заметим, что, несмотря на перенормировку температуры в сферической модели, относительные изменения температуры перехода оказываются

ся весьма близкими к их значениям в обычной модели среднего поля (ср. рис. 2.3 настоящей работы с рис. 3 работы [108], а также рис. 2.2 с рис. 2 работы [106]).

На рис. 2.4 показаны зависимости скачков параметров порядка ЖК-матрицы  $\eta_c$  и примесных частиц  $S_c$  от энергии сцепления  $\omega$  для  $\gamma = 0.06$  и нескольких значений концентрации частиц  $y_p$  – от 0.01 до 0.1. При малых  $\omega$  скачок параметра порядка  $\eta_c$  слабо чувствителен к изменению  $\omega$  и  $y_p$  и наночастицы слабо упорядочены, но с ростом  $\omega$  его изменения становятся существенными. Видно, что присутствие примесных частиц, достаточно сильно связанных с ЖК-матрицей, приводит к уменьшению скачка параметра порядка  $\eta_c$  в точке фазового перехода, то есть к ослаблению перехода первого рода. Этот эффект усиливается с ростом концентрации наночастиц (ср. кривые 1 и 3 на рис. 2.4 (а)), то есть по мере увеличения  $y_p$  и  $\omega$  скачок параметра порядка  $\eta_c$  ЖК-матрицы уменьшается, а скачок параметра порядка  $S_c$  слабо зависит от концентрации частиц.

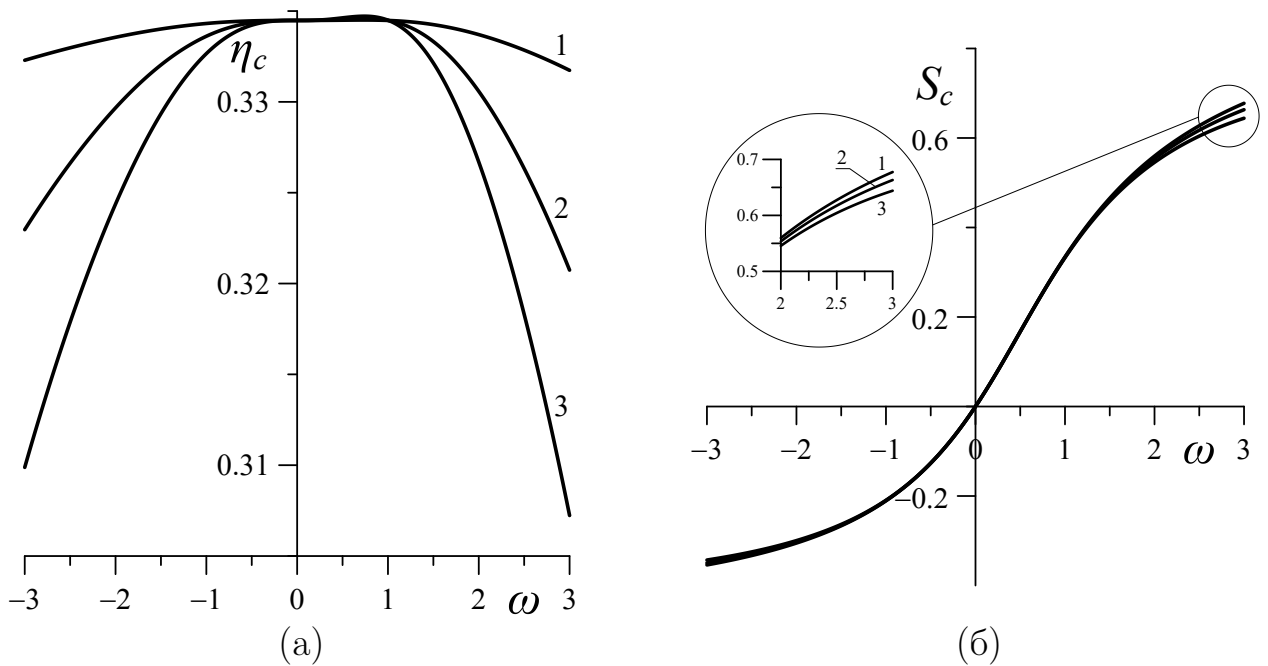


Рис. 2.4 – Зависимости (а) скачка параметра порядка  $\eta_c$  ЖК-матрицы и (б) скачка параметра порядка  $S_c$  наночастиц от энергии сцепления  $\omega$  для  $\gamma = 0.06$ .

Кривые 1 –  $y_p = 0.01$ ; 2 –  $y_p = 0.05$ ; 3 –  $y_p = 0.1$

Как отмечалось выше, согласно [106] параметр  $\omega$  пропорционален энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей и форм-фактору частиц. Последний обращается в нуль, если частицы имеют сферическую форму, то есть  $\omega$  явля-



ется также мерой анизотричности частиц. По этой причине на рис. 2.4 (б) скачок параметра порядка  $S_c$  обращается в нуль при  $\omega = 0$ . Таким образом, рис. 2.4 показывает ослабление фазового перехода первого рода, вызванное присутствием наночастиц в ЖК-суспензии, как в случае анизотропии типа «легкая ось»  $\mathbf{n}$  ( $\omega > 0$ ), когда длинные оси частиц в среднем ориентированы вдоль директора  $\mathbf{n}$ , так и в случае анизотропии типа «легкая плоскость»  $\mathbf{n}$  ( $\omega < 0$ ), когда длинные оси наночастиц ориентированы в плоскости, перпендикулярной директору  $\mathbf{n}$ . В последнем случае параметр порядка наночастиц  $S$  отрицателен и стремится к предельному значению  $-0.5$  при  $\tau \rightarrow 0$ .

### 2.2.3. Влияние магнитного поля

Рассмотрим влияние магнитного поля на ориентационную структуру ЖК-суспензии магнитных наночастиц, используя метод среднего поля и сферическое приближение. Представим вначале оценку для единицы безразмерного магнитного поля  $\mathfrak{h}$ . Согласно определению безразмерной температуры постоянная среднего поля  $\lambda = k_B T_c / \tau_c$  пропорциональна температуре перехода упорядоченная фаза – изотропная жидкость  $T_c$ , тогда для  $T_c \sim 300$  К получим  $\lambda \sim 10^{-20}$  Дж. Магнитный момент одиночной ферритовой наночастицы размером 10 нм составляет около  $\mu \approx 2 \cdot 10^{-13}$  А м<sup>2</sup> [108], тогда  $\mu/\lambda \approx 10^{-7}$  А м<sup>2</sup> Дж<sup>-1</sup> и безразмерное магнитное поле  $\mathfrak{h} = \mu_0 \mu H / \lambda$  достигает единицы при  $B = \mu_0 H \sim 0.1$  Тл. Как было отмечено выше, в таких полях можно пренебрегать диамагнитными свойствами ЖК-среды.

Результаты численного решения уравнений ориентационного состояния (2.51) и (2.52) представлены на рис. 2.5 для  $\mathfrak{h} = 0$ , а для  $\mathfrak{h} > 0$  – на рис. 2.6 и 2.7. В расчетах использовались значения параметров:  $y_p = 0.01$ ,  $\gamma = 0.06$  и  $\omega = 2$ , как в работе [108]. Здесь сплошными линиями показаны термодинамически устойчивые ветви; вертикальные отрезки соответствуют скачкам параметров порядка в точке фазового перехода. Как видно из рис. 2.5, в отсутствие поля и при высоких температурах суспензия находится в изотропной фазе ( $\eta = S = 0$ ). С понижением температуры при  $\tau = \tau_c = 0.3559$  ЖК-матрица претерпевает фазовый переход в упорядоченную фазу с нулевой намагниченностью. Этот переход вызывает ориентаци-

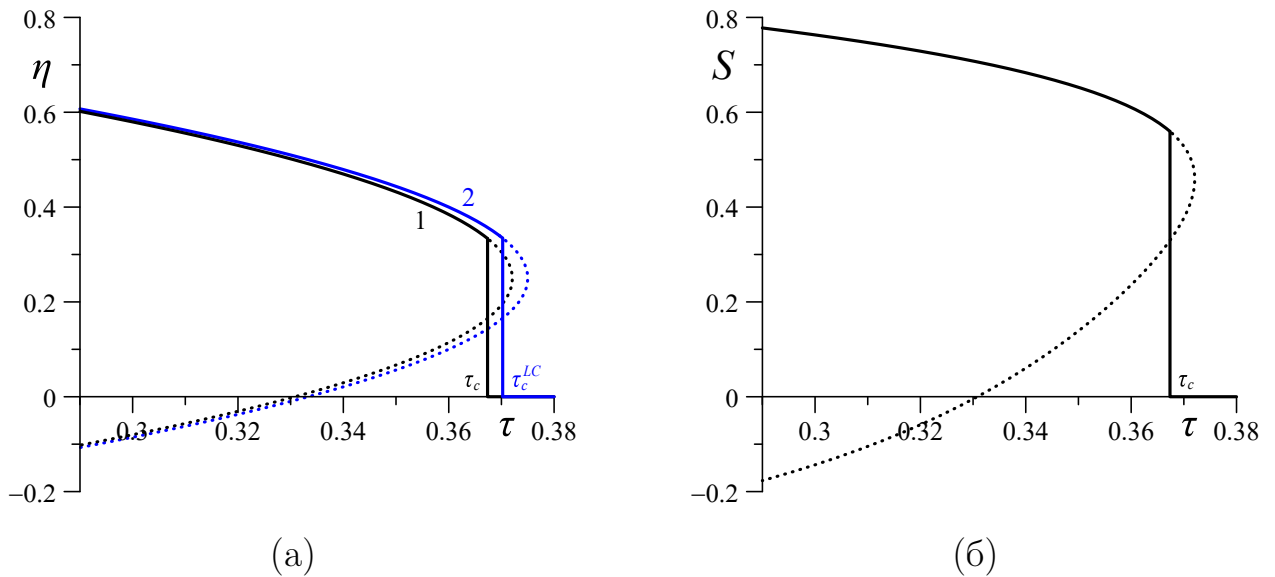


Рис. 2.5 – Температурные зависимости параметров порядка (а) ЖК  $\eta$  и (б) примесных наночастиц  $S$  в отсутствие магнитного поля. Кривая 1 – ЖК-суспензия при  $y_p = 0.01$ ,  $\gamma = 0.06$  и  $\omega = 2$  ( $\tau_c = 0.3674$ ,  $\eta_c = 0.3337$ ,  $S_c = 0.5596$ ); 2 – чистый нематик ( $\tau_c^{LC} = 0.3702$ ,  $\eta_c^{LC} = 0.3345$ )

онное упорядочение длинных осей магнитных частиц, так что при  $\tau = \tau_c$  параметры порядка претерпевают характерные для фазового перехода первого рода скачки  $\eta_c$  и  $S_c$ .

На рис. 2.6 показано поведение параметров порядка ЖК-композита в магнитном поле. Если поле приложено при температуре  $\tau > \tau_c$ , то оно ориентирует магнитные частицы, а благодаря ориентационной связи частиц с ЖК-матрицей последняя также упорядочивается. Это высокотемпературное состояние суспензии отвечает паранематической фазе. Для выбранных значений материальных параметров упорядоченность ЖК является слабой (кривая 1 на рис. 2.6). При понижении температуры происходит фазовый переход первого рода в высокоупорядоченную намагниченную нематическую фазу. Этот переход изображен в виде вертикальных отрезков на рис. 2.6 между двумя частями Z-образных кривых. В подписи к рис. 2.6 указаны значения параметров порядка в точке перехода из высокотемпературной слабоупорядоченной паранематической фазы (индекс «down») в высокоупорядоченную намагниченную фазу (индекс «up»).

Влияние упорядочения ЖК-матрицы на магнитные частицы показано на рис. 2.6 (б). При  $\tau > \tau_c$  суспензия ведет себя как обычная магнитная жидкость, поэтому магнитные частицы легко ориентируются магнитным

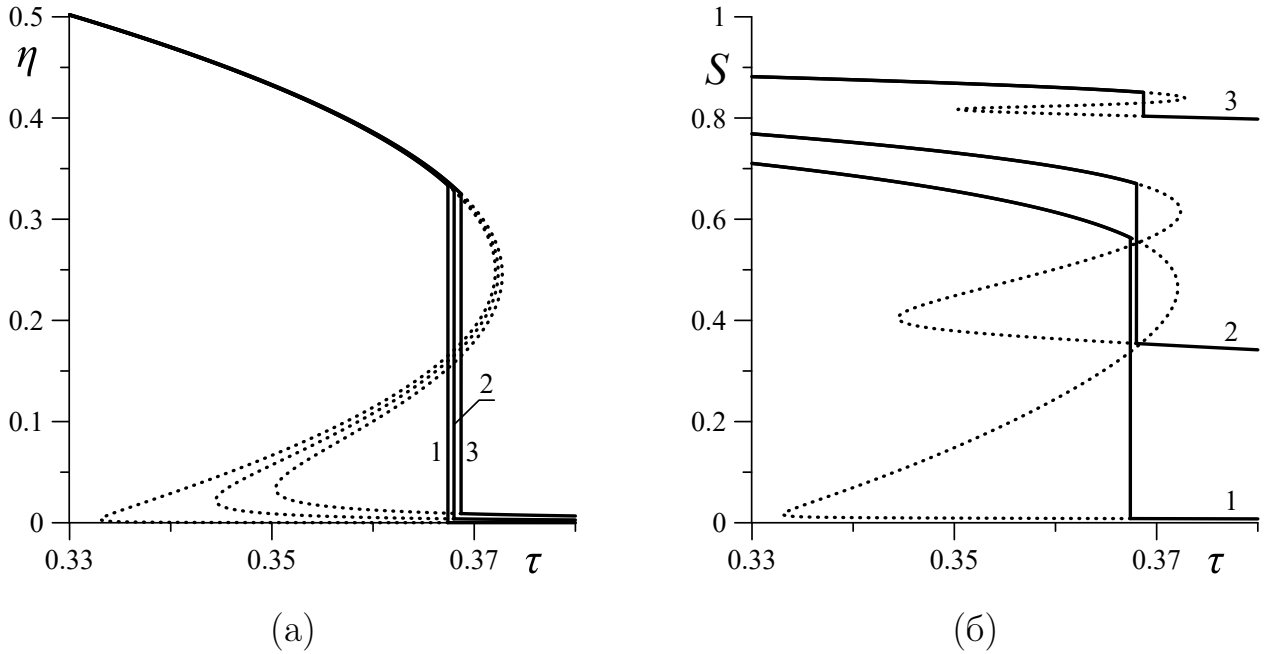


Рис. 2.6 – Температурные зависимости параметров порядка (а) ЖК  $\eta$  и (б) примесных наночастиц  $S$  в магнитном поле при  $y_p = 0.01$ ,  $\gamma = 0.06$  и  $\omega = 2$ . Кривые 1 –  $h = 0.1$  ( $\tau_{c1} = 0.3674$ ,  $\eta_{c1}^{up} = 0.3336$ ,  $\eta_{c1}^{down} = 0.0001$ ,  $S_{c1}^{up} = 0.5636$ ,  $S_{c1}^{down} = 0.0083$ );  
 2 –  $h = 1$  ( $\tau_{c2} = 0.3680$ ,  $\eta_{c2}^{up} = 0.3296$ ,  $\eta_{c2}^{down} = 0.0039$ ,  $S_{c2}^{up} = 0.6705$ ,  $S_{c2}^{down} = 0.3544$ );  
 3 –  $h = 5$  ( $\tau_{c3} = 0.3687$ ,  $\eta_{c3}^{up} = 0.3246$ ,  $\eta_{c3}^{down} = 0.0091$ ,  $S_{c3}^{up} = 0.8506$ ,  $S_{c3}^{down} = 0.8036$ )

полем. Как показано на рис. 2.6 (б) (кривая 3), частицы преимущественно выстраиваются вдоль поля вплоть до состояния, близкого к насыщению, даже в высокотемпературной парамагнитической фазе. По этой причине параметр порядка  $S$  медленно увеличивается с падением температуры ниже  $\tau_c$ , когда усиливается ориентационное влияние ЖК-матрицы. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 2.6 (б) позволяет увидеть, что ориентационное влияние ЖК-матрицы в слабых полях весьма существенно. Результаты расчетов в сферическом приближении, представленные на рис. 2.6, количественно согласуются с обычной моделью среднего поля [108].

На рис. 2.7 показана температурная зависимость приведенной намагниченности  $M$ , которая получена в результате численного решения уравнений (2.51) и (2.52). Несмотря на то что величины  $M = \langle P_1(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta) \rangle$  и  $S = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta) \rangle$  описываются разными функциями, в качественном отношении между ними наблюдается полное сходство (см. рис. 2.6 (б) и 2.7). Более похожи друг на друга зависимости  $S(\tau)$  и  $M(\tau)$  ниже точки перехода  $\tau_c$ , поэтому кривые  $S(\tau)$  на рис. 2.6 (б) одновременно качественно показывают

поведение кривых  $M(\tau)$  на рис. 2.7 при  $\mathfrak{h} \neq 0$ .

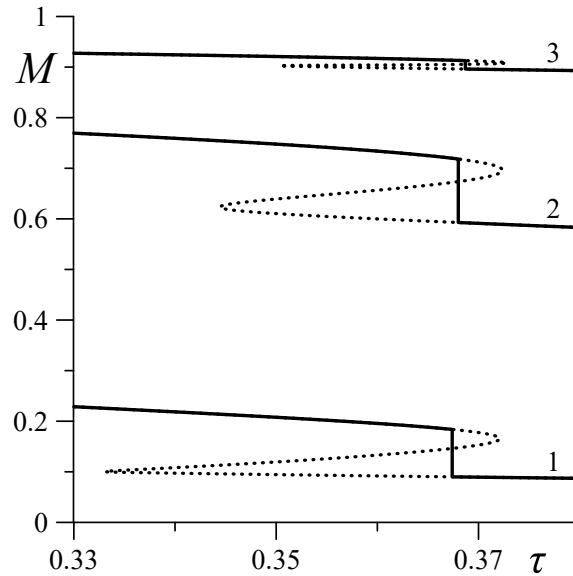


Рис. 2.7 – Температурная зависимость приведенной намагниченности  $M$  при  $y_p = 0.01$ ,  $\gamma = 0.06$  и  $\omega = 2$ . Кривая 1 –  $\mathfrak{h} = 0.1$ ; 2 –  $\mathfrak{h} = 1$ ; 3 –  $\mathfrak{h} = 5$

Здесь нужно отметить, что предложенный подход может быть применен для анализа других моделей сложных композитов на основе ЖК. Он позволяет получить простые выражения для термодинамических величин в приближении среднего поля. Заметим также, что полученные в рамках сферического приближения уравнения ориентационного состояния (2.51) и (2.52) имеют простой алгебраический вид. Однако в отличие от теории Ландау – де Жена [145], в которой уравнения ориентационного состояния также имеют алгебраический вид, область применимости полученных уравнений (2.51) и (2.52) гораздо шире. Уравнения ориентационного состояния в теории Ландау – де Жена, как известно, применимы только в окрестности точки фазового перехода.

### 2.3. Основные результаты главы

- Методом среднего поля построен тензорный вариант молекулярно-статистической теории ЖК-суспензии анизометричных наночастиц [106, 108]. Для этого предложен гамильтониан суспензии с конечной энергией сцепления частиц с ЖК-матрицей (так называемое мягкое сцеп-

ление), в котором ориентация каждой из подсистем (молекулы ЖК и диспергированные анизометричные наночастицы) характеризуется симметричными бесследовыми тензорами второго ранга, построенными на единичных векторах вдоль длинных осей молекул или наночастиц. Статистическое усреднение этих тензоров позволяет ввести макроскопические тензоры ориентации ЖК-матрицы и ансамбля наночастиц соответственно. Предложенный подход позволяет обобщить модель на случай двуосного ориентационного упорядочения.

- На основе предложенного подхода для ЖК-суспензии анизометричных магнитных наночастиц использовано сферическое приближение, известное в теории магнетизма. В этом случае при вычислении статистического интеграла условие единичности векторов, характеризующих направления длинной оси молекулы или наночастицы, заменяется более слабым, а именно задается сумма квадратов всех таких векторов (так называемая сферическая связь). Это условие позволило вычислить статистические интегралы ЖК и примесных частиц, а также найти свободную энергию и получить уравнения ориентационного состояния в простой аналитической форме. В рамках этого подхода изучены температурные зависимости параметров порядка ЖК-матрицы и ансамбля наночастиц, построены зависимости точки фазового перехода в изотропную фазу от энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей, концентрации дисперсной фазы и геометрических размеров частиц (отношения объемов).
- Показано, что при высоких температурах ЖК-суспензия изотропна. При охлаждении ниже некоторой критической температуры появляются условия для спонтанного упорядочения ЖК-матрицы и в точке перехода возникает возможность скачкообразного изменения параметра порядка от нуля до некоторого значения. Этим переходом индуцируется также установление ориентации в ансамбле наночастиц. Поскольку скачки параметров порядка отличны от нуля, то переход между упорядоченной и изотропной фазами является переходом первого рода.

- Установлено, что по сравнению с обычной моделью среднего поля [108] сферическая модель перенормирует температуру перехода и дает меньшее значение параметра порядка в точке перехода из упорядоченной в изотропную фазу. Однако, несмотря на перенормировку температуры в сферической модели, относительные изменения температуры перехода оказываются весьма близкими к их значениям в обычной модели среднего поля.
- Показана возможность повышения или понижения температуры перехода по сравнению с чистым нематиком. Проведенные расчеты в рамках сферической модели сопоставлены с результатами работ [106, 108]. Показано, что даже малые концентрации примесных наночастиц существенно изменяют параметры перехода между упорядоченной и изотропной фазами ЖК-суспензии. В зависимости от энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей и степени анизотричности частиц температура перехода в изотропную фазу может как увеличиваться, так и уменьшаться по сравнению с чистым ЖК. Эти результаты подтверждаются экспериментами и моделированием методом Монте-Карло.
- Изучено влияние магнитного поля на температурные фазовые переходы между сильно- и слабоупорядоченными фазами в ЖК-суспензии анизотричных магнитных частиц. Если поле приложено выше температуры равновесного перехода в изотропную фазу, оно ориентирует магнитные частицы, а ориентационное сцепление частиц с ЖК-матрицей передает это упорядочение молекулам нематика, в результате чего упорядочивается ЖК-матрица. Такая высокотемпературная фаза суспензии характеризуется малыми значениями параметра порядка ЖК, то есть является паранематической. С понижением температуры в присутствии поля происходит переход первого рода в высокоупорядоченную намагниченную нематическую фазу.
- Показано, что результаты всех расчетов, полученных в рамках сферического приближения, количественно правильно отвечают обычным моделям среднего поля [106, 108].

# Глава 3. Молекулярно-статистическая теория суспензий квадрупольных наночастиц в жидком кристалле

В этой главе решена задача о построении молекулярно-статистической теории ЖК-суспензий УНТ с конкурирующими полевыми механизмами, приводящими к смене характера ориентационного сцепления между нанотрубками и матрицей от планарного типа к гомеотропному. Для композитного материала – суспензии УНТ на основе НЖК с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости – предложен подход, объединяющий континуальную и молекулярно-статистическую теории. С помощью континуальной теории показано, что в случае бесконечного образца в суспензии возможны своеобразные магнитные переходы типа Фредерикса между тремя нематическими фазами: планарной, угловой и гомеотропной с разной взаимной ориентацией директоров ЖК и нанотрубок. Аналитически находятся поля переходов между этими фазами как функции материальных параметров континуальной теории. Для учета эффектов, связанных с изменением температуры, предложен молекулярно-статистический подход, основанный на методе среднего поля. При построении теории учитывались дисперсионное притяжение и эффекты исключенного объема, а также диамагнетизм молекул ЖК совместно с сильным диамагнетизм нанотрубок. Такой подход позволил получить уравнения ориентационного состояния для углов ориентации главных осей нематического порядка – директоров ЖК и УНТ – в аналогичном виде, что был получен в рамках континуальной теории. Таким образом, удастся связать параметры континуальной теории, такие как поверхностная плотность энергии сцепления между молекулами и нанотрубками, а также анизотропии диамагнитной восприимчивости дис-

персионной среды и примесной подсистемы, с параметрами молекулярно-статистической модели и параметрами порядка ЖК и УНТ. Предложенный подход позволил определить температурные зависимости пороговых полей переходов между различными нематическими фазами, что является невозможным в рамках континуальной теории. Кроме этого, молекулярно-статистическая теория предсказывает существование дополнительного прямого перехода между планарной и гомеотропной нематическими фазами суспензии, который не может быть описан в рамках континуальной теории. В представленной главе изучены влияния объемной доли примеси, энергии сцепления компонентов суспензии и температуры на ориентационное упорядочение ЖК-матрицы и УНТ. Исследован магнитоориентационный отклик ЖК-композита и показано возможное двусное ориентационное упорядочение нанотрубок в магнитном поле.

Еще одной задачей, решенной в рамках этой главы, является получение представления свободной энергии ЖК-суспензии УНТ в виде разложения Ландау, используя термодинамический потенциал молекулярно-статистической теории среднего поля.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [205–208].

### 3.1. Введение

В физике ЖК и композитных материалов на их основе оказалась весьма полезной и плодотворной континуальная теория [146]. Благодаря своей относительной простоте эта теория позволяет достаточно хорошо описывать нематическое состояние и экспериментально наблюдаемые магнитоориентационные явления, такие как переходы Фредерикса [56, 62, 78, 92, 93, 103, 232]. Однако существенным недостатком континуальной теории является ее непригодность для решения проблем, связанных с описанием температурных зависимостей ориентационных состояний ЖК-матрицы и ансамбля примесных частиц. В свою очередь, молекулярно-статистический подход позволяет для ЖК и композитов на их основе учесть температурные за-



висимости ориентационных состояний компонентов системы, в частности степень упорядоченности как длинных осей молекул, так и выделенных осей примесных частиц в терминах параметров порядка. В ранее предложенных статистических моделях среднего поля ЖК-суспензий сегнетоэлектрических [105, 106], магнитных частиц [108, 109, 201] и УНТ [205] рассматривалось планарное сцепление частиц с матрицей в отсутствие внешнего поля либо в поле, направленном вдоль директора и вектора поляризации или намагниченности, чему отвечает одноосное упорядочение. За рамками существующих теоретических работ остаются суспензии с гомеотропным типом ориентационной связи частиц с матрицей [52, 74, 75, 110, 113] и возможности более общего двуосного упорядочения [112–116, 118, 275], возникающего во внешнем поле при конкуренции ориентационных механизмов. Одной из целей настоящей главы диссертации является развитие молекулярно-статистической теории среднего поля на случай двуосного характера ориентационного упорядочения ЖК-композиов УНТ в магнитном поле. Согласно работам [72, 142, 276–278] молекулы ЖК имеют планарный тип сцепления с поверхностью УНТ, из-за чего в бесконечных образцах в отсутствие внешних полей и ограничивающих плоскостей направления главных осей нематического порядка молекул ЖК и УНТ, то есть директоров, совпадают и являются вырожденными по ориентациям. В случае положительных анизотропий диамагнитной восприимчивости ЖК и УНТ внешнее магнитное поле ориентирует длинные оси молекул и нанотрубок в своем направлении и тем самым снимает вырождение в ориентации. С ростом поля направление директоров ЖК и УНТ не меняется, но будет расти степень упорядоченности подсистем [205], а сам композит остается одноосным. Однако если рассмотреть противоположные по знаку анизотропии диамагнитной восприимчивости (конкурирующие ориентационные механизмы), а именно отрицательную для ЖК и положительную для УНТ, то стоит ожидать возникновение своеобразных магнитных переходов типа Фредерикса, то есть взаимная ориентация директоров ЖК и УНТ с ростом магнитного поля будет меняться пороговым образом, как это было экспериментально обнаружено для суспензий УНТ в ЖК с отрицательной анизотропией диэлектрической проницаемости в электрическом поле [279, 280]. В разделе 3.3

настоящей главы для суспензий УНТ на основе ЖК с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости сначала рассматривается континуальная теория, в основе которой лежит термодинамический потенциал – свободная энергия Гельмгольца, минимизация которой по углам ориентации директоров ЖК и УНТ позволит получить систему уравнений ориентационного равновесия. В результате анализа и решения этой системы определены различные нематические ориентационные фазы композита, отличающиеся ориентацией директоров ЖК и УНТ относительно поля, а также найдены пороговые магнитные поля переходов между этими фазами. В следующем разделе 3.4 текущей главы рассмотрен тензорный вариант молекулярно-статистической теории среднего поля, в которой каждый из макроскопических тензоров ориентации ЖК-матрицы и ансамбля УНТ характеризуется двумя скалярными параметрами порядка, поэтому при таком подходе система уравнений ориентационного равновесия, получаемая в результате минимизации свободной энергии, содержит два уравнения равновесия для углов ориентации директоров ЖК и УНТ, как в континуальной теории, и четыре дополнительных интегральных уравнения самосогласования для параметров порядка. Представленная молекулярно-статистическая теория позволяет рассматривать как влияние температуры на ориентационную структуру ЖК и примесных УНТ – через параметры порядка, так и индуцируемые внешним магнитным полем ориентационные переходы – через углы ориентации директоров несущей ЖК-среды и примесных нанотрубок. Таким образом, еще одной задачей главы является построение связи между континуальной теорией и молекулярно-статистическим подходом, что позволяет определить температурные зависимости параметров континуальной теории, таких как поверхностная плотность энергии сцепления молекул ЖК и УНТ, анизотропии диамагнитной восприимчивости дисперсионной среды и примесной подсистемы, а также магнитных полей переходов между различными нематическими ориентационными фазами.

## 3.2. Объект исследования

В качестве объекта исследования выступает композитный материал – суспензия УНТ на основе ЖК. В рамках молекулярно-статистической теории такую систему можно представить в виде бинарной смеси, состоящей из  $N_n$  мезогенных молекул и  $N_p$  нанотрубок. В отличие от подхода, представленного в главе 2, здесь, помимо межмолекулярных взаимодействий, будем учитывать стерические и дисперсионные взаимодействия между нанотрубками. Таким образом, компоненты суспензии представляют собой системы анизометричных частиц, способные к спонтанному ориентационному упорядочению. Кроме этого, будем рассматривать случай мягкого планарного сцепления молекул нематика и нанотрубок, то есть в упорядоченном состоянии, когда отсутствует внешнее магнитное поле, главные оси нематического порядка – директоры ЖК и УНТ – должны совпадать. Будем полагать, что каждая молекула нематика обладает отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости, а нанотрубка – положительной. В этом случае включение магнитного поля будет вызывать конкуренцию различных ориентационных механизмов: длинные оси УНТ будут стремиться ориентироваться в направлении поля, а длинные оси молекул – ортогонально ему. Считается, что суспензия является безграничной, то есть отсутствует ориентирующее влияние ограничивающих поверхностей.

После описания объекта исследования перейдем непосредственно к построению теории.

## 3.3. Предварительный анализ ориентационных фаз суспензии на основе континуальной теории

### 3.3.1. Плотность свободной энергии

Для понимания того, как ЖК-композит УНТ ведет себя во внешнем магнитном поле, воспользуемся для предварительного анализа более простым континуальным подходом. За основу теоретического описания возьмем

результаты для ЖК-суспензии дипольных и квадрупольных частиц, представленные в разделе 1.3.1. В случае безграничного образца можно опустить вклады в плотность свободной энергии упругих деформаций поля директора (1.54) и эффекты сегрегации примесных частиц (1.60). Так как в роли примеси теперь рассматриваются квадрупольные частицы (УНТ), то вклады (1.56), учитывающие взаимодействия магнитных моментов частиц с внешним магнитным полем, также будут отсутствовать в плотности свободной энергии. Тогда, учитывая диамагнитные свойства компонентов суспензии (см. выражения (1.55) и (1.57)) и мягкое планарное сцепление молекул ЖК с поверхностью УНТ (1.58), запишем для плотности свободной энергии:

$$\mathcal{F}_{cont} = -\frac{1}{2}y_n\mu_0\chi_a^n(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 - \frac{1}{2}y_p\mu_0\chi_a^p(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})^2 - y_ny_p\frac{W}{d_p}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2. \quad (3.1)$$

Здесь  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  – соответственно директора ЖК и УНТ,  $y_p$  и  $y_n = 1 - y_p$  – объемные доли УНТ и ЖК соответственно,  $\chi_a^n$  и  $\chi_a^p$  – анизотропии диамагнитной восприимчивости ЖК и УНТ соответственно,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума,  $W$  – плотность энергии сцепления молекул ЖК с поверхностью УНТ,  $d_p$  – поперечный диаметр УНТ. Нужно отметить, что при записи выражения (3.1) можно пользоваться вкладками в плотность свободной энергии как для намагниченной (индекс ( $m$ )), так и для компенсированной (индекс ( $c$ )) суспензии. В последнем случае нужно лишь принять, что  $y_p^{(+)} + y_p^{(-)} = y_p$ , так как в силу квадрупольной природы УНТ параллельная и антипараллельная ориентации длинных осей нанотрубок относительно директора  $\mathbf{m}$  эквивалентны. В континуальных теориях ЖК-композитов наночастиц [39, 44, 47, 209] обычно принимается  $y_n = 1$  по причине малой концентрации примеси, однако в выражении (3.1) это допущение использоваться не будет для удобства сравнения с результатами рассматриваемой далее молекулярно-статистической теории.

### 3.3.2. Уравнения ориентационного равновесия

В присутствии магнитного поля  $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$  молекулы ЖК из-за отрицательной анизотропии диамагнитной восприимчивости будут стремиться повернуться ортогонально полю, а УНТ – параллельно ему, тогда ком-

поненты директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  можно представить в виде

$$\mathbf{n} = [\cos \Phi, \sin \Phi, 0], \quad \mathbf{m} = [\cos \Psi, \sin \Psi, 0]. \quad (3.2)$$

Выбор геометрии задачи представлен на рис. 3.1.

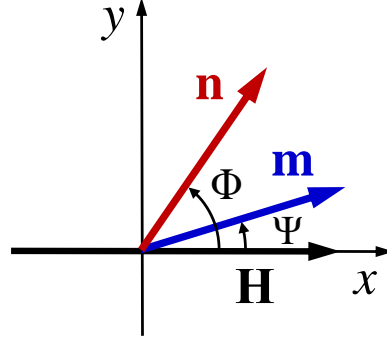


Рис. 3.1 – Геометрия задачи

Подставляя решения (3.2) в (3.1), получим

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{cont}(\Phi, \Psi) = & \frac{1}{2} y_n \mu_0 |\chi_a^n| H^2 \cos^2 \Phi - \\ & - \frac{1}{2} y_p \mu_0 \chi_a^p H^2 \cos^2 \Psi - y_n y_p \frac{W}{d_p} \cos^2(\Phi - \Psi). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Минимизация этого выражения по  $\Phi$  и  $\Psi$  позволяет получить уравнения ориентационного равновесия суспензии в магнитном поле:

$$\frac{1}{2} \mu_0 |\chi_a^n| H^2 \sin 2\Phi - y_p \frac{W}{d_p} \sin 2(\Phi - \Psi) = 0, \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{2} \mu_0 \chi_a^p H^2 \sin 2\Psi - y_n \frac{W}{d_p} \sin 2(\Phi - \Psi) = 0. \quad (3.5)$$

Система уравнений (3.4) и (3.5) имеет четыре различные решения, которые удовлетворяют условиям минимума плотности свободной энергии (3.3):

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}_{cont}}{\partial \Phi^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}_{cont}}{\partial \Psi^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}_{cont}}{\partial \Phi^2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}_{cont}}{\partial \Psi^2} - \left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}_{cont}}{\partial \Phi \partial \Psi} \right)^2 \geq 0. \quad (3.6)$$

С этими решениями можно сопоставить различные однородные ориентационные фазы. Рассмотрим эти фазы подробнее.

### 3.3.3. Ориентационные фазы

Первые два решения системы уравнений (3.4) и (3.5) соответствуют значениям  $\Phi = 0, \Psi = 0$  и  $\Phi = \pi/2, \Psi = \pi/2$ , чему отвечает планарное сцепление директоров ЖК и УНТ ( $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$ ). Согласно работам [209, 229, 230] сопоставим эти решения соответственно с первой планарной фазой (PN1) и второй планарной фазой (PN2). Фазе PN1 отвечает ориентационная структура, когда направления директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  совпадают с направлением поля  $\mathbf{H}$ , а в фазе PN2 векторы  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  направлены ортогонально полю  $\mathbf{H}$  (см. рис. 3.2). Третье решение  $\Phi = \pi/2, \Psi = 0$  отвечает случаю, когда директор ЖК  $\mathbf{n}$  ориентирован ортогонально полю, а директор УНТ  $\mathbf{m}$  – параллельно полю. Эта ориентационная структура отвечает гомеотропному сцеплению векторов  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  ( $\mathbf{n} \perp \mathbf{m}$ ), а соответствующую ей фазу назовем гомеотропной нематической (HN), или просто гомеотропной, согласно работам [47, 209, 229, 230]. Последнее решение отвечает угловой нематической фазе (AN), в которой углы ориентации директоров ЖК и УНТ могут принимать значения от 0 до  $\pi/2$  в зависимости от величины магнитного поля и материальных параметров системы [47, 209, 229, 230].

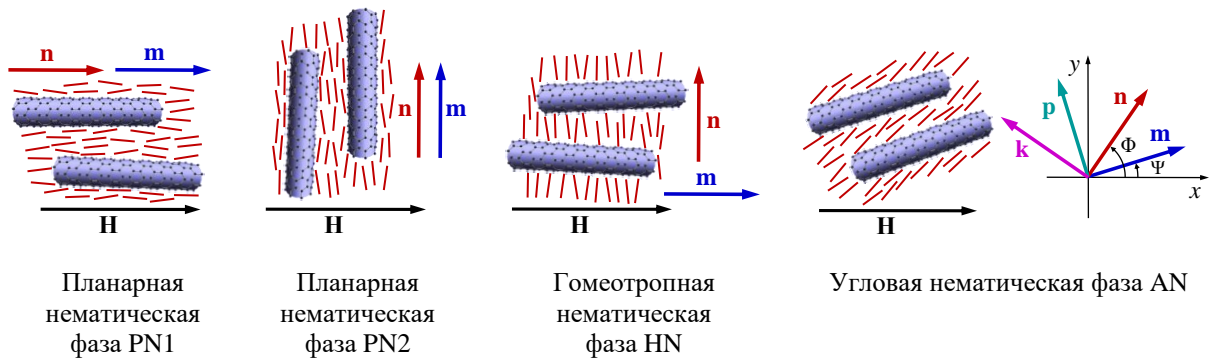


Рис. 3.2 – Ориентационные фазы суспензии УНТ в ЖК

Подставим вышеописанные решения для углов ориентации директоров ЖК и УНТ, отвечающие планарным фазам PN1, PN2 и гомеотропной фазе HN, в выражение для плотности свободной энергии (3.1). В результате

получим соответственно

$$\mathcal{F}_{cont}^{(\text{PN1})} = \mathcal{F}_{cont}(0, 0) = \frac{1}{2}y_n\mu_0 |\chi_a^n| H^2 - \frac{1}{2}y_p\mu_0\chi_a^p H^2 - y_n y_p \frac{W}{d_p}, \quad (3.7)$$

$$\mathcal{F}_{cont}^{(\text{PN2})} = \mathcal{F}_{cont}(\pi/2, \pi/2) = -y_n y_p \frac{W}{d_p}, \quad (3.8)$$

$$\mathcal{F}_{cont}^{(\text{HN})} = \mathcal{F}_{cont}(\pi/2, 0) = -\frac{1}{2}y_p\mu_0\chi_a^p H^2. \quad (3.9)$$

Из сравнения этих выражений видно, что в отсутствие магнитного поля  $H = 0$  плотности свободной энергии планарных фаз PN1 и PN2 совпадают и не превышают значения, отвечающего гомеотропной фазе HN. Значения плотностей свободной энергии (3.7) и (3.8) отличаются на величину

$$\mathcal{F}_{cont}^{(\text{PN1})} - \mathcal{F}_{cont}^{(\text{PN2})} = \frac{1}{2}y_n\mu_0 |\chi_a^n| H^2 (1 - \mathcal{B}), \quad (3.10)$$

где введено обозначение

$$\mathcal{B} = \frac{y_p\chi_a^p}{y_n |\chi_a^n|}. \quad (3.11)$$

Из (3.10) следует, что при  $\mathcal{B} > 1$  устойчивой является фаза PN1, а при  $\mathcal{B} < 1$  – фаза PN2. Таким образом, рассматриваемая континуальная теория предсказывает две разные последовательности переходов между описанными выше ориентационными фазами, которые имеют пороговый характер и могут происходить лишь при достижении магнитным полем некоторого критического значения. Первая последовательность переходов: PN1 – AN – HN, а вторая: PN2 – AN – HN. Конечной фазой всегда является гомеотропная HN-фаза, промежуточная – это угловая AN-фаза, а начальной фазой может быть как PN1, так и PN2.

Обсудим симметрию упомянутых выше нематических ориентационных фаз. Как видно на рис. 3.2, обе планарные фазы PN1 и PN2 соответствуют точечной группе симметрии  $D_{\infty h}$ . Гомеотропная фаза HN имеет более низкую симметрию  $D_{2h}$ , а угловая фаза AN – самую низкую симметрию  $C_{2h}$  с одной зеркальной плоскостью и осью  $C_2$ , перпендикулярной к ней. Симметрия угловой фазы AN легко может быть определена из уравнений ориентационного равновесия (3.4), (3.5) и компонент директоров ЖК и УНТ (3.2). Из (3.4) и (3.5) видно, что добавление значения  $\pi$  к  $\Phi$  и  $\Psi$  не меняет формы уравнений, и, таким образом, ось  $z$  лабораторной системы координат совпадает с осью  $C_2$  (см. рис. 3.1). Возможный двусный

характер ориентационного упорядочения ЖК-композита УНТ, индуцированного магнитным полем, будет рассмотрен ниже в рамках молекулярно-статистической теории. Симметрия ЖК, в том числе двуосный характер ориентационного упорядочения, подробно обсуждается в [281–285], а в случае ЖК-коллоидов, например, в [116, 286–288].

Здесь нужно отметить, что в приближении неограниченного образца описанные выше переходы являются своеобразным аналогом магнитных переходов Фредерикса [146, 209], так как существуют некоторые характерные пороговые поля, при достижении которых происходит переориентация директоров ЖК и УНТ. Перейдем к нахождению этих пороговых полей.

### 3.3.4. Поля ориентационных переходов

Найдем вначале пороговое поле перехода  $H_{\parallel}^{(1)}$  между фазами PN1 и AN. Вблизи  $H_{\parallel}^{(1)}$  отклонения директоров ЖК и УНТ от направления поля малы  $\Phi \ll 1$ ,  $\Psi \ll 1$ , тогда система уравнений (3.4) и (3.5) может быть линеаризована и приведена к следующему виду:

$$\left( \mu_0 |\chi_a^n| H^2 - 2y_p \frac{W}{d_p} \right) \Phi + 2y_p \frac{W}{d_p} \Psi = 0, \quad (3.12)$$

$$2y_n \frac{W}{d_p} \Phi - \left( \mu_0 \chi_a^p H^2 + 2y_n \frac{W}{d_p} \right) \Psi = 0. \quad (3.13)$$

Из условия существования решения этой системы уравнений получим выражение для порогового поля перехода между фазами PN1 и AN

$$H_{\parallel}^{(1)} = \sqrt{\mathcal{A}(\mathcal{B} - 1)}, \quad (3.14)$$

где введено обозначение

$$\mathcal{A} = \frac{2y_n W}{\mu_0 \chi_a^p d_p}, \quad (3.15)$$

а величина  $\mathcal{B}$  определена в (3.11).

Поле перехода  $H_{\parallel}^{(2)}$  между фазами PN2 и AN может быть найдено аналогичным способом. Вблизи  $H_{\parallel}^{(2)}$  значения углов  $\Phi$  и  $\Psi$  близки к  $\pi/2$ , то есть  $\Phi = \pi/2 - \delta\Phi$  и  $\Psi = \pi/2 - \delta\Psi$ , где  $\delta\Phi \ll 1$ ,  $\delta\Psi \ll 1$ . В этом случае система уравнений (3.4) и (3.5) может быть представлена в виде



разложения в степенной ряд по малым величинам  $\delta\Phi$  и  $\delta\Psi$ . Ограничиваясь первым порядком малости, получим

$$\left(\mu_0 |\chi_a^n| H^2 + 2y_p \frac{W}{d_p}\right) \delta\Phi - 2y_p \frac{W}{d_p} \delta\Psi = 0, \quad (3.16)$$

$$2y_n \frac{W}{d_p} \delta\Phi + \left(\mu_0 \chi_a^p H^2 - 2y_n \frac{W}{d_p}\right) \delta\Psi = 0. \quad (3.17)$$

Из условия существования решения этой системы получим выражение для порогового поля перехода между фазами PN2 и AN

$$H_{\parallel}^{(2)} = \sqrt{\mathcal{A}(1 - \mathcal{B})}. \quad (3.18)$$

Из выражений (3.14) и (3.18) видно, что они имеют действительные значения при  $\mathcal{B} > 1$  и  $\mathcal{B} < 1$  соответственно, так как  $\mathcal{A} > 0$ .

Найдем последнее пороговое поле перехода  $H_{\perp}$  из угловой AN-фазы в гомеотропную HN-фазу. Вблизи этого перехода директор УНТ  $\mathbf{m}$  слабо отклонен от направления поля  $\mathbf{H}$ , а директор ЖК  $\mathbf{n}$  почти ортогонален полю, то есть  $\Psi \ll 1$  и  $\Phi = \pi/2 - \delta\Phi$ , где  $\delta\Phi \ll 1$ . Раскладывая уравнения (3.4) и (3.5) в степенной ряд по малым  $\Psi$  и  $\delta\Phi$ , получим в низшем порядке

$$\left(\mu_0 |\chi_a^n| H^2 - 2y_p \frac{W}{d_p}\right) \delta\Phi - 2y_p \frac{W}{d_p} \Psi = 0, \quad (3.19)$$

$$2y_n \frac{W}{d_p} \delta\Phi - \left(\mu_0 \chi_a^p H^2 - 2y_n \frac{W}{d_p}\right) \Psi = 0. \quad (3.20)$$

Условие существования решения этой системы уравнений позволяет получить выражение для порогового поля перехода между фазами AN и HN

$$H_{\perp} = \sqrt{\mathcal{A}(1 + \mathcal{B})}. \quad (3.21)$$

Из найденных выражений (3.14), (3.18) и (3.21) видно, что они однозначно задают значения полей переходов между различными ориентационными фазами суспензии для конкретных значений объемной доли примеси  $y_p$ , анизотропий диамагнитной восприимчивости подсистем  $\chi_a^n$  и  $\chi_a^p$ , поверхностной плотности энергии сцепления молекул ЖК с УНТ  $W$  и поперечного диаметра нанотрубок  $d_p$ . Из этих выражений также видно, что поле  $H_{\perp}$  всегда больше  $H_{\parallel}^{(1)}$  и  $H_{\parallel}^{(2)}$ , что подтверждает вышесказанное о последовательности переходов между различными ориентационными нематическими фазами.

### 3.3.5. Выводы к континуальной теории

Представленная континуальная теория индуцируемых магнитным полем ориентационных фазовых переходов ЖК-композитов УНТ является весьма простой и позволяет описать имеющиеся нематические состояния системы в магнитном поле в случае конкуренции ориентационных механизмов. В результате решения уравнений (3.4) и (3.5), используя также найденные выражения для пороговых полей (3.14), (3.18) и (3.21), возможно без труда вычислить зависимости углов ориентации директоров ЖК и УНТ от величины приложенного магнитного поля, как это, например, было сделано для суспензий магнитных частиц в ЖК [47, 209, 234]. Однако континуальная теория не позволяет рассматривать эффекты, связанные с изменением температуры. В частности, за пределами теории находится возможность изучения зависимости плотности энергии сцепления молекул ЖК с поверхностью УНТ  $W$  и пороговых полей переходов  $H_{\parallel}^{(1)}$ ,  $H_{\parallel}^{(2)}$  и  $H_{\perp}$  от температуры. Кроме этого, физические свойства суспензии в магнитном поле и в его отсутствие должны отличаться, так как наличие поля приводит к появлению дополнительного ориентационного упорядочения как молекул ЖК, так и УНТ. Совместный учет влияния как температуры, так и магнитного поля на ориентационные состояния суспензии может быть осуществлен лишь в рамках молекулярно-статистической теории, которая будет рассмотрена далее.

## 3.4. Молекулярно-статистический подход

### 3.4.1. Двuosные тензоры ориентации и выбор параметров порядка

Как и в предыдущей главе будем рассматривать суспензию УНТ в НЖК как бинарную смесь, состоящую из  $N_n$  молекул и  $N_p$  нанотрубок. Компоненты суспензии представляет собой системы анизометричных частиц, способные к спонтанному ориентационному упорядочению. По этой причине ориентацию отдельной палочкообразной молекулы, находящейся

в точке  $\mathbf{r}_\alpha$ , и цилиндрической нанотрубки, находящейся в точке  $\mathbf{r}_\beta$ , будем соответственно характеризовать симметричными бесследовыми тензорами второго ранга

$$\nu_{ik}^\alpha = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \nu_{\alpha i} \nu_{\alpha k} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad e_{ik}^\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( e_{\beta i} e_{\beta k} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right). \quad (3.22)$$

Здесь единичный вектор  $\boldsymbol{\nu}_\alpha$  направлен вдоль главной оси  $\alpha$ -й молекулы нематика ( $\alpha = \overline{1, N_n}$ ), а единичный вектор  $\mathbf{e}_\beta$  направлен вдоль длинной оси  $\beta$ -й нанотрубки ( $\beta = \overline{1, N_p}$ ). В отличие от предыдущего варианта записи тензоров ориентации (2.1) и (2.2) в выражениях (3.22) учтено, что векторы  $\boldsymbol{\nu}_\alpha$  и  $\mathbf{e}_\beta$  являются единичными, то есть

$$\boldsymbol{\nu}_\alpha^2 = \mathbf{e}_\beta^2 = 1. \quad (3.23)$$

Макроскопические тензоры ориентации ЖК и УНТ находятся соответственно путем статистического усреднения тензоров (3.22):

$$\eta_{ik}^n = \langle \nu_{ik}^\alpha \rangle, \quad \eta_{ik}^p = \langle e_{ik}^\beta \rangle. \quad (3.24)$$

В присутствии магнитного поля из-за противоположных по знаку анизотропий диамагнитной восприимчивости подсистем директоры нематика и нанотрубок могут менять свою ориентацию, тогда в отличие от простой одноосной формы записи (2.3) выражения для макроскопических тензоров ориентации (3.24) должны быть представлены в двуосной форме [289, 290]

$$\eta_{ik}^n = \sqrt{\frac{3}{2}} R_n \left( l_i l_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} Q_n (n_i n_k - k_i k_k), \quad (3.25)$$

$$\eta_{ik}^p = \sqrt{\frac{3}{2}} R_p \left( l_i l_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} Q_p (m_i m_k - p_i p_k) \quad (3.26)$$

через тройки единичных ортогональных векторов

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= [\cos \Phi, \sin \Phi, 0], \quad \mathbf{l} = [0, 0, 1], \quad \mathbf{k} = \mathbf{l} \times \mathbf{n}, \\ \mathbf{m} &= [\cos \Psi, \sin \Psi, 0], \quad \mathbf{p} = \mathbf{l} \times \mathbf{m}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

где компоненты векторов  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  остаются такими же, как в континуальной теории (см. (3.2) и рис. 3.2). В матричной форме записи эти тензорные

параметры порядка можно представить как

$$\eta_{ik}^n = \sqrt{\frac{3}{2}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} (R_n - \sqrt{3}Q_n \cos 2\Phi) & \frac{1}{\sqrt{3}}Q_n \sin 2\Phi & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}}Q_n \sin 2\Phi & -\frac{1}{3} (R_n + \sqrt{3}Q_n \cos 2\Phi) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}R_n \end{pmatrix}, \quad (3.28)$$

$$\eta_{ik}^p = \sqrt{\frac{3}{2}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} (R_p - \sqrt{3}Q_p \cos 2\Psi) & \frac{1}{\sqrt{3}}Q_p \sin 2\Psi & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}}Q_p \sin 2\Psi & -\frac{1}{3} (R_p + \sqrt{3}Q_p \cos 2\Psi) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}R_p \end{pmatrix}. \quad (3.29)$$

Здесь введены скалярные параметры порядка как статистические средние от полиномов Лежандра  $P_2$ :

$$R_n = \langle P_2(\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\nu}) \rangle, \quad Q_n = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) - P_2(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\nu}) \rangle, \quad (3.30)$$

$$R_p = \langle P_2(\mathbf{l} \cdot \mathbf{e}) \rangle, \quad Q_p = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle P_2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}) - P_2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}) \rangle. \quad (3.31)$$

Тензоры ориентации ЖК (3.25) и УНТ (3.26) допускают три одноосные структуры с директорами  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{p}$  соответственно. При  $Q_n = 0$  получаем одноосный нематический ЖК с директором  $\mathbf{l}$ , аналогично для ансамбля примесных частиц при  $Q_p = 0$  – одноосную структуру с директором  $\mathbf{l}$ . При  $Q_n = \mp\sqrt{3}R_n$  получаем для ЖК одноосные структуры с директорами  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{k}$  соответственно, а для ансамбля УНТ при  $Q_p = \mp\sqrt{3}R_p$  – одноосные структуры с директорами  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{p}$  соответственно. Таким образом, параметры  $Q_n$  и  $Q_p$  характеризуют различие в вероятности ориентаций молекул ЖК относительно векторов  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{k}$ , а УНТ – относительно векторов  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{p}$ . Под действием магнитного поля главные оси нематического порядка  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  – директора ЖК и УНТ (см. рис. 3.2) – могут поворачиваться (переход в угловую фазу) вокруг вектора  $\mathbf{l}$ , который считается фиксированным. В этом случае параметры порядка  $Q_n$ ,  $R_n$ ,  $Q_p$  и  $R_p$  являются независимыми переменными, а для удобства можно ввести дополнительную систему пара-

метров порядка:

$$S_n = \frac{\sqrt{3}Q_n - R_n}{2} = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) \rangle,$$

$$D_n = \frac{Q_n + \sqrt{3}R_n}{2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle P_2(\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\nu}) - P_2(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\nu}) \rangle, \quad (3.32)$$

$$S_p = \frac{\sqrt{3}Q_p - R_p}{2} = \langle P_2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}) \rangle,$$

$$D_p = \frac{Q_p + \sqrt{3}R_p}{2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle P_2(\mathbf{l} \cdot \mathbf{e}) - P_2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}) \rangle. \quad (3.33)$$

Далее в основном будут рассматриваться положительные значения  $Q_n$  и  $Q_p$ , то есть случаи, когда главными осями нематического порядка ЖК и УНТ являются векторы  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  соответственно. Рассмотрение отрицательных значений  $Q_n$  и  $Q_p$ , при которых векторы  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{p}$  – главные оси нематического порядка ЖК и УНТ соответственно, является несколько избыточным, так как поворот векторов  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  вокруг направления  $\mathbf{l}$  учитывается с помощью углов  $\Phi$  и  $\Psi$ . Из определений (3.32) и (3.33) видно, что параметры  $S_n$  и  $S_p$  характеризуют степень упорядочения молекул ЖК и УНТ в направлениях  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  соответственно, а  $D_n$  и  $D_p$  служат мерой двуосности. Здесь следует отметить, что двуосное упорядочение, связанное с ненулевым параметром порядка  $D_n$ , специфично и для самих молекул ЖК, если они хиральны (см., например, [289, 291, 292]).

### 3.4.2. Плотность свободной энергии

Для построения теории ориентационного упорядочения ЖК-суспензии УНТ воспользуемся теорией среднего поля беспримесных НЖК и суспензий на их основе, которые соответственно рассмотрены в главах 1 и 2. Учтем дополнительно дисперсионное притяжение и стерическое отталкивание нанотрубок, а также аномально высокий диамагнетизм УНТ и их положительную анизотропию диамагнитной восприимчивости. В приближении среднего поля ОФР ансамбля анизометричных молекул и нанотрубок имеет вид

$$\mathcal{W}_c = (\mathcal{W}_{cn})^{N_n} (\mathcal{W}_{cp})^{N_p}, \quad (3.34)$$

где  $\mathcal{W}_{cn}$  и  $\mathcal{W}_{cp}$  представляют собой одночастичные ОФР молекул и УНТ соответственно по ориентациям их длинных осей. Обобщая выражения для свободных энергий стержнеобразных (цилиндрических) частиц, в роли которых выступают УНТ (1.34) и НЖК (1.47) из главы 1, а также выражение для свободной энергии ЖК-суспензий магнитных частиц (2.37), запишем безразмерную свободную энергию суспензии УНТ на основе НЖК во внешнем магнитном поле:

$$F_{mf} = \mathcal{F}_{mf} \frac{v_n}{\lambda V} = -\frac{1}{2} y_n^2 \eta_{ik}^n \eta_{ik}^n - \frac{1}{2} y_p^2 \gamma^2 (\omega_p + \kappa \tau) \eta_{ik}^p \eta_{ik}^p - y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik}^n \eta_{ik}^p - \\ - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \mathfrak{H}_i \mathfrak{H}_k (-y_n \eta_{ik}^n + y_p \gamma \xi \eta_{ik}^p) + y_n \tau \langle \ln \mathcal{W}_{cn} \rangle + y_p \gamma \tau \langle \ln \mathcal{W}_{cp} \rangle. \quad (3.35)$$

Здесь  $v_n$  – объем молекулы ЖК,  $v_p = \pi d_p^2 l_p / 4$  – объем цилиндрической УНТ,  $d_p$  и  $l_p$  – поперечный диаметр и длина УНТ соответственно,  $V$  – объем суспензии. Также здесь введена величина  $\lambda = A_n / v_n$ , которая является константой среднего поля Майера – Заупе [145], а  $A_n$  – энергия взаимодействия молекул ЖК между собой. Взаимодействие компонентов суспензии определяется посредством безразмерного параметра  $\omega = A_{np} / A_n$ , где  $A_{np}$  – энергия ориентационного взаимодействия между нанотрубками и молекулами ЖК. Параметр  $\omega_p = A_p / A_n$  описывает относительную роль энергии взаимодействия  $A_p$  между примесными УНТ. Далее будет рассматриваться случай положительных  $\omega$ , тогда в отсутствие магнитного поля предпочтительная ориентация длинных осей молекул нематика и УНТ должны совпадать, чему отвечает планарное сцепление УНТ с молекулами ЖК. Согласно работе [106] параметр  $\omega$  пропорционален энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей и форм-фактору частиц. Последний обращается в нуль, если частицы имеют сферическую форму, то есть  $\omega$  является также мерой анизотричности частиц: более вытянутым УНТ отвечают большие значения этого параметра. Параметр  $\kappa = 5\pi d_p l_p^2 / (16v_n) = 5l_p / (4\gamma d_p)$  учитывает исключенный объем УНТ во втором вириальном приближении для цилиндрических частиц, то есть стерическое отталкивание УНТ [191, 194, 293, 294]. В выражении (3.35) также введены безразмерные температура  $\tau = k_B T / \lambda$ , напряженность магнитного поля  $\mathfrak{H} = H \sqrt{\mu_0 |\tilde{\chi}_a^n| / \lambda}$  и параметр  $\gamma = v_n / v_p$ , отвечающий за относительные размеры молекул ЖК и УНТ. Параметр  $\xi = \tilde{\chi}_a^p / |\tilde{\chi}_a^n|$  отвечает за относительный вклад диамагнитных ориентацион-

ных механизмов, связанных с УНТ и ЖК, где  $\tilde{\chi}_a^n < 0$  и  $\tilde{\chi}_a^p > 0$  – анизотропии диамагнитной восприимчивости одной молекулы НЖК и одной УНТ соответственно. Чем выше значение  $\xi$ , тем бóльший вклад в магнитоориентационный отклик композита вносят УНТ. Как и ранее, угловые скобки в (3.35) обозначают статистическое усреднение по одночастичным ОФР  $\mathcal{W}_{cn}$  и  $\mathcal{W}_{cp}$  молекул ЖК и УНТ соответственно по ориентациям их длинных осей.

Важно отметить, что обезразмеривание свободной энергии суспензии  $\mathcal{F}_{mf}$  проводится с помощью множителя  $v_n/(\lambda V)$  и тем самым безразмерная величина  $F_{mf}$  по сути представляет собой объемную плотность свободной энергии. Для удобства сравнения результатов континуальной и молекулярно-статистической теорий далее везде будет использована именно плотность свободной энергии.

Согласно работе [191] (также см. раздел 1.2.3) для достаточно анизотричных частиц исключенные объемы двух нанотрубок, молекулы ЖК и УНТ, а также пары молекул нематика соответственно равны

$$\begin{aligned} v_e(\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{e}_\beta) &\approx 2d_p l_p^2 |\mathbf{e}_\alpha \times \mathbf{e}_\beta|, \\ v_e(\boldsymbol{\nu}_\alpha, \mathbf{e}_\beta) &\approx l_n l_p (d_n + d_p) |\boldsymbol{\nu}_\alpha \times \mathbf{e}_\beta|, \\ v_e(\boldsymbol{\nu}_\alpha, \boldsymbol{\nu}_\beta) &\approx 2d_n l_n^2 |\boldsymbol{\nu}_\alpha \times \boldsymbol{\nu}_\beta|. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Для оценок этих вкладов можно принять для диаметра молекулы нематика  $d_n \approx 0.5$  нм и для ее длины  $l_n \approx 4d_n \approx 2$  нм [145], а для УНТ [32–35] соответственно  $d_p \sim 2 - 20$  нм и  $l_p \sim 0.1 - 10$  мкм, тогда получим

$$\begin{aligned} v_e(\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{e}_\beta) &\sim 4 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^9 \text{ нм}^3, \\ v_e(\boldsymbol{\nu}_\alpha, \mathbf{e}_\beta) &\sim 5 \cdot 10^2 - 4.1 \cdot 10^5 \text{ нм}^3, \\ v_e(\boldsymbol{\nu}_\alpha, \boldsymbol{\nu}_\beta) &\sim 4 \text{ нм}^3. \end{aligned}$$

Из этих оценок видно, что даже для минимальных значений  $l_p$  и  $d_p$  исключенный объем между нанотрубками (3.36) на два порядка больше, чем исключенный объем между УНТ и молекулой ЖК (3.36), и на четыре порядка больше, чем исключенный объем только между молекулами нематика (3.36). Таким образом, в рассматриваемой модели достаточно учитывать лишь стерическое отталкивание примесных УНТ, что и сделано в выражении (3.35).

В нулевом магнитном поле ( $\mathfrak{H} = 0$ ), когда отсутствуют дисперсионное притяжение и стерическое отталкивание примесных частиц ( $\omega_p = \kappa = 0$ ), выражение (3.35) сводится к свободной энергии ЖК-суспензии анизометричных частиц (2.37), а при  $y_p = 0$  переходит в выражение для свободной энергии беспримесного НЖК в модели Майера – Заупе (1.47).

### 3.4.3. Уравнения ориентационного состояния

Для определения равновесных значений ОФР  $\mathcal{W}_{cn}$  и  $\mathcal{W}_{cp}$ , которые с помощью уравнений самосогласования (3.30) и (3.31) позволяют найти параметры порядка композита, нужно решить вариационную задачу о минимуме (3.35). Минимизация  $F_{mf}$  должна проводиться с дополнительными условиями нормировки ОФР, которые имеют вид

$$\int \mathcal{W}_{cn}(\boldsymbol{\nu}) d\boldsymbol{\nu} = 1, \quad \int \mathcal{W}_{cp}(\mathbf{e}) d\mathbf{e} = 1. \quad (3.37)$$

Перед тем как проводить процедуру варьирования, вычислим свертки тензоров (3.25) и (3.26), в результате получим

$$\begin{aligned} \eta_{ik}^n \eta_{ik}^n &= Q_n^2 + R_n^2, & \eta_{ik}^p \eta_{ik}^p &= Q_p^2 + R_p^2, \\ \eta_{ik}^n \eta_{ik}^p &= Q_n Q_p \cos 2(\Phi - \Psi) + R_n R_p. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Свертки тензоров  $\eta_{ik}^n$  и  $\eta_{ik}^p$  с вектором магнитного поля  $\mathfrak{H}$  дают

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{2}{3}} \mathfrak{H}_i \mathfrak{H}_k \eta_{ik}^n &= \frac{1}{3} \mathfrak{H}^2 \left( \sqrt{3} Q_n \cos 2\Phi - R_n \right), \\ \sqrt{\frac{2}{3}} \mathfrak{H}_i \mathfrak{H}_k \eta_{ik}^p &= \frac{1}{3} \mathfrak{H}^2 \left( \sqrt{3} Q_p \cos 2\Psi - R_p \right). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Нормировка тензоров  $\eta_{ik}^n$  и  $\eta_{ik}^p$  (см. выражения (3.25) и (3.26)) выбрана таким образом, чтобы их свертки имели простой вид.

После подстановки всех вычисленных свертки (3.38) и (3.39) в (3.35) выражение для плотности свободной энергии примет вид

$$\begin{aligned} F_{mf} &= -\frac{1}{2} y_n^2 (Q_n^2 + R_n^2) - \frac{1}{2} y_p^2 \gamma^2 (\omega_p + \kappa \tau) (Q_p^2 + R_p^2) - \\ &\quad - y_n y_p \gamma \omega (Q_n Q_p \cos 2(\Phi - \Psi) + R_n R_p) + \\ &\quad + \frac{1}{6} \mathfrak{H}^2 \left[ y_n \left( \sqrt{3} Q_n \cos(2\Phi) - R_n \right) - y_p \gamma \xi \left( \sqrt{3} Q_p \cos(2\Psi) - R_p \right) \right] + \\ &\quad + y_n \tau \langle \ln \mathcal{W}_{cn} \rangle + y_p \gamma \tau \langle \ln \mathcal{W}_{cp} \rangle, \end{aligned} \quad (3.40)$$



к которому необходимо добавить слагаемые

$$\Lambda_{cn} \left( \int \mathcal{W}_{cn}(\boldsymbol{\nu}) d\boldsymbol{\nu} - 1 \right) + \Lambda_{cp} \left( \int \mathcal{W}_p(\mathbf{e}) d\mathbf{e} - 1 \right) \quad (3.41)$$

для учета условий нормировки ОФР (3.37) с помощью метода множителей Лагранжа, где  $\Lambda_{cn}$  и  $\Lambda_{cp}$  – множители Лагранжа. Вариация (3.40) по  $\mathcal{W}_{cn}$  и  $\mathcal{W}_{cp}$  с учетом определений (3.30) и (3.31) позволяет получить нормированный результат для ОФР соответственно молекул и УНТ по ориентациям их длинных осей

$$\mathcal{W}_{cn}(\boldsymbol{\nu}) = \frac{\exp \left\{ \frac{2}{3} \varsigma_{cn} [P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) - P_2(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\nu})] - \frac{2}{3} \varrho_{cn} P_2(\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\nu}) \right\}}{\int \exp \left\{ \frac{2}{3} \varsigma_{cn} [P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) - P_2(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\nu})] - \frac{2}{3} \varrho_{cn} P_2(\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\nu}) \right\} d\boldsymbol{\nu}}, \quad (3.42)$$

$$\mathcal{W}_{cp}(\mathbf{e}) = \frac{\exp \left\{ \frac{2}{3} \varsigma_{cp} [P_2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}) - P_2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{e})] - \frac{2}{3} \varrho_{cp} P_2(\mathbf{l} \cdot \mathbf{e}) \right\}}{\int \exp \left\{ \frac{2}{3} \varsigma_{cp} [P_2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}) - P_2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{e})] - \frac{2}{3} \varrho_{cp} P_2(\mathbf{l} \cdot \mathbf{e}) \right\} d\mathbf{e}}, \quad (3.43)$$

где введены обозначения

$$\varrho_{cn} = -\frac{3}{2\tau} \left( y_n R_n + y_p \gamma \omega R_p + \frac{1}{6} \mathfrak{H}^2 \right), \quad (3.44)$$

$$\varsigma_{cn} = \frac{\sqrt{3}}{2\tau} \left( y_n Q_n + y_p \gamma \omega Q_p \cos 2(\Phi - \Psi) - \frac{\sqrt{3}}{6} \mathfrak{H}^2 \cos 2\Phi \right), \quad (3.45)$$

$$\varrho_{cp} = -\frac{3}{2\tau} \left( y_n \omega R_n + y_p \gamma (\omega_p + \kappa \tau) R_p - \frac{1}{6} \xi \mathfrak{H}^2 \right), \quad (3.46)$$

$$\varsigma_{cp} = \frac{\sqrt{3}}{2\tau} \left( y_n \omega Q_n \cos 2(\Phi - \Psi) + y_p \gamma (\omega_p + \kappa \tau) Q_p + \frac{\sqrt{3}}{6} \xi \mathfrak{H}^2 \cos 2\Psi \right). \quad (3.47)$$

Параметры порядка системы  $R_n$ ,  $Q_n$ ,  $R_p$  и  $Q_p$  могут быть определены с помощью условий самосогласования (3.30) и (3.31), где усреднение нужно проводить с помощью найденных ОФР (3.42) и (3.43), через соотношения

$$R_n = 1 - \frac{3}{2} \frac{\partial \ln J(\varrho_{cn}, \varsigma_{cn})}{\partial \varrho_{cn}}, \quad Q_n = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial \ln J(\varrho_{cn}, \varsigma_{cn})}{\partial \varsigma_{cn}}, \quad (3.48)$$

$$R_p = 1 - \frac{3}{2} \frac{\partial \ln J(\varrho_{cp}, \varsigma_{cp})}{\partial \varrho_{cp}}, \quad Q_p = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial \ln J(\varrho_{cp}, \varsigma_{cp})}{\partial \varsigma_{cp}}. \quad (3.49)$$

Здесь введено обозначение

$$J(\varrho, \varsigma) = \int_0^1 \exp \left\{ \varrho(1 - x^2) \right\} I_0 \left[ \varsigma(1 - x^2) \right] dx, \quad (3.50)$$

где  $I_0$  – модифицированная функция Бесселя первого рода.

Система уравнений ориентационного состояния (3.48) и (3.49) позволяет определить зависимости равновесных значений параметров порядка от температуры и напряженности магнитного поля. Согласно результатам анализа поведения композита во внешнем магнитном поле, проведенного на основе континуальной теории, систему уравнений (3.48) и (3.49) необходимо дополнить уравнениями ориентационного равновесия для углов ориентации директоров ЖК и УНТ  $\Phi$  и  $\Psi$  соответственно. Для этого нужно подставить найденные ОФР (3.42) и (3.43) в (3.40), в результате плотность свободной энергии примет вид

$$\begin{aligned} \Delta F_{mf} = & \frac{1}{2}y_n^2 (Q_n^2 + R_n^2 - 2R_n) + \frac{1}{2}y_p^2\gamma^2(\omega_p + \kappa\tau) (Q_p^2 + R_p^2 - 2R_p) + \\ & + y_n y_p \gamma \omega (Q_n Q_p \cos 2(\Phi - \Psi) + R_n R_p - R_n - R_p) + \\ & + \frac{1}{6}\mathfrak{H}^2 (-y_n + y_p \gamma \xi) - y_n \tau \ln J(\varrho_{cn}, \varsigma_{cn}) - y_p \gamma \tau \ln J(\varrho_{cp}, \varsigma_{cp}). \end{aligned} \quad (3.51)$$

Здесь  $\Delta F_{mf} = F_{mf} - F_{mf}^{(iso)}$ , где  $F_{mf}^{(iso)}$  – плотность свободной энергии изотропной фазы, для которой  $R_n, Q_n, R_p, Q_p$  и  $\mathfrak{H}$  равны нулю.

Путем минимизации (3.51) по  $\Phi$  и  $\Psi$  с учетом (3.30), (3.31), (3.48) и (3.49) получим

$$\mathfrak{H}^2 \sin 2\Phi - 2\sqrt{3}y_p \gamma \omega Q_p \sin 2(\Phi - \Psi) = 0, \quad (3.52)$$

$$\xi \mathfrak{H}^2 \sin 2\Psi - 2\sqrt{3}y_n \omega Q_n \sin 2(\Phi - \Psi) = 0. \quad (3.53)$$

Уравнения (3.52) и (3.53) для углов ориентации директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ , полученные на основе молекулярно-статистического подхода, являются аналогичными тем, что получены в рамках континуальной теории (3.4) и (3.5). Таким образом, система уравнений (3.48), (3.49) совместно с (3.52) и (3.53) позволяет не только описать индуцированные магнитным полем различные ориентационные фазы суспензии УНТ в ЖК, но и в отличие от уравнений континуальной теории (3.4) и (3.5) дает возможность изучить влияние температуры на степень упорядоченности компонентов композита. Это является существенно новым элементом молекулярно-статистической теории ЖК-композитов, так как обычно считается, что главные оси нематического порядка ЖК и примесных частиц фиксированы в пространстве и совпадают с направлением осей лабораторной системы координат.

Перейдем к получению выражений для пороговых полей переходов между нематическими фазами PN1, PN2, HN и AN, используя теперь результаты молекулярно-статистического подхода.

### 3.4.4. Поля ориентационных переходов

Уравнения (3.52) и (3.53) описывают те же ориентационные нематические фазы (PN1, PN2, HN и AN), что и (3.4), (3.5). Процедура нахождения пороговых полей переходов между этими фазами описана выше в разделе 3.3.4, здесь же будут представлены лишь итоговые результаты.

Поле перехода из планарной PN1 в угловую AN-фазу будет иметь вид

$$\mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)} = \sqrt{\tilde{\mathcal{A}}(\tilde{\mathcal{B}} - 1)}, \quad (3.54)$$

где

$$\tilde{\mathcal{A}} = \frac{2\sqrt{3}y_n\omega Q_n}{\xi}, \quad \tilde{\mathcal{B}} = \frac{y_p\gamma Q_p\xi}{y_n Q_n}. \quad (3.55)$$

Поля переходов PN2 – AN и AN – HN соответственно имеют вид

$$\mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)} = \sqrt{\tilde{\mathcal{A}}(1 - \tilde{\mathcal{B}})}, \quad (3.56)$$

$$\mathfrak{H}_{\perp} = \sqrt{\tilde{\mathcal{A}}(1 + \tilde{\mathcal{B}})}. \quad (3.57)$$

Выражения для пороговых полей (3.54), (3.56) и (3.57) теперь неявным образом зависят не только от температуры  $\tau$  через параметры порядка  $Q_n$  и  $Q_p$ , но и от магнитного поля  $\mathfrak{H}$ . Таким образом, определение полей переходов  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)}$ ,  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$  и  $\mathfrak{H}_{\perp}$  требует решения системы уравнений (3.48) и (3.49) совместно с условием равенства текущего значения поля  $\mathfrak{H}$  с одним из значений полей (3.54), (3.56) и (3.57) и фиксированных углов  $\Phi$  и  $\Psi$ . Так, для нахождения поля  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)}$  нужно принять  $\Phi = \Psi = 0$ , для  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$  –  $\Phi = \Psi = \pi/2$ , а для  $\mathfrak{H}_{\perp}$  –  $\Phi = \pi/2$  и  $\Psi = 0$ .

### 3.4.5. Связь параметров континуальной и молекулярно-статистической теорий

Из сравнения выражений для плотностей свободной энергии (3.3) и (3.40), приводя тригонометрические функции с углами  $\Phi$  и  $\Psi$  к одному виду, а также учитывая определения безразмерного поля  $\mathfrak{H} = H \sqrt{\mu_0 \tilde{\chi}_a^n / \lambda}$  и параметра  $\xi = \tilde{\chi}_a^p / |\tilde{\chi}_a^n|$ , можно выразить параметры континуальной теории через параметры молекулярно-статистического подхода:

$$\chi_a^n = \frac{2Q_n \tilde{\chi}_a^n}{\sqrt{3}v_n}, \quad \chi_a^p = \frac{2Q_p \tilde{\chi}_a^p}{\sqrt{3}v_p}, \quad \frac{W}{d_p} = \frac{2\lambda\omega}{v_p} Q_n Q_p. \quad (3.58)$$

Интересно отметить, что эти величины не зависят от параметров порядка  $R_n$  и  $R_p$ . В результате решения системы уравнений (3.48) и (3.49) для фаз PN1, PN2 или HN (в случае угловой AN-фазы эту систему нужно дополнить уравнениями (3.52) и (3.53)) можно вычислить зависимости параметров порядка  $Q_n$  и  $Q_p$ , а вместе с этим и зависимости параметров континуальной теории  $\chi_a^n$ ,  $\chi_a^p$  и  $W$ , от температуры и внешнего магнитного поля.

### 3.4.6. Оценка материальных параметров

Для дальнейших расчетов представим оценку безразмерных величин и параметров суспензии. Для типичного НЖК, такого как 5СВ [295], объем молекулы составляет  $v_n \approx 0.414 \text{ нм}^3$ . Анизотропию диамагнитной восприимчивости отдельной молекулы ЖК можно вычислить согласно [205] как  $|\tilde{\chi}_a^n| \approx |\chi_a^n| v_n \approx 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ нм}^3$ , где  $|\chi_a^n| \approx 2 \cdot 10^{-7}$  – анизотропия диамагнитной восприимчивости ЖК [205]. В рамках теории Майера – Заупе константа среднего поля  $\lambda$  связана с температурой перехода  $T_c^{LC}$  нематик – изотропная жидкость:  $\lambda = 4.55 k_B T_c^{LC}$  [145], что при  $T_c^{LC} \sim 300 \text{ К}$  дает  $\lambda \sim 10^{-20} \text{ Дж}$ , тогда безразмерное магнитное поле  $\mathfrak{H} = H \sqrt{\mu_0 |\tilde{\chi}_a^n| / \lambda}$  становится порядка единицы при  $H \approx 10^9 \text{ А м}^{-1}$ . Объемная доля УНТ в ЖК может меняться в широком диапазоне  $y_p = 10^{-5} - 10^{-2}$  согласно [34, 66, 68, 72, 296].

Оценим теперь параметры  $\gamma$ ,  $\kappa$  для разных длин и диаметров примесных УНТ, а также обсудим значения параметров сцепления  $\omega$  и  $\omega_p$ . Согласно экспериментальным данным длина УНТ, используемых для приготовления ЖК-суспензий [32–34, 68, 72, 296], варьируется в широком диапазоне значе-

ний  $l_p \sim 0.1 - 10$  мкм, а диаметр –  $d_p \sim 1 - 10$  нм. Тогда для параметра  $\gamma = v_n/v_p$  (здесь  $v_p = \pi d_p^2 l_p/4$ ) получаем оценку  $\gamma \sim 10^{-6} - 10^{-4}$ , а параметр  $\kappa = 5l_p/(4\gamma d_p)$  меняется в пределах  $\kappa \sim 10^4 - 10^6$ . Из этих оценок видно, что для УНТ параметр  $\kappa$  принимает большие значения, тогда при малых концентрациях нанотрубок  $y_p = 10^{-5} - 10^{-2}$  диаметром  $d_p \sim 1 - 10$  нм, длиной  $l_p \sim 0.1 - 10$  мкм и при температурах, близких к температуре перехода нематик – изотропная жидкость в чистом ЖК ( $\tau \approx 0.2$ ), притяжение УНТ является пренебрежимо малым по сравнению со стерическим отталкиванием. Таким образом, во всех выражениях для плотности свободной энергии молекулярно-статистической теории (3.35), (3.40) и (3.51), а также в уравнениях ориентационного состояния (3.48) и (3.49) в области существования упорядоченной и изотропной фаз вклад взаимодействий между УНТ ( $\omega_p + \kappa\tau$ ) является весьма близким к  $\kappa\tau$ . Это позволяет для малых концентраций примеси и при температурах, близких к точке перехода нематик – изотропная жидкость ( $\tau \approx 0.2$ ), пренебречь притяжением УНТ по сравнению со стерическим отталкиванием и тем самым в численных расчетах положить  $\omega_p = 0$ . Ранее было отмечено, что параметр  $\omega$ , отвечающий за ориентационное сцепление молекул ЖК и УНТ, связан с форм-фактором примесных частиц и для сильно анизометричных объектов, таких как УНТ, принимает большие значения. Основываясь на оценках, представленных в работе [108], и результатах раздела 2.2.2, можно рассматривать значения параметра сцепления из диапазона  $\omega = 1 - 10^2$ .

Обсудим диамагнитные свойства УНТ. В литературе имеется достаточно экспериментальных данных по расчету удельной молярной и массовой анизотропии диамагнитной восприимчивости УНТ [120,122,124,125,129]. Для определения анизотропии диамагнитной восприимчивости отдельной однослойной УНТ нужно знать ее массу, которая может быть определена согласно [297] по формуле

$$m_p = \frac{\pi l_p d_p}{\mathcal{G}}, \quad (3.59)$$

где  $\mathcal{G} = 1315 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  – обратная массовая плотность графена. Используя (3.59) для нанотрубок диаметром  $d_p = 2$  нм и длиной  $l_p = 100$  нм, получаем массу  $m_p = 4.78 \cdot 10^{-19}$  г. Согласно [120,125,129] массовая магнитная восприимчивость УНТ  $\chi_a^m \sim 4\pi \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$ , тогда соответственно для

единичной однослойной УНТ диаметром  $d_p = 2$  нм и длиной  $l_p = 100$  нм получим  $\tilde{\chi}_a^p = m_p \chi_a^m \approx 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ , что позволяет также произвести оценку параметра  $\xi = \tilde{\chi}_a^p / |\tilde{\chi}_a^n| = 10^4$ . Подобные рассуждения можно обобщить на случай многослойных УНТ, масса которых согласно [297] может быть вычислена по формуле

$$m_p = \frac{\pi l_p}{\mathcal{G}} \left[ q d_{int} + 2d_{s-s} \sum_{i=0}^{k-1} i \right]. \quad (3.60)$$

Здесь  $q$  – число слоев в нанотрубке,  $d_{int}$  – внутренний диаметр УНТ,  $d_{s-s}$  – расстояние между ближайшими слоями. Для многослойной нанотрубки с  $d_p = 20$  нм,  $d_{int} = 10$  нм,  $d_{s-s} = 0.34$  нм,  $q = 29$  и длиной  $l_p = 100$  нм получаем массу  $m_p = 1.35 \cdot 10^{-19}$  кг, что приблизительно на три порядка больше массы однослойной УНТ той же длины. Вместе с увеличением массы многослойных УНТ во столько же раз возрастает их анизотропия диамагнитной восприимчивости.

### 3.4.7. Граница абсолютной неустойчивости изотропной фазы

В отсутствие магнитного поля  $\mathfrak{H} = 0$  и при фиксированных углах  $\Phi = 0$  и  $\Psi = 0$  система уравнений ориентационного состояния (3.48) и (3.49) допускает три эквивалентных решения, которые описывают одноосные структуры с директорами ЖК и УНТ  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$  и  $\mathbf{k} = \mathbf{p}$  (см. определение (3.27) и рис. 3.2). Обычно для одноосных ЖК-структур считается, что направление директора ЖК совпадает с направлением оси  $z$  декартовой системы координат, как это было сделано в главе 2. В текущей задаче выделенное направление задается магнитным полем  $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$ , по этой причине удобно рассматривать упорядочение молекул ЖК и УНТ относительно направления  $\mathbf{n} = \mathbf{m} = (1, 0, 0)$ , совпадающего с направлением оси  $x$ . Кроме того, такая одноосная структура отвечает первой планарной нематической фазе PN1, которая является исходной для магнитоиндуцируемых переходов при соблюдении условия  $\tilde{\mathcal{B}} > 1$  (см. выражение (3.55)). В отсутствие магнитного поля для фазы PN1 параметры двуосности  $D_n$  и  $D_p$

равны нулю ( $Q_n = -\sqrt{3}R_n$  и  $Q_p = -\sqrt{3}R_p$ ), и, следовательно, остаются лишь два независимых параметра порядка  $S_n$  и  $S_p$ , определяющие степень упорядочения молекул ЖК и УНТ относительно направления  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$  (см. определения (3.32) и (3.33)). Для  $\tilde{\mathcal{B}} < 1$  с включением магнитного поля устойчивой является вторая планарная фаза PN2, и для описания степени ориентационного упорядочения компонентов суспензии можно пользоваться теми же параметрами порядка  $S_n$  и  $S_p$ , но только принять  $\Phi = \pi/2$  и  $\Psi = \pi/2$ .

Кроме вышеописанных упорядоченных фаз система уравнений ориентационного состояния (3.48) и (3.49) в отсутствие поля допускает изотропное решение ( $R_n = R_p = Q_n = Q_p = 0$  или  $S_n = S_p = D_n = D_p = 0$ ), которое теряет устойчивость при понижении температуры. Вблизи точки потери абсолютной устойчивости изотропной I-фазы  $\tau_*^{CNT}$ , называемой температурой Кюри – Вейсса, параметры порядка малы и уравнения (3.48) и (3.49) можно решить аналитически. В низшем порядке разложения по  $R_n$  и  $R_p$  в случае  $Q_n = Q_p = 0$  находим выражение для температуры Кюри – Вейсса:

$$\tau_*^{CNT} = \frac{y_n(5 - y_p\gamma\kappa) + 5y_p\gamma\omega_p}{10} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{20y_n y_p \gamma (5 - y_p \gamma \kappa) (\omega^2 - \omega_p)}{(y_n(5 - y_p \gamma \kappa) + 5y_p \gamma \omega_p)^2}} \right]. \quad (3.61)$$

В отсутствие стерических и дисперсионных взаимодействий между УНТ ( $\kappa = 0$  и  $\omega_p = 0$ ) это выражение принимает вид, полученный ранее (2.33). В случае беспримесного ЖК, когда  $y_p = 0$ , из формулы (3.61) легко получить температуру Кюри–Вейсса для чистого нематика  $\tau_* = \tau_*^{LC} = 0.2$  [145]. Таким образом, как видно из формулы (3.61), наличие примеси приводит к изменению температуры Кюри – Вейсса. В отсутствие только стерических взаимодействий ( $\kappa = 0$ ) из формулы (3.61) получаем

$$\tau_*^{CNT} \Big|_{\kappa=0} = \frac{y_n + y_p\gamma\omega_p}{10} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4y_n y_p \gamma (\omega^2 - \omega_p)}{(y_n + y_p \gamma \omega_p)^2}} \right]. \quad (3.62)$$

Как легко показать, подкоренное выражение в (3.62) положительно. При  $\omega_p = 0$ , то есть в отсутствие только дисперсионного притяжения УНТ, фор-

мула (3.61) принимает вид

$$\tau_*^{CNT}|_{\omega_p=0} = \frac{y_n}{10} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{20y_p\gamma\omega^2}{y_n(5 - y_p\gamma\kappa)}} \right]. \quad (3.63)$$

Как видно из этой формулы, должно выполняться неравенство  $\kappa < \kappa_l = 5/(y_p\gamma)$ , откуда с учетом определения параметра  $\kappa = 5l_p/(4\gamma d_p)$  находим  $y_p < y_p^{CNT} = 4d_p/l_p$ . Заметим, что полученное значение  $y_p^{CNT}$  отличается от результата Онзагера  $y_p^{iso} = 3.3d_p/l_p$  для очень длинных жестких стержней (см. раздел 1.2.3), поскольку при вычислении исключенного объема мы ограничились лишь одним слагаемым, зависящим от взаимной ориентации УНТ. Отметим также, что это значение не зависит от температуры, так как система жестких частиц является атермичной. При  $y_p > y_p^{CNT} = 4d_p/l_p$  система уравнений ориентационного состояния (3.48) и (3.49) имеет решения, отвечающие устойчивой высокотемпературной паранематической Р-фазе, в которой параметры порядка ЖК и примесной подсистем отличны от нуля. Эта паранематическая Р-фаза индуцирована стерическими отталкиваниями нанотрубок.

Обсудим теперь общие условия устойчивости паранематической фазы. Поскольку ее существование в отсутствие поля обусловлено стерическими отталкиваниями УНТ, найдем для суспензии критическую концентрацию нанотрубок  $y_p^*$ , выше которой изотропная I-фаза является абсолютно неустойчивой. Как уже обсуждалось выше, уравнения (3.48) и (3.49) допускают в отсутствие поля изотропное решение с нулевыми значениями всех параметров порядка при любых температурах и концентрациях УНТ. Однако, наряду с ним, при достаточно больших концентрациях  $y_p > y_p^*$  нанотрубок имеется решение, отвечающее паранематической Р-фазе, в которой длинные оси нанотрубок упорядочены силами стерического отталкивания, что вследствие ориентационного сцепления с молекулами приводит к частичному упорядочению молекул ЖК. В этом случае вклад  $\sim y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik}^n \eta_{ik}^p$  с константой  $\omega$  в выражении для плотности свободной энергии (3.35), отвечающий ориентационному сцеплению нанотрубок с ЖК-матрицей, аналогичен влиянию поля: спонтанное упорядочение нанотрубок ( $\eta_{ik}^p \neq 0$ ) индуцирует появление ориентационного порядка ЖК-матрицы ( $\eta_{ik}^n \neq 0$ ). Таким образом, для концентраций УНТ выше некоторого порогового значения  $y_p^*$



изотропное решение перестает быть термодинамически устойчивым, так как благодаря стерическому отталкиванию происходит упорядочение УНТ. Выясним условие существования нетривиального решения с ненулевыми параметрами порядка, отвечающего нематической фазе. Как ранее упоминалось в разделе 1.2.3, согласно подходу Онзагера [191] в системе сильно вытянутых частиц одни только стерические взаимодействия приводят к нематическому упорядочению. Такая система, как известно, является атермической, а переход между упорядоченной и неупорядоченной (изотропной) фазами зависит от концентрации примеси. Вблизи точки перехода  $y_p^*$  между упорядоченной и изотропной фазами параметры порядка ЖК и УНТ малы, что позволяет в низшем порядке разложения уравнений (3.48) и (3.49) по концентрации найти критическую концентрацию  $y_p^*$  нанотрубок, выше которой в отсутствие магнитного поля изотропная фаза является абсолютно неустойчивой:

$$y_p^* = \frac{5\tau - \gamma\omega^2 - \gamma(5\tau - 1)(\omega_p + \kappa\tau)}{2\gamma(\omega_p + \kappa\tau - \omega^2)} \times \\ \times \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{20\tau\gamma(5\tau - 1)(\omega_p + \kappa\tau - \omega^2)}{(5\tau - 5\tau\gamma(\omega_p + \kappa\tau) + \gamma(\omega_p + \kappa\tau - \omega^2))^2}} \right]. \quad (3.64)$$

В предельном случае отсутствия ориентационной связи между ЖК и УНТ ( $\omega = 0$ ) из этой формулы получаем

$$y_p^*|_{\omega=0} = \frac{5\tau}{\gamma(\omega_p + \kappa\tau)}. \quad (3.65)$$

Из выражения (3.65) видно, что с ростом энергии притяжения  $\omega_p$  либо энергии стерического отталкивания  $\kappa$  значение  $y_p^*$  уменьшается. При  $\omega_p = 0$ , то есть с учетом только стерического отталкивания, из формулы (3.65) находим полученный выше результат:

$$y_p^*|_{\omega=\omega_p=0} = y_p^{CNT} = \frac{5}{\gamma\kappa} = \frac{4d_p}{l_p}. \quad (3.66)$$

Таким образом, в ЖК-суспензии УНТ при  $y_p < y_p^*$  с ростом температуры в отсутствие магнитного поля происходит переход из упорядоченной фазы в изотропную жидкость. При  $y_p > y_p^*$  из-за стерического отталкивания УНТ и их ориентационной связи с молекулами ЖК появление изотропной фазы становится термодинамически невыгодным при любых температурах даже в отсутствие магнитного поля.

### 3.4.8. Диаграммы ориентационных фаз: влияние концентрации примеси и энергии сцепления

На рис. 3.3 представлены диаграммы ориентационных фаз суспензии на плоскости температура  $\tau$  – объемная доля УНТ  $y_p$ . Для расчетов брались значения энергии сцепления  $\omega = 10$ ,  $\omega_p = 0$  и диаметр УНТ  $d_p = 2$  нм. Рис. 3.3 (а) построен для длинных УНТ с  $l_p = 1$  мкм ( $\gamma = 1.32 \cdot 10^{-4}$ ,  $\kappa = 4.75 \cdot 10^6$ ), а рис. 3.3 (б) – для коротких УНТ с  $l_p = 0.1$  мкм ( $\gamma = 1.32 \cdot 10^{-3}$ ,  $\kappa = 4.75 \cdot 10^4$ ). Изотропной I-фазе отвечают нулевые параметры порядка  $S_n$  и  $S_p$ , правее вертикальных кривых находится паранематическая P-фаза, для которой  $S_n \gtrsim 0$ ,  $S_p > 0$ , внизу находится нематическая фаза (первая планарная PN1), в которой  $S_n > 0$ ,  $S_p > 0$ .

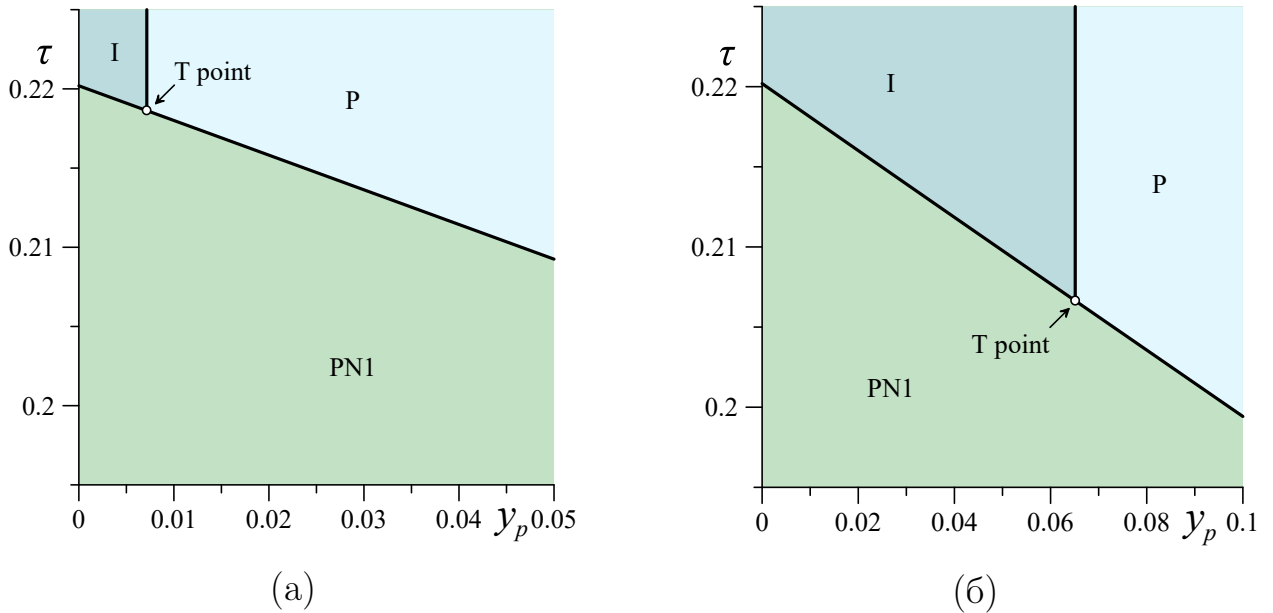


Рис. 3.3 – Диаграммы ориентационных фаз суспензии на плоскости температура  $\tau$  – объемная доля примеси  $y_p$  для  $\omega = 10$  и  $d_p = 2$  нм в случае (а) длинных ( $l_p = 1$  мкм) и (б) коротких ( $l_p = 0.1$  мкм) УНТ

Как было отмечено выше, в отсутствие внешнего магнитного поля суспензия является одноосной, по этой причине для всех упорядоченных фаз на рис. 3.3 выполняется условие  $D_n = D_p = 0$ . Здесь нужно отметить, что все кривые, соответствующие границам фаз, отвечают фазовым переходам первого рода. На рис. 3.3 присутствует тройная T-точка (T point), в которой сосуществуют планарная нематическая (PN1), паранематическая (P) и изотропная (I) фазы. С уменьшением аспектного отношения УНТ  $l_p/d_p$  с 500 до 50 значительно увеличивается значение объемной доли УНТ, отве-

чающее тройной точке, с  $y_p = y_p^T = 0.00715$  до  $y_p = y_p^T = 0.06513$  соответственно. В отличие от работы [136], в которой рассмотрение проведено в рамках обобщенной теории Ландау – де Жена, с ростом объемной доли примесных частиц температура равновесного перехода из нематической фазы в изотропную либо из нематической фазы в паранематическую уменьшается с увеличением  $y_p$ . В работе [73] также экспериментально установлено, что с ростом концентрации нанотрубок происходит уменьшение температуры перехода нематик – изотропная жидкость. В работе [149] показано, что для суспензий жестких примесных частиц с аспектным отношением  $l_p/d_p = 50$  их взаимное притяжение может приводить к непрерывному температурному переходу из нематической в паранематическую фазу, то есть существует значение объемной доли примеси, отвечающее критической точке. Далее будет показано, что для исследуемых значений параметров суспензии такое возможно для больших значений энергии сцепления  $\omega > 10^2$ .

На рис. 3.4 представлены диаграммы ориентационных фаз суспензии на плоскости температура  $\tau$  – энергия сцепления  $\omega$ . Для расчетов брались объемная доля примеси  $y_p = 0.02$  и диаметр УНТ  $d_p = 2$  нм. Здесь рис. 3.4 (а) построен для длинных УНТ с  $l_p = 1$  мкм, а рис. 3.4 (б) – для коротких УНТ с  $l_p = 0.1$  мкм ( $\gamma = 1.32 \cdot 10^{-3}$ ,  $\kappa = 4.75 \cdot 10^4$ ). В случае длинных УНТ (см. рис. 3.4 (а)) используемая в расчетах объемная доля примеси  $y_p = 0.02$  превышает критическое значение  $y_p^{CNT} = 0.00798$  (см. выражение (3.66)), в результате чего стерические взаимодействия индуцируют ориентационный порядок УНТ даже в отсутствие ориентационной связи между компонентами суспензии ( $\omega = 0$ ) и появление изотропной I-фазы становится термодинамически невыгодным, а вместе с этим отсутствует и тройная точка. На рис. 3.4 (а) значение энергии сцепления  $\omega_c = 3883.0$  отвечает критической точке (C point), где нематическая и паранематическая фазы становятся неразличимы. На этом рисунке значениям  $\omega > \omega_c$  отвечает сверхкритическая область. В случае коротких УНТ (см. рис. 3.4 (б)) объемная доля примеси  $y_p$  не превышает критического значения  $y_p^{CNT} = 0.0798$ , а значит, даже при  $\omega = 0$  стерическое взаимодействие не приводит к упорядочению УНТ. Из рис. 3.4 (б) видно, что с появлением изотропной I-фазы возникает и тройная точка, для которой энергия сцепления  $\omega = \omega_T = 53.243$ . Сверхкри-

тическая область отвечает значениям энергии сцепления  $\omega > \omega_c = 390.28$ . Из рис. 3.4 видно, что с ростом энергии сцепления  $\omega$  температура переходов нематическая фаза – изотропная фаза (PN1–I) и нематическая фаза – паранематическая фаза (PN1–P) слабо увеличивается по сравнению с температурой перехода паранематическая фаза – изотропная фаза (P–I), которая быстро возрастает с увеличением  $\omega$ .

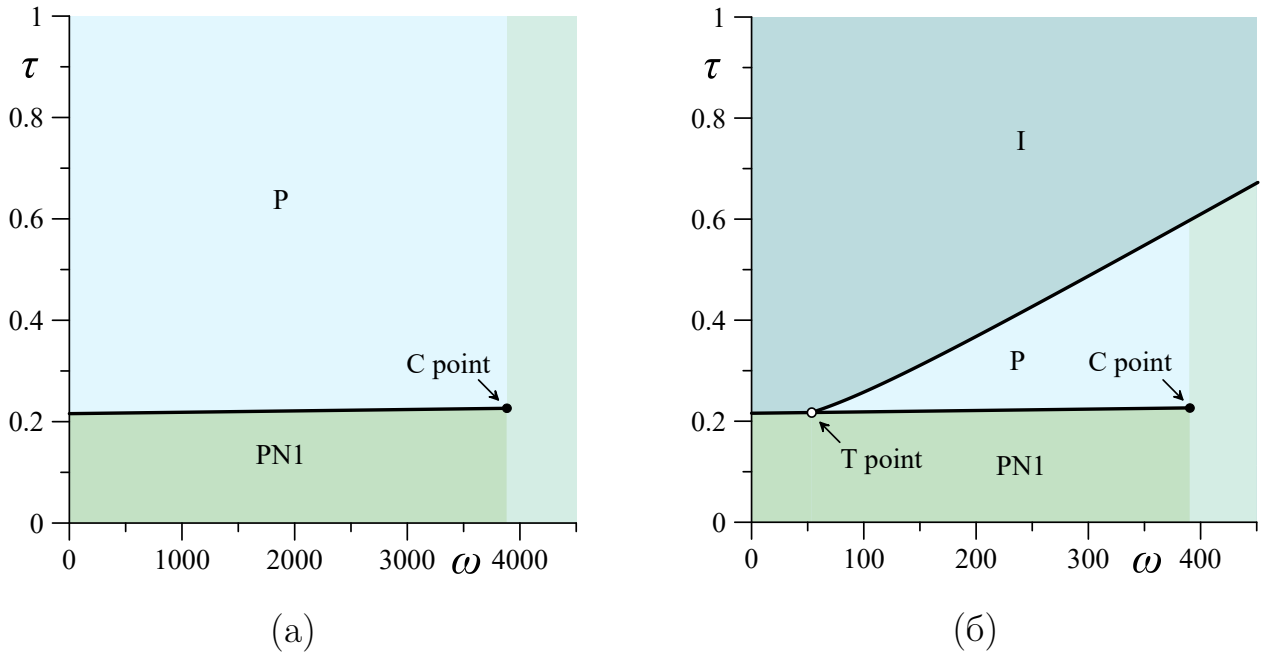


Рис. 3.4 – Диаграммы ориентационных фаз суспензии на плоскости температура  $\tau$  – энергия сцепления  $\omega$  для  $y_p = 0.02$  и  $d_p = 2$  нм в случае (а) длинных ( $l_p = 1$  мкм) и (б) коротких ( $l_p = 0.1$  мкм) УНТ

### 3.4.9. Температурные зависимости параметров порядка

Перед тем как рассмотреть влияние магнитного поля на ориентационную структуру композита нужно обсудить температурные зависимости параметров порядка суспензии при  $\mathfrak{H} = 0$ . На рис. 3.5 представлены такие зависимости, где сплошными линиями отмечены устойчивые решения, а пунктирными – неустойчивые и метастабильные. Все дальнейшие расчеты проводились при следующих фиксированных значениях материальных параметров:  $y_p = 0.02$ ,  $\gamma = 1.32 \cdot 10^{-3}$ ,  $\kappa = 4.75 \cdot 10^4$  (короткие УНТ с  $d_p = 2$  нм,  $l_p = 0.1$  мкм) и  $\omega_p = 0$ . Как уже отмечалось ранее, в отсутствие магнитного поля  $\mathfrak{H} = 0$  для фиксированных углов  $\Phi = 0$  и  $\Psi = 0$  система

уравнений ориентационного состояния (3.48) и (3.49) допускает три эквивалентных решения, которые описывают одноосные структуры с директорами ЖК и УНТ  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$  и  $\mathbf{k} = \mathbf{p}$  (см. определение (3.27) и рис. 3.2). В качестве примера на рис. 3.5 представлено одно из таких решений, где главным осям нематического порядка ЖК и УНТ отвечают векторы  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  соответственно – первая планарная фаза PN1. В этом случае параметры двуосности  $D_n$  и  $D_p$  равны нулю ( $Q_n = -\sqrt{3}R_n$  и  $Q_p = -\sqrt{3}R_p$ ) и остаются лишь два независимых параметра порядка  $S_n$  и  $S_p$ , определяющие степень упорядочения молекул ЖК и УНТ относительно направления  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$  (см. определения (3.32) и (3.33)).

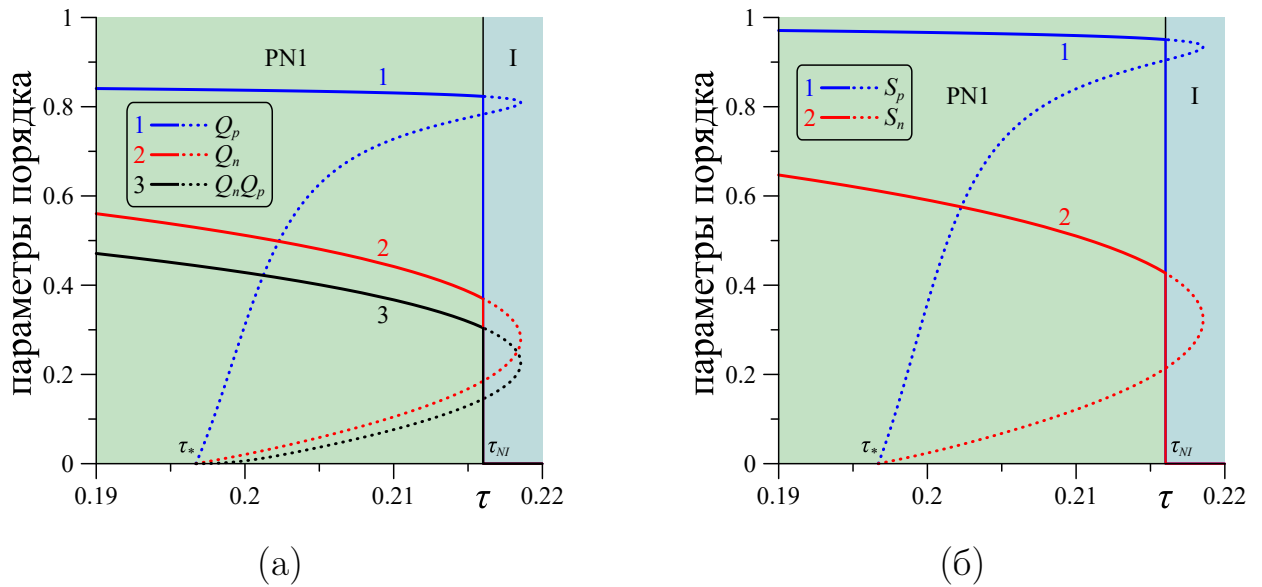


Рис. 3.5 – Температурные зависимости параметров порядка ЖК и УНТ для  $\omega = 10$ : (а) – параметры порядка ЖК и УНТ, отвечающие за степень упорядоченности молекул и примесных частиц относительно директора  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$  при  $\Phi = \Psi = 0$ ; (б) – параметры порядка, определяющие температурные зависимости параметров континуальной теории (3.58)

Температурные зависимости  $S_n$  и  $S_p$  представлены на рис. 3.5 (а), из которого видно, что с ростом  $\tau$  упорядочение длинных осей молекул и УНТ уменьшается и при достижении температурой критического значения  $\tau = \tau_{NI} = 0.21601$  происходит фазовый переход первого рода из упорядоченной PN1-фазы в изотропную I-фазу с нулевыми значениями параметров порядка в соответствии с фазовыми диаграммами, представленными на рис. 3.3 (б) и 3.4 (б). Температура перехода  $\tau_{NI}$  может быть определена из совместного решения системы уравнений ориентационного состояния (3.48)

и (3.49) и дополнительного условия равенства плотностей свободной энергии упорядоченной и изотропной фаз  $\Delta\mathcal{F}_{mf} = 0$  (см. выражение (3.40)). Значение температуры Кюри – Вейсса  $\tau_*^{CNT} = 0.19670$  определялось с помощью формулы (3.63). Более подробно с температурными и концентрационными зависимостями параметров порядка ЖК и УНТ можно ознакомиться в работах [205, 206].

На рис. 3.5 (б) представлены температурные зависимости параметров порядка  $Q_n, Q_p$  и их произведения  $Q_n Q_p$  (см. выражения (3.30) и (3.31)), которые позволяют рассчитать температурные зависимости параметров континуальной теории  $\chi_a^n, \chi_a^p$  и  $W$  согласно соотношениям (3.58). Из рис. 3.5 видно, что параметры порядка ансамбля УНТ  $S_p$  и  $Q_p$  слабо зависят от температуры, в то время как для ЖК-подсистемы характерно существенное уменьшение упорядочения с ростом температуры. Это также приводит к значительному уменьшению анизотропии диамагнитной восприимчивости ЖК  $\chi_a^n$  и поверхностной плотности энергии сцепления ЖК и УНТ  $W$  (см. красная и черная кривая на рис. 3.5 (б) соответственно). Для используемых в дальнейших расчетах температуры  $\tau = 0.21$  и энергии сцепления  $\omega = 10$  в соответствии с выражением (3.58) получим  $W = 4.7 \cdot 10^{-4}$  Дж м<sup>-2</sup>, что вполне согласуется с экспериментальными данными [67].

### 3.4.10. Диаграммы ориентационных фаз: влияние магнитного поля

Перейдем к рассмотрению эффектов, связанных с наличием магнитного поля. На рис. 3.6 представлена диаграмма ориентационных нематических фаз ЖК-суспензии УНТ на плоскости магнитное поле  $\mathfrak{H}$  – параметр  $\xi$ , который отвечает за относительный вклад двух диамагнитных (квадрупольных) ориентационных механизмов влияния магнитного поля на структуру ЖК-композита. Из рис. 3.6 видно, что существует критическое значение параметра  $\xi = \xi_c = 19739.67$ , выше которого, то есть при  $\xi > \xi_c$ , с включением магнитного поля устойчивой является планарная фаза PN1, а при  $\xi < \xi_c$  – планарная фаза PN2. Само значение  $\xi_c$  может быть найдено с помощью совместного решения системы уравнений ориентационного состояния (3.48)

и (3.49) с дополнительным условием равенства пороговых полей  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)}$  и  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$ , которое сводится к простому уравнению  $\tilde{\mathcal{B}} = 1$  (см. выражения (3.55)). С ростом магнитного поля обе планарные фазы PN1 и PN2 перестают быть устойчивыми и происходит своеобразный переход Фредерикса в угловую AN-фазу соответственно при  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)}$  и  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$ . В больших полях, превышающих значение  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_{\perp}$ , устойчивой является HN-фаза.

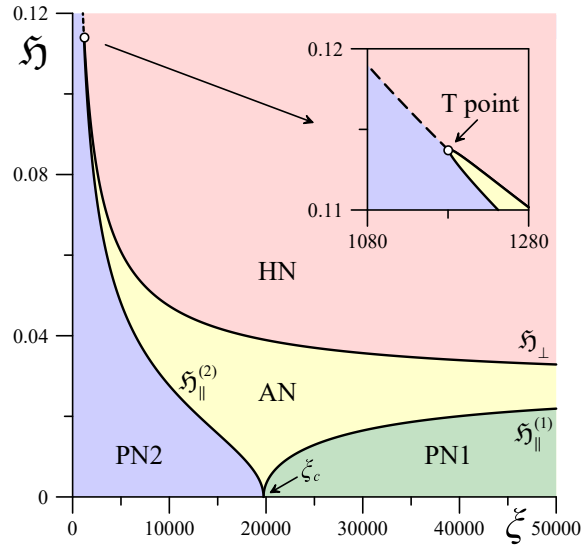


Рис. 3.6 – Диаграмма ориентационных фаз суспензии на плоскости магнитное поле  $\mathfrak{H}$  – параметр  $\xi$  для  $\tau = 0.21$  и  $\omega = 10$

На врезке рис. 3.6 показана часть диаграммы, содержащая тройную Т-точку (T point,  $\xi = \xi_T = 1181.22$ ), где сосуществуют вторая планарная, угловая и гомеотропная нематические фазы. Из рис. 3.6 видно, что при стремлении  $\xi$  к значению  $\xi_T$  разность пороговых полей  $\mathfrak{H}_{\perp} - \mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$  уменьшается и в самой Т-точке обращается в нуль. Обнаружено, что при  $\xi < \xi_T$  с ростом магнитного поля молекулы ЖК остаются ориентированы преимущественно ортогонально полю  $\Phi = \pi/2$  с главной осью нематического порядка  $\mathbf{n}$ , в то время как длинные оси УНТ разворачиваются ортогонально полю, но при этом направление директора УНТ  $\mathbf{m}$  остается фиксированным, то есть  $\Psi = \pi/2$  (см. рис. 3.2). С ростом магнитного поля параметр порядка нанотрубок  $Q_p$  уменьшается и достигает нулевого значения, которому отвечает штриховая линия на рис. 3.6. Для этой линии параметр порядка  $R_p$  является отрицательным, чему отвечает ориентационная анизотропия типа «легкая плоскость», то есть длинные оси УНТ ориентируются в плоскости, ортогональной вектору  $\mathbf{l}$ . С дальнейшим ростом магнитного поля параметр

$Q_p$  становится отрицательным и увеличивается по абсолютному значению. Таким образом, при  $\xi < \xi_T$  отсутствуют своеобразные переходы Фредерикса, происходит переориентация УНТ без поворота главной оси нематического порядка  $\mathbf{m}$  – прямой переход планарная PN2-фаза – гомеотропная HN-фаза. Положительным значениям  $Q_p$  отвечает планарная фаза PN2, а отрицательным – гомеотропная фаза HN с главными осями нематического порядка УНТ  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{p}$  соответственно (см. рис. 3.2).

На рис. 3.7 представлены диаграммы ориентационных фаз суспензии на плоскости магнитное поле  $\mathfrak{H}$  – энергия сцепления  $\omega$  для  $\xi = 3 \cdot 10^4$  и  $\xi = 10^4$  соответственно. Из рис. 3.7 (а) видно, что для больших энергий сцепления имеет место последовательность переходов PN1 – AN – HN. С уменьшением  $\omega$  первая планарная фаза PN1 становится неустойчивой, и при  $\omega_T < \omega < \omega_c$  последовательность переходов сменяется на PN2 – AN – HN, где  $\omega_c = 1.01$  (см. врезку на рис. 3.7 (а)), а значение энергии сцепления  $\omega = \omega_T = 0.62$  отвечает Т-точке. В случае слабого сцепления  $\omega < \omega_T$  с ростом поля существует лишь прямой переход из планарной PN2-фазы в гомеотропную HN-фазу.

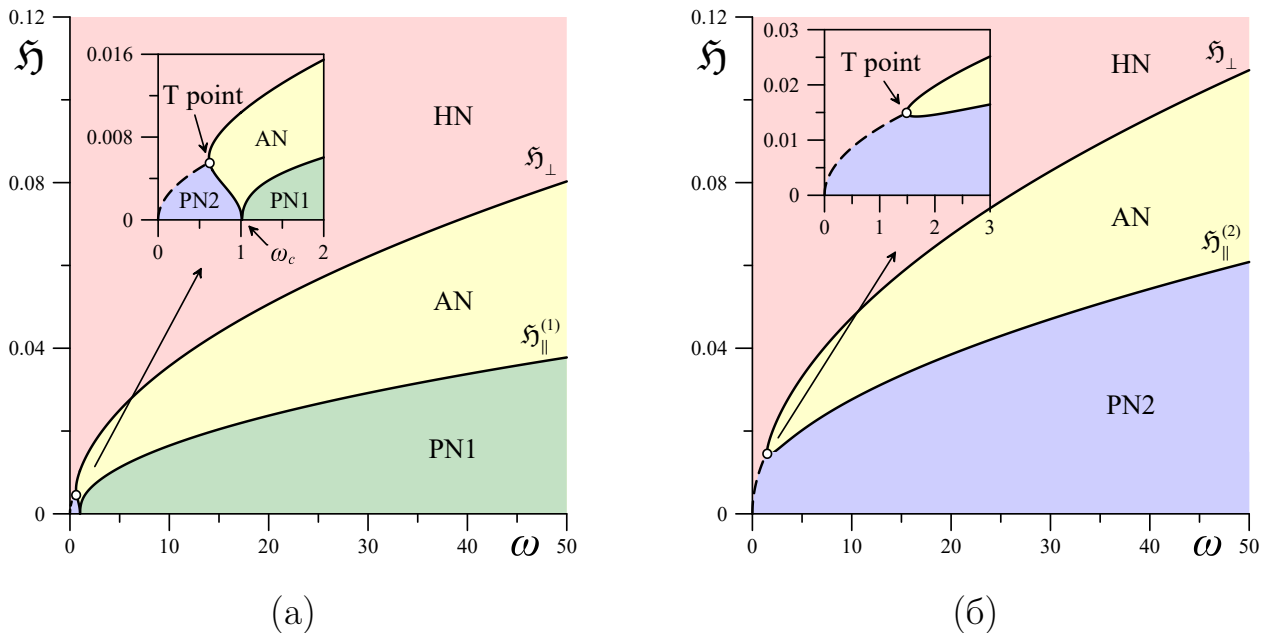


Рис. 3.7 – Диаграмма ориентационных фаз суспензии на плоскости магнитное поле  $\mathfrak{H}$  – энергия сцепления  $\omega$  при  $\tau = 0.21$  для (а)  $\xi = 3 \cdot 10^4$  и (б)  $\xi = 10^4$

Как видно из рис. 3.7 (б), для  $\xi = 10^4$  планарная фаза PN1 является неустойчивой для любых положительных  $\omega$ , но как и в предыдущем случае



существует Т-точка  $\omega = \omega_T = 1.48$ , левее которой под действием магнитного поля происходит прямой переход из планарной фазы PN2 в гомеотропную фазу HN. На рис. 3.7 прямым переходам отвечают штриховые линии, для которых, как и для фазовой диаграммы, представленной на рис. 3.6, параметр порядка УНТ  $Q_p$  обращается в нуль, то есть при прямом переходе происходит смена знака  $Q_p$ , чему отвечает переориентация УНТ в направлении поля.

На рис. 3.8 представлены диаграммы ориентационных фаз суспензии на плоскости магнитное поле  $\mathfrak{H}$  – температура  $\tau$  для  $\xi = 3 \cdot 10^4$  и  $\xi = 10^4$  соответственно. Сплошные линии отвечают пороговым полям перехода между ориентационными фазами, а штрихпунктирные линии – равновесным фазовым переходам первого рода из сильноупорядоченных нематических фаз PN1, PN2, AN и HN в слабоупорядоченную паранематическую Р-фазу. На рис. 3.8 слабоупорядоченная паранематическая Р-фаза появляется в результате действия магнитного поля на ЖК-суспензию, в то время как на рис. 3.3 и 3.4 появление высокотемпературной слабоупорядоченной паранематической Р-фазы становится возможным благодаря стерическим взаимодействиям УНТ и наличию ориентационной связи между компонентами суспензии.

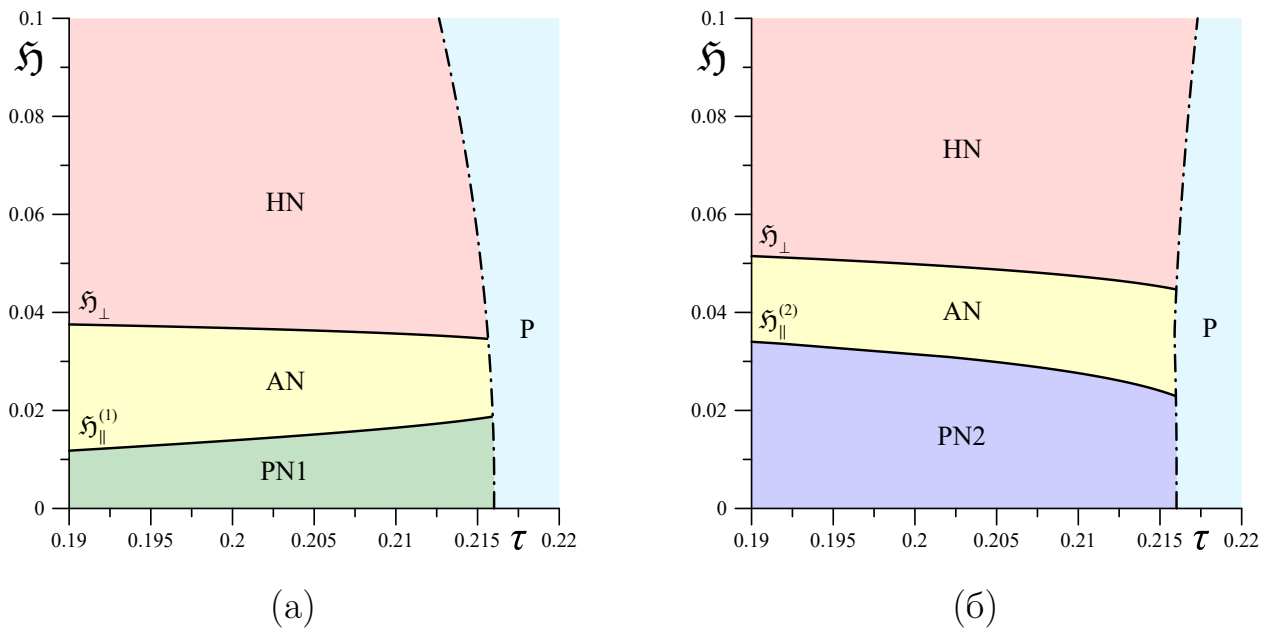


Рис. 3.8 – Диаграмма ориентационных фаз суспензии на плоскости магнитное поле  $\mathfrak{H}$  – температура  $\tau$  при  $\omega = 10$  для (а)  $\xi = 3 \cdot 10^4$  и (б)  $\xi = 10^4$

Из рис. 3.8 видно, что с ростом температуры поле перехода  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)}$  увеличивается, а  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$  – уменьшается, то есть магнитное поле стабилизирует начальную ориентационную структуру нематика в PN1-фазе и дестабилизирует в PN2-фазе. Поле перехода из угловой AN-фазы в гомеотропную HN-фазу  $\mathfrak{H}_{\perp}$  для обоих случаев убывает с ростом температуры. Здесь нужно отметить интересный момент, что при  $\xi = 3 \cdot 10^4$  (см. рис. 3.8 (а)) с ростом магнитного поля для перехода в паранематическую P-фазу требуются меньшие температуры, то есть магнитное поле дестабилизирует гомеотропную HN-фазу, а для  $\xi = 10^4$  (см. рис. 3.8 (б)) наблюдается противоположный эффект: магнитное поле стабилизирует гомеотропную HN-фазу и с ростом  $\mathfrak{H}$  для перехода в P-фазу требуются более высокие температуры.

### 3.4.11. Магнитоориентационный отклик суспензии

На рис. 3.9 и 3.10 представлены ориентационные отклики ЖК-компози́та УНТ на внешнее магнитное поле для  $\xi = 3 \cdot 10^4 > \xi_c$  и  $\xi = 10^4 < \xi_c$  соответственно. В первом случае согласно диаграммам, представленным на рис. 3.6 и 3.7 (а), включение магнитного поля приводит к преимущественной ориентации длинных осей молекул ЖК и УНТ в направлении поля  $\mathbf{H}$ , то есть устойчивой является первая планарная PN1-фаза, для которой  $\Phi = 0$  и  $\Psi = 0$  (см. рис. 3.2 и 3.9 (а)). Планарная фаза PN1 перестает быть устойчивой при достижении магнитным полем первого порогового значения  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)} = 0.01647$ , выше которого происходит своеобразный переход Фредерикса в угловую AN-фазу. В этой фазе углы ориентации директоров ЖК и УНТ увеличиваются с ростом поля, то есть из-за отрицательной анизотропии диамагнитной восприимчивости длинные оси молекул нематика поворачиваются ортогонально полю, увлекая за собой УНТ вследствие ориентационной связи между компонентами композита. С дальнейшим ростом магнитного поля из-за положительной анизотропии диамагнитной восприимчивости нанотрубки начинают обратный поворот в направлении магнитного поля, затем угол  $\Psi$ , достигнув максимального значения, начинает уменьшаться. При достижении магнитным полем второго порогового значения  $\mathfrak{H}_{\perp} = 0.03568$  происходит переход в гомеотропную HN-фазу с фиксированными значениями

ми углов ориентации директоров ЖК  $\Phi = \pi/2$  и УНТ  $\Psi = 0$ . На рис. 3.9 (б) и 3.9 (в) представлены зависимости нематических параметров порядка ЖК  $S_n$  и примесной подсистемы  $S_p$  (см. определения (3.32) и (3.33)), описывающие степень ориентационного упорядочения длинных осей молекул ЖК и УНТ соответственно вдоль векторов  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ . Из этих рисунков видно, что магнитное поле разупорядочивает молекулы ЖК и упорядочивает УНТ в планарной PN1-фазе и угловой AN-фазе. В конечной гомеотропной HN-фазе оба параметра порядка  $S_n$  и  $S_p$  увеличиваются с ростом магнитного поля.

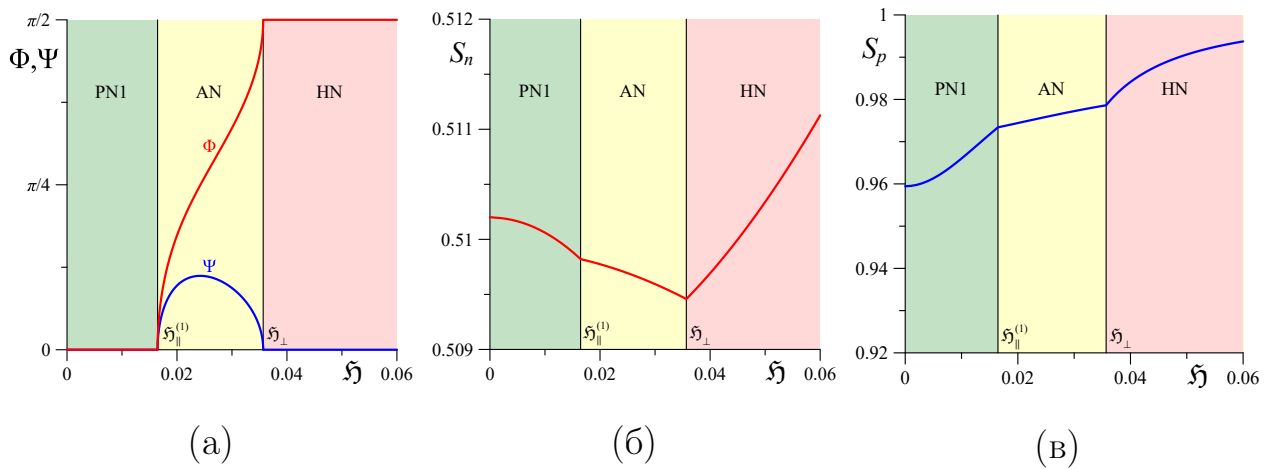


Рис. 3.9 – Ориентационный отклик суспензии на внешнее магнитное поле для  $\tau = 0.21$  и  $\xi = 3 \cdot 10^4$ : (а) – углы ориентации директоров ЖК и УНТ; (б) – нематический параметр порядка ЖК, отвечающий за степень упорядоченности молекул относительно директора  $\mathbf{n}$ ; (в) – нематический параметр порядка УНТ, отвечающий за степень упорядоченности нанотрубок относительно директора  $\mathbf{m}$

Во втором случае  $\xi = 10^4 < \xi_c$ , представленном на рис. 3.10, согласно диаграммам рис. 3.6 и 3.7 (б) в слабых полях устойчивой является вторая планарная фаза PN2, в которой длинные оси молекул ЖК и УНТ ориентируются ортогонально магнитному полю и  $\Phi = \Psi = \pi/2$ . Как видно из рис. 3.10 (а), эта фаза остается устойчивой, пока магнитное поле не превысит пороговое значение  $\xi_{||}^{(2)} = 0.02761$ . Выше этого значения происходит переход в угловую AN-фазу, в которой благодаря положительной анизотропии диамагнитной восприимчивости УНТ начинают поворачиваться в направлении магнитного поля и передают это вращение матрице. С ростом магнитного поля в угловой AN-фазе угол ориентации директора УНТ  $\Psi$  монотонно уменьшается и достигает нулевого значения при втором пороговом

поле  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_\perp = 0.04736$ , выше которого устойчивой является гомеотропная HN-фаза. В свою очередь, угол ориентации директора ЖК  $\Phi$  в угловой AN-фазе уменьшается с ростом поля и достигает минимума, а затем увеличивается до  $\pi/2$ , когда происходит переход в гомеотропную HN-фазу при  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_\perp$ . В отличие от предыдущего случая ( $\xi = 3 \cdot 10^4$ ) для  $\xi = 10^4$  в планарной фазе PN2 магнитное поле упорядочивает ЖК-матрицу и разупорядочивает нанотрубки, что видно из сравнения рис. 3.9 (б) и 3.10 (б), а также 3.9 (в) и 3.10 (в). Из этих рисунков видно, что в угловой фазе AN и гомеотропной фазе HN поведение параметров порядка для  $\xi = 3 \cdot 10^4$  и  $\xi = 10^4$  является аналогичным.

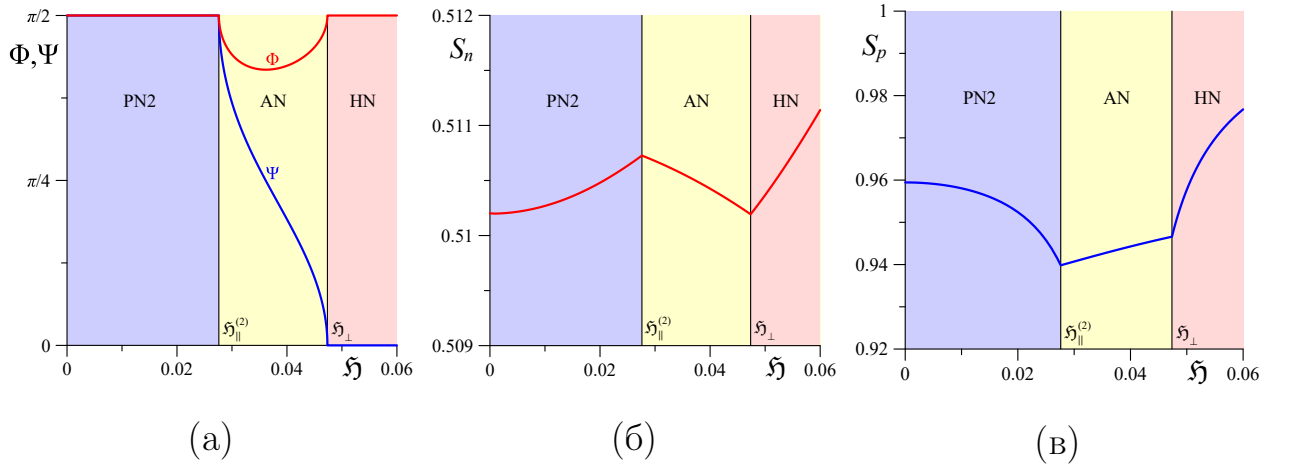


Рис. 3.10 – Ориентационный отклик суспензии на внешнее магнитное поле для  $\tau = 0.21$  и  $\xi = 10^4$ : (а) – углы ориентации директоров ЖК и УНТ; (б) – нематический параметр порядка ЖК, отвечающий за степень упорядоченности молекул относительно директора  $\mathbf{n}$ ; (в) – нематический параметр порядка УНТ, отвечающий за степень упорядоченности нанотрубок относительно директора  $\mathbf{m}$

Из рис. 3.9 и 3.10 видно, что для представленного диапазона значений магнитное поле незначительно меняет упорядоченность молекул ЖК и УНТ соответственно в направлении директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  во всех ориентационных нематических фазах. При этом нужно отметить, что результаты расчетов показали, что значения параметров двуосности  $D_n$  и  $D_p$  (см. определения (3.32) и (3.33)) остаются близкими к нулю и не превышают 0.02 (по абсолютному значению в случае  $D_p < 0$ ) как для  $\xi = 3 \cdot 10^4$ , так и для  $\xi = 10^4$ . Параметры  $Q_n$  и  $Q_p$ , входящие в уравнения (3.52) и (3.53), которые позволяют определить равновесные значения углов ориентации директоров ЖК и УНТ  $\Phi$  и  $\Psi$ , также слабо меняются с ростом магнитного поля. Из

этого можно сделать вывод, что для представленных значений материальных параметров континуальная теория, в рамках которой не учитывается влияние магнитного поля на материальные параметры системы, корректно описывает поведение ЖК-композита. Однако ситуация меняется с приближением к Т-точке, вблизи которой параметр порядка  $Q_p$  сильно уменьшается и в самой тройной точке обращается в нуль, а вместе с этим согласно (3.58) аналогично ведут себя параметры континуальной теории: анизотропия диамагнитной восприимчивости нанотрубок  $\chi_a^p$  и поверхностная плотность энергии сцепления молекул ЖК и УНТ  $W$ . Таким образом, вблизи Т-точки результаты континуальной теории расходятся с молекулярно-статистическим подходом, так как параметры  $\chi_a^p$  и  $W$  нельзя считать независимыми от магнитного поля. Далее будет подробно рассмотрено поведение композита вблизи Т-точки.

В заключение этой части отметим, что на рис. 3.9 и 3.10 представлены лишь устойчивые решения, отвечающие минимальным значениям плотности свободной энергии (3.40). Подробный анализ устойчивых и неустойчивых решений представлен в работе [207]. Согласно статье [207], если не учитывать дополнительную пару уравнений ориентационного равновесия (3.52) и (3.53), а ограничиться лишь уравнениями ориентационного состояния для параметров порядка (3.48) и (3.49), то невозможно описать энергетически более выгодную угловую фазу AN. В этом случае при переходе из планарных нематических фаз PN1 или PN2 в гомеотропную фазу HN (см. рис. 3.9 и 3.10) параметры порядка ЖК и УНТ будут меняться скачком, что противоречит рассмотренной выше континуальной теории.

### 3.4.12. Поведение суспензии вблизи тройной точки

Как было отмечено выше, при приближении к тройной Т-точке разность пороговых полей  $\mathfrak{H}_\perp - \mathfrak{H}_\parallel^{(2)}$  уменьшается и в самой точке обращается в нуль. Вместе с этим параметр порядка УНТ  $Q_p$  также уменьшается и достигает нулевого значения как в самой Т-точке, так и при прямом переходе PN2-фаза – HN-фаза (см. штриховую линию на рис. 3.6 и 3.7 (б)). Между тем вблизи Т-точки магнитное поле индуцирует двусное ориентационное

упорядочение дисперсной подсистемы. Степень двуосности ансамбля УНТ может быть определена с помощью параметра [298]

$$\beta_p = 1 - 6 \frac{(\eta_{ik}^p \eta_{kj}^p \eta_{ji}^p)^2}{(\eta_{ik}^p \eta_{ik}^p)^3} = 1 - \frac{R_p^2 (R_p^2 - 3Q_p^2)^2}{(R_p^2 + Q_p^2)^3}, \quad (3.67)$$

который может принимать значения от 0 до 1. В одноосных фазах  $\beta_p = 0$ , в то время как  $\beta_p = 1$  отвечает максимальной двуосности. На рис. 3.11 представлены зависимости степени двуосности УНТ от магнитного поля для разных значений энергии сцепления  $\omega$  вдали и вблизи Т-точки  $\omega = \omega_T = 1.48$ . Устойчивым решениям отвечают сплошные кривые, а неустойчивым – пунктирные. Параметр двуосности ЖК подсистемы  $\beta_n$ , который может быть получен заменой индекса  $p$  на  $n$  в (3.67), остается близким к нулю для всех исследуемых случаев и далее не рассматривается.

Согласно диаграмме, представленной на рис. 3.7 (б), и рис. 3.11 (а) вдалеке от Т-точки при  $\omega = 10$  параметр двуосности УНТ незначительно увеличивается с приближением магнитного поля к пороговому значению  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$ . С ростом поля в угловой АН-фазе параметр двуосности продолжает расти и после перехода в гомеотропную НН-фазу при  $\mathfrak{H} > \mathfrak{H}_{\perp}$  монотонно уменьшается. Иным образом дело обстоит с приближением к Т-точке, когда уменьшается разность пороговых полей  $\mathfrak{H}_{\perp} - \mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$ . На рис. 3.11 (б) и 3.11 (в) представлены случаи  $\omega = 2$  и  $\omega = 1.7$  соответственно, из которых видно, что параметр двуосности значительно увеличивается с приближением поля к пороговому значению своеобразного перехода Фредерикса  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$  и в точке перехода достигает максимального значения. С дальнейшим ростом поля в угловой АН-фазе параметр двуосности незначительно уменьшается и после перехода в гомеотропную НН-фазу продолжает уменьшаться. Здесь нужно отметить, что пунктирные линии, находящиеся в угловой АН-фазе, отвечают неустойчивым решениям системы уравнений ориентационного состояния (3.48) и (3.49), которые строились при фиксированных значениях углов ориентации директоров ЖК и УНТ как для случая  $\Phi = \Psi = \pi/2$ , так и  $\Phi = \pi/2, \Psi = 0$ . Из сравнения рис. 3.11 (б) и 3.11 (в) видно, что с приближением к Т-точке двуосный характер ориентационного упорядочения УНТ проявляется сильнее.

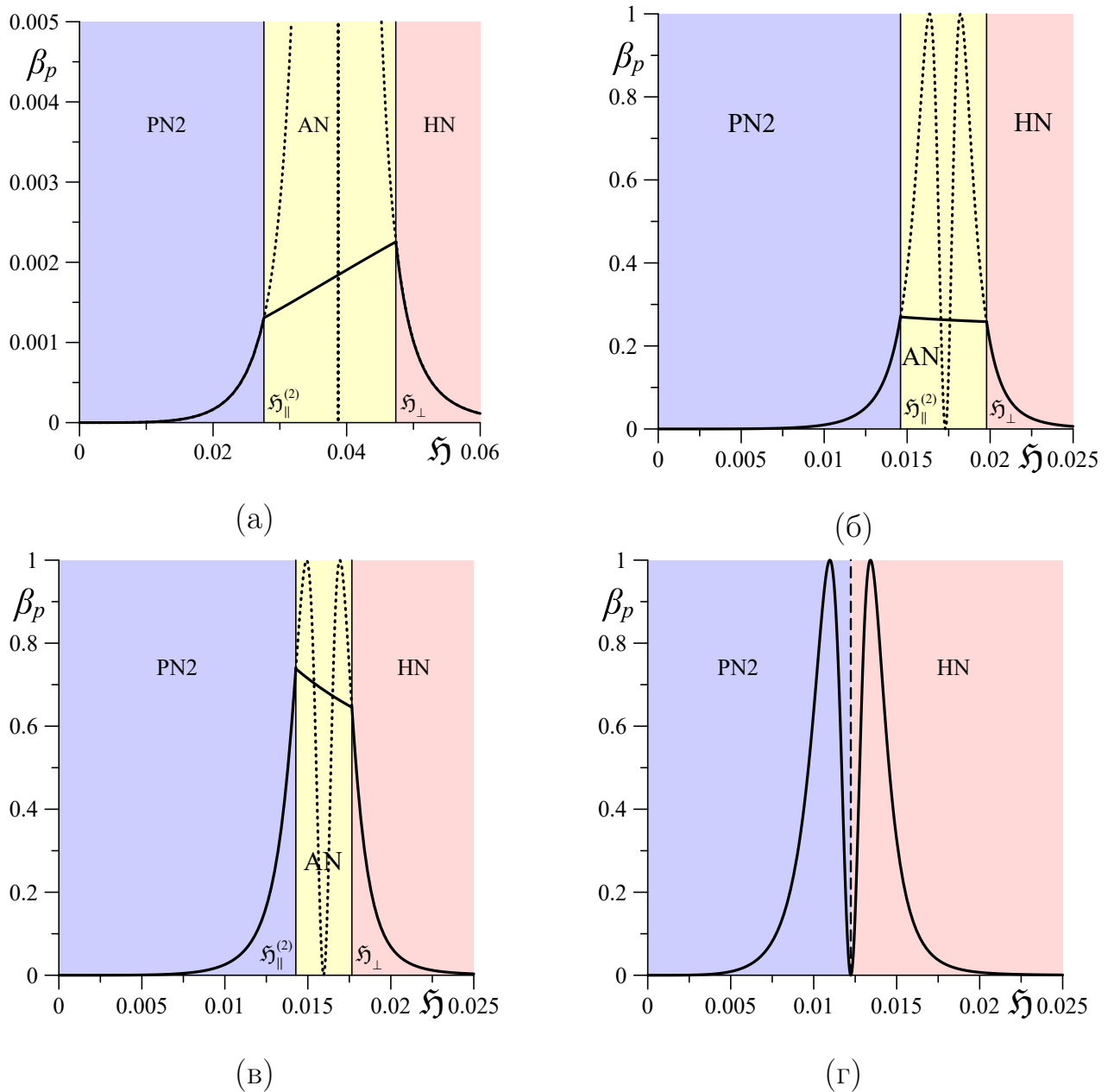


Рис. 3.11 – Зависимость параметра двуосности УНТ от магнитного поля для  $\tau = 0.21$ ,  $\xi = 10^4$  при (а)  $\omega = 10$ , (б)  $\omega = 2$ , (в)  $\omega = 1.7$  и (г)  $\omega = 1$ . Здесь тройной Т-точке отвечает значение  $\omega = \omega_T = 1.48$

Рассмотренные до этого случаи удовлетворяли условию  $\omega > \omega_T$ , когда возможно существование угловой AN-фазы. На заключительном рис. 3.11 (г) представлен случай  $\omega = 1$ , когда угловая AN-фаза отсутствует, т.к.  $\omega < \omega_T$ . Из этого рисунка видно, что ранее неустойчивые решения, которые отвечали угловой AN-фазе, становятся устойчивыми, а параметр двуосности с ростом поля дважды достигает максимального значения слева и справа от точки прямого перехода PN2-фаза – HN-фаза. При фиксированных значениях макроскопических углов  $\Phi = \Psi = \pi/2$  положительным значе-

ниям  $Q_p$  отвечает PN2-фаза, а отрицательным – гомеотропная HN-фаза. Сама точка перехода отвечает нулевому значению как параметра двуосности  $\beta_p$ , так и  $Q_p$ . Таким образом, для суспензий УНТ на основе нематического ЖК с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости максимальную двуосность примесной подсистемы возможно обнаружить вблизи Т-точки. Иными словами, двуосное упорядочение примесных частиц в ЖК-матрице под действием магнитного поля возможно при слабом сцеплении ЖК-молекул и УНТ  $\omega \sim 0.1 - 1$ . Исходя из приведенных выше значений материальных параметров, получаем оценку магнитного поля  $H \sim 10^6 - 10^7 \text{ А м}^{-1}$ , которое необходимо для индуцирования максимальной двуосности УНТ.

### 3.4.13. Выводы к молекулярно-статистической теории

В отличие от континуальной теории представленный молекулярно-статистический подход позволил учесть влияние как магнитного поля, так и температуры на упорядоченность ЖК и УНТ. Полученные в рамках статистической теории уравнения для углов ориентации директоров ЖК и УНТ (3.52) и (3.53) аналогичны тем, что найдены в рамках континуальной теории (3.4) и (3.5). Уравнения (3.52) и (3.53) совместно с полученными на их основе полями переходов (3.54), (3.56) и (3.57) позволяют описать те же нематические ориентационные фазы PN2, PN2, AN и HN, что и уравнения континуальной теории (3.4), (3.5), (3.14), (3.18) и (3.21). Однако обнаружено несколько принципиальных отличий двух подходов. Во-первых, как видно из выражений (3.14), (3.18) и (3.21), полученных в рамках континуальной теории, с уменьшением поверхностной плотности энергии сцепления молекул ЖК и УНТ  $W$  значения пороговых полей монотонно уменьшаются и обращаются в нуль при  $W = 0$ , то есть угловая AN-фаза существует при любых положительных  $W$ . Этот результат противоречит представленным на рис. 3.7 фазовым диаграммам, согласно которым угловая AN-фаза исчезает при конечных энергиях сцепления ЖК и УНТ  $\omega$ . Еще одним важным моментом является обнаружение в рамках молекулярно-статистического подхода тройной Т-точки, где сосуществуют фазы PN2, AN и HN, и



прямого перехода из планарной PN2-фазы в гомеотропную HN-фазу без перехода в угловую AN-фазу. Этот результат никак не может быть получен в рамках континуальной теории. Показано, что вдалеке от T-точки материальные параметры суспензии слабо зависят от напряженности магнитного поля и результаты континуальной теории и молекулярно-статистического подхода должны совпадать. Вблизи T-точки проявляется двусный характер ориентационного упорядочения УНТ, параметр порядка нанотрубок  $Q_p$  с ростом магнитного поля сильно уменьшается, а вместе с этим меняются материальные параметры суспензии, такие как анизотропия диамагнитной восприимчивости УНТ  $\chi_a^p$  и плотность энергии сцепления ЖК и нанотрубок  $W$  (см. выражения (3.58)). В этом случае результаты континуальной и молекулярно-статистической теории расходятся. Кроме того, возможны специфические нетривиальные распределения как поля директора, так и параметров порядка ЖК в присутствии нанотрубок или даже вблизи плоской поверхности (см., например, [299–301]), что требует дальнейшего развития молекулярно-статистической теории.

### 3.5. Разложения свободной энергии в форме Ландау на основе термодинамического потенциала молекулярно-статистической теории

Одним из наиболее популярных и простых способов описания ЖК и композитов наночастиц на их основе является феноменологическая теория типа Ландау – де Жена [104, 135, 136, 288, 302–311], основанная на представлении свободной энергии суспензии вблизи точки фазового перехода изотропная – упорядоченная фаза в виде ряда по инвариантам параметров порядка [145, 312]. Коэффициенты такого разложения определяются экспериментально и являются феноменологическими материальными параметрами. Преимуществом такого подхода является то, что полученные в рамках теории Ландау уравнения равновесия для параметров порядка имеют

простой алгебраический вид. Однако остается открытым вопрос о том, как феноменологические коэффициенты разложения могут быть связаны с молекулярными параметрами системы. В этом разделе дается ответ на этот вопрос с помощью молекулярно-статистической теории, в рамках которой возможно построить соответствующий потенциал Ландау и связать коэффициенты разложения с параметрами молекулярно-статистической модели, что позволит существенно сократить число свободных параметров. В конце раздела проведено сравнение предложенных ранее феноменологических теорий Ландау ЖК-композигов с полученным разложением Ландау.

### 3.5.1. Метод эффективного поля

Будем рассматривать монодисперсную суспензию УНТ в нематическом ЖК. Постановка задачи аналогична представленной выше в разделе 3.4, за тем исключением, что теперь будет рассмотрен более простой случай положительных анизотропий диамагнитной восприимчивости ЖК и УНТ соответственно  $\tilde{\chi}_a^n > 0$  и  $\tilde{\chi}_a^p > 0$ . Вследствие этого включение внешнего магнитного поля  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$  вызывает ориентацию директоров длинных осей молекул ЖК и нанотрубок вдоль направления поля, поэтому  $\mathbf{H} = H\mathbf{l}$ , где вектор  $\mathbf{l}$  определяет направление главных осей нематического порядка как ЖК, так и УНТ (см. определения (3.27)). Используя то же самое выражение для плотности свободной энергии (3.35) и учитывая  $\tilde{\chi}_a^n > 0$ , запишем

$$F_e = -\frac{1}{2}y_n^2\eta_{ik}^n\eta_{ik}^n - \frac{1}{2}y_p^2\gamma^2(\omega_p + \kappa\tau)\eta_{ik}^p\eta_{ik}^p - y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik}^n \eta_{ik}^p - \\ - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}\mathfrak{H}_i\mathfrak{H}_k(y_n\eta_{ik}^n + y_p\gamma\xi\eta_{ik}^p) + y_n\tau\langle\ln\mathcal{W}_{en}\rangle + y_p\gamma\tau\langle\ln\mathcal{W}_{ep}\rangle. \quad (3.68)$$

Здесь нужно напомнить, что выражение для плотности свободной энергии (3.35), как и (3.68), представлено в безразмерной форме записи (см. размерный множитель в (3.35)), поэтому величину  $F_e$  далее будем называть просто свободной энергией.

Входящие в (3.68) макроскопические тензоры ориентации (3.25) и (3.26)

должны теперь иметь простой одноосный вид с  $Q_n = 0$  и  $Q_p = 0$ :

$$\eta_{ik}^n = \sqrt{\frac{3}{2}} R_n \left( l_i l_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad \eta_{ik}^p = \sqrt{\frac{3}{2}} R_p \left( l_i l_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right). \quad (3.69)$$

Здесь скалярные параметры порядка ЖК и УНТ соответственно определены в (3.30) и (3.31).

После вычисления всех сверток тензоров (3.69) выражение (3.68) можно переписать в следующем виде

$$F_e = -\frac{1}{2} y_n^2 R_n^2 - \frac{1}{2} y_p^2 \gamma^2 (\omega_p + \kappa \tau) R_p^2 - y_n y_p \gamma \omega R_n R_p - \frac{1}{3} \mathfrak{H}^2 (y_n R_n + y_p \gamma \xi R_p) + y_n \tau \int \mathcal{W}_{en} \ln \mathcal{W}_{en} d\boldsymbol{\nu} + y_p \gamma \tau \int \mathcal{W}_{ep} \ln \mathcal{W}_{ep} d\mathbf{e}. \quad (3.70)$$

Для определения равновесных значений ОФР  $\mathcal{W}_{en}$  и  $\mathcal{W}_{ep}$  нужно решить вариационную задачу о минимуме свободной энергии (3.70). Минимизация  $F_e$  должна проводиться с дополнительными условиями нормировки для ОФР, которые имеют аналогичный выражению (3.41) вид

$$\Lambda_{en} \left( \int \mathcal{W}_{en}(\boldsymbol{\nu}) d\boldsymbol{\nu} - 1 \right) + \Lambda_{ep} \left( \int \mathcal{W}_{ep}(\mathbf{e}) d\mathbf{e} - 1 \right), \quad (3.71)$$

где  $\Lambda_{en}$  и  $\Lambda_{ep}$  – неопределенные множители Лагранжа. Вариация (3.70) по  $\mathcal{W}_{en}$  и  $\mathcal{W}_{ep}$  с дополнительным условием (3.71) позволяет получить нормированный результат для ОФР:

$$\mathcal{W}_{en}(\boldsymbol{\nu}) = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp \{ \varrho_{en} P_2(\mathbf{1} \cdot \boldsymbol{\nu}) \}}{Z_0(\varrho_{en})}, \quad \mathcal{W}_{ep}(\mathbf{e}) = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp \{ \varrho_{ep} P_2(\mathbf{1} \cdot \mathbf{e}) \}}{Z_0(\varrho_{ep})}, \quad (3.72)$$

где введены обозначения

$$\varrho_{en} = \frac{y_n R_n + y_p \gamma \omega R_p}{\tau} + \frac{\mathfrak{H}^2}{3\tau}, \quad \varrho_{ep} = \frac{y_n \omega R_n + y_p \gamma (\omega_p + \kappa \tau) R_p}{\tau} + \frac{\xi \mathfrak{H}^2}{3\tau}, \quad (3.73)$$

а функция  $Z_0$  определена в (1.31).

Параметры порядка системы  $R_n$  и  $R_p$  могут быть определены с помощью выражений (3.30) и (3.31), а также ОФР (3.72) через соотношения

$$R_n = \frac{\partial \ln Z_0(\varrho_{en})}{\partial \varrho_{en}}, \quad R_p = \frac{\partial \ln Z_0(\varrho_{ep})}{\partial \varrho_{ep}}. \quad (3.74)$$

С помощью определений (3.72)–(3.74) свободная энергия ЖК-суспензии УНТ в случае одноосного упорядочения в направлении внешнего магнитного поля примет вид

$$\begin{aligned}
F_e = & F_e^{(iso)} - \frac{1}{2}y_n^2 R_n^2 - \frac{1}{2}y_p^2 \gamma^2 (\omega_p + \kappa\tau) R_p^2 - \\
& - y_n y_p \gamma \omega R_n R_p - \frac{1}{3}\mathfrak{H}^2 (y_n R_n + y_p \gamma \xi R_p) + \\
& + y_n \tau [\varrho_{en} R_n - \ln Z_0(\varrho_{en})] + y_p \gamma \tau [\varrho_{ep} R_p - \ln Z_0(\varrho_{ep})], \quad (3.75)
\end{aligned}$$

который будет использован для построения потенциала Ландау. Здесь  $F_e^{(iso)}$  – свободная энергия изотропной фазы, для которой  $R_n$ ,  $R_p$  и  $\mathfrak{H}$  равны нулю. Метод корректного получения разложения Ландау на основе термодинамического потенциала молекулярно-статистической теории среднего поля в физике ЖК и ЖК-полимеров был использован в работах [313, 314] и далее уточнен в работе [315]. Обсудим подробнее этот метод. Как известно, разложение Ландау описывает ориентационную часть неравновесной свободной энергии ЖК  $\mathcal{F}_{LC}$ , условия минимума для которой  $\delta\mathcal{F}_{LC}$ ,  $\delta^2\mathcal{F}_{LC} > 0$  позволяют определить состояние термодинамического равновесия. Таким образом, задача сводится к получению выражения для свободной энергии, соответствующей неравновесному значению параметра порядка. Как было предложено М. А. Леонтовичем (*M. A. Leontovich*) [316], неравновесную физическую величину (параметр порядка ЖК) можно рассматривать как равновесную в специально подобранном «эффективном» поле. Если допустить, что неравновесный параметр порядка ЖК остается одноосным, то эффективное поле, ориентирующее отдельную молекулу, будет иметь тот же вид, что и равновесное среднее поле модели Майера – Заупе нематического ЖК [145].

Применительно к ЖК-суспензии УНТ для неравновесного случая такими эффективными полями являются величины  $\varrho_{en}$  и  $\varrho_{ep}$  (см. выражения (3.73)), входящие в ОФР (3.72), статистические интегралы  $Z_0(\varrho_{en})$ ,  $Z_0(\varrho_{ep})$  и свободную энергию (3.75). Теперь  $\varrho_{en}$  и  $\varrho_{ep}$  не являются явными функциями параметров порядка, а их связь с  $R_n$  и  $R_p$  в неравновесном случае должна осуществляться через определения (3.30), (3.31) и уравнения (3.74). Так как эффективные поля делают равновесными неравновесные без этих

полей состояния, то выражение (3.75) совместно с условиями равновесия

$$\frac{\partial F_e}{\partial R_n} = \frac{\partial F_e}{\partial R_p} = 0 \quad (3.76)$$

в параметрической форме определяют зависимость  $F_e(R_n, R_p)$ . В состоянии термодинамического равновесия, которому отвечают уравнения (3.76), из выражения для свободной энергии (3.75) следует линейная связь между эффективными полями и параметрами порядка, которая позволяет найти уравнения ориентационного состояния ЖК и УНТ с учетом определений (3.74).

Приступим к построению свободной энергии в форме разложения Ландау на основе потенциала молекулярно-статической модели среднего поля (10). Для этого вначале нужно разложить статические интегралы  $Z_0(\varrho_{en})$  и  $Z_0(\varrho_{ep})$  (см. определение (1.31)) по степеням  $\varrho_{en}$  и  $\varrho_{ep}$  соответственно. Зависимости  $Z_0(\varrho_{en})$  от  $\varrho_{en}$  и  $Z_0(\varrho_{ep})$  от  $\varrho_{ep}$  являются аналогичными, поэтому запишем результат разложения для  $Z_0(\varrho_{en})$ :

$$Z_0(\varrho_{en}) \approx 1 + \frac{1}{2 \cdot 5} \varrho_{en}^2 + \frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 7} \varrho_{en}^3 + \frac{1}{2 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 7} \varrho_{en}^4 + \dots \quad (3.77)$$

На следующем этапе найдем разложение для  $Z_0(\varrho_{en})$  по степеням  $\varrho_{en}$ , используя (3.77), и получим

$$\ln Z_0(\varrho_{en}) \approx \frac{1}{2 \cdot 5} \varrho_{en}^2 + \frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 7} \varrho_{en}^3 - \frac{1}{4 \cdot 5 \cdot 5 \cdot 7} \varrho_{en}^4 + \dots \quad (3.78)$$

Результат разложения для  $Z_0(\varrho_{ep})$  полностью совпадает с (3.78), если заменить индекс  $n$  на  $p$ . Из выражения (3.75) с учетом (3.78) видно, что получающееся выражение для безразмерной неравновесной энтропии

$$S_{noneq} = y_n \tau [\varrho_{en} R_n - \ln Z_0(\varrho_{en})] + y_p \gamma \tau [\varrho_{ep} R_p - \ln Z_0(\varrho_{ep})], \quad (3.79)$$

уменьшение которой связано с упорядочением длинных осей молекул и нанотрубок, не зависит от вида ориентационной части внутренней энергии и вкладов, учитывающих взаимодействие компонентов композита с внешним магнитным полем, а полностью определяется симметрией используемых параметров порядка.

Выражения (3.74) с помощью разложения (3.78) позволяют определить связь параметров порядка системы  $R_n$  и  $R_p$  с эффективными полями

$\varrho_{en}$  и  $\varrho_{ep}$  соответственно:

$$\begin{aligned} R_n &\approx \frac{1}{5} \varrho_{en} + \frac{1}{5 \cdot 7} \varrho_{en}^2 - \frac{1}{5 \cdot 5 \cdot 7} \varrho_{en}^3 + \dots, \\ R_p &\approx \frac{1}{5} \varrho_{ep} + \frac{1}{5 \cdot 7} \varrho_{ep}^2 - \frac{1}{5 \cdot 5 \cdot 7} \varrho_{ep}^3 + \dots. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Методом неопределенных коэффициентов обращаем ряды (3.80) и находим

$$\begin{aligned} \varrho_{en}(R_n) &\approx 5R_n - \frac{5 \cdot 5}{7} R_n^2 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{7 \cdot 7} R_n^3 + \dots, \\ \varrho_{ep}(R_p) &\approx 5R_p - \frac{5 \cdot 5}{7} R_p^2 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{7 \cdot 7} R_p^3 + \dots. \end{aligned} \quad (3.81)$$

Подставляя (3.78) и (3.81) в (3.75), получим окончательное выражение для свободной энергии ЖК-суспензий УНТ в магнитном поле в форме разложения Ландау:

$$\begin{aligned} F_e &\approx F_e^{(iso)} + \frac{5}{2} y_n \left( \tau - \frac{y_n}{5} \right) R_n^2 + \frac{1}{2} y_p \gamma^2 (\omega_p + \kappa \tau) \left( \frac{5\tau}{\gamma(\omega_p + \kappa \tau)} - y_p \right) R_p^2 - \\ &\quad - y_n y_p \gamma \omega R_n R_p - \frac{1}{3} \mathfrak{H}^2 (y_n R_n + y_p \gamma \xi R_p) - \\ &\quad - y_n \tau \left( \frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} R_n^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} R_n^4 \right) - y_p \gamma \tau \left( \frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} R_p^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} R_p^4 \right). \end{aligned} \quad (3.82)$$

В предельном случае чистого нематика ( $y_p = 0$ ) в отсутствие магнитного поля ( $\mathfrak{H} = 0$ ) выражение (3.82) совпадает с полученным ранее в работе [313].

Минимизация (3.82) по  $R_n$  и  $R_p$  дает уравнения ориентационного и магнитного равновесия суспензии УНТ в НЖК:

$$\begin{aligned} \left[ y_n - 5\tau \left( 1 - \frac{5}{7} R_n + \frac{85}{49} R_n^2 \right) \right] R_n + y_p \gamma \omega R_p + \frac{1}{3} \mathfrak{H}^2 &= 0, \\ \left[ y_p \gamma (\omega_p + \kappa \tau) - 5\tau \left( 1 - \frac{5}{7} R_p + \frac{85}{49} R_p^2 \right) \right] R_p + y_n \omega R_n + \frac{1}{3} \xi \mathfrak{H}^2 &= 0. \end{aligned} \quad (3.83)$$

Эти уравнения определяют зависимости параметров ориентационного порядка  $R_n$  и  $R_p$  от температуры  $\tau$  и магнитного поля  $\mathfrak{H}$ . Здесь нужно отметить, что согласно анализу, проведенному в работе [313], радиус сходимости разложений (3.81) близок к  $R \cong 0.49 \pm 0.01$ , поэтому полученное разложение Ландау (3.82) применимо лишь в окрестности точки фазового перехода первого рода упорядоченная – изотропная фаза, где значение параметра порядка ЖК  $R_n \approx 0.4$ . Кроме этого, параметр порядка нанотрубок  $R_p$  также

не должен отвечать сильноупорядоченному состоянию, то есть должен быть меньше или принимать близкие с  $R_n$  значения. Таким образом, полученная система уравнений (3.83) будет некорректно описывать поведение суспензии при сильной ориентационной связи молекул ЖК и УНТ ( $\omega \gg 1$ ), при сильном стерическом и дисперсионном взаимодействии нанотрубок ( $\kappa \gg 1$ ,  $\omega_p \gg 1$ ), высокой концентрации примеси  $y_p$  и больших значениях магнитного поля  $\mathfrak{H}$ .

В отсутствие магнитного поля ( $\mathfrak{H} = 0$ ) уравнения ориентационного равновесия (3.83) допускают решение  $R_n = R_p = 0$ , отвечающее изотропной фазе. Уравнения (3.83) приводят к тем же выражениям для температуры Кюри – Вейсса (3.61) и критической концентрации (3.64), что свидетельствует о правильности используемого подхода.

### 3.5.2. Сравнение с феноменологическими теориями

Полученное представление свободной энергии суспензии УНТ в НЖК в форме разложения Ландау (3.82) позволяет определить коэффициенты разложения как функции параметров молекулярно-статистической модели среднего поля, к которым относятся энергия сцепления УНТ с ЖК-матрицей  $\omega$ , параметры  $\omega_p$  и  $\kappa$ , соответственно учитывающие дисперсионное притяжение и интенсивность стерического отталкивания УНТ, отношение объемов молекул и нанотрубок  $\gamma$  и объемные доли компонентов суспензии  $y_n$  и  $y_p$ .

Перепишем разложение (3.82) в размерном виде, заменив безразмерную температуру  $\tau$  на абсолютную температуру  $T$ :

$$\begin{aligned} \lambda F_e = & \lambda F_e^{(iso)} + \frac{5}{2} y_n k_B \left( T - \frac{y_n \lambda}{5 k_B} \right) R_n^2 + \\ & + \frac{1}{2} y_p \gamma^2 \left( \frac{\omega_p}{\lambda} + \kappa k_B T \right) \left( \frac{5 k_B T}{\gamma (\omega_p / \lambda + \kappa k_B T)} - y_p \right) R_p^2 - y_n y_p \gamma \frac{\omega}{\lambda} R_n R_p - \\ & - \frac{1}{3} H^2 (y_n \tilde{\chi}_a^n R_n + y_p \gamma \tilde{\chi}_a^p R_p) - y_n k_B T \left( \frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} R_n^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} R_n^4 \right) - \\ & - y_p \gamma k_B T \left( \frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} R_p^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} R_p^4 \right). \end{aligned} \quad (3.84)$$

Из этого выражения видно, что слагаемые  $\sim R_n^3$ ,  $\sim R_n^4$ ,  $\sim R_p^3$  и  $\sim R_p^4$  не

зависят от констант среднего поля ( $\lambda$ ,  $\omega/\lambda$  и  $\omega_p/\lambda$ ), а значит, имеют исключительно энтропийное происхождение.

Ранее в работах [135, 136, 141] была предложена феноменологическая теория суспензий УНТ в нематическом ЖК, где рассматривалось слабое [135] и сильное [136, 141] сцепление молекул ЖК и нанотрубок. В отличие от разложения (3.84), где ориентационная связь компонентов суспензии учитывается с помощью слагаемого  $\sim R_n R_p$ , в работах [135, 136, 141] предложены модифицированные формы энергии сцепления, содержащие вклады с более высокими степенями параметров порядка  $\sim R_n R_p (1 - R_p/2)$  для слабого и  $\sim R_n^2 R_p (1 - R_p/2)$  для сильного сцеплений ЖК и нанотрубок. Такого рода вклады в свободную энергию (3.35) возможно ввести, используя слагаемые вида  $\sim \eta_{ik}^n \eta_{kj}^n \eta_{ji}^p$ ,  $\sim \eta_{ik}^n \eta_{kj}^p \eta_{ji}^p$  и  $\sim \eta_{ik}^n \eta_{kj}^n \eta_{jl}^p \eta_{li}^p$ , каждое из которых должно иметь в качестве множителя дополнительный параметр сцепления – некоторое среднее поле. В еще одной работе, посвященной феноменологической теории смеси двух лиотропных ЖК [317], для описания ориентационной связи компонентов смеси, в отличие от (3.35), использовались два инварианта вида  $\sim \eta_{ik}^n \eta_{ik}^p$  и  $\sim \eta_{ik}^n \eta_{kj}^n \eta_{jl}^p \eta_{li}^p$ . В работе [139] рассматривалась феноменологическая теория суспензии УНТ в ЖК с молекулами стержнеобразной или дискообразной формы. В одноосном случае представленный в [139] термодинамический потенциал имеет аналогичный (3.84) вид. Также нужно отметить работы по феноменологической теории сегнетоэлектрических частиц в нематическом ЖК [104, 318], где сцепление частиц с матрицей учитывалось с помощью слагаемого вида  $\sim R_n R_p$ . Однако в отличие от рассматриваемого в настоящей диссертации случая дисперсионного взаимодействия молекул ЖК и УНТ, в работах [104, 318] сцепление примесных частиц с матрицей обусловлено электрической поляризацией молекул нематика, которую индуцируют электрические дипольные моменты частиц. В заключение обсудим результаты недавней работы [319], где был предложен альтернативный способ построения разложения свободной энергии в форме Ландау, исходя из теории среднего поля Майера – Заупе для двухкомпонентной смеси ЖК. В отличие от реализованного в настоящей главе подхода, основанного на методе эффективного поля, авторы работы [319] представили ОФР молекул ЖК в виде разложения по полиномам Лежандра и далее



разложили энтропию по степеням параметров порядка. Итоговое выражение для свободной энергии [319] имеет схожий с (3.84) вид с той разницей, что числовые коэффициенты при содержащих температуру слагаемых получились другими. Здесь нужно отметить, что в отличие от работы [319] полученные в настоящей диссертации выражения для температуры Кюри – Вейсса (3.61) и критической концентрации (3.64) согласуются с представленной выше молекулярно-статистической теорией и в предельном случае однокомпонентного нематика ( $y_p = 0$ ) для точки Кюри получается известный результат:  $\tau_* = \tau_*^{LC} = 0.2$  [145, 205, 313].

В качестве вывода отметить, что в диссертации использован корректный и совместимый с третьим началом термодинамики метод [313, 314] получения свободной энергии ЖК-композита УНТ в форме разложения Ландау, основываясь на термодинамическом потенциале молекулярно-статистической теории. Так, например, в работах [163, 166] предложен другой способ разложения, в результате чего вклады в свободную энергию, которые связаны с ориентационной энтропией, не только содержат константу среднего поля, но и включают температуру в отрицательной степени, что несовместимо с третьим началом термодинамики.

### 3.6. Основные результаты главы

- Предложен способ перехода от континуальной теории к молекулярно-статистическому подходу описания пространственно-однородной суспензии УНТ в НЖК, находящейся в магнитном поле. Рассмотрен случай противоположных по знаку анизотропий диамагнитной восприимчивости компонентов композита, приводящих к появлению конкуренции ориентационных механизмов в магнитном поле и изменению взаимной ориентации главных осей нематического порядка ЖК и УНТ.
- В рамках континуальной теории установлено, что с увеличением магнитного поля пороговым образом изменяются условия сцепления УНТ с ЖК-матрицей: начальный планарный тип сцепления последователь-

но трансформируется через угловой тип сцепления в гомеотропный тип сцепления. Получены аналитические выражения для пороговых полей переходов между нематическими ориентационными фазами, которые отвечают разным типам сцепления молекул ЖК и УНТ.

- Для построения молекулярно-статистической теории суспензий УНТ в ЖК использовалось выражение для плотности свободной энергии, записанное в общей тензорной форме. Используя двусную форму записи тензоров ориентации ЖК и УНТ, получена система четырех интегральных уравнений ориентационного состояния суспензии для скалярных параметров порядка. Путем минимизации плотности свободной энергии по углам ориентации директоров ЖК и УНТ были получены два дополнительных уравнения, аналогичных тем, что найдены в рамках континуальной теории. Такой подход позволил связать материальные параметры континуальной теории, к которым относятся поверхностная плотность энергии сцепления молекул ЖК и УНТ, а также анизотропии диамагнитной восприимчивости дисперсионной среды и примесной подсистемы, с параметрами порядка молекулярно-статистической теории. В результате найдены температурные зависимости пороговых полей переходов между различными нематическими фазами, отличающимися типом ориентационного сцепления ЖК и УНТ.
- Изучено влияние примесных УНТ на фазовые переходы упорядоченная – изотропная фаза в отсутствие магнитного поля. Найдено аналитическое выражение для температуры Кюри – Вейсса, ниже которой изотропное состояние становится абсолютно неустойчивым по отношению к упорядоченной нематической фазе. Получено аналитическое выражение для критического значения объемной доли примеси, выше которого силы стерического отталкивания приводят к упорядочению УНТ даже при высоких температурах. Построены диаграммы ориентационных фаз суспензии на плоскостях температура – объемная доля примеси и температура – энергия сцепления ЖК и УНТ. Численно определено значение объемной доли примеси и энергии сцеп-

ления, выше которых температурный переход нематическая фаза – изотропная фаза сменяется переходом сильноупорядоченная нематическая фаза – слабоупорядоченная паранематическая фаза. Выяснено, что для исследуемых параметров УНТ увеличение объемной доли примесных частиц понижает температуру равновесного перехода первого рода нематическая фаза – изотропная (или паранематическая) фаза. Показано, что существует критическое значение энергии сцепления, выше которого исчезает различие между нематической и паранематической фазами.

- Установлено, что в магнитном поле при слабой ориентационной связи ЖК и УНТ для композита характерно наличие тройной точки, в которой сосуществуют нематические фазы с планарным, угловым и гомеотропным типами сцеплений. Показано, что в случае, когда энергии сцепления не превышает значения, отвечающего тройной точке, с увеличением магнитного поля может происходить прямой переход из нематической фазы с планарным типом сцепления в фазу с гомеотропным типом сцепления, минуя состояния с угловым типом сцепления. Этот результат не может быть получен в рамках континуальной теории.
- Изучен магнитоориентационный отклик суспензии. Построены полевые зависимости параметров порядка ЖК и УНТ для нематических фаз с планарным, угловым и гомеотропным типами ориентационного сцепления молекул нематика с нанотрубками. Показано, что вдалеке от тройной точки магнитное поле слабо влияет на ориентационное упорядочение ЖК и УНТ относительно их главных осей нематического порядка. В этом случае континуальная теория, в рамках которой не учитывается влияние магнитного поля на материальные параметры системы, корректно описывает магнитоориентационный отклик ЖК-композита.
- Изучен индуцируемый магнитным полем двуосный характер ориентационного упорядочения нанотрубок в ЖК-матрице. Установлено, что максимальная двуосность нанотрубок проявляется вблизи трой-

ной точки, в то время как ЖК-среда остается одноосной. Построены зависимости параметра двуосности УНТ от величины магнитного поля для разных значений энергии сцепления молекул ЖК и УНТ.

- Для получения аналитических выражений, которые позволяют описать равновесные состояния ЖК-суспензий УНТ в магнитном поле, использован метод эффективного поля М. А. Леонтовича. В результате удалось получить корректное разложение Ландау свободной энергии суспензии, вычисленной в рамках молекулярно-статистического подхода. Это, в свою очередь, позволило найти зависимости коэффициентов разложения Ландау от параметров, учитывающих дисперсионное притяжение и интенсивность стерического отталкивания УНТ, энергии сцепления нанотрубок с ЖК-матрицей, концентрации примеси и отношения объемов молекул и УНТ.

# Глава 4. Континуальная теория суспензий квадрупольных наночастиц в жидком кристалле

В этой главе решена задача о построении континуальной теории суспензии УНТ в НЖК. Показано, что в магнитном поле оказываются возможными состояния суспензии, отвечающие неоднородной и двум однородным фазам. Однородные фазы суспензии отличаются типом ориентационного сцепления нанотрубок с ЖК-матрицей: планарный тип – нанотрубки ориентированы вдоль директора матрицы; гомеотропный тип – нанотрубки перпендикулярны директору ЖК. Показана возможность концентрационного перераспределения нанотрубок по толщине слоя в постоянном магнитном поле – эффект сегрегации. Аналитически найдены поля ориентационных переходов между однородными и неоднородными фазами суспензии. Обнаружено, что при слабом сцеплении нанотрубок с матрицей магнитное поле индуцирует возвратные переходы однородная планарная фаза – неоднородная фаза – однородная гомеотропная фаза – неоднородная фаза. Эти переходы могут быть второго либо первого рода в зависимости от интенсивности сегрегационных эффектов. На примере оптической разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучом света, прошедшего через слой ЖК-суспензии, показана возможность смены характера перехода Фредерикса от второго рода к первому, где причиной трикритического поведения является сегрегация примесных нанотрубок. Изучены ориентационные пространственные распределения директоров НЖК и УНТ для разных значений магнитного поля и интенсивности сегрегации примесной подсистемы.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [229, 230].

## 4.1. Введение

Как было отмечено ранее, для увеличения магнитоориентационного отклика ЖК-матрицы кроме *дипольных* (ферромагнитных) частиц можно использовать *квадрупольные* (диамагнитные) частицы, но с аномально сильным диамагнетизмом. Последними как раз являются УНТ. Благодаря сильно вытянутой форме и высокой анизотропии диамагнитной восприимчивости УНТ являются весьма привлекательными для создания нанокомпозитов на основе ЖК с высоким магнитоориентационным откликом. Из экспериментальных данных [69, 276, 320–322] известно, что в отсутствие внешних полей УНТ ориентируются параллельно директору НЖК, что отвечает планарному типу сцепления, однако теоретически возможен и гомеотропный тип сцепления [323]. Таким образом, для композитных материалов – суспензий УНТ на основе НЖК с положительными анизотропиями диамагнитной восприимчивости нужно ожидать уменьшения порогового поля магнитного перехода Фредерикса, что подтверждается экспериментами [71, 324]. Кроме этого для ЖК-суспензий УНТ также обнаружено уменьшение электрического поля перехода Фредерикса [321, 325, 326].

Имеющиеся теоретические подходы к описанию композитов УНТ и ЖК основаны на обобщении теории Ландау – де Жена [135–141] и теории среднего поля [148, 149]. В рамках этих подходов изучено фазовое состояние бинарной смеси УНТ в НЖК как функции концентрации УНТ, энергии сцепления подсистем и температуры в отсутствие внешних полей. Имеющиеся континуальные теории посвящены описанию динамического ориентационного отклика ЖК-суспензии УНТ на внешние электрическое [128, 142] и магнитное [143, 144] поля, включая работу [128], где предложен метод измерения анизотропии диамагнитной восприимчивости УНТ с использованием ЖК-композитов. Влияние температуры и диэлектрических свойств УНТ на электрический переход Фредерикса в ЖК-суспензии изучено в работе [147]. Важно отметить, что в этих исследованиях не учитывались сегрегационные эффекты, а особое внимание уделялось определению времени ориентационного отклика на внешние поля. Таким образом, остаются без ответа вопросы, касающиеся определения возможных ориентационных фаз ЖК-композита

УНТ в постоянном магнитном поле. Вместе с этим не найдены аналитические выражения для пороговых значений магнитных полей, при которых происходят переходы между различными ориентационными фазами. Кроме того, теоретически не изучена ориентационная структура композита в зависимости от приложенного магнитного поля, а также не исследована возможность трикритического поведения системы, когда в результате сегрегационных эффектов происходит смена характера ориентационного перехода Фредерикса со второго рода на первый или наоборот, что ранее было теоретически предсказано для ЖК-композитов дипольных частиц, то есть ФН [212].

В рамках данной главы будет построена континуальная теория ориентационных переходов ЖК-суспензий УНТ в магнитном поле, которая позволит дать ответ на все поставленные выше вопросы.

## 4.2. Объект исследования

В качестве исследуемого образца будем рассматривать плоскопараллельную ячейку толщиной  $L$ , заполненную суспензией УНТ на основе НЖК. Предполагается жесткое планарное сцепление директора ЖК  $\mathbf{n}$  с границами слоя, так что  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$  на границах, где  $\mathbf{n}_0 = (1, 0, 0)$  задает направление оси легкого ориентирования. Будем считать сцепление директоров ЖК  $\mathbf{n}$  и УНТ  $\mathbf{m}$  мягким и планарным, то есть в отсутствие поля  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$ . Магнитное поле  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$  направим перпендикулярно слою в положительном направлении оси  $z$ . На рис. 4.1 схематически изображена ячейка, заполненная ЖК-суспензией УНТ, в магнитном поле. В случае положительной анизотропии диамагнитной восприимчивости ЖК  $\chi_a^n > 0$  включение магнитного поля приведет к появлению искажений ориентационной структуры ЖК, то есть произойдет переход Фредерикса. Вследствие того что УНТ обладают аномально сильным диамагнетизмом и положительной диамагнитной анизотропией  $\chi_a^p > 0$ , они также будут ориентироваться магнитным полем и даже небольшая их концентрация в суспензии должна приводить к понижению порога перехода Фредерикса по сравнению с чистым нематиком [324].

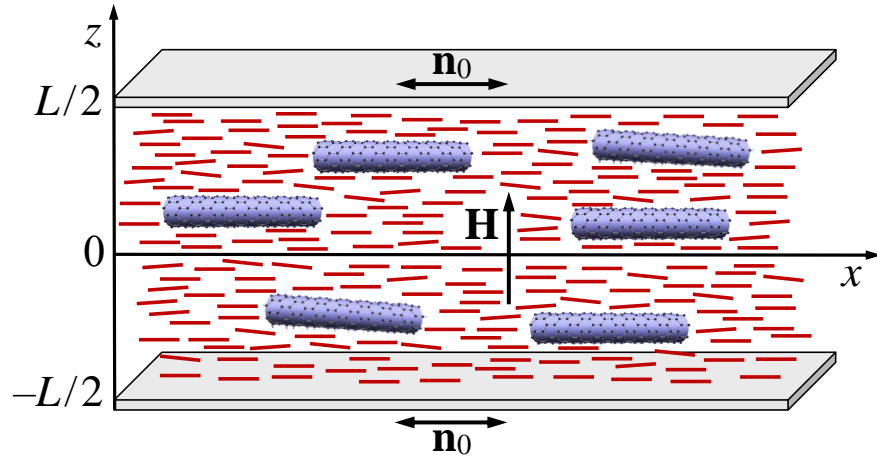


Рис. 4.1 – Ячейка с ЖК-суспензией УНТ в магнитном поле

Таким образом, вследствие ориентационного взаимодействия УНТ с ЖК-матрицей эти два механизма влияния магнитного поля на суспензию оказываются взаимозависимыми. Индуцируемые магнитным полем  $\mathbf{H}$  искажения ориентационной структуры суспензии отвечают геометрии поперечного изгиба классического перехода Фредерикса (см. раздел 1.3.2) и описываются двумя пространственными распределениями

$$\mathbf{n} = [\cos \varphi(z), 0, \sin \varphi(z)], \quad \mathbf{m} = [\cos \psi(z), 0, \sin \psi(z)]. \quad (4.1)$$

Выбор углов и координатных осей представлен на рис. 4.2. Здесь соответственно  $\varphi$  и  $\psi$  – углы отклонения директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  от оси легкого ориентирования  $\mathbf{n}_0$ , которая параллельна оси  $x$ .

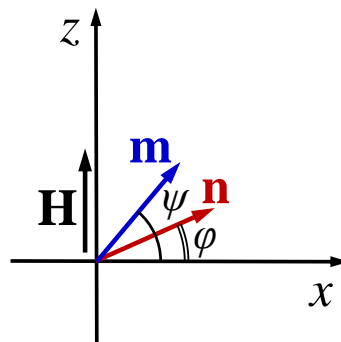


Рис. 4.2 – Геометрия задачи

В разделе 1.3 был представлен общий континуальный подход к описанию магнитоориентационных переходов в ЖК-композитах дипольных и



квадрупольных частиц. Воспользуемся итоговым безразмерным выражением для свободной энергии (1.76), которое подходит для рассмотрения суспензии простых УНТ в ЖК. Здесь лишь нужно учесть, что примесные частицы не обладают постоянными магнитными моментами, то есть безразмерный параметр  $b$  (см. выражение (1.69)), который отвечает за наличие дипольного ориентационного механизма, равен нулю. С учетом вышесказанного выражение (1.76) примет вид

$$F_{CNT} = \int_{-1/2}^{1/2} \left[ \frac{1}{2} K(\varphi) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{z}} \right)^2 - \frac{1}{2} h^2 \sin^2 \varphi - \frac{1}{2} \Upsilon h^2 \sin^2 \psi - \sigma g \cos^2(\varphi - \psi) + \varkappa g \ln g \right] d\tilde{z}, \quad (4.2)$$

где введено обозначение

$$K(\varphi) = \cos^2 \varphi + k \sin^2 \varphi. \quad (4.3)$$

Входящие в (4.2) параметры обсуждались в разделе 1.3.3. Здесь нужно отметить, что выражение (4.2) впервые позволило рассмотреть возможность процесса сегрегации УНТ, то есть накопление примеси в той области слоя, где минимальна сумма ее магнитной энергии в поле и ориентационной энергии в матрице. За интенсивность сегрегационных эффектов отвечает параметр  $\varkappa$  (см. выражение (1.72)). При  $\varkappa \gg 1$  перераспределение УНТ в слое ЖК пренебрежимо мало, а при  $\varkappa \lesssim 1$  концентрационное расслоение становится существенным. Эффект сегрегации хорошо известен и изучен для ЖК-композитов ферромагнитных частиц [39, 211–221, 223–225, 227, 231, 233]. Как показано в работе [212], в случае гомеотропного сцепления феррочастиц с матрицей именно сегрегация магнитных частиц является причиной смены характера порогового перехода Фредерикса в ФН от второго рода к первому. Для намагниченных ФН с планарным типом сцепления частиц с ЖК переход Фредерикса является беспороговым [214], то есть включение сколь угодно малого магнитного поля вызывает появление искажения ориентационной структуры композита. Порог перехода Фредерикса в ФН с планарным типом сцепления директора и намагниченности существует только в компенсированных или антиферромагнитных ЖК-суспензиях [213, 216, 217].

Как показано в [216], переход Фредерикса в антиферромагнитных ЖК может происходить только по типу фазового перехода второго рода. Для примесных диамагнитных (квадрупольных) частиц, таких как УНТ, эффект сегрегации ранее не наблюдался и на его возможность впервые было указано в работе [229], где также предсказана возможность смены характера перехода Фредерикса от второго рода к первому и наоборот.

### 4.3. Оценка безразмерных параметров

Оценим безразмерные параметры ЖК-суспензии УНТ. Согласно [295] для типичного нематика можно принять  $K_{33} > K_{11} \approx 10^{-12} - 10^{-11}$  Н и  $\chi_a^n \approx 10^{-6}$ . Как неоднократно отмечалось ранее, отличительной особенностью УНТ является аномально высокое значение их диамагнитной восприимчивости  $\chi_a^p \approx 10^{-5} - 10^{-4}$  [34, 124–130] по сравнению с беспримесным ЖК. Принимая среднюю объемную долю УНТ  $\bar{y}_p \approx 2 \cdot 10^{-3}$  [34], температуру  $T = 300$  К, толщину слоя  $L = 40$  мкм, получаем  $k \approx 1$ ,  $\Upsilon \approx 10^{-2} - 10^{-1}$ ,  $\varkappa \approx 10$  для условно маленьких УНТ ( $l_p \approx 2$  мкм и  $d_p \approx 20$  нм) и  $\varkappa \approx 10^{-1}$  для условно больших УНТ ( $l_p \approx 10$  мкм и  $d_p \approx 50$  нм). В первом случае значение параметра  $\varkappa$  соответствует слабой, а во втором – сильной сегрегации примеси. Поверхностная плотность энергии сцепления ЖК-молекул с УНТ  $W$  может варьироваться в широких пределах от  $10^{-7}$  Дж м<sup>-2</sup> до  $10^{-3}$  Дж м<sup>-2</sup> [66, 67, 135, 327], что позволяет определить диапазон значений безразмерной энергии сцепления  $\sigma \approx 1 - 10^4$ .

### 4.4. Уравнения ориентационного равновесия

Равновесные распределения углов  $\varphi(\tilde{z})$  и  $\psi(\tilde{z})$ , а также приведенной объемной доли УНТ  $g(\tilde{z})$  можно найти из условия минимума функционала свободной энергии (4.2). В результате минимизации  $\delta F_{CNT}/\delta\varphi = 0$  получим

$$K(\varphi) \frac{d^2\varphi}{d\tilde{z}^2} + \frac{1}{2} \frac{dK(\varphi)}{d\varphi} \left( \frac{d\varphi}{d\tilde{z}} \right)^2 + \frac{1}{2} h^2 \sin 2\varphi - \sigma g \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (4.4)$$

где  $K(\varphi)$  определено выше в (4.3). Минимизация (4.2) по углу  $\psi$  приводит к уравнению связи между ориентациями директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ :

$$\frac{1}{2}\Upsilon h^2 \sin 2\psi + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) = 0. \quad (4.5)$$

Для определения равновесного распределения УНТ по толщине слоя  $g(\tilde{z})$  минимизация (4.2) должна проводиться при условии постоянства числа нанотрубок в суспензии

$$\int y_p dV = v_p N_p, \quad (4.6)$$

которое можно переписать в безразмерном виде:

$$\int_{-1/2}^{1/2} g(\tilde{z}) d\tilde{z} = 1. \quad (4.7)$$

В результате получим

$$g(\tilde{z}) = Q \exp \left\{ \frac{\Upsilon h^2 \sin^2 \psi(\tilde{z})}{2\kappa} + \frac{\sigma \cos^2(\varphi(\tilde{z}) - \psi(\tilde{z}))}{\kappa} \right\}, \quad (4.8)$$

где определена константа нормировки

$$Q^{-1} = \int_{-1/2}^{+1/2} \exp \left\{ \frac{\Upsilon h^2 \sin^2 \psi(\tilde{z})}{2\kappa} + \frac{\sigma \cos^2(\varphi(\tilde{z}) - \psi(\tilde{z}))}{\kappa} \right\} dz. \quad (4.9)$$

Выражение (4.8) описывает индуцированное постоянным магнитным полем перераспределение объемной доли УНТ по толщине слоя композита – эффект сегрегации.

Вместе с условием жесткого планарного сцепления директора ЖК с границами слоя

$$\varphi(-1/2) = \varphi(1/2) = 0 \quad (4.10)$$

система уравнений (4.4), (4.5), (4.8) и (4.9) позволяет определить равновесные состояния ЖК-суспензии УНТ в магнитном поле.

Система уравнений (4.4), (4.5), (4.8) и (4.9) может быть один раз проинтегрирована. Для этого умножим уравнение (4.4) на  $d\varphi/d\tilde{z}$ , а уравнение

(4.5) на  $g d\psi/d\tilde{z}$  и сложим их, в результате чего получим

$$\left(\frac{d\varphi}{d\tilde{z}}\right)^2 = \frac{h^2(\cos^2 \varphi - \cos^2 \varphi_0) + 2\kappa(g_0 - g)}{K(\varphi)}. \quad (4.11)$$

Здесь использовано условие симметрии, которое заключается в том, что в середине слоя ( $\tilde{z} = 0$ ) суспензии отвечает максимальное отклонение директора ЖК  $\mathbf{n}$  от оси легкого ориентирования  $\mathbf{n}_0$ , то есть

$$\varphi(0) = \varphi_0, \quad \left.\frac{d\varphi}{d\tilde{z}}\right|_{\tilde{z}=0} = 0. \quad (4.12)$$

В выражениях (4.11) и (4.12) введены обозначения соответственно для углов ориентации директоров ЖК и УНТ в середине слоя:  $\varphi(0) = \varphi_0$  и  $\psi(0) = \psi_0$ ;  $g_0 = g(\varphi_0, \psi_0)$  – приведенная объемная доля УНТ в середине слоя.

После извлечения квадратного корня выражение (4.11) можно переписать в виде

$$\frac{d\varphi}{d\tilde{z}} = \pm \mathcal{R}^{-1/2}(\varphi, \psi), \quad (4.13)$$

где введено обозначение

$$\mathcal{R}(\varphi, \psi) = K(\varphi) \left[ h^2(\cos^2 \varphi - \cos^2 \varphi_0) + 2\kappa(g_0 - g) \right]^{-1}. \quad (4.14)$$

При повороте директора ЖК против часовой стрелки (см. рис. 4.1 и 4.2) верхний знак плюс в (4.13) отвечает нижней половине слоя  $\tilde{z} \in [-1/2, 0]$ , а нижний знак минус – верхней  $\tilde{z} \in [0, 1/2]$ . После интегрирования уравнения (4.13) получим неявную зависимость угла ориентации директора ЖК от безразмерной координаты  $\tilde{z}$ :

$$\int_0^{\varphi(\tilde{z})} \mathcal{R}^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi = \frac{1}{2} + \tilde{z}, \quad \tilde{z} \in [-1/2, 0], \quad (4.15)$$

$$\int_0^{\varphi(\tilde{z})} \mathcal{R}^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi = \frac{1}{2} - \tilde{z}, \quad \tilde{z} \in [0, 1/2]. \quad (4.16)$$

Для середины слоя уравнения (4.15) и (4.16) становятся тождественными и, в свою очередь, приводят к уравнению

$$\int_0^{\varphi_0} \mathcal{R}^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi = \frac{1}{2}, \quad (4.17)$$

которое позволяет определить угол ориентации директора  $\varphi_0$  как функцию магнитного поля и материальных параметров суспензии.

Для определения константы нормировки  $Q$  перейдем в выражении (4.9) от интегрирования по пространственной координате  $\tilde{z}$  к интегрированию по углу  $\varphi$ , используя соотношение (4.13), тогда получим

$$\int_0^{\varphi_0} g(\varphi, \psi) \mathcal{R}^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi = \frac{1}{2}. \quad (4.18)$$

Система уравнений (4.5), (4.17) и (4.18) позволяет определить значения углов ориентации директоров ЖК и УНТ в середине слоя  $\varphi_0$  и  $\psi_0$  соответственно и константу нормировки  $Q$  в зависимости от приложенного магнитного поля  $h$  и материальных параметров суспензии  $k$ ,  $\sigma$ ,  $\Upsilon$  и  $\kappa$ . Для найденных с помощью (4.5), (4.8), (4.15) и (4.16) значений  $\varphi_0$ ,  $\psi_0$  и  $Q$  далее можно найти пространственные распределения углов ориентации директоров ЖК  $\varphi(\tilde{z})$  и УНТ  $\psi(\tilde{z})$ , а также приведенную объемную долю УНТ  $g(\tilde{z})$ .

## 4.5. Ориентационные фазы суспензии

Система уравнений (4.4), (4.5), (4.8) и (4.9) допускает два однородных решения, для которых  $g(\tilde{z}) = 1$ , а углы  $\varphi$  и  $\psi$  не зависят от координат. Одно из них –  $\varphi(\tilde{z}) = \psi(\tilde{z}) = 0$  – отвечает начальному состоянию  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \perp \mathbf{H}$ , в котором длинные оси УНТ параллельны директору ЖК. По аналогии с результатами, представленными в главе 3, назовем это состояние планарной (PN) фазой суспензии, т.к. она характеризуется планарным ( $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$ ) сцеплением УНТ с ЖК-матрицей. В этом состоянии директоры ЖК и УНТ направлены ортогонально внешнему магнитному полю и параллельно границам слоя. Другое однородное решение –  $\varphi(\tilde{z}) = 0$  и  $\psi(\tilde{z}) = \pi/2$  – отвечает гомеотропной (HN) фазе с директором ЖК, параллельным границам слоя, и директором УНТ, ориентированным в направлении поля  $\mathbf{n} \perp \mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$ . Такая фаза характеризуется гомеотропным ( $\mathbf{n} \perp \mathbf{m}$ ) сцеплением УНТ с ЖК-матрицей. Неоднородному решению  $\varphi = \varphi(\tilde{z})$ ,  $\psi = \psi(\tilde{z})$  и  $g = g(\tilde{z})$

отвечает угловая (AN) фаза, в которой угол между директорами  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  отличен от нуля и  $\pi/2$ . Здесь еще раз следует отметить, что в рассматриваемой задаче пространственные распределения директоров ЖК и УНТ в угловой AN-фазе являются неоднородными из-за наличия ограничивающих слоев поверхностей, в то время как в главе 3 исследовался безграничный образец, для которого угловая фаза является однородной. На рис. 4.3 представлены ячейки, заполненные ЖК-сuspензиями УНТ, в магнитном поле с внутренними структурами, которые отвечают трем возможным ориентационным фазам: PN, AN и HN.

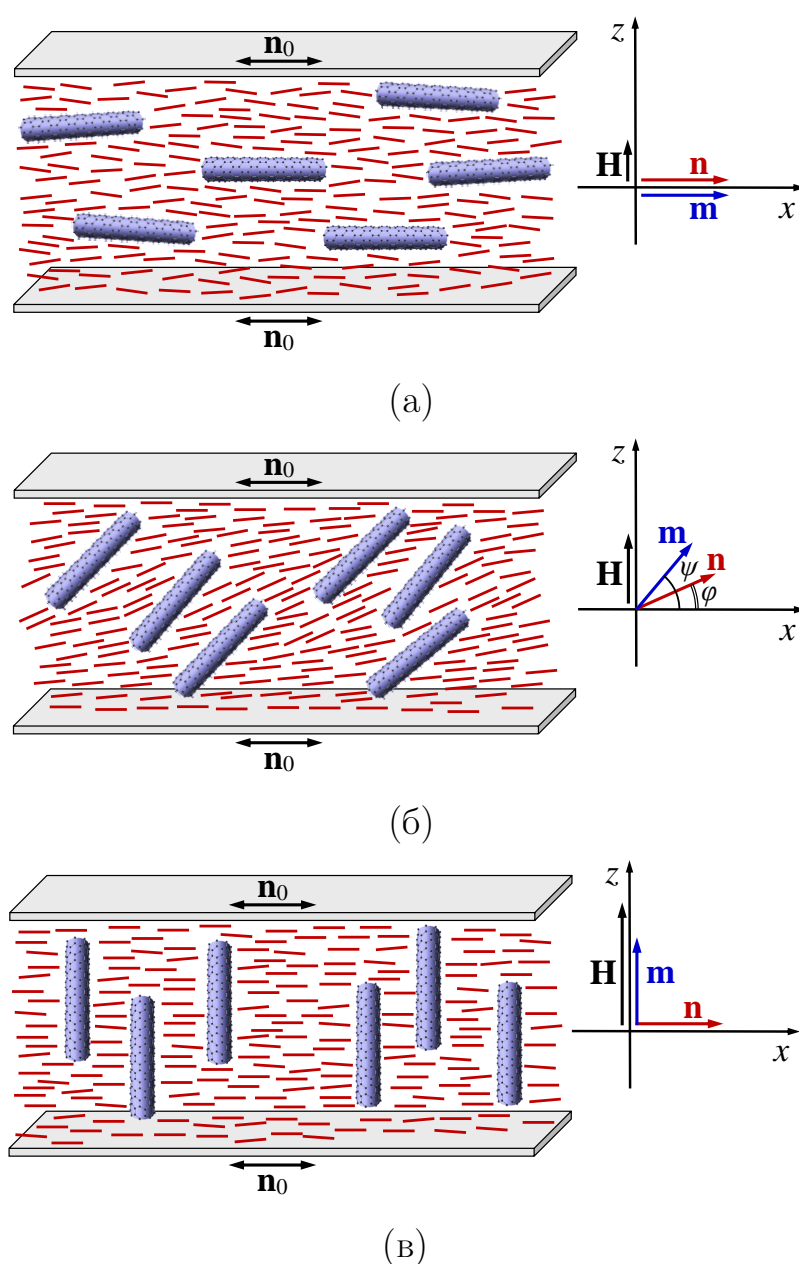


Рис. 4.3 – Внутренние ориентационные структуры ЖК-сuspензии УНТ в (а) планарной (PN), (б) угловой (AN) и (в) гомеотропной (HN) фазах

Под влиянием магнитного поля начальная планарная PN-фаза суспензии (см. рис. 4.3 (а)) перестает быть устойчивой, и при достижении полем порогового значения  $h_c$  происходит переход в угловую AN-фазу (см. рис. 4.3 (б)) с искаженной ориентационной структурой директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ . По аналогии с беспримесными ЖК этот переход будем называть переходом Фредерикса. Вблизи  $h_c$  искажения ориентационной структуры малы ( $\varphi(\tilde{z}) \ll 1$  и  $\psi(\tilde{z}) \ll 1$ ), а распределение УНТ в слое близко к однородному ( $g(\tilde{z}) \approx 1$ ), поэтому решение системы (4.4), (4.5), (4.8) и (4.9) можно найти аналитически. В низшем порядке получим

$$\varphi(\tilde{z}) = \varphi_0 \cos(\pi \tilde{z}), \quad \psi(\tilde{z}) = \lambda_c \varphi(\tilde{z}). \quad (4.19)$$

Здесь величина  $\varphi(0) = \varphi_0 \ll 1$  отвечает углу ориентации директора ЖК в середине слоя, а  $\lambda_c$  определено соотношением

$$\lambda_c = \frac{2\sigma}{2\sigma - \Upsilon h_c^2}. \quad (4.20)$$

Ненулевые решения  $\varphi(\tilde{z})$  существуют при  $h \geq h_c$ , где  $h_c$  имеет смысл поля перехода Фредерикса из планарной PN в угловую фазу AN и находится из уравнения

$$h_c^2 \left( 1 + \frac{2\sigma\Upsilon}{2\sigma - \Upsilon h_c^2} \right) = \pi^2. \quad (4.21)$$

Подробнее с процедурой получения этого уравнения можно ознакомиться, например, в работах [212, 217, 220].

Уравнение (4.21) имеет несколько решений, но только одно из них является термодинамически устойчивым:

$$h_c = \left[ \frac{\pi^2}{2} + \sigma(1 + \Upsilon^{-1}) - \sqrt{\frac{\pi^4}{4} + \sigma^2(1 + \Upsilon^{-1})^2 + \pi^2\sigma(1 - \Upsilon^{-1})} \right]^{1/2}. \quad (4.22)$$

В случае сильного сцепления УНТ с ЖК-матрицей ( $\sigma \gg 1$ ) выражение (4.22) для поля перехода Фредерикса в низшем порядке по малому параметру  $1/\sigma$  дает

$$h_c|_{\sigma \gg 1} \approx h_c^\infty - \frac{\pi^3 \Upsilon^2}{4(1 + \Upsilon)^{5/2}} \cdot \frac{1}{\sigma} + \dots, \quad h_c^\infty = \frac{\pi}{\sqrt{1 + \Upsilon}}. \quad (4.23)$$

Здесь величина  $h_c^\infty$  отвечает полю перехода Фредерикса в случае абсолютно жесткого ( $\sigma \rightarrow \infty$ ) сцепления ЖК и примесной подсистем, то есть директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ . Из выражения (4.22) следует, что с ростом параметра  $\Upsilon$  (то есть по мере увеличения объемной доли УНТ или их анизотропии диамагнитной восприимчивости) поле перехода Фредерикса уменьшается. Значению  $\Upsilon = 0$  отвечает беспримесный НЖК, для которого  $h_c = h_c^{LC} = \pi$  (см. исходное выражение (4.21)).

При слабом сцеплении УНТ с ЖК-матрицей из выражения (4.22) в низшем порядке по малым  $\sigma$  получаем

$$h_c|_{\sigma \ll 1} \approx \sqrt{\frac{2\sigma}{\Upsilon}} \left(1 - \frac{\sigma}{\pi^2}\right) + \dots \quad (4.24)$$

Из выражений (4.21)–(4.24) следует, что для суспензий с планарным сцеплением директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  поле Фредерикса всегда меньше, чем для чистого НЖК, что подтверждается экспериментами [68, 71, 324].

Определим теперь поле перехода между неоднородной угловой AN-фазой суспензии и однородной HN-фазой с гомеотропным сцеплением УНТ с ЖК-матрицей. В гомеотропной HN-фазе директор ЖК параллелен границам слоя, а директор УНТ направлен вдоль магнитного поля (см. рис. 4.3 (в)). Вблизи поля перехода  $h_r$  между угловой и гомеотропной фазами отклонения директора ЖК  $\mathbf{n}$  от оси легкого ориентирования  $\mathbf{n}_0$  и директора УНТ  $\mathbf{m}$  от направления поля  $\mathbf{H}$  малы, поэтому в низшем порядке разложения по малым  $\varphi(\tilde{z}) \ll 1$  и  $\delta\psi(\tilde{z}) \ll 1$ , где  $\psi(\tilde{z}) = \pi/2 - \delta\psi(\tilde{z})$ , получим следующее уравнение для определения поля перехода между угловой и гомеотропной фазами:

$$h_r^2 \left(1 - \frac{2\sigma\Upsilon}{2\sigma - \Upsilon h_r^2}\right) = \pi^2. \quad (4.25)$$

Уравнение (4.25) можно разрешить относительно  $h_r$ , в результате получим

$$h_{r\pm} = \left[ \frac{\pi^2}{2} - \sigma(1 - \Upsilon^{-1}) \pm \sqrt{\frac{\pi^4}{4} + \sigma^2(1 - \Upsilon^{-1})^2 - \pi^2\sigma(1 + \Upsilon^{-1})} \right]^{1/2}. \quad (4.26)$$

Как будет показано ниже, величина  $h_{r-}$  отвечает переходу из угловой AN-фазы в гомеотропную HN-фазу, а поле  $h_{r+}$  соответствует возвратному переходу гомеотропная HN-фаза – угловая AN-фаза, то есть гомеотропная фаза



является устойчивой в интервале полей  $h_{r-} < h < h_{r+}$ .

В предельном случае абсолютно жесткого планарного сцепления директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  гомеотропная НН-фаза существовать не может, поэтому рассмотрим лишь случай слабого сцепления директоров ЖК и УНТ ( $\sigma \ll 1$ ), для которого выражения (4.26) можно представить в виде

$$h_{r+}|_{\sigma \ll 1} \approx \pi - \frac{\sigma}{\pi} + \dots, \quad h_{r-}|_{\sigma \ll 1} \approx \sqrt{\frac{2\sigma}{\Upsilon}} \left(1 + \frac{\sigma}{\pi^2}\right) + \dots. \quad (4.27)$$

Из первого уравнения (4.27) видно, что в полях  $h > h_c^{LC} = \pi$  суспензия может находиться только в угловой АН-фазе.

Заметим, что существование гомеотропной фазы НН возможно не при любых значениях энергии сцепления ЖК-матрицы и УНТ, а только при  $\sigma \leq \sigma_m$ . Значение  $\sigma_m$  может быть найдено из условия  $\partial\sigma(h_r)/\partial h_r = 0$ , где сама функция  $\sigma(h_r)$  легко выражается из (4.25):

$$\sigma(h_r) = \frac{\Upsilon h_r^2 (\pi^2 - h_r^2)}{2(\pi^2 - h_r^2 + \Upsilon h_r^2)}, \quad (4.28)$$

тогда для  $\sigma_m$  получим

$$\sigma_m = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{1}{1 + \Upsilon^{-1/2}} \right)^2. \quad (4.29)$$

Как видно из этого выражения, область существования гомеотропной фазы увеличивается с ростом параметра  $\Upsilon$ . Подставляя (4.29) в (4.25), получим выражение для поля перехода  $h_r$ , отвечающего энергии сцепления  $\sigma_m$ :

$$h_r(\sigma_m) \equiv h_m = \frac{\pi}{\sqrt{1 + \Upsilon^{1/2}}}. \quad (4.30)$$

Из выражения (4.29) видно, что значение  $\sigma_m$  ограничено сверху величиной  $\pi^2/2$  ( $\Upsilon \rightarrow \infty$ ). Таким образом, для суспензий с энергией сцепления УНТ с ЖК-матрицей  $\sigma > \pi^2/2$  гомеотропная фаза существовать не может. Также при  $\sigma > \pi^2/2$  сцепление УНТ с ЖК слабо отличается от абсолютно жесткого. В этом случае описание ориентационной структуры суспензии становится возможным с помощью одного директора  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$  и система ведет себя как беспримесный ЖК с эффективной анизотропией диамагнитной восприимчивости  $\chi_a^{eff} = \chi_a^n + y_p \chi_a^p$ .

Диаграмма ориентационного состояния суспензии, то есть зависимости пороговых полей (4.22) и (4.26) ориентационных переходов от энергии сцепления УНТ с ЖК-матрицей  $\sigma$  для разных значений параметра  $\Upsilon$ , представлена на рис. 4.4. Из сравнения рис. 4.4 (а) и 4.4 (б) видно, что бóльшим значениям параметра  $\Upsilon$  отвечают меньшие значения поля перехода Фредерикса  $h_c$ . Из рис. 4.4 также видно, что если сцепление УНТ с ЖК-матрицей слабое ( $\sigma \leq \sigma_m$ ), то при заданном значении энергии сцепления  $\sigma$  с ростом поля последовательно происходят переходы планарная фаза PN – угловая фаза AN – гомеотропная фаза HN – угловая фаза AN, то есть имеют место возвратные явления. Такие возвратные переходы происходят только при слабой ориентационной связи между ЖК и УНТ.

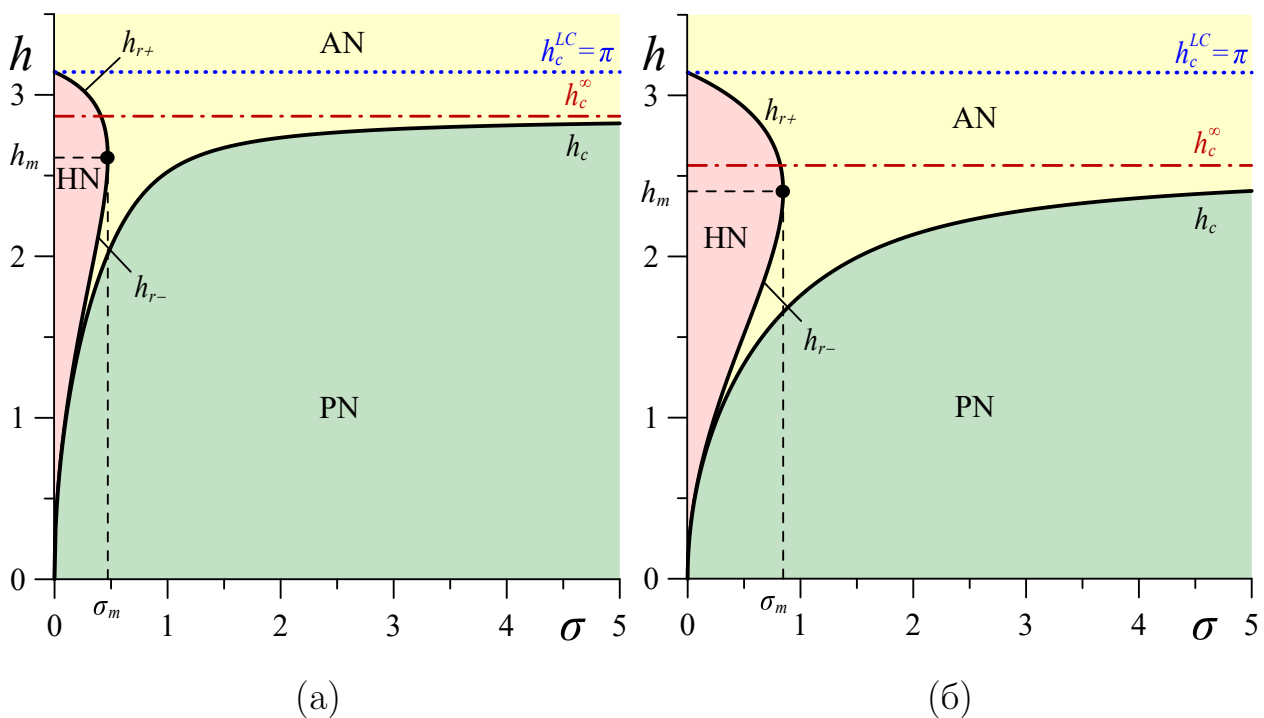


Рис. 4.4 – Диаграмма ориентационных фаз суспензии УНТ в НЖК для (а)  $\Upsilon = 0.2$  ( $\sigma_m = 0.471$ ,  $h_m = 2.611$ ,  $h_c^\infty = 2.868$ ) и (б)  $\Upsilon = 0.5$  ( $\sigma_m = 0.847$ ,  $h_m = 2.612$ ,  $h_c^\infty = 2.565$ ).

Черная точка – минимум функции  $\sigma(h_r)$ , где  $h_{r-} = h_{r+} = h_m$ . Пунктирная линия – поле перехода Фредерикса для чистого НЖК  $h_c = h_c^{LC} = \pi$ , штрихпунктирная линия – поле перехода Фредерикса для суспензии в случае абсолютно жесткого сцепления молекул ЖК и УНТ ( $\sigma \rightarrow \infty$ )  $h_c = h_c^\infty$

Магнитное поле, направленное перпендикулярно директору УНТ, делает начальную ориентацию нанотрубок энергетически невыгодной, в результате чего УНТ начинают поворачиваться в направлении поля, тем самым минимизируя третье слагаемое в свободной энергии (4.2). Молекулы ЖК также стремятся повернуться в направлении поля, минимизируя второе слагаемое в выражении (4.2), однако ориентирующее влияние границ ячеек препятствует вращению директора ЖК (см. первое слагаемое в (4.2)). Благодаря ориентационному взаимодействию между ЖК и УНТ (четвертое слагаемое в выражении (4.2)) вращение директора дисперсных частиц передается матрице ЖК и происходит первый ориентационный переход из исходной планарной PN-фазы в неоднородную угловую AN-фазу при  $h = h_c$ . Поле перехода Фредерикса  $h_c$  оказывается меньше, чем у чистого НЖК, что согласуется с экспериментальными наблюдениями [68, 71, 324]. За счет индуцированных градиентов директора ЖК и увеличения энергии ориентационно-упругих деформаций (см. первое слагаемое в (4.2)) в свободной энергии  $F_{CNT}$  силы ориентационной упругости стремятся вернуть директор в исходное планарное состояние. Искажения ориентационной структуры также вызывают сегрегацию УНТ. Вклад энтропии смешения идеального раствора частиц суспензии (см. последнее слагаемое в выражении (4.2)) минимален, когда примесь равномерно распределена по образцу. Искажения директора ЖК в этом случае вызваны ориентационной связью между  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ , то есть директор УНТ увлекает за собой директор ЖК, а четвертый вклад в выражении (4.2) стремится уменьшить угол между  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ . По этой причине появление значительных ориентационных деформаций, то есть больших градиенты  $\mathbf{n}$ , энергетически менее выгодно, чем минимизация четвертого слагаемого в (4.2), приводящая к возникновению однородной гомотропной фазы с  $\mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$ . Так что следующий переход в однородную гомотропную фазу происходит при увеличении магнитного поля до  $h = h_{r-}$ .

При  $h_{r-} < h < h_{r+}$  малые потери энергии (слабое сцепление) во втором и четвертом слагаемых выражения (4.2) (поле существенно меньше, чем поле Фредерикса для чистого ЖК) компенсируются выигрышем в энергии ориентационных упругих деформаций (первое слагаемое в (4.2) равно нулю), а вклады энтропии и магнитной энергии УНТ (см. пятое и третье

слагаемые в (4.2) соответственно) минимальны. Когда диамагнетизм ЖК-матрицы (см. второе слагаемое в выражении (4.2)) начинает преобладать, при  $h \approx h_{r+}$  происходит очередной переход из гомеотропной фазы НН в неоднородное состояние, которому отвечает угловая фаза АН. Аналогичная диаграмма ориентационных фаз описана, например, в работе [99], где исследовались ФН. При сильной ориентационной связи ЖК и УНТ ( $\sigma > \sigma_m$ ) исходная планарная фаза РН с ростом поля перестает быть устойчивой и происходит переход Фредерикса в неоднородную угловую фазу АН. В этом случае поворот директоров ЖК и УНТ в направлении приложенного магнитного поля является «синхронным», то есть углы ориентации директоров подсистем  $\varphi(\tilde{z})$  и  $\psi(\tilde{z})$  монотонно возрастают, поскольку потери энергии, связанные с четвертым слагаемым в выражении (4.2), теперь не являются малыми.

Как уже отмечалось в главе 2, для существенно анизометричных примесных частиц, таких как УНТ, сцепление с ЖК-матрицей должно быть достаточно сильным. Таким образом, для суспензий УНТ на основе НЖК условие  $\sigma > \sigma_m$ , по-видимому, всегда выполняется и возможен лишь один ориентационный переход из планарной РН-фазы в угловую АН-фазу, что подтверждается экспериментальными работами [68, 71, 324]. Приведенные выше оценки показывают, что параметр  $\sigma$  принимает большие значения, что отвечает сильному сцеплению УНТ с ЖК-матрицей.

## 4.6. Трикритические явления

Определим теперь характеры ориентационных переходов. Вблизи поля Фредерикса  $h_c$  отклонения директоров ЖК и УНТ от оси легкого ориентирования на границах слоя малы ( $\varphi(\tilde{z}) \ll 1$  и  $\psi(\tilde{z}) \ll 1$ ), поэтому свободную энергию суспензии (4.2) можно разложить в степенной ряд по малым величинам (4.19). После интегрирования свободная энергия (4.2) в четвертом порядке малости по  $\varphi_0$  примет форму разложения Ландау:

$$F_{CNT} = F_{c1} + \frac{\alpha_c}{2}(h_c - h)\varphi_0^2 + \frac{\beta_c}{4}\varphi_0^4 + \dots, \quad (4.31)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned}
F_{c1} &= -\sigma, & \alpha_c &= h_c (1 + \Upsilon \lambda_c^2), & \beta_c &= \beta_c^* (\varkappa - \varkappa_c^*), \\
\beta_c^* &= \frac{1}{8\sigma \varkappa} [2\pi^2 k \sigma + 3\Upsilon \lambda_c^2 h_c^2 (\pi^2 - h_c^2)], \\
\varkappa_c^* &= \frac{\sigma \Upsilon^2 \lambda_c^2 h_c^4}{4\pi^2 k \sigma + 6\Upsilon \lambda_c^2 h_c^2 (\pi^2 - h_c^2)}.
\end{aligned} \tag{4.32}$$

Здесь  $F_{c1}$  представляет собой безразмерную свободную энергию однородной планарной PN-фазы, а  $\lambda_c$  определено в (4.20).

Зависимость угла ориентации директора ЖК в середине слоя  $\varphi_0$  от приложенного магнитного поля вблизи  $h_c$  находится путем минимизации (4.31) по  $\varphi_0$ :

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha_c (h - h_c)}{\beta_c^* (\varkappa - \varkappa_c^*)}}. \tag{4.33}$$

Как отмечалось выше, при  $\Upsilon > 0$  всегда выполняется условие  $h_c < \pi$ , поэтому коэффициенты разложения  $\alpha_c > 0$ ,  $\beta_c^* > 0$  и  $\varkappa_c^* > 0$ . Тогда, как это видно из (4.33), переход Фредерикса между планарной PN-фазой и угловой AN-фазой будет переходом второго рода ( $h \geq h_c$ ) при  $\varkappa \geq \varkappa_c^*$ . Если же  $\varkappa < \varkappa_c^*$ , то действительные решения (4.33) существуют лишь при  $h \leq h_c$  и переход Фредерикса в этом случае будет переходом первого рода. Величина  $\varkappa_c^*$  является трикритическим значением параметра сегрегации, при котором происходит смена характера перехода Фредерикса от второго рода к первому или наоборот. При абсолютно жестком сцеплении УНТ с молекулами ЖК поле перехода Фредерикса  $h_c = h_c^\infty = \pi/\sqrt{1 + \Upsilon}$  (см. (4.23)), тогда выражение  $\varkappa_c^*$  значительно упрощается и принимает вид

$$\varkappa_c^* \Big|_{\sigma \rightarrow \infty} = \varkappa_*^\infty = \frac{\pi^2 \Upsilon^2}{4k(1 + \Upsilon)^2}. \tag{4.34}$$

Рассмотрим теперь переход из угловой AN-фазы в гомеотропную HN-фазу, которому отвечает поле  $h_{r-}$  (см. рис. 4.4). Вблизи  $h_{r-}$  отклонения директора ЖК от границ слоя и директора УНТ от направления магнитного поля малы, поэтому свободную энергию (4.2) по аналогии с предыдущим случаем можно представить в форме разложения Ландау:

$$F_{CNT} = F_{r1} + \frac{\alpha_-}{2} (h - h_{r-}) \varphi_0^2 + \frac{\beta_-}{4} \varphi_0^4 + \dots, \tag{4.35}$$

где

$$\begin{aligned}
F_{r1} &= -\frac{\Upsilon h^2}{2}, & \alpha_- &= h_{r-} (\Upsilon \lambda_-^2 - 1), & \lambda_- &= \frac{2\sigma}{\Upsilon h_{r-}^2 - 2\sigma}, \\
\beta_- &= \beta_-^* (\varkappa - \varkappa_-^*), & \beta_-^* &= \frac{1}{8\sigma \varkappa} [2\pi^2 k\sigma + 3\Upsilon \lambda_-^2 h_{r-}^2 (\pi^2 - h_{r-}^2)], \\
\varkappa_-^* &= \frac{\sigma \Upsilon^2 \lambda_-^2 h_{r-}^4}{4\pi^2 k\sigma + 6\Upsilon \lambda_-^2 h_{r-}^2 (\pi^2 - h_{r-}^2)}.
\end{aligned} \tag{4.36}$$

Здесь величина  $F_{r1}$  отвечает безразмерной свободной энергии однородной гомеотропной фазы НН.

После минимизации (4.35) относительно  $\varphi_0$  получим зависимость угла ориентации директора ЖК в середине слоя от напряженности магнитного поля вблизи  $h_{r-}$ :

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha_- (h_{r-} - h)}{\beta_-^* (\varkappa - \varkappa_-^*)}}. \tag{4.37}$$

Как видно из полученного выражения, рассматриваемый переход является переходом второго рода, когда действительные решения (4.37) существуют в полях  $h \leq h_{r-}$ . Это возможно лишь при  $\varkappa \geq \varkappa_-^*$ , так как коэффициенты разложения  $\alpha_-$  и  $\beta_-^*$  являются положительными для  $h_r = h_{r-} < h_m$ , где  $h_m$  определено в (4.30). При  $\varkappa < \varkappa_-^*$  переход из угловой АН-фазы в гомеотропную НН-фазу является переходом первого рода, а параметр сегрегации  $\varkappa_-^*$  отвечает трикритической точке.

Теперь рассмотрим возможность смены характера ориентационного перехода из гомеотропной НН-фазы в угловую АН-фазу, которому отвечает поле  $h_{r+}$  (см. рис. 4.4). Разложение Ландау свободной энергии (4.2) вблизи  $h_{r+}$  имеет вид

$$F_{CNT} = F_{r1} + \frac{\alpha_+}{2} (h_{r+} - h) \varphi_0^2 + \frac{\beta_+}{4} \varphi_0^4 + \dots, \tag{4.38}$$

где

$$\begin{aligned}
\alpha_+ &= h_{r+} (1 - \Upsilon \lambda_+^2), & \lambda_+ &= \frac{2\sigma}{\Upsilon h_{r+}^2 - 2\sigma}, \\
\beta_+ &= \beta_+^* (\varkappa - \varkappa_+^*), & \beta_+^* &= \frac{1}{8\sigma \varkappa} [2\pi^2 k\sigma + 3\Upsilon \lambda_+^2 h_{r+}^2 (\pi^2 - h_{r+}^2)], \\
\varkappa_+^* &= \frac{\sigma \Upsilon^2 \lambda_+^2 h_{r+}^4}{4\pi^2 k\sigma + 6\Upsilon \lambda_+^2 h_{r+}^2 (\pi^2 - h_{r+}^2)}.
\end{aligned} \tag{4.39}$$

Минимизируя (4.38) по  $\varphi_0$ , получим

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha_+ (h - h_{r+})}{\beta_+^* (\varkappa - \varkappa_+^*)}}. \quad (4.40)$$

Из этого выражения видно, что переход суспензии из гомеотропной HN-фазы в угловую AN-фазу с ростом магнитного поля должен быть переходом второго рода, когда действительные решения (4.40) существуют при  $h \geq h_{r+}$ , то есть при  $\varkappa \geq \varkappa_+^*$ , так как коэффициенты разложения  $\alpha_+ > 0$  и  $\beta_+^* > 0$ . При  $\varkappa < \varkappa_+^*$  переход из гомеотропной HN-фазы в угловую AN-фазу является переходом первого рода. Величина  $\varkappa_+^*$  отвечает трикритическому значению сегрегационного параметра  $\varkappa$ .

В заключение этого раздела отметим, что выражения (4.22) и (4.26) позволяют определить только пороговые поля переходов второго рода. Для нахождения полей равновесных переходов первого рода нужно воспользоваться условиями равенства свободной энергии  $F_{CNT}$  неоднородного состояния (4.2) и свободной энергии планарной  $F_{c1}$  или гомеотропной  $F_{r1}$  фаз. Далее будут рассматриваться только переходы Фредерикса, поэтому для определения поля перехода первого рода  $h_e$  воспользуемся условием равенства свободных энергий планарной PN-фазы  $F_{CNT}(\varphi = 0, \psi = 0) = F_{c1}$  и угловой AN-фазы  $F_{CNT}(\varphi, \psi)$ , описываемой выражением (4.2). Переходя в (4.2) от интегрирования по координате  $\tilde{z}$  к интегрированию по углу  $\varphi$  с помощью (4.13), можно записать условие равенства свободных энергий в безразмерном виде:

$$2 \int_0^{\varphi_0} K(\varphi) \mathcal{R}^{-1/2}(\varphi, \psi) \Big|_{h=h_e} d\varphi - \frac{1}{2} h_e^2 \sin^2 \varphi_0 + \varkappa \left[ 1 - g_0 \Big|_{h=h_e} + \ln Q \right] + \sigma = 0. \quad (4.41)$$

Это уравнение совместно с уравнениями (4.5), (4.17) и (4.18) позволяет найти поле равновесного перехода первого рода  $h_e$  между планарной и угловой фазами суспензии.

## 4.7. Результаты численных расчетов

### 4.7.1. Ориентационные и концентрационные распределения

Результаты численного решения системы уравнений (4.5), (4.8) и (4.17) представлены на рис. 4.5. Сплошные линии отвечают термодинамически устойчивым состояниям, пунктирные линии соответствуют метастабильным состояниям, а вертикальные прямые линии показывают фазовый переход первого рода. Расчеты проводились для  $\sigma = 5$ ,  $\Upsilon = 0.2$ ,  $k = 1.5$  и разных значений параметра сегрегации  $\varkappa$ . Диаграмма ориентационных фаз для выбранных параметров представлена на рис. 4.4 (а). Значение поля перехода второго рода  $h_c = 2.824$  из планарной PN-фазы в угловую AN-фазу найдено по формуле (4.22), значение трикритического параметра сегрегации  $\varkappa_c^* = 0.056$  определено по формуле (4.32). В пределе абсолютно жесткого сцепления получаем с помощью (4.23) и (4.34) соответственно поле перехода Фредерикса  $h_c^\infty = 2.868$  и параметр сегрегации, отвечающий трикритической точке  $\varkappa_*^\infty = 0.046$ .

На рис. 4.5 (а) и 4.5 (б) соответственно представлены углы ориентации директоров ЖК и УНТ, а на 4.5 (в) – приведенная объемная доля нанотрубок, отвечающие середине слоя суспензии. Как отмечалось выше, при  $\varkappa \geq \varkappa_c^*$  переходы из начальной планарной фазы в угловую являются переходами второго рода. Искажения ориентационной структуры суспензии в этом случае появляются непрерывным образом при достижении магнитным полем порогового значения  $h_c = 2.824$ , выше которого директоры ЖК и УНТ начинают ориентироваться в направлении магнитного поля, чему отвечает рост углов  $\varphi_0$  и  $\psi_0$  (см. кривые 1 и 2 на рис. 4.5 (а) и 4.5 (б)). Кроме того, с увеличением искажений ориентационной структуры директора ЖК происходит накопление УНТ в середине слоя, обусловленное сегрегационным эффектом (см. рис. 4.5 (в)). Для  $\varkappa < \varkappa_c^*$  переход Фредерикса в суспензии является фазовым переходом первого рода, чему соответствуют вертикальные участки кривых 3 на рис. 4.5. Заметим, что поле равновесного перехода первого рода  $h_e = 2.727$  меньше, чем найденное с помощью выражения (4.22)  $h_c = 2.824$ . С ростом поля углы  $\varphi_0$  и  $\psi_0$  стремятся к значе-



нию  $\pi/2$ , то есть директоры ЖК  $\mathbf{n}$  и УНТ  $\mathbf{n}$  ориентируются в направлении поля.

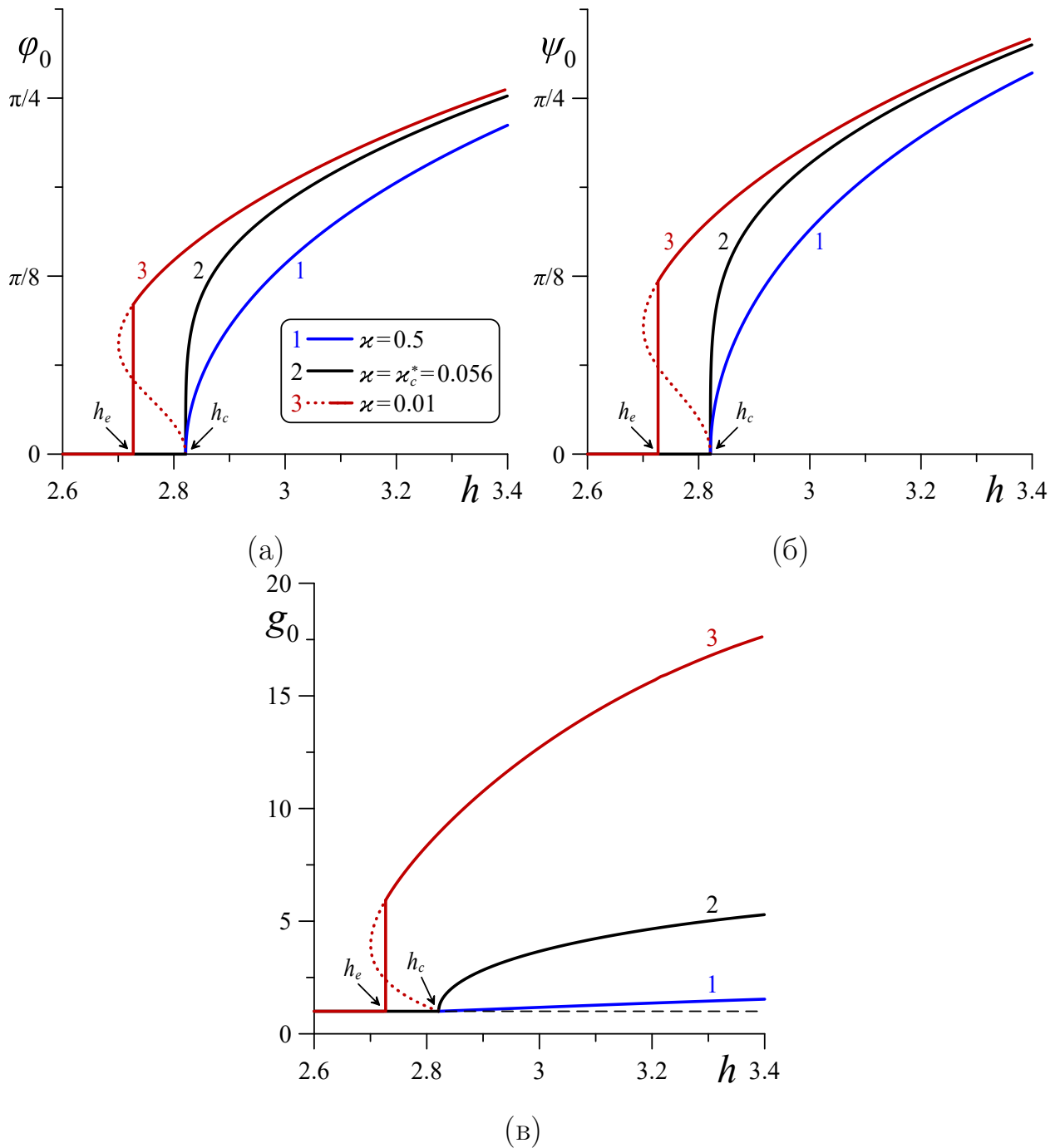


Рис. 4.5 – Зависимости углов ориентации директоров (а) ЖК и (б) УНТ, а также (в) приведенной объемной доли УНТ в середине слоя от приложенного магнитного поля  $h$  для  $\Upsilon = 0.2$  и  $\sigma = 5$ . Кривые 1 –  $\chi = 0.5$ ; 2 –  $\chi = \chi_c^* = 0.056$ ; 3 –  $\chi = 0.01$ . Штриховая линия – однородное распределение УНТ ( $g(\tilde{z}) = 1$ ). Здесь  $h_c = 2.824$ ,  $h_e = 2.727$

На рис. 4.6–4.8 соответственно представлены пространственные распределения углов ориентации директоров ЖК и УНТ и приведенной объемной доли УНТ для разных значений напряженности магнитного поля  $h$ ,

полученные с помощью численного решения системы уравнений (4.5), (4.8), (4.15) и (4.16). Рассмотрены случаи сильной ( $\varkappa = 0.01$  рис. 4.6 (а), 4.7 (а), 4.8 (а)) и слабой ( $\varkappa = 0.5$  рис. 4.6 (б), 4.7 (б), 4.8 (б)) сегрегации УНТ в слое суспензии. При  $h = 2.75$  ( $h_e < h < h_c$ ) в случае сильной сегрегации в образце имеются значительные искажения ориентационной структуры (см. кривые 3 на рис. 4.5), чему отвечают кривые 1 на рис. 4.6 (а) и 4.7 (а), в то время как в случае слабой сегрегации система находится в однородной планарной фазе (см. кривые 1 на рис. 4.5). В поле, превышающем порог перехода Фредерикса  $h = 2.85 > h_c$ , искажения ориентационной структуры присутствуют в случае как сильной (рис. 4.6 (а) и 4.7 (а) кривые 2), так и слабой сегрегации УНТ (рис. 4.6 (б) и 4.7 (б) кривые 2), при этом в последнем случае деформации полей директоров ЖК и УНТ заметно слабее. С ростом магнитного поля значения углов ориентации директора ЖК  $\varphi(\tilde{z})$  и УНТ  $\psi(\tilde{z})$  увеличиваются во всем слое (кривые 3 и 4 на рис. 4.6–4.7).

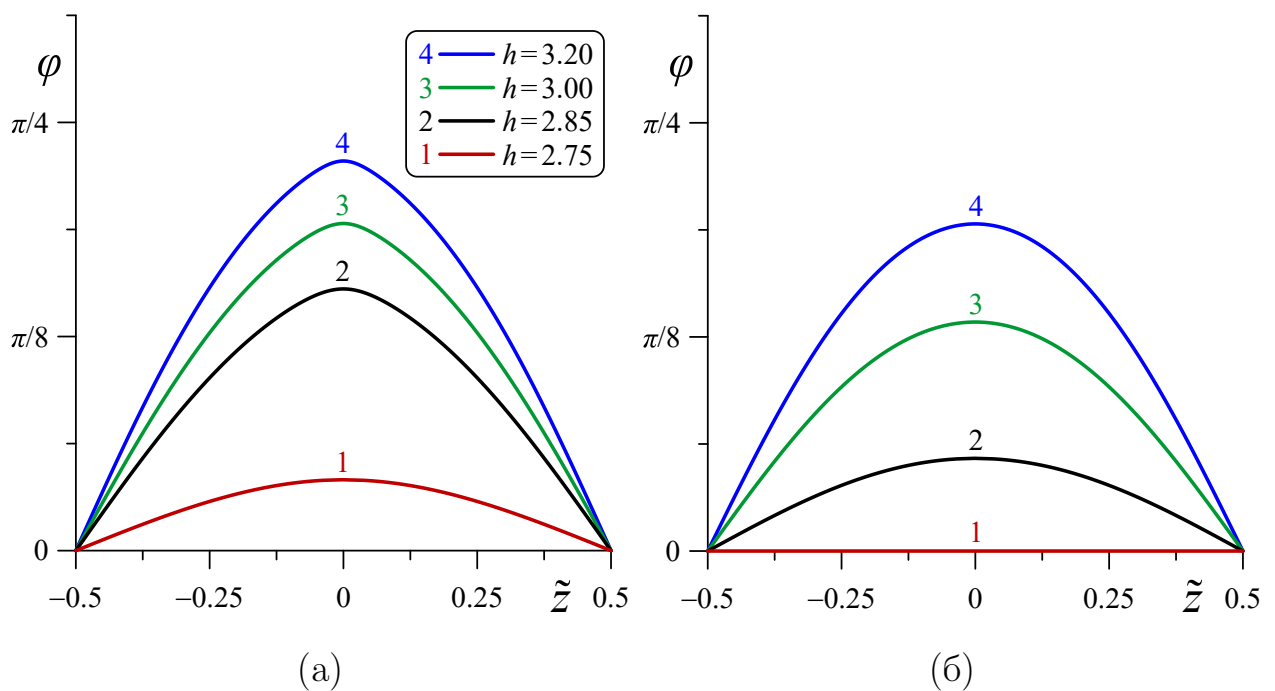


Рис. 4.6 – Пространственные распределения угла ориентации директора ЖК для разных значений напряженности магнитного поля в случае (а) сильной ( $\varkappa = 0.01$ ) и (б) слабой ( $\varkappa = 0.5$ ) сегрегации УНТ. Кривые 1 –  $h = 2.75$ ; 2 –  $h = 2.85$ ; 3 –  $h = 3.0$ ; 4 –  $h = 3.2$

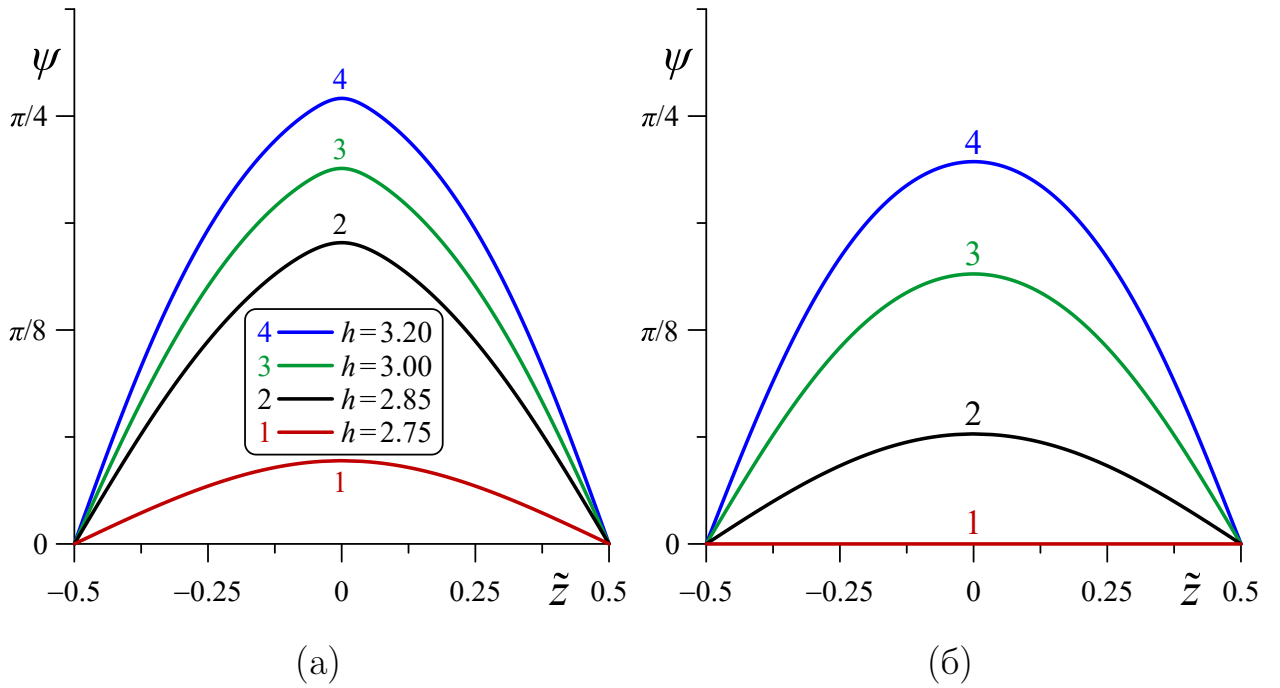


Рис. 4.7 – Пространственные распределения угла ориентации директора УНТ для разных значений напряженности магнитного поля в случае (а) сильной ( $\kappa = 0.01$ ) и (б) слабой ( $\kappa = 0.5$ ) сегрегации УНТ. Кривые 1 –  $h = 2.75$ ; 2 –  $h = 2.85$ ; 3 –  $h = 3.0$ ; 4 –  $h = 3.2$

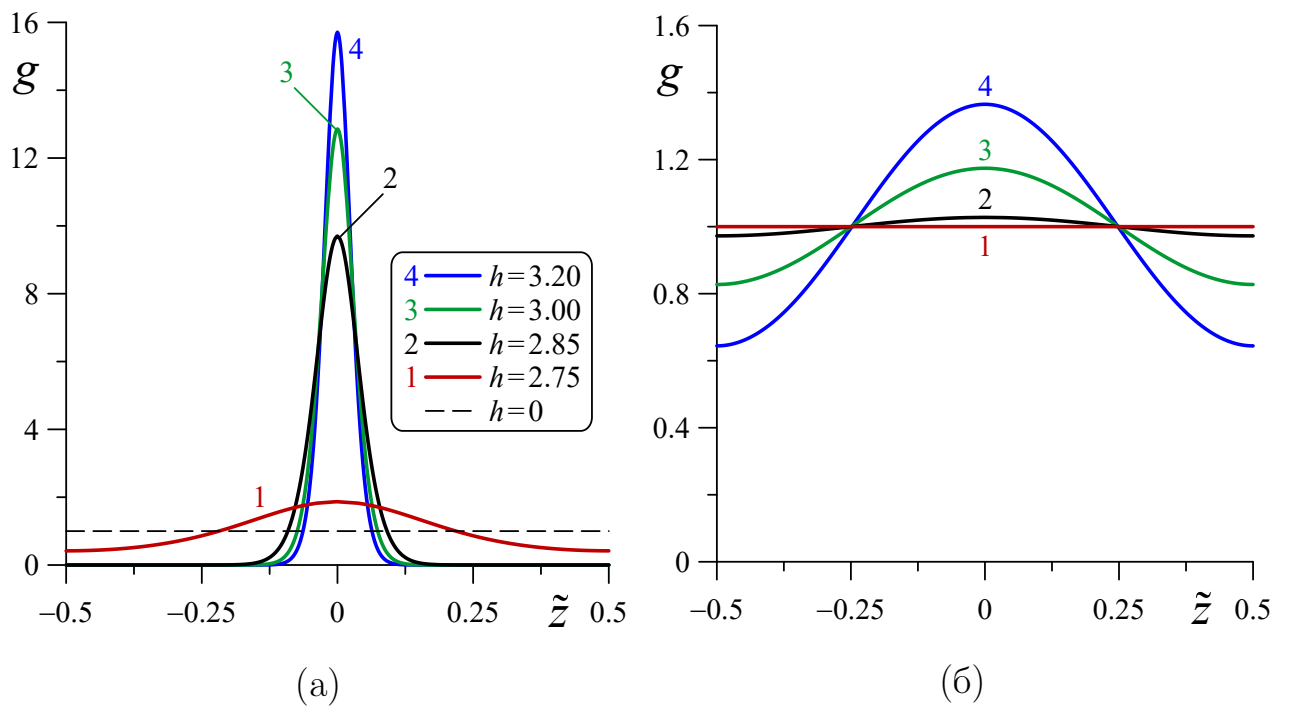


Рис. 4.8 – Пространственные распределения приведенной объемной доли УНТ для разных значений напряженности магнитного поля в случае (а) сильной ( $\kappa = 0.01$ ) и (б) слабой ( $\kappa = 0.5$ ) сегрегации УНТ. Кривые 1 –  $h = 2.75$ ; 2 –  $h = 2.85$ ; 3 –  $h = 3.0$ ; 4 –  $h = 3.2$ . Штриховая линия – однородное распределение УНТ ( $g(\tilde{z}) = 1$ )

Из рис. 4.8 (а) видно, что при  $\varkappa = 0.01$  в результате сегрегации с ростом поля УНТ накапливаются в середине слоя, оставляя сильно обедненные примесью приграничные области, а при  $\varkappa = 0.5$  (рис. 4.8 (б)) перераспределение примесных УНТ с ростом поля является не столь значительным. Интересно отметить, что в случае слабой сегрегации (см. рис. 4.8 (б)) объемная доля УНТ в двух пространственных точках  $\tilde{z} \approx \pm 0.25$  не изменяется с ростом поля и остается близкой к значению, отвечающему однородной планарной PN-фазе ( $g \approx 1$ ).

В рассматриваемом нами случае сильного сцепления  $\sigma = 5$  директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  распределение  $\varphi(\tilde{z})$  качественно не отличается от  $\psi(\tilde{z})$ , что видно из сравнения рис. 4.5 (а) и 4.5 (б), а также рис. 4.6 и 4.7 соответственно для  $\varphi_0$  и  $\psi_0$ , имеются лишь незначительные количественные расхождения, которые уменьшаются с ростом  $\sigma$ . Качественные отличия в поведении  $\varphi(\tilde{z})$  и  $\psi(\tilde{z})$  имеют место при  $\sigma \simeq \sigma_m$ , где не запрещено появление гомеотропной HN-фазы и существуют возвратные ориентационные переходы. Для суспензий магнитных частиц в НЖК возвратные переходы подробно изучены в работах [213–217].

### 4.7.2. Магнитооптический отклик

Одним из способов экспериментального исследования ориентационных переходов в ЖК является измерение оптической разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами света, проходящего через нематическую ячейку. Для выбранной геометрии задачи (см. рис. 4.1) в случае оптически положительного ЖК с появлением искажений ориентационной структуры показатель преломления обыкновенного луча  $n_o$  останется неизменным, а показатель преломления необыкновенного луча  $n_e$  будет уменьшаться и приближаться к значению  $n_o$ . Выше перехода Фредерикса величина эффективного показателя преломления  $n_{eff}$  в зависимости от угла ориентации директора ЖК определяется следующим выражением [295]:

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\sin^2 \varphi(\tilde{z})}{n_o^2} + \frac{\cos^2 \varphi(\tilde{z})}{n_e^2}. \quad (4.42)$$

Окончательно оптическую разность фаз  $\delta$  между обыкновенным и необыкновенным лучами монохроматического света с длиной волны  $\lambda_{light}$ , прошедшего через ячейку с ЖК-суспензией, согласно [295] можно определить путем интегрирования  $(n_{eff} - n_o)$  по толщине слоя  $L$

$$\delta = \frac{2\pi L}{\lambda_{light}} \int_{-1/2}^{1/2} (n_{eff}(\tilde{z}) - n_o) d\tilde{z}. \quad (4.43)$$

Для расчета оптической разности фаз в выражении (4.43) нужно перейти от интегрирования по координате к интегрированию по углу с помощью (4.13), тогда (4.43) можно переписать в следующем виде [212]

$$\frac{\delta}{\delta_0} = 2 \int_0^{\varphi_0} \frac{(1 - \xi + \sqrt{1 - \xi}) \cos^2 \varphi}{1 - \xi \cos^2 \varphi + \sqrt{1 - \xi} \cos^2 \varphi} \mathcal{R}^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi, \quad (4.44)$$

где введены обозначения

$$\delta_0 = 2\pi L \frac{n_e - n_o}{\lambda_{light}}, \quad \xi = \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_e^2}. \quad (4.45)$$

На рис. 4.9 представлены результаты расчетов приведенной оптической разности фаз (4.44) между обыкновенным и необыкновенным лучами монохроматического света, прошедшего через ячейку с ЖК-суспензией УНТ. Для расчетов использованы значения показателей преломления НЖК 5СВ  $n_o = 1.53$  и  $n_e = 1.71$  для  $\lambda_{light} = 632.8$  нм [295], на основе которого приготавливались ЖК-суспензии УНТ [68, 320, 328]. Из рис. 4.9 видно, что в начальной планарной фазе PN приведенная оптическая разность фаз  $\delta/\delta_0$  максимальна и отвечает единице. С ростом магнитного поля появляются искажения ориентационной структуры в ЖК-матрице (см. рис. 4.5 (а)) и величина  $\delta/\delta_0$  начинает уменьшаться. В случае слабой сегрегации (см. кривые 1 и 2) искажения ориентационной структуры ЖК появляются непрерывно и растут с увеличением магнитного поля. В случае сильной сегрегации УНТ (кривая 3) оптическая разность фаз изменяется скачком, чему отвечает фазовый переход первого рода. Наличие переходов первого рода свидетельствует об оптической бистабильности суспензии.

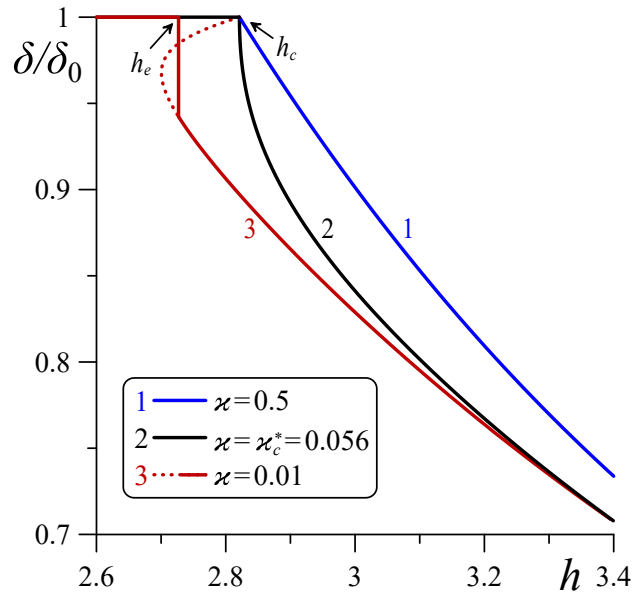


Рис. 4.9 – Зависимость оптической разности фаз ЖК-суспензии УНТ от приложенного магнитного поля  $h$  для  $\Upsilon = 0.2$  и  $\sigma = 5$ . Кривая 1 –  $\kappa = 0.5$ ; 2 –  $\kappa = \kappa_c^* = 0.056$ ; 3 –  $\kappa = 0.01$ . Здесь  $h_c = 2.824$ ,  $h_e = 2.727$

## 4.8. Сравнение магнитоориентационных откликов жидкокристаллических суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц

Результаты, представленные в настоящей главе, являются продолжением исследований композитов ЖК, допированных дипольными (ферромагнитными) частицами [213–217, 220]. Обсудим сходства и различия в ориентационном поведении дипольных и квадрупольных частиц в ЖК-суспензиях.

В намагниченных ФН, в которых магнитные моменты феррочастиц ориентированы преимущественно в одном направлении, в случае планарного сцепления примесных частиц с ЖК-матрицей магнитное поле индуцирует беспороговый переход Фредерикса для суспензий на основе НЖК как с положительной [214], так и с отрицательной [215] анизотропией диамагнитной восприимчивости. Как было показано в этой главе, для ЖК-суспензий квадрупольных частиц, таких как УНТ, переход Фредерикса носит пороговый характер. Общей чертой композитов как дипольных, так и квадрупольных частиц является возможность существования однородных гомеотроп-

ных фаз. В ФН с отрицательной диамагнитной анизотропией ЖК-матрицы гомеотропная фаза остается стабильной с увеличением поля, а при положительной диамагнитной анизотропии происходит переход из гомеотропной в неоднородную угловую фазу, как и в ЖК-суспензии УНТ. Для всех видов суспензий переходы между угловой и гомеотропной фазами могут быть первого или второго рода в зависимости от интенсивности сегрегационных эффектов.

Так называемые компенсированные ФН имеют равновероятное распределение магнитных моментов частиц, направленных преимущественно параллельно и антипараллельно директору ЖК в отсутствие поля [213, 216, 217]. Такие ФН обладают магнитоориентационным откликом, аналогичным отклику ЖК-суспензий УНТ. Для компенсированных ФН свойственно наличие порога перехода Фредерикса из начальной компенсированной фазы (антиферромагнитное нематическое состояние) в неоднородную угловую фазу. Аналогичное поведение характерно как для чистых нематиков, так и суспензий УНТ в НЖК. При слабой ориентационной связи магнитных частиц и ЖК-матрицы имеет место следующая последовательность возвратных переходов: исходная однородная компенсированная фаза (планарная фаза) – неоднородная фаза (угловая фаза) – однородная фаза насыщения (гомеотропная фаза) – неоднородная фаза (угловая фаза). Здесь нужно отметить, что в случае отрицательной анизотропии диамагнитной восприимчивости ЖК последней устойчивой фазой является гомеотропная, то есть переход в угловую фазу отсутствует [217], как в случае намагниченных ФН [215]. При сильной ориентационной связи феррочастиц с матрицей отклики директора ЖК и намагниченности на внешнее магнитное поле являются аналогичными (синхронными), а последовательность переходов меняется таким образом: однородная компенсированная фаза (планарная фаза) – неоднородная фаза. В случае отрицательной диамагнитной анизотропии добавляется еще один ориентационный переход из неоднородной фазы в гомеотропную фазу. Между компенсированным ФН и суспензией УНТ в НЖК есть несколько серьезных различий. Как показано в работах [216, 217] для компенсированных ФН переход Фредерикса может быть только переходом второго рода, а для суспензии УНТ этот переход может быть первого

или второго рода в зависимости от параметра сегрегации. Другая особенность заключается в том, что поля переходов для компенсированных ФН зависят от параметра сегрегации, а для намагниченных ФН и ЖК-суспензий УНТ такой зависимости нет.

В дополнение отметим, что в работе [220] исследовались ориентационные отклики намагниченного ФН на электрическое и магнитное поля. Отличительной чертой работы [220] являлось то, что в ней использовалась модифицированная форма энергии ориентационного сцепления (1.59), допускающая бистабильную связь между частицами и ЖК-матрицей. В работе [220] показано, что помимо сегрегации магнитной примеси ориентационные переходы первого рода могут быть обусловлены бистабильной ориентационной связью директора ЖК и вектора намагниченности.

## 4.9. Основные результаты главы

- Построена континуальная теория ориентационных фазовых переходов, индуцированных внешним магнитным полем, в композитном материале – суспензии УНТ в ЖК. Путем варьирования свободной энергии получена система интегральных уравнений для углов ориентации директоров ЖК и УНТ.
- Показано, что в магнитном поле оказываются возможными состояния ЖК-суспензии УНТ, отвечающие неоднородной и двум однородным фазам. Однородные фазы суспензии отличаются типом ориентационного сцепления нанотрубок с ЖК-матрицей (планарный тип – нанотрубки ориентированы вдоль директора ЖК-матрицы; гомеотропный тип – нанотрубки перпендикулярны директору ЖК).
- Установлено, что с ростом напряженности магнитного поля пороговым образом происходят переходы между однородной фазой с планарным сцеплением УНТ с ЖК-матрицей, неоднородной угловой фазой и однородной фазой с гомеотропным сцеплением. Найдены аналитические выражения, определяющие поля переходов между однородной планар-



ной и неоднородной угловой фазами, а также угловой и однородной гомеотропной фазами. Показано, что все ориентационные переходы в суспензии происходят в полях, не превышающих поле перехода Фредерикса чистого НЖК.

- Найдено критическое значение энергии сцепления УНТ с ЖК-матрицей, ниже которого (слабое сцепление УНТ с ЖК-матрицей) магнитное поле может индуцировать возвратные ориентационные переходы: планарная фаза – угловая фаза – гомеотропная фаза – угловая фаза. В противоположном случае, когда энергия сцепления УНТ и НЖК превышает критическое значение, с ростом поля начальная планарная фаза перестает быть устойчивой и происходит всего один переход в неоднородную угловую фазу.
- Показано, что в суспензии УНТ в НЖК возможна сегрегация примесных диамагнитных (квадрупольных) частиц. Установлено, что в зависимости от интенсивности сегрегационных эффектов, связанных с перераспределением УНТ по толщине слоя, для всех ориентационных переходов характерно трикритическое поведение, то есть они могут быть переходами как первого, так и второго рода. Получены аналитические выражения для трикритических значений параметра сегрегации.
- Изучены пространственные распределения директоров ЖК и УНТ, а также концентрации УНТ для разных значений магнитного поля в случае сильной и слабой сегрегации дисперсной фазы.
- На примере оптической разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами света, прошедшего через ячейку с ЖК-суспензией УНТ, показана возможность оптической бистабильности композита.
- Проведен анализ сходств и отличий в ориентационном поведении суспензий дипольных и квадрупольных частиц на основе НЖК. Показана возможность увеличения магнитоориентационного отклика ЖК путем допирования квадрупольными (диамагнитными) частицами.

# Глава 5. Континуальная теория суспензий дипольно-квадрольных наночастиц в жидком кристалле

В этой главе решена задача о построении обобщенной континуальной теории ориентационных переходов в компенсированных и намагниченных ЖК-суспензиях гетитовых наностержней.

Исследовательской научной группой под руководством П. Копчанского (*P. Korčanský*) были изготовлены ФН на основе НЖК 4-(транс-4'-*n*-гексил-циклогексил)-изотиоцианатобензола (6СНВТ), где в роли дисперсной фазы выступали наностержни гетита. Исследовались два типа образцов с разными магнитными свойствами. Первый – компенсированный ФН с нулевой начальной намагниченностью – получается путем охлаждения композита, находящегося в изотропной фазе, до упорядоченного нематического состояния в отсутствие внешнего магнитного поля. Второй – намагниченный ФН – получается при охлаждении образца при включенном магнитном поле. Экспериментально установлено, что оба образца обладают разными ориентационными откликами на внешнее магнитное поле. Обнаружено, что переход Фредерикса в компенсированном ФН происходит при более высоких значениях магнитного поля по сравнению с чистым нематиком, в то время как для намагниченного ФН переход Фредерикса является беспороговым. Приведено полное теоретическое описание компенсированных и намагниченных образцов ФН, а также численно рассчитаны все наблюдаемые зависимости электрической емкости ячеек, заполненных ФН, от магнитного поля. Сравнительный анализ демонстрирует высокую степень качественного и количественного соответствия теоретических результатов экспериментальным данным.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в

работах [231, 232], а используемый теоретический подход является обобщением развиваемых автором диссертации континуальных теорий ЖК-суспензий магнитных дипольных [213–228] и квадрупольных [229, 230] частиц. Результаты теоретических расчетов, представленные в этой главе, были получены на основе оригинальных компьютерных программ, часть которых была зарегистрирована Федеральной службой по интеллектуальной собственности (Роспатент) [329, 330].

## 5.1. Введение

Как известно, ЖК обладают высокой чувствительностью к внешним полям различной природы [16, 145, 146]. Если электрическое (магнитное) поле приложено перпендикулярно оптической оси (директору  $\mathbf{n}$ ) слоя НЖК с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} > 0$  (диамагнитной восприимчивости  $\chi_a^n = \chi_{\parallel}^n - \chi_{\perp}^n > 0$ ), то однородная ориентация теряет устойчивость и направление директора искажается в полях, больших некоторого порогового значения, называемого полем Фредерикса. Как уже упоминалось в разделе 1.3.2, этот эффект называется переходом Фредерикса [145, 146, 261]. Поскольку диэлектрическая анизотропия нематиков относительно велика ( $\varepsilon_a \sim 0.1 - 10$ ), то пороговое напряжение перехода Фредерикса составляет всего несколько вольт. С другой стороны, пороговое значение напряженности магнитного поля зависит от толщины слоя и для ячеек типичных размеров довольно велико (порядка  $10^5 - 10^6$  А м<sup>-1</sup>) вследствие малости  $\chi_a^n \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ . По этим причинам ЖК нашли широкое применение в устройствах, управляемых электрическими полями. В свою очередь, попытки создания устройств, где используются магнитные поля для управления ориентационной структурой ЖК, являются весьма немногочисленны. Как было описано в разделе 1.3.1, для снижения значений управляющих магнитных полей можно внедрить магнитные частицы в ЖК-матрицу и тем самым создать суспензию, которая получила название «ферронематический ЖК» или ФН. Если магнитные частицы обладают анизотропией формы (стрелки, диски), упругие взаи-

модействия вызывают их ориентацию в ЖК-матрице. Эти суспензии, сохраняя все особенности ориентационного поведения НЖК, имеют магнитную восприимчивость, на несколько порядков большую, чем чистые НЖК. Многочисленные детальные исследования оптических и диэлектрических измерений [53, 68, 74, 78, 92, 93, 96, 222, 331–333] показали, что даже при достаточно низкой концентрации магнитной примеси ( $y_p \sim 10^{-3} - 10^{-1} \%$  по объему) ФН демонстрируют хорошо наблюдаемые магнитооптические эффекты и диэлектрические отклики в слабых полях с магнитной индукцией  $B \sim 10^{-3} - 10^{-2}$  Тл. Такие малые магнитные поля очень важны для практического использования ФН, в частности для расширения сферы применения различных ЖК-композитов в науке и технике.

Многие синтезированные ФН-системы различаются не только типом нематической несущей среды, но и типом магнитной примеси. Нематические матрицы могут быть представлены лиотропными [331–334] или термотропными [68, 74, 96, 222] НЖК, которые могут иметь положительную [68, 96] или отрицательную [335] диамагнитную анизотропию. Магнитные примеси представляют собой коллоидные наночастицы различной формы с разными магнитными свойствами. В качестве примера можно привести ФН со стержнеобразными наночастицами, магнитные моменты которых ориентированы вдоль их длинных осей [53, 81] или направлены перпендикулярно этим осям [74, 75]. Существуют также ФН с дискообразными частицами, магнитные моменты которых направлены по нормали к плоскости дисков [22, 55, 56], и ФН со сферическими наночастицами, которые могут образовывать анизометричные конгломераты [68, 332, 333] или цепочки [143, 336, 337] в нематической среде с некоторыми средними магнитными моментами вдоль осей анизотропии этих объектов.

Относительно недавно были синтезированы новые ФН на основе термотропного НЖК 6СНВТ, у которых в роли дисперсной фазы выступают наностержни гетита ( $\alpha$ -FeOОН) [76]. Каждая наночастица гетита обладает остаточным продольным магнитным моментом и индуцированным магнитным моментом, который перпендикулярен главной (длинной) оси наностержня [151–155]. Остаточный продольный магнитный момент наночастицы постоянен, а механизм ее взаимодействия с внешним магнитным полем

является дипольным: этот магнитный момент стремится выровнять главную ось частицы вдоль магнитного поля. Наведенный магнитный момент возникает только во внешнем магнитном поле из-за отрицательной анизотропии магнитной восприимчивости гетитовой частицы  $\chi_a^p = \chi_{\parallel}^p - \chi_{\perp}^p < 0$ . Механизм взаимодействия индуцированного магнитного момента с внешним полем является квадрупольным, в результате чего магнитный момент стремится переориентировать главную ось частицы перпендикулярно направлению поля. Таким образом, находясь в ЖК-матрице, дипольно-квадрупольные гетитовые наностержни стремятся ориентироваться параллельно и перпендикулярно направлению поля соответственно в области слабого или сильного магнитного поля. Такое уникальное магнитоориентационное поведение примесного гетита совместно с ориентационной связью наночастиц с нематической матрицей, имеющей собственный квадрупольный механизм взаимодействия с внешним магнитным полем, дает дополнительные возможности для управления внутренней ориентационной структурой ЖК-композиата.

Ранее в работе [76] было исследовано влияние магнитных наночастиц гетита с концентрацией  $y_p \sim 10^{-2}$  % по объему в термотропном НЖК 6СНВТ на температуру перехода из изотропной в нематическую фазу, а также на пороговое значение магнитного перехода Фредерикса в ячейке ФН с ненулевой начальной намагниченностью, то есть в так называемом намагниченном ФН [43, 44, 46]. Показано, что допирование нематической матрицы наностержнями гетита приводит к смещению ( $\sim 1\%$ ) перехода нематик – изотропная жидкость в сторону более низких температур. Согласно теории среднего поля [106, 108, 200] подобный температурный сдвиг является характерной чертой всех ЖК-композиатов в случае достаточно низкой концентрации твердой примеси с мягким сцеплением между наночастицами и нематической матрицей [43, 45, 46]. Экспериментальная проверка увеличения магнитной восприимчивости синтезированной суспензии ФН по сравнению с традиционными НЖК была осуществлена в ходе исследования магнитного перехода Фредерикса в плоской ячейке ФН. Намагниченный ФН-образец показал хорошо измеримый отклик электрической емкости ячейки на приложенное магнитное поле. При этом наблюдалось существенное снижение

магнитного порога Фредерикса по сравнению с чистым 6СНВТ. Экспериментальные результаты указывают также на начальную (при нулевом поле) параллельную ориентацию длинных осей наностержней гетита и директора нематика  $\mathbf{n}$ . Кроме того, теоретический анализ подтвердил условия мягкого сцепления между наночастицами гетита и нематической матрицей 6СНВТ.

В настоящей главе существенно расширены теоретические подходы, позволяющие описать экспериментальные данные по магнитоиндуцированному диэлектрическому отклику компенсированного и намагниченного ФН-образцов с новыми типами частиц – наностержнями гетита. Представлено подробное теоретическое описание всех экспериментальных зависимостей, определены материальные параметры как чистого НЖК 6СНВТ, так и ФН-образцов. С этой точки зрения появление новых типов наночастиц, диспергированных в ЖК-матрице, приводит к созданию новых теоретических подходов для исследования подобных коллоидных материалов с неизученными и неожиданными свойствами. Насколько известно из анализа научной литературы, столь полные результаты для подобных коллоидных систем получены впервые, что существенно дополняет экспериментальные данные и расширяет теоретические знания о ФН.

## 5.2. Описание эксперимента

В этой части главы представлены краткие сведения о приготовлении объекта исследования – коллоидной суспензии гетитовых наностержней в НЖК 6СНВТ, а также обсуждаются результаты экспериментальных измерений диэлектрических свойств чистого нематика 6СНВТ и суспензий гетитовых наностержней на его основе.

### 5.2.1. Объект исследования

В работе [76] подробно описан процесс синтеза наностержней гетита. С помощью сканирующего электронного микроскопа были оценены средние размеры наночастиц: длина  $l_p = 350 \pm 100$  нм, ширина  $w_p = 25 \pm 7$  нм и

толщина  $t_p = 10 \pm 5$  нм. В работах [76, 232] описан процесс приготовления суспензии наностержней гетита на основе НЖК 6СНВТ. Для исследования магнитоориентационного отклика ФН был подготовлен образец с объемной долей твердой фазы  $y_p = 10^{-4}$ . Далее на основе одной и той же смеси ЖК и гетитовых частиц изготавливался компенсированный и намагниченный ФН [232]. Кратко обсудим способ получения таких суспензий. При температуре выше точки просветления ФН находится в изотропной фазе с произвольной ориентацией остаточных магнитных моментов примесных частиц. С понижением температуры ЖК-матрица претерпевает переход из изотропной фазы в упорядоченное состояние, характеризующееся появлением дальнего ориентационного порядка длинных осей молекул. При охлаждении смеси в отсутствие магнитного поля с появлением дальнего ориентационного порядка матрицы в ней возникают две примерно равные объемные доли частиц, остаточные магнитные моменты которых преимущественно ориентируются параллельно и антипараллельно локальному директору ЖК  $\mathbf{n}$  благодаря существованию ориентационной связи между дисперсными частицами и молекулами несущей среды. Приготовленный таким образом ФН находится в магнитокомпенсированном или просто компенсированном состоянии и характеризуется нулевой намагниченностью, то есть является ЖК-аналогом антиферромагнетика. Намагниченный ФН, в котором остаточные магнитные моменты частиц ориентированы преимущественно в одном направлении, можно получить, если приложить магнитное поле во время процесса охлаждения системы, когда ЖК-матрица претерпевает переход из изотропного в упорядоченное состояние. Внешнее магнитное поле ориентирует полные (векторная сумма остаточного и наведенного) магнитные моменты частиц в изотропной фазе, создавая так называемое паранематическое состояние. Такая согласованная ориентация магнитных моментов сохраняется после охлаждения суспензии, даже когда внешнее магнитное поле отсутствует. В нулевом поле индуцированные магнитные моменты частиц исчезают и остаются лишь остаточные магнитные моменты, ориентированные преимущественно в одном направлении, в результате чего получается намагниченный ФН – ЖК-аналог ферромагнетика. На рис. 5.1 (а) и (б) схематически представлены ячейки, заполненные компенсированным и на-

магнитным ФН соответственно.

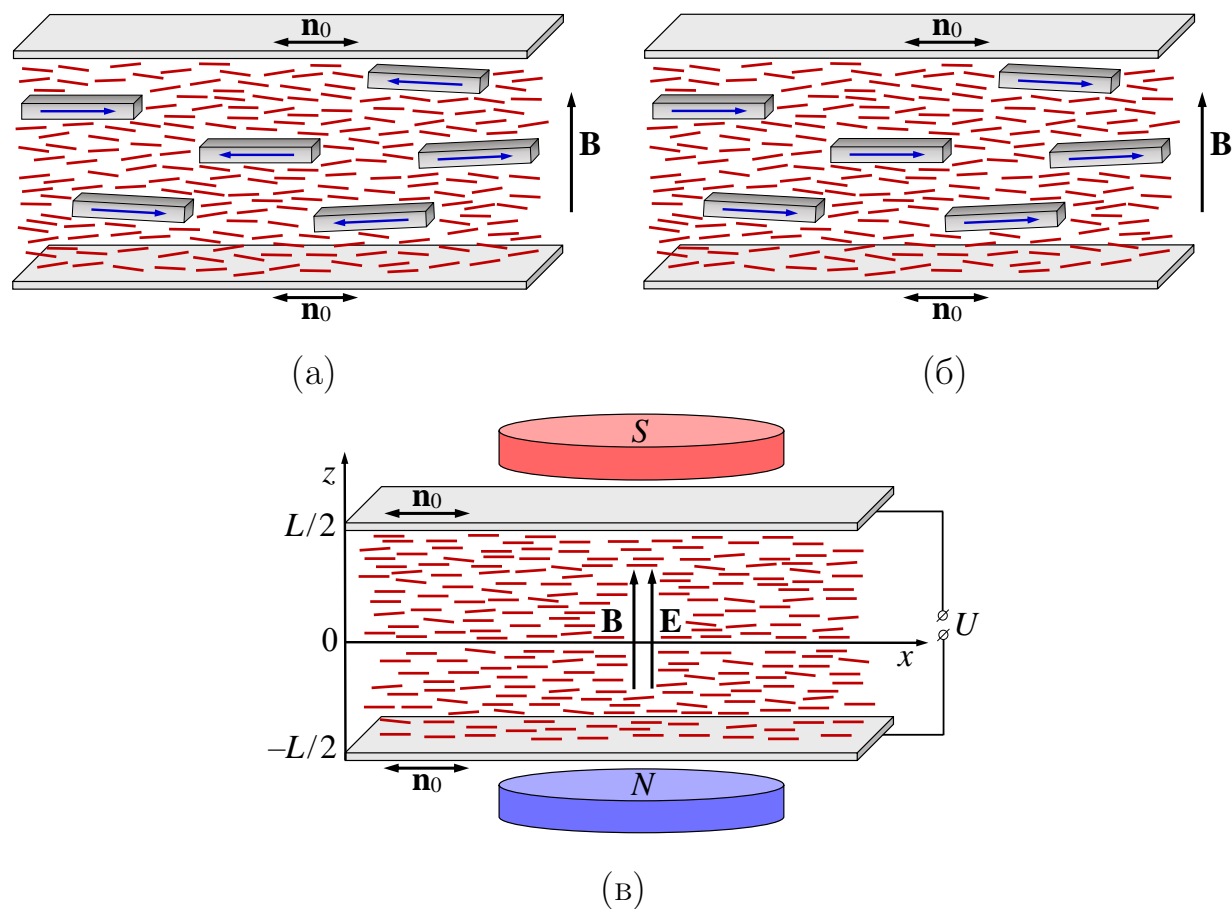


Рис. 5.1 – Геометрия поперечного изгиба перехода Фредерикса для ячейки с (а) компенсированным и (б) намагниченным ФН, а также (в) ячейки, заполненной чистым НЖК

В экспериментах [232], на основе которых делались теоретические расчеты, компенсированный ФН был получен описанным выше способом. После проведения измерений зависимости электрической емкости ячейки, заполненной компенсированным ФН, от величины магнитного поля исследуемый образец вновь нагревался до изотропного состояния. Далее в течение 5 минут прикладывалось постоянное магнитное поле с индукцией 0.6 Тл. Сразу после этого образец охлаждался до упорядоченного состояния в присутствии магнитного поля, в результате чего получался намагниченный ФН.

Возникающие под действием магнитного поля ориентационные переходы определялись путем измерения диэлектрического отклика, то есть электрической емкости конденсатора, заполненного чистым НЖК и различными образцами ФН (см. рис. 5.1). Сам конденсатор представляет собой две плоскопараллельные пластины с площадью электродов  $0.5 \text{ см} \times 0.5 \text{ см}$ . На



границах ячейки выполнялись условия планарного сцепления молекул ЖК, то есть директор  $\mathbf{n}$  изначально ориентирован параллельно электродам конденсатора (вдоль оси легкого ориентирования  $\mathbf{n}_0$ ). Вся система помещалась в термостат, а измерения проводились при температуре 28 °С. Расстояние  $L$  между электродами (толщина ячейки) составляло 50 мкм. Ориентационные переходы в ФН исследовались путем приложения постоянных электрических или магнитных полей, ориентированных перпендикулярно границам слоя. Электрическое поле  $\mathbf{E}$  создавалось разностью потенциалов  $U$  между электродами, а магнитное поле  $\mathbf{H}$  с индукцией  $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$  – внешним электромагнитом. Благодаря положительным значениям диэлектрической  $\varepsilon_a > 0$  и диамагнитной  $\chi_a^n > 0$  анизотропий молекулы ЖК 6СНВТ стремятся ориентироваться вдоль внешних полей, чему отвечает геометрия поперечного изгиба классического перехода Фредерикса (см. раздел 1.3.2 и рис. 5.1).

### 5.2.2. Экспериментальные данные

Перед описанием экспериментальных результатов нужно сделать важное замечание. В работе [76] экспериментально обнаружено, что в результате добавления примеси гетита в той же концентрацией  $y_p = 10^{-4}$ , что и в рассматриваемом нами случае, в ЖК 6СНВТ происходит снижение температуры перехода изотропная жидкость – упорядоченная фаза по сравнению с беспримесным нематиком. Хотя величина сдвига невелика ( $\sim 1\%$ ), но это означает, что наностержни гетита снижают спонтанную ориентационную упорядоченность суспензии по сравнению с чистым ЖК. В результате упругие постоянные ФН также могут измениться. Для проверки этого предположения дополнительно исследовались электрические переходы Фредерикса, которые в обычном НЖК происходят при разности потенциалов: [145, 146]

$$U_F = \pi \sqrt{\frac{K_{11}}{\varepsilon_0 \varepsilon_a}}, \quad (5.1)$$

где  $K_{11}$  – упругий модуль поперечного изгиба,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума. Из формулы (5.1) видно, что величина  $U_F$  в ФН может изменяться за счет как упругой постоянной, так и диэлектрической анизотропии системы. Изменение последней довольно мало, и им можно прене-

бречь. Действительно, достаточно сравнить вклады в плотность свободной энергии взаимодействия с электрическим полем нематической матрицы и дисперсных наночастиц соответственно:

$$\mathcal{F}_E = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2, \quad \mathcal{F}_E^p = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_p y_p (\mathbf{m} \cdot \mathbf{E})^2, \quad (5.2)$$

где  $\varepsilon_p$  – так называемая эффективная анизотропия электрической восприимчивости частиц гетита [153],  $\mathbf{m}$  – единичный вектор (директор), отвечающий за преимущественную ориентацию длинных осей частиц (в начальном состоянии  $\mathbf{m} \parallel \mathbf{n}$ ). Это сравнение позволяет определить, что относительное изменение диэлектрической анизотропии ФН  $\Delta\varepsilon_a$  примерно равно отношению

$$\Delta\varepsilon_a = \frac{\mathcal{F}_E^p}{\mathcal{F}_E} \sim \frac{\varepsilon_p y_p}{\varepsilon_a}. \quad (5.3)$$

В общем случае эффективная диэлектрическая анизотропия частиц  $\varepsilon_p$  зависит от частоты приложенного электрического поля, а именно:  $\varepsilon_p$  отрицательна на низких частотах (или для постоянного поля) и положительна на высоких частотах [153]. При этом абсолютные значения  $|\varepsilon_p|$  того же порядка или меньше диэлектрической анизотропии чистого нематика  $\varepsilon_a$ . Таким образом, в любом случае относительное изменение  $\Delta\varepsilon_a$  не превышает объемной доли частиц  $y_p = 10^{-4}$  и им можно пренебречь.

В работе [232] было экспериментально установлено, что пороги электрического перехода Фредерикса для чистого нематика и для ФН очень слабо отличаются. Возможное отличие сопоставимо с погрешностью измерений и не зависит от исходных магнитных свойств ФН (отклики компенсированной и намагниченной суспензий одинаковы). Это означает, что наличие малой концентрации наночастиц гетита в ЖК-матрице не влияет на электрический порог перехода Фредерикса, следовательно можно утверждать, что упругие модули поперечного изгиба  $K_{11}$  не изменяются. Более того, поведение полученных экспериментальных кривых выше порога перехода Фредерикса также одинаково. Как хорошо известно из классической теории [145, 146], для напряжений  $U > U_F$  ориентационные деформации нематической матрицы зависят от упругого модуля как поперечного  $K_{11}$ , так и продольного  $K_{33}$  изгибов. Таким образом, можно сделать вывод, что постоянная Франка  $K_{33}$  также существенно не изменяется из-за допирования

ЖК наностержнями гетита в случае малой концентрации.

В работе [232] показано, что существенные различия в поведении чистого ЖК и ФН наблюдались в экспериментах с магнитным полем. Обнаружено, что, с одной стороны, пороговое поле магнитного перехода Фредерикса уменьшается для намагниченной суспензии, а с другой – увеличивается для компенсированного ФН по сравнению с беспримесным нематиком. Это подчеркивает принципиальное различие магнитных свойств трех исследуемых ЖК-систем.

В заключение этого раздела обсудим материальные параметры чистого нематика 6СНВТ, значения которых удалось оценить, исходя из полученных экспериментальных данных [232]. Для описания ориентационного отклика чистого НЖК на внешние электрическое и магнитное поля, а также для расчета электрической емкости ячейки  $C$ , заполненной нематиком, использовался традиционный подход [338, 339], который основан на классических теориях [145, 146] магнитного и электрического переходов Фредерикса в геометрии поперечного изгиба ЖК-ячейки с жестким сцеплением молекул нематика с границами слоя.

В результате численных расчетов и подбора материальных параметров удалось определить критическое напряжение  $U_F = 1.03$  и магнитную индукцию  $B_F^{LC} = \mu_0 H_F^{LC} = 0.310$  Тл переходов Фредерикса, что позволило произвести оценку материальных параметров используемого НЖК 6СНВТ. Наилучшее соответствие теории и экспериментальных данных представлено на рис. 5.2. Здесь нужно напомнить, что выражение для магнитного поля перехода Фредерикса в чистом нематике имеет вид  $H_F^{LC} = \pi H_{qn}$ , где поле  $H_{qn}$  определено выражением (1.64). Полученные материальные параметры 6СНВТ представлены в таблице 5.1. Отметим, что последние хорошо коррелируют с доступными данными других исследователей [340–344]. Эти параметры будут использованы в качестве основных параметров нематической матрицы при рассмотрении ЖК-суспензий гетитовых наностержней. Как показано ниже, поведение таких композитных систем может быть объяснено в рамках континуальных теорий намагниченных и компенсированных ФН с учетом особых магнитных свойств частиц гетита. Соответствующие теоретические описания рассмотрены далее.

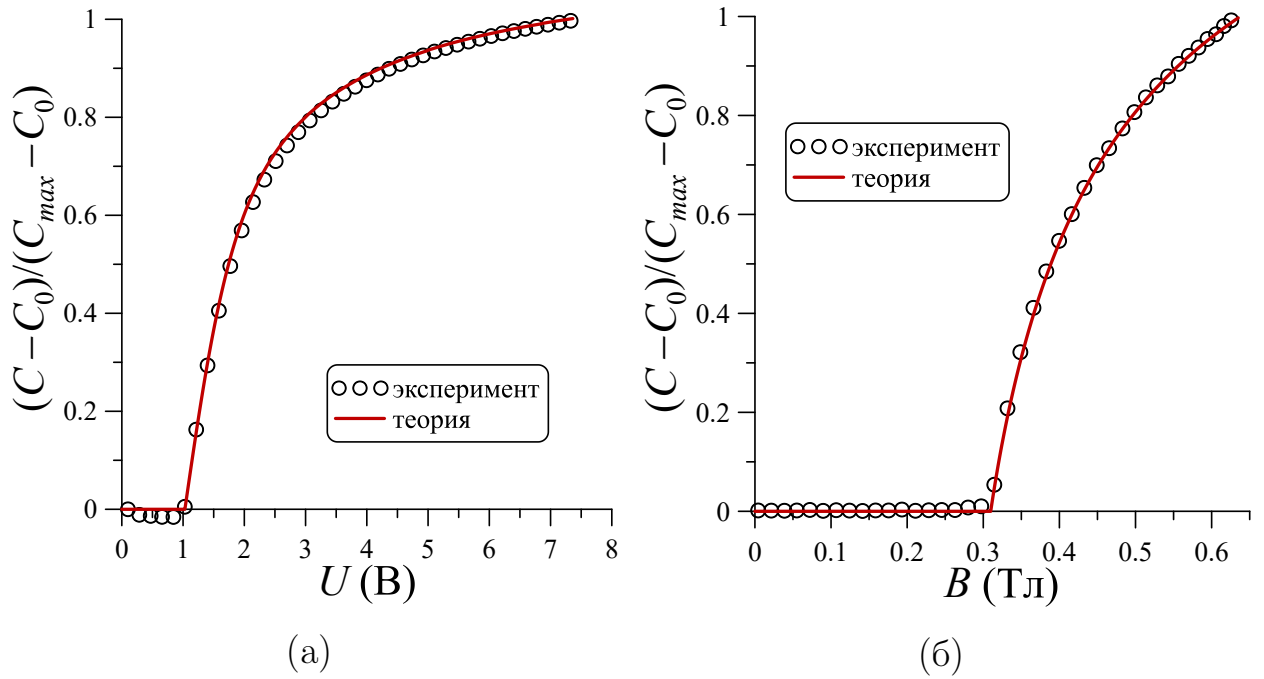


Рис. 5.2 – Наилучшее соответствие полученных экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов электрической емкости ЖК-ячейки  $C$  для (а) электрического и (б) магнитного переходов Фредерикса в случае чистого НЖК 6СНВТ; кружки – экспериментальные данные; сплошная кривая – результаты расчетов. Здесь  $C_0$  – электрическая емкости ЖК-ячейки в отсутствие поля,  $C_{max}$  – электрическая емкость ЖК-ячейки при максимальных значениях электрического напряжения  $U_{max}$  и магнитной индукции  $B_{max}$

Таблица 5.1 – Материальные параметры чистого НЖК 6СНВТ и пороговые поля электрического и магнитного переходов Фредерикса

Модули ориентационной упругости		Диэлектрическая анизотропия	Диамангнитная анизотропия	Критическое электрическое напряжение	Критическая магнитная индукция
$K_{11}$ (Н)	$K_{33}/K_{11}$	$\epsilon_a$	$\chi_a^n$	$U_F$ (В)	$B_F^{LC}$ (Тл)
$6.41 \cdot 10^{-12}$	1.1	6.73	$3.31 \cdot 10^{-7}$	1.03	0.310

### 5.3. Теоретический подход

Рассмотрим плоскую ячейку ФН толщиной  $L$  в геометрии, представленной на рис. 5.1. Начало прямоугольной системы координат поместим в середине слоя. Ось  $x$  направим параллельно ограничивающим пластинам, ось  $z$  – перпендикулярно им. Будем рассматривать жесткое планарное сцепление молекул нематика с границами ячейки, так что ориентация директора ЖК  $\mathbf{n}$  на пластинах ячейки фиксирована и совпадает с осью легкого ориентирования  $\mathbf{n}_0 = (1, 0, 0)$ . В отсутствие внешних полей эти граничные условия определяют начальную однородную ориентацию директора с  $\mathbf{n}(z) = \mathbf{n}_0$  по всей ячейке. Магнитное поле направим ортогонально границам слоя  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ .

В роли примеси будем рассматривать наночастицы гетита со средней объемной концентрацией  $\bar{y}_p \ll 1$ . Наночастицы моделируются наностержнями в виде длинных параллелепипедов со средними значениями длины  $l_p$ , ширины  $w_p$  и толщины  $t_p$ , где  $l_p \gg w_p \sim t_p$ . Рассматриваемое предположение является более реальным по сравнению с [76], где наночастицы моделировались тонкими прямоугольными пластинами. Из-за наличия некомпенсированных поверхностных спинов каждая наночастица гетита имеет остаточный магнитный момент  $\boldsymbol{\mu}$ , ориентированный вдоль длинной оси наностержня. Величина магнитного момента  $\mu$  пропорциональна значению средней площади поверхности частицы  $S_{sur}$ , которую, пренебрегая краевыми эффектами, можно оценить как  $S_{sur} \approx 2S_g$ , где  $S_g = l_p(w_p + t_p)$ . Частица гетита также обладает наведенным магнитным моментом, который возникает под действием внешнего магнитного поля из-за отрицательной анизотропии магнитной восприимчивости частицы  $\chi_a^p < 0$ . Наведенный магнитный момент наночастицы перпендикулярен продольному магнитному моменту, и его величина пропорциональна среднему объему частицы  $v_p = l_p \times w_p \times t_p$ . Будем рассматривать мягкое планарное сцепление между примесными наностержнями гетита и ЖК-матрицей. Благодаря этому в исходном состоянии, то есть в отсутствие внешнего магнитного поля, директор примесных частиц  $\mathbf{m}$  ориентирован параллельно невозмущенному директору ЖК  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$ . Для определенности пусть начальная ориентация вектора  $\mathbf{m}$  совпадает с  $\mathbf{n}$ , то

есть  $\mathbf{m}(z) = \mathbf{n}(z) = \mathbf{n}_0$ .

Экспериментально наблюдаемые переходы Фредерикса, индуцированные магнитным полем, в компенсированной и намагниченной системах соответствуют смене ориентационных состояний или ориентационных фаз ФН. Ранее было установлено, что обычные ФН, то есть ЖК-композиты дипольных частиц, в магнитном поле могут находиться в одной из ориентационных фаз, различающихся по своей внутренней структуре [209, 213, 214]. Первая – это так называемая планарная фаза, для которой усредненная ориентация длинных осей частиц  $\mathbf{m}$  параллельна директору нематика  $\mathbf{n}$ . Схематически эта фаза представлена на рис. 5.3 (а) и в рассматриваемом случае она отвечает исходной ориентационной структуре ФН (см. рис. 5.1). Вторая – угловая фаза, в которой из-за конечной энергии сцепления молекул ЖК с поверхностью частиц под действием магнитного поля происходит отрыв директора частиц от директора ЖК. В ограниченных образцах ФН эта фаза, как правило, соответствует деформированным структурам с плавным изменением угла между усредненной ориентацией длинных осей частиц  $\mathbf{m}$  и локальным директором нематика  $\mathbf{n}$  по всему образцу. Схематически угловая фаза представлена на рис. 5.3 (б). Третья – это гомеотропная фаза, представленная на рис. 5.3 (в) и отвечающая однородному ориентационному состоянию ФН, в котором директор наночастиц  $\mathbf{m}$  ориентирован вдоль поля, а директор нематика находится в начальном невозмущенном состоянии  $\mathbf{n}(z) = \mathbf{n}_0$ . Рассмотрим теперь особенности переходов между этими ориентационными фазами, учитывая магнитные свойства компенсированных и намагниченных образцов ФН.

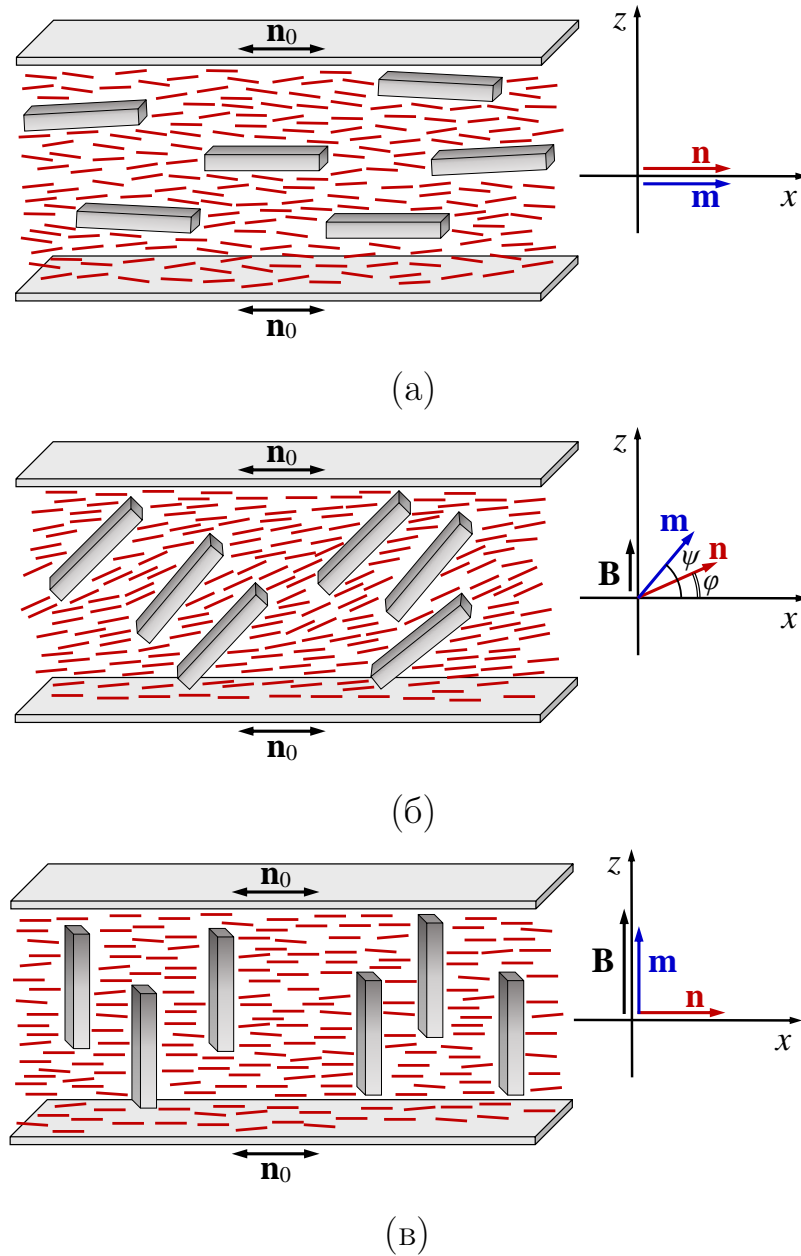


Рис. 5.3 – Внутренние ориентационные структуры ФН в (а) планарной, (б) угловой и (в) гомеотропной фазах

### 5.3.1. Компенсированная суспензия

Первым рассмотрим компенсированный ФН, который схематически представлен на рис. 5.1 (а), предполагая, что в отсутствие магнитного поля суспензия имеет равные доли  $y_p^{(+)} = y_p^{(-)} = \bar{y}_p/2$  наночастиц гетита с остаточными продольными магнитными моментами  $\boldsymbol{\mu}_+ = \mu \cdot \mathbf{m}$  и  $\boldsymbol{\mu}_- = -\mu \cdot \mathbf{m}$ , поэтому полная начальная намагниченность ФН равна нулю. В разделе 1.3.1 обсуждался общий вид выражения для свободной энергии ЖК-компози- тов дипольных и квадрупольных частиц (1.53). Выражение для плотности

свободной энергии компенсированной суспензии гетитовых наностержней [232, 233] в НЖК имеет тот же вид, что и для обычных компенсированных ФН [213, 216, 217], за исключением дополнительного вклада  $\mathcal{F}_{diam}^{(c)}$  (см. выражение (1.57)), учитывающего специфические диамагнитные свойства гетитовой примеси. Воспользуемся представленным ранее безразмерным выражением для свободной энергии (1.75) и ее объемной плотности (1.77) магнитокompенсированных ЖК-композиов дипольных и квадрупольных частиц (в рассматриваемом случае частицы являются дипольно-квадрупольными). Вернемся к геометрии рис. 5.1 (а) и рассмотрим ориентационные деформации внутренней структуры ФН-ячейки. В магнитном поле  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$  деформации директоров ЖК и частиц гетита можно искать в виде

$$\mathbf{n} = [\cos \varphi(\tilde{z}), 0, \sin \varphi(\tilde{z})], \quad \mathbf{m} = [\cos \psi(\tilde{z}), 0, \sin \psi(\tilde{z})], \quad (5.4)$$

где  $\varphi(\tilde{z})$  и  $\psi(\tilde{z})$  – углы отклонения локальных векторов  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  от направления начальной ориентации  $\mathbf{n}_0$  – оси легкого ориентирования. Напомним, что  $\tilde{z} = z/L$  – это безразмерная координата, определенная в разделе 1.3.3. После подстановки решений (5.4) в (1.77) и (1.75) соответственно получим для безразмерной свободной энергии и ее плотности следующие выражения:

$$F_c = \int_{-1/2}^{1/2} F_V^{(c)}(\varphi, \psi, g_+, g_-) d\tilde{z}, \quad (5.5)$$

$$F_V^{(c)}(\varphi, \psi, g_+, g_-) = \frac{1}{2} K(\varphi) \left( \frac{d\varphi}{d\tilde{z}} \right)^2 - \frac{1}{2} h^2 \sin^2 \varphi -$$

$$-bh(g_+ - g_-) \sin \psi - \frac{1}{2} \Upsilon(g_+ + g_-) \sin^2 \psi -$$

$$- \sigma(g_+ + g_-) \cos^2(\varphi - \psi) + \varkappa(g_+ \ln g_+ + g_- \ln g_-), \quad (5.6)$$

где обозначение  $K(\varphi) = \cos^2 \varphi + k \sin^2 \varphi$  совпадает с ранее введенным в (4.3). Здесь нужно отметить, что в качестве поперечного диаметра гетитового наностержня  $d_p$ , входящего в выражения (1.58) и определение безразмерной энергии сцепления (1.73), нужно взять величину  $d_p = v_p/S_g = w_p t_p / (w_p + t_p)$ . Теперь свободная энергия (5.5), в отличие от (1.75), является функционалом относительно четырех скалярных величин:  $\varphi(\tilde{z})$ ,  $\psi(\tilde{z})$ ,  $g_+(\tilde{z})$  и  $g_-(\tilde{z})$ . Минимизация (5.5) по  $\varphi(\tilde{z})$  и  $\psi(\tilde{z})$  дает соответственно уравнение для угла



ориентации директора ЖК

$$K(\varphi) \frac{d^2\varphi}{d\tilde{z}^2} + \frac{1}{2} \frac{dK(\varphi)}{d\varphi} \left( \frac{d\varphi}{d\tilde{z}} \right)^2 + \frac{1}{2} h^2 \sin 2\varphi - \sigma (g_+ + g_-) \sin 2(\varphi - \psi) = 0 \quad (5.7)$$

и уравнение связи директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$

$$(g_+ + g_-) \left[ \frac{1}{2} \Upsilon h^2 \sin 2\psi + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) \right] + (g_+ - g_-) bh \cos \psi = 0. \quad (5.8)$$

Минимизация по  $g_+$  и  $g_-$  должна проводиться с дополнительным условием постоянства числа частиц в суспензии

$$\int \left( y_p^{(+)} + y_p^{(-)} \right) dV = \bar{y}_p V, \quad (5.9)$$

которое в безразмерной форме имеет вид

$$\int_{-1/2}^{1/2} (g_+(\tilde{z}) + g_-(\tilde{z})) d\tilde{z} = 1. \quad (5.10)$$

В результате минимизации получим

$$g_{\pm}(\tilde{z}) = Q_c \exp \left\{ \pm \frac{bh}{\varkappa} \sin \psi(\tilde{z}) + \frac{\Upsilon h^2}{2\varkappa} \sin^2 \psi(\tilde{z}) + \frac{\sigma}{\varkappa} \cos^2(\varphi(\tilde{z}) - \psi(\tilde{z})) \right\}, \quad (5.11)$$

где константа  $Q$  определяется из условия нормировки (5.10). Обсудим физический смысл этих уравнений. Уравнение (5.7) позволяет определить функцию  $\varphi(\tilde{z})$ , то есть пространственные деформации директора ЖК  $\mathbf{n}(\tilde{z})$  в образце ФН по аналогии с чистыми нематиками [146]. Уравнение (5.8) представляет собой так называемое уравнение связи [43, 45], которое определяет связь равновесных распределений директоров  $\mathbf{n}(\tilde{z})$  и  $\mathbf{m}(\tilde{z})$ , то есть для рассматриваемой геометрии равновесных углов  $\varphi(\tilde{z})$  и  $\psi(\tilde{z})$ . Последнее уравнение (5.11) описывает так называемый эффект сегрегации [39, 43, 45, 213, 216] или индуцированное магнитным полем перераспределение частиц в ФН. Действительно, показатели равновесных распределений (5.11) содержат отношения суммарной магнитной и ориентационной энергий отдельной частицы подсистемы (+) или (-) к тепловой энергии (см. определение безразмер-

ных параметров в разделе 1.3.3). Это означает, что с включением магнитного поля частицы скапливаются в той области ФН, где сумма их магнитной и ориентационной энергий принимает минимальное значение. Благодаря этому происходит не только локальное изменение объемных долей  $g_+(\tilde{z})$  и  $g_-(\tilde{z})$  наностержней гетита, но и перераспределение частиц между (+) или (-) подсистемами, то есть увеличение приведенной объемной доли  $g_+(\tilde{z})$  и уменьшение  $g_-(\tilde{z})$ .

Система уравнений (5.7), (5.8) и (5.11) может быть один раз проинтегрирована. По аналогии с процедурой, описанной в разделе 4.4, воспользуемся граничными условиями

$$\varphi(\pm 1/2) = 0, \quad \varphi(0) = \varphi_0, \quad \left. \frac{d\varphi}{d\tilde{z}} \right|_{\tilde{z}=0} = 0, \quad (5.12)$$

в результате получаем следующее интегральное уравнение для максимального угла отклонения директора  $\varphi_0$  от оси легкого ориентирования  $\mathbf{n}_0$  в середине ячейки:

$$\int_0^{\varphi_0} \mathcal{R}_c^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi = \frac{1}{2}, \quad (5.13)$$

где введено обозначение

$$\mathcal{R}_c(\varphi, \psi) = K(\varphi) \left[ h^2(\cos^2 \varphi - \cos^2 \varphi_0) + 2\kappa(g_{0+} + g_{0-} - g_+ - g_-) \right]^{-1}. \quad (5.14)$$

Условие (5.11) позволяет получить выражение для нормировочной постоянной

$$Q_c^{-1} = 4 \int_0^{\varphi_0} \text{ch} \left( \frac{bh}{\kappa} \sin \psi \right) \exp \left\{ \frac{\Upsilon h^2}{2\kappa} \sin^2 \psi + \frac{\sigma}{\kappa} \cos^2(\varphi - \psi) \right\} \mathcal{R}_c^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi. \quad (5.15)$$

В этих выражениях  $g_+(\tilde{z})$  и  $g_-(\tilde{z})$  определяются с помощью (5.11), а обозначения  $g_{0+}$  и  $g_{0-}$  отвечают приведенным объемным долям частиц подсистем (+) или (-) соответственно в середине ячейки.

Используя выражения (5.11) с нормировочной постоянной (5.15), можно переписать уравнение связи (5.8) в более компактном виде:

$$\frac{1}{2} \Upsilon h^2 \sin 2\psi + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) + bh \text{th} \left( \frac{bh}{\kappa} \sin \psi \right) \cos \psi = 0. \quad (5.16)$$

Система уравнений (5.11), (5.13), (5.15) и (5.16) позволяет определить нормировочную постоянную  $Q_c$  и значения углов ориентации директора ЖК  $\varphi_0$  и наночастиц  $\psi_0$  в середине ячейки в зависимости от магнитного поля для различных материальных параметров ФН. Полученные значения  $\varphi_0$ ,  $\psi_0$  и  $Q_c$  позволяют рассчитать измеряемые экспериментально величины, такие как оптическая разность фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами (фазовая задержка) ФН [212, 215, 216, 295] или электрическая емкость ФН-ячейки  $C$ . Следуя работам [338, 339], можно записать выражение для электрической емкости ячейки, заполненной компенсированным ФН, как

$$C - C_0 = \tilde{C} \left[ \frac{1}{2} \left( \int_0^{\varphi_0} \frac{\mathcal{R}_c^{1/2}(\varphi, \psi)}{\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \sin^2 \varphi} d\varphi \right)^{-1} - \varepsilon_{\perp} \right]. \quad (5.17)$$

Здесь  $C$  и  $C_0 = \varepsilon_{\perp} \varepsilon_0 S_{bound}/L$  – емкости ФН-ячейки соответственно в магнитном поле и в отсутствие поля,  $\tilde{C} = \varepsilon_0 S_{bound}/L$  – емкость пустой ячейки, где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная и  $S_{bound}$  – площадь пластин, ограничивающих слой ФН, которая также равна площади электродов в конденсаторе.

Проанализируем устойчивость начальной однородной планарной фазы, для которой  $\varphi(\tilde{z}) = \psi(\tilde{z}) = 0$  и  $g_+(\tilde{z}) = g_-(\tilde{z}) = 1/2$ . Такое состояние является устойчивым, пока магнитное поле не достигнет некоторого порогового значения  $h_f$ , выше которого происходит переход Фредерикса в неоднородную угловую фазу. Вблизи перехода Фредерикса распределения директора, намагниченности и концентрации примесных частиц в слое ФН слабо отличаются от однородных. Поэтому вблизи  $h_f$  можно рассматривать малые ориентационные деформации директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  или  $\varphi = \varphi(\tilde{z}) \ll 1$ ,  $\psi = \psi(\tilde{z}) \ll 1$ , а также слабое отклонение приведенных объемных долей частиц подсистем (+) и (–) от однородного, то есть  $g_{\pm} = (1/2) \cdot (1 + \delta g_{\pm})$ , где  $\delta g_{\pm} = \delta g_{\pm}(\tilde{z}) \ll 1$ . Разложение уравнений (5.7), (5.8) и (5.11) в степенной ряд по малым  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\delta g_+$  и  $\delta g_-$  дает в низшем порядке следующую систему уравнений:

$$\frac{d^2 \varphi}{d\tilde{z}^2} + h^2 \varphi - 2\sigma(\varphi - \psi) = 0, \quad (5.18)$$

$$\Upsilon h^2 \psi + bh(\delta g_+ - \delta g_-) + 2\sigma(\varphi - \psi) = 0, \quad (5.19)$$

$$\delta g_{\pm} = \pm \frac{bh}{\varkappa} \psi. \quad (5.20)$$

Уравнение (5.20) представляет собой равновесные флуктуации приведенных объемных долей частиц во внешнем магнитном поле. Подстановка (5.20) в (5.19) дает в низшем порядке уравнение связи для равновесных значений углов  $\varphi$  и  $\psi$  вблизи  $h = h_f$ :

$$\psi = \frac{2\sigma}{2\sigma - \lambda_{\parallel} h^2} \varphi, \quad (5.21)$$

где введено обозначение

$$\lambda_{\parallel} = \frac{b^2}{\varkappa} + \Upsilon. \quad (5.22)$$

Подставив это соотношение в (5.18), получим уравнение для угла  $\varphi$

$$\frac{d^2\varphi}{d\tilde{z}^2} + \Lambda_{\parallel}^2 \varphi = 0, \quad (5.23)$$

где введено обозначение

$$\Lambda_{\parallel}^2 = h^2 \left( 1 + \frac{2\sigma\lambda_{\parallel}}{2\sigma - \lambda_{\parallel} h^2} \right). \quad (5.24)$$

Уравнение (5.23) с граничными условиями (5.12) имеет тривиальное решение  $\varphi = 0$ , отвечающее начальному однородному состоянию, которое существует ниже порога перехода Фредерикса. Нетривиальное решение

$$\varphi = \varphi_0 \cos(\Lambda_{\parallel} \tilde{z}) \quad (5.25)$$

возникает, когда параметр  $\Lambda_{\parallel}$  равен  $\pi$ . В этом случае получаем следующее нелинейное уравнение для безразмерного порогового поля  $h_f$  магнитного перехода Фредерикса между планарной и угловой фазами в компенсированном образце ФН:

$$h_f^2 \left( 1 + \frac{2\sigma\lambda_{\parallel}}{2\sigma - \lambda_{\parallel} h_f^2} \right) = \pi^2. \quad (5.26)$$

Проведем простой качественный анализ порогового значения  $h_f$  в сравнении с полем перехода Фредерикса  $h_c^{LC} = \pi$ , которое соответствует чистому НЖК. Для этого перепишем уравнение (5.26), выразив в явном виде безразмерную энергию сцепления

$$\sigma(h_f) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_{\parallel} h_f^2 (\pi^2 - h_f^2)}{\pi^2 - (1 + \lambda_{\parallel}) h_f^2}. \quad (5.27)$$

Для неотрицательных значений  $\sigma$  и  $h_f$  правая часть уравнения (5.27) должна быть больше или равна нулю. Для  $h_f \geq 0$  есть три точки, где правая часть (5.27) меняет знак, а именно  $h_{f,1} = 0$ ,  $h_{f,2} = \pi$  и

$$h_{f,3} = \frac{\pi}{\sqrt{1 + \lambda_{\parallel}}}. \quad (5.28)$$

Значение  $h_{f,3}$ , а также знак функции (5.27) в интервалах между рассматриваемыми точками зависят от параметра  $\lambda_{\parallel}$ . Для  $\lambda_{\parallel} > 0$  или  $\Upsilon > -b^2/\varkappa$  ситуация не отличается от обычного компенсированного ФН [213], для которого  $\Upsilon = 0$ . В этом случае существуют два возможных решения уравнения (5.27), которые являются положительными и лежат в диапазонах:  $0 < h_f < \pi/\sqrt{1 + |\lambda_{\parallel}|}$  и  $h_f > \pi$ . Как показано в работах [213, 216], равновесный переход Фредерикса в обычном компенсированном ФН соответствует первому решению, которое меньше порогового поля в чистом НЖК. При  $\lambda_{\parallel} = 0$  или  $\Upsilon = -b^2/\varkappa$  магнитная примесь не влияет на смещение точки перехода Фредерикса и  $h_f = h_c^{LC} = \pi$ . Если  $\lambda_{\parallel} < 0$  или  $\Upsilon < -b^2/\varkappa$ , то уравнение (5.27) имеет только одно положительное решение, которое превышает поле перехода Фредерикса чистого нематика  $h_c^{LC} = \pi$ . Это решение находится в диапазоне  $\pi < h_f < \pi/\sqrt{1 - |\lambda_{\parallel}|}$  для  $-1 < \lambda_{\parallel} < 0$  или в расширенном диапазоне  $h_f > \pi$  для  $\lambda_{\parallel} \leq -1$ .

При некоторых значениях материальных параметров для ненулевых магнитных полей термодинамически устойчивыми могут являться решения, отвечающие гомеотропной фазе ( $\varphi(\tilde{z}) = 0$  и  $\psi(\tilde{z}) = \pi/2$ ). Таким образом, с увеличением магнитного поля возможен переход системы из угловой фазы в гомеотропную фазу. Найдем поле  $h_s$  этого перехода, анализируя устойчивость гомеотропной фазы. Нужно отметить, что в гомеотропной фазе ФН не является скомпенсированным (антиферромагнитным). Из уравнения (5.11) для  $\varphi(\tilde{z}) = 0$  и  $\psi(\tilde{z}) = \pi/2$  получаем разные приведенные объемные доли для (+) и (-) подсистем:

$$g_{\pm}^0 = Q_c \exp \left\{ \pm \frac{bh}{\varkappa} \right\}, \quad Q_c = \frac{1}{2} \operatorname{ch}^{-1} \left( \frac{bh}{\varkappa} \right), \quad (5.29)$$

что было впервые показано в работе [213].

Вблизи  $h = h_s$  можно рассматривать малые возмущения равновесных переменных, а именно  $\varphi = \varphi(\tilde{z}) \ll 1$ ,  $\psi = \pi/2 - \delta\psi$  и  $g_{\pm} = g_{\pm}^0 \cdot (1 + \delta g_{\pm})$ ,

где  $\delta\psi = \delta\psi(\tilde{z}) \ll 1$  и  $\delta g_{\pm} = \delta g_{\pm}(\tilde{z}) \ll 1$ . Уравнения (5.7), (5.8) и (5.11) в низшем порядке разложения по малым  $\varphi$ ,  $\delta\psi$ ,  $\delta g_+$  и  $\delta g_-$  дают систему уравнений

$$\frac{d^2\varphi}{d\tilde{z}^2} + h^2\varphi + 2\sigma(\varphi + \delta\psi) = 0, \quad (5.30)$$

$$\left[ \Upsilon h^2 + bh \operatorname{th}\left(\frac{bh}{\varkappa}\right) \right] \delta\psi - 2\sigma(\varphi + \delta\psi) = 0, \quad (5.31)$$

$$\delta g_{\pm} = 0. \quad (5.32)$$

Выражения (5.32) означают, что возмущения объемных долей частиц не вносят вклада в дестабилизирующий эффект, то есть не являются причиной перехода угловая – гомеотропная фаза. Уравнение связи (5.31) позволяет найти зависимость между равновесными значениями углов  $\varphi$  и  $\psi = \pi/2 - \delta\psi$  вблизи  $h = h_s$ :

$$\delta\psi = \frac{2\sigma}{bh \operatorname{th}(bh/\varkappa) + \Upsilon h^2 - 2\sigma} \varphi. \quad (5.33)$$

Подстановка (5.33) в (5.30) дает уравнение для угла ориентации директора ЖК  $\varphi$

$$\frac{d^2\varphi}{d\tilde{z}^2} + \Lambda_{\perp}^2\varphi = 0, \quad (5.34)$$

где введено обозначение

$$\Lambda_{\perp}^2 = h^2 + \frac{2\sigma h [b \operatorname{th}(bh/\varkappa) + \Upsilon h]}{bh \operatorname{th}(bh/\varkappa) + \Upsilon h^2 - 2\sigma}. \quad (5.35)$$

Уравнение (5.34) похоже на (5.23), и его нетривиальное решение

$$\varphi = \varphi_0 \cos(\Lambda_{\perp} \tilde{z}) \quad (5.36)$$

возникает, когда параметр  $\Lambda_{\perp}$  равен  $\pi$ . Из условия  $\Lambda_{\perp} = \pi$  можно получить уравнение для безразмерного порогового поля  $h_s$  перехода между гомеотропной и угловой фазами для изначально компенсированного ФН:

$$h_s^2 \left( 1 - \frac{2\sigma\lambda_{\perp}}{2\sigma - \lambda_{\perp}h_s^2} \right) = \pi^2, \quad (5.37)$$

где введено обозначение

$$\lambda_{\perp} = \frac{b}{h_s} \operatorname{th}\left(\frac{bh_s}{\varkappa}\right) + \Upsilon. \quad (5.38)$$

Из уравнения (5.37) можно явно выразить энергию сцепления аналогично (5.27):

$$\sigma(h_s) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_{\perp} h_s^2 (\pi^2 - h_s^2)}{\pi^2 - (1 - \lambda_{\perp}) h_s^2}. \quad (5.39)$$

Качественный анализ пороговых значений  $h_s$ , определяемых уравнениями (5.37) или (5.39), сложнее анализа значений  $h_f$ , определяемых уравнениями (5.26) или (5.27), из-за вида параметра  $\lambda_{\perp}$ , который сам является функцией критического поля  $h_s$ . Как и в первом рассмотренном случае, для неотрицательного  $h_s$  есть три точки, в которых правая часть (5.39) меняет знак, а именно  $h_{s,1} = 0$ ,  $h_{s,2} = \pi$  и точка  $h_{s,3}$ , являющаяся положительным решением уравнения

$$\pi^2 - (1 - \lambda_{\perp}) h_s^2 = 0. \quad (5.40)$$

Заметим, что последнее решение легко получить численно. В зависимости от материальных параметров системы значение  $h_{s,3}$  может быть меньше или больше  $h_{s,2} = \pi$ . Теперь определим знак правой части уравнения (5.39) в первом диапазоне  $0 < h_s < \min\{h_{s,2}, h_{s,3}\}$ , что сразу позволяет определить знаки функции (5.39) в двух других диапазонах:  $\min\{h_{s,2}, h_{s,3}\} < h_s < \max\{h_{s,2}, h_{s,3}\}$  и  $h_s > \max\{h_{s,2}, h_{s,3}\}$ . Для этого рассмотрим разложение (5.39) в окрестности точки  $h_{s,1} = 0$ :

$$\sigma|_{h_s \rightarrow 0} \approx \frac{1}{2} h_s^2 \left( \frac{b^2}{\varkappa} + \Upsilon \right) + O(h_s^4) = \frac{1}{2} \lambda_{\parallel} h_s^2 + O(h_s^4). \quad (5.41)$$

Разложение (5.41) показывает, что знак функции (5.39) в промежутках между рассматриваемыми точками по аналогии с (5.27) зависит от параметра  $\lambda_{\parallel}$ . При  $\lambda_{\parallel} > 0$ , то есть при  $\Upsilon > -b^2/\varkappa$ , возможны два решения уравнения (5.37), лежащие в диапазонах:  $0 < h_s < \min\{h_{s,2}, h_{s,3}\}$  и  $h_s > \min\{h_{s,2}, h_{s,3}\}$ . Если  $\lambda_{\parallel} = 0$ , то есть  $\Upsilon = -b^2/\varkappa$ , то параметр  $\sigma$  из (5.39) равен нулю, что отвечает отсутствию ориентационного сцепления между частицами и матрицей. В этом случае поведение ФН аналогично поведению чистого НЖК. При  $\lambda_{\parallel} < 0$ , то есть при  $\Upsilon < -b^2/\varkappa$ , получаем одно положительное решение уравнения (5.37) или (5.39), которое находится в диапазоне  $\min\{h_{s,2}, h_{s,3}\} < h_s < \max\{h_{s,2}, h_{s,3}\}$ .

### 5.3.2. Намагниченная суспензия

Перейдем к рассмотрению магнитоориентационного отклика намагниченного ФН (см. рис. 5.1 (б)), предполагая, что в отсутствие магнитного поля остаточный продольный магнитный момент  $\boldsymbol{\mu} = \mu \cdot \mathbf{m}$  каждой частицы гетита ориентирован в одном направлении вдоль оси  $x$ , поэтому суммарная начальная намагниченность ФН не равна нулю. В разделе 1.3.4 представлено выражение для объемной плотности свободной энергии намагниченных ЖК-композитов в безразмерном виде (1.78), которое далее будет взято за основу. Здесь нужно отметить, что выражение (1.78) было впервые использовано в работе [231] для описания магнитоориентационного отклика ЖК-суспензий ферромагнитных УНТ.

В рассматриваемой геометрии (см. рис. 5.1 (б)) индуцируемые магнитным полем деформации директоров ЖК  $\mathbf{n}$  и примесных частиц  $\mathbf{m}$  можно искать в том же виде, что и для компенсированного ФН (5.4). После подстановки решений (5.4) в (1.78) и (1.76) соответственно получим для свободной энергии и ее плотности следующие выражения:

$$F_m = \int_{-1/2}^{1/2} F_V^{(c)}(\varphi, \psi, g) d\tilde{z}, \quad (5.42)$$

$$F_V^{(m)}(\varphi, \psi, g) = \frac{1}{2}K(\varphi) \left( \frac{d\varphi}{d\tilde{z}} \right)^2 - \frac{1}{2}h^2 \sin^2 \varphi - bhg \sin \psi - \frac{1}{2}\Upsilon g \sin^2 \psi - \sigma g \cos^2(\varphi - \psi) + \varkappa g \ln g. \quad (5.43)$$

Здесь свободная энергия (5.42), в отличие от (1.76), является функционалом относительно трех скалярных функций:  $\varphi(\tilde{z})$ ,  $\psi(\tilde{z})$  и  $g(\tilde{z})$ . Минимизация (5.42) по этим функциям приводит к следующей системе уравнений ориентационного и магнитного равновесия ФН во внешнем магнитном поле:

$$K(\varphi) \frac{d^2 \varphi}{d\tilde{z}^2} + \frac{1}{2} \frac{dK(\varphi)}{d\varphi} \left( \frac{d\varphi}{d\tilde{z}} \right)^2 + \frac{1}{2} h^2 \sin 2\varphi - \sigma g \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (5.44)$$

$$bh \cos \psi + \frac{1}{2} \Upsilon h^2 \sin 2\psi + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (5.45)$$



$$g(\tilde{z}) = Q_m \exp \left\{ \frac{bh}{\varkappa} \sin \psi(\tilde{z}) + \frac{\Upsilon h^2}{2\varkappa} \sin^2 \psi(\tilde{z}) + \frac{\sigma}{\varkappa} \cos^2(\varphi(\tilde{z}) - \psi(\tilde{z})) \right\}. \quad (5.46)$$

Здесь нормировочная постоянная  $Q_m$  по аналогии с постоянными  $Q$  из (4.8) и  $Q_c$  из (5.11) должна определяться из условия постоянного числа частиц в суспензии, которое имеет точно такой же вид, что и для УНТ (4.7). Следуя представленной в разделе 4.4 процедуре интегрирования, с учетом граничных условий (5.12) получаем интегральное уравнение для угла ориентации директора ЖК в середине слоя  $\varphi_0$

$$\int_0^{\varphi_0} \mathcal{R}_m^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi = \frac{1}{2}, \quad (5.47)$$

где введено обозначение

$$\mathcal{R}_m(\varphi, \psi) = K(\varphi) \left[ h^2(\cos^2 \varphi - \cos^2 \varphi_0) + 2\varkappa(g_0 - g) \right]^{-1}, \quad (5.48)$$

а величина  $g_0 = g(\varphi_0, \psi_0)$  отвечает приведенной объемной доле частиц в середине ячейки.

Условие (4.7) позволяет получить выражение для нормировочной постоянной

$$Q_m^{-1} = 2 \int_0^{\varphi_0} \exp \left\{ \frac{bh}{\varkappa} \sin \psi + \frac{\Upsilon h^2}{2\varkappa} \sin^2 \psi + \frac{\sigma}{\varkappa} \cos^2(\varphi - \psi) \right\} \mathcal{R}_m^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi. \quad (5.49)$$

Окончательно из системы уравнений (5.45)–(5.49) можно определить углы ориентации директора ЖК  $\varphi_0$  и частиц  $\psi_0$  в середине слоя, а также постоянную  $Q_m$  в зависимости от приложенного магнитного поля и материальных параметров суспензии. Используя эти значения, можем рассчитать электрическую емкость ячейки, заполненной намагниченным ФН:

$$C - C_0 = \tilde{C} \left[ \frac{1}{2} \left( \int_0^{\varphi_0} \frac{\mathcal{R}_m^{1/2}(\varphi, \psi)}{\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \sin^2 \varphi} d\varphi \right)^{-1} - \varepsilon_{\perp} \right]. \quad (5.50)$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в формуле (5.17) для компенсированного образца.

Как было показано в [76], начальное однородное состояние намагниченного ФН (рис. 5.1 (б)), для которого  $\varphi(\tilde{z}) = \psi(\tilde{z}) = 0$  и  $g(\tilde{z}) = 1$ , перестает быть устойчивым после включения магнитного поля и в суспензии происходит беспороговый переход Фредерикса из исходной однородной планарной фазы в неоднородную угловую фазу. Исследуем поведение ФН в случае слабых магнитных полей  $h \ll 1$ . С учетом малых ориентационных деформаций  $\varphi = \varphi(\tilde{z}) \ll 1$  и  $\psi = \psi(\tilde{z}) \ll 1$ , а также малых флуктуаций объемной доли частиц  $\delta g = \delta g(\tilde{z}) \ll 1$  в результате линеаризации (5.44)–(5.46) получаем систему уравнений

$$\frac{d^2\varphi}{d\tilde{z}^2} - 2\sigma(\varphi - \psi) = 0, \quad (5.51)$$

$$bh + 2\sigma(\varphi - \psi) = 0, \quad (5.52)$$

$$\delta g = 0, \quad (5.53)$$

удовлетворяющую граничным условиям (5.12). Решения уравнений (5.51)–(5.53) показывают, что в случае слабых магнитных полей  $h \ll 1$  распределение частиц в ячейке близко к однородному  $g(\tilde{z}) \approx 1$ , а ориентационные распределения имеют параболический профиль, как в случае обычного ФН: [214]

$$\varphi(\tilde{z}) = \frac{1}{8}bh(1 - 4\tilde{z}^2) = 0, \quad (5.54)$$

$$\psi(\tilde{z}) = \varphi(\tilde{z}) + \frac{bh}{2\sigma} = 0. \quad (5.55)$$

Используя эти результаты, легко вычислить электрическую емкость ячейки с ФН (5.50) в случае слабого магнитного поля [215]:

$$C - C_0 = \frac{1}{120}\tilde{C}\varepsilon_a b^2 h^2. \quad (5.56)$$

Заметим, что все уравнения (5.51)–(5.56) не зависят от параметра  $\Upsilon$ , который связан со специфическими диамагнитными свойствами частиц гетита. Это означает, что в режиме слабого поля  $h \ll 1$  поведение намагниченных ФН с примесным наностержнями гетита подобно поведению обычных намагниченных ФН [214, 215].

Кроме начальной однородной планарной фазы ( $\varphi(\tilde{z}) = \psi(\tilde{z}) = 0$ ), которая устойчива только в отсутствие магнитного поля, а также неоднородной угловой фазы система уравнений равновесия (5.44)–(5.46) допускает решение, отвечающее гомеотропной фазе ( $\varphi(\tilde{z}) = \psi(\tilde{z}) = \pi/2$ ). Выражение для определения магнитного поля перехода  $h_R$  между угловой и гомеотропной фазами было получено в работе [76] и независимо в [231], где рассматривались ЖК-композиты ферромагнитных УНТ с положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости НЖК. Следуя процедуре, описанной выше для компенсированной суспензии, находим

$$h_R^2 - \frac{2\sigma h_R(b + \Upsilon h_R)}{2\sigma - h_R(b + \Upsilon h_R)} = \pi^2. \quad (5.57)$$

Ранее в частном случае ЖК-суспензий обычных магнитных частиц ( $\Upsilon = 0$ ) выражение (5.57) было получено в работе [214]. С помощью этого выражения на основе экспериментальных данных удалось провести оценку энергии сцепления примесных магнитных частиц с ЖК-матрицей, а также описать существенное снижение порога магнитного перехода Фредерикса в зависимости от концентрации и размеров примесных частиц [222]. Независимо это выражение также было использовано в работе [345], где было показано, что малые концентрации квазисферических магнитных частиц понижают порог магнитного перехода Фредерикса по сравнению с чистым нематиком.

В другом предельном случае примесных квадрупольных (диамагнитных) частиц ( $b = 0$ ), таких как УНТ, выражение (5.57) совпадает с (4.25). Подробный анализ выражения (5.57) в случае положительных  $\Upsilon$  ( $\chi_a^p > 0$ ) представлен в работе [231], где рассмотрены диаграммы ориентационных фаз ЖК-композита и представлен анализ возможности смены характера ориентационных переходов со второго рода на первый по аналогии с результатами раздела 4.6. Далее анализ выражения (5.57) будет ограничен обсуждением фазовой диаграммы ориентационных состояний намагниченного ФН с наностержнями гетита. Для более удобного построения соответствующей фазовой диаграммы из (5.57) легко выразить безразмерную энергию сцепления

$$\sigma(h_R) = \frac{1}{2} \frac{h_R(\Upsilon h_R + b)(\pi^2 - h_R^2)}{h_R(\Upsilon h_R + b) + \pi^2 - h_R^2}. \quad (5.58)$$

В отличие от (5.57) полученное выражение позволяет однозначно определять  $\sigma$  как функцию порогового магнитного поля  $h_R$ .

## 5.4. Сравнение теории с экспериментом

Представим вначале качественный анализ теоретических и экспериментальных результатов. Для этого проведем оценку безразмерных параметров  $b$ ,  $\Upsilon$  и  $\varkappa$  (см. соответственно выражения (1.69), (1.70) и (1.72) в разделе 1.3.3) для рассматриваемой системы – суспензии гетитовых наностержней в НЖК – и построим фазовые диаграммы для компенсированного и намагниченного ФН. Используя экспериментальные данные для нематика 6СНВТ из таблицы 5.1, принимая толщину слоя  $L = 50$  мкм и значения  $\chi_a^p = -5 \cdot 10^{-4}$  и  $\mu = 10^3 \mu_B$  ( $\mu_B$  – магнетон Бора [153]) для наностержней гетита согласно работе [152], получаем  $b \approx 0.408$ ,  $\Upsilon \approx -0.151$  и  $\varkappa \approx 1.85$ . Подстановка этих параметров в уравнения (5.22), (5.28) и (5.40) для компенсированного ФН дает  $\lambda_{\parallel} \approx -6.10 \cdot 10^{-2} < 0$ ,  $h_{f,3} \approx 3.24 > \pi$  и  $h_{s,3} \approx 3.03 < \pi$ . Таким образом, для компенсированной системы ожидаемые пороговые поля лежат в диапазоне  $\pi < h_f < h_{f,3}$  для перехода Фредерикса между планарной и угловой фазами и в диапазоне  $h_{s,3} < h_s < \pi$  для теоретически возможного перехода между гомеотропной и угловой фазами. Для представленных материальных параметров на рис. 5.4 изображена диаграмма ориентационных фаз компенсированного ФН, из которой видно, что благодаря значениям пороговых полей  $h_{s,3} < \pi < h_{f,3}$  области существования различных ориентационных состояний перекрываются. На диаграмме можно выделить три области с разным соотношением свободных энергий планарной  $F_{\parallel}$ , угловой  $F_{\angle}$  и гомеотропной  $F_{\perp}$  фаз. Равновесное состояние ФН определяется из условия минимума свободной энергии системы (5.5). Для первого порогового поля перехода планарная – угловая фаза при  $h < h_f$ , то есть в областях 1 и 2 на рис. 5.4, свободная энергия планарной фазы

$$F_{\parallel} = F_c(\varphi = 0, \psi = 0) = -\sigma - \varkappa \ln 2 \quad (5.59)$$

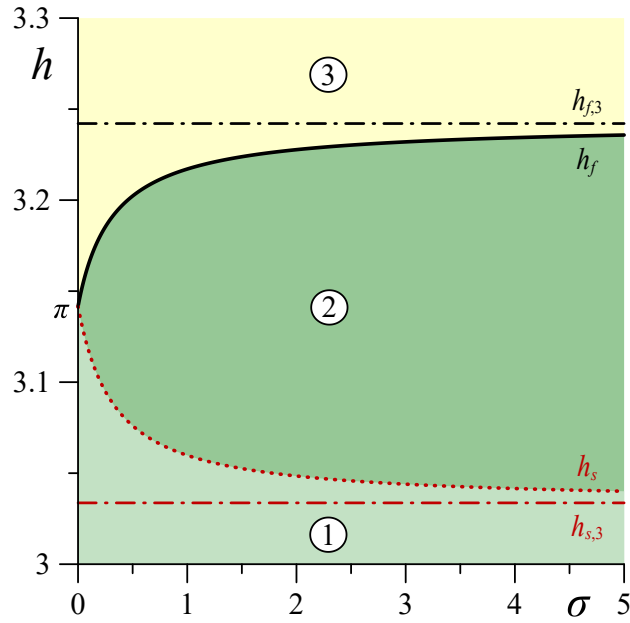


Рис. 5.4 – Диаграмма ориентационных состояний экспериментальной ячейки, заполненной компенсированным ФН, на плоскости  $(\sigma, h)$ . Сплошная кривая соответствует уравнению (5.27) и описывает наблюдаемый переход Фредерикса между планарной и угловой фазами; пунктирная кривая соответствует уравнению (5.39), показывающему теоретически возможный переход из неустойчивой гомеотропной фазы в угловое состояние. Соотношения между свободными энергиями планарной  $F_{\parallel}$ , угловой  $F_{\angle}$  и гомеотропной  $F_{\perp}$  фаз в различных областях следующие:  $F_{\parallel} < F_{\perp} < F_{\angle}$  в области 1,  $F_{\parallel} < F_{\angle} < F_{\perp}$  в области 2 и  $F_{\angle} < F_{\parallel} < F_{\perp}$  в области 3

меньше свободной энергии угловой фазы  $F_{\angle}$ , которая в общем случае определяется выражением (5.5) для  $0 < \varphi < \pi/2$  и  $0 < \varphi < \psi/2$ . При  $h > h_f$ , то есть в области 3 на рис. 5.4, выполняется обратное соотношение  $F_{\parallel} > F_{\angle}$ . Для второго порогового поля перехода угловая фаза – гомеотропная фаза при  $h < h_s$ , то есть в области 1 на рис. 5.4 свободная энергия  $F_{\angle}$  угловой фазы больше свободной энергии гомеотропной фазы

$$F_{\perp} = F_c(\varphi = 0, \psi = \pi/2) = -\frac{1}{2}\Upsilon h^2 - \varkappa \ln \left( 2 \operatorname{ch} \left( \frac{bh}{\varkappa} \right) \right), \quad (5.60)$$

а при  $h > h_s$ , то есть в областях 2 и 3 на рис. 5.4, выполняется условие  $F_{\perp} > F_{\angle}$ . Также из сравнения выражений (5.59) и (5.60) совместно с (5.39) и (5.41) видно, что для любых положительных значений магнитного поля выполняется условие  $F_{\perp} > F_{\parallel}$ . Таким образом, можно сделать два основных вывода. Во-первых, гомеотропная фаза абсолютно неустойчива в компенсированном ФН. Во-вторых, наличие компенсированной примеси гетита увеличивает поле перехода Фредерикса между планарной и угловой фазами по

сравнению с чистым НЖК. Эти теоретические результаты полностью соответствуют эксперименту по измерению диэлектрического отклика ячейки, заполненной компенсированным ФН [232].

Рассмотрим теперь диаграмму ориентационных фаз намагниченного ФН, полученную с помощью уравнения (5.58) и представленную на рис. 5.5. Из диаграммы видно, что существование гомеотропной фазы, отвечающей области В на рис. 5.5, теоретически возможно только тогда, когда параметр  $\sigma$ , характеризующий ориентационное взаимодействие между частицами и нематической матрицей, очень мал:  $\sigma \sim 0.1$ . При таких низких значениях  $\sigma$  частицы могут полностью отрываться от директора ЖК под действием внешнего магнитного поля. Кроме того, с увеличением магнитного поля измеряемая зависимость электрической емкости ячейки с ФН должна демонстрировать немонотонное поведение из-за возвратных ориентационных переходов планарная фаза – угловая фаза – гомеотропная фаза – угловая фаза, что ранее было предсказано в работах [214, 231].

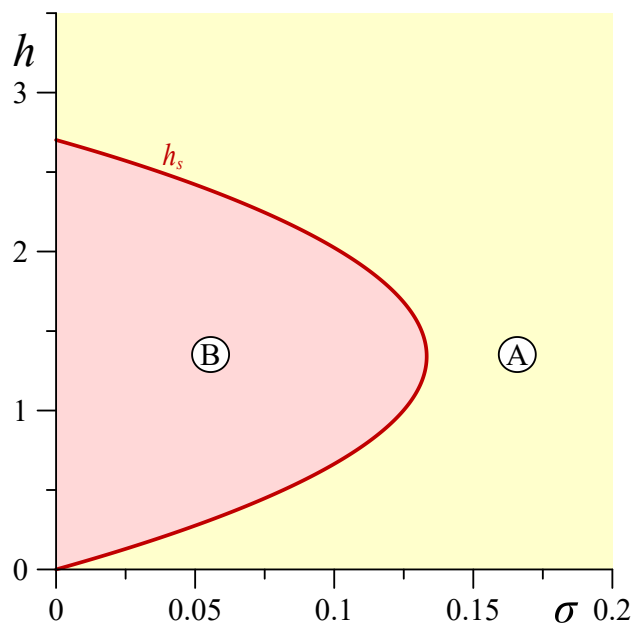


Рис. 5.5 – Диаграмма ориентационных состояний экспериментальной ячейки, заполненной намагниченным ФН, на плоскости  $(\sigma, h)$ . Сплошная кривая соответствует уравнению (5.58) и описывает переход между угловой и гомеотропной фазами. Планарная фаза устойчива только в отсутствие магнитного поля ( $h = 0$ ). Угловая и гомеотропная фазы стабильны в областях А и В соответственно

Как показал эксперимент [76, 232], такого поведения не наблюдается. В реальной ситуации ячейка с намагниченным ФН с ростом поля демонстрирует

монотонно возрастающую зависимость электрической емкости с одним переходом из начальной планарной фазы в угловую фазу сразу после включения поля (беспороговый переход). Согласно фазовой диаграмме и проведенным численным расчетам электрическая емкость ячейки монотонно возрастает без перегибов кривой, что отвечает случаю, когда параметр  $\sigma$  порядка единицы или больше.

Перейдем к количественному сравнению теории с экспериментальными данными и оценим безразмерную энергию сцепления  $\sigma$  более точно. На рис. 5.6 показано наилучшее соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами для зависимостей электрических емкостей ячеек с компенсированным и намагниченным ФН от индукции магнитного поля  $B = \mu_0 H$ . Теоретическая кривая, соответствующая компенсированной системе, рассчитывалась с использованием уравнений (5.11), (5.13)–(5.17) (см. рис. 5.6а). Кривая для намагниченного ФН получена с помощью уравнений (5.45)–(5.50) (см. рис. 5.6 (б)), асимптотический результат в режиме слабого поля соответствует уравнению (5.58).

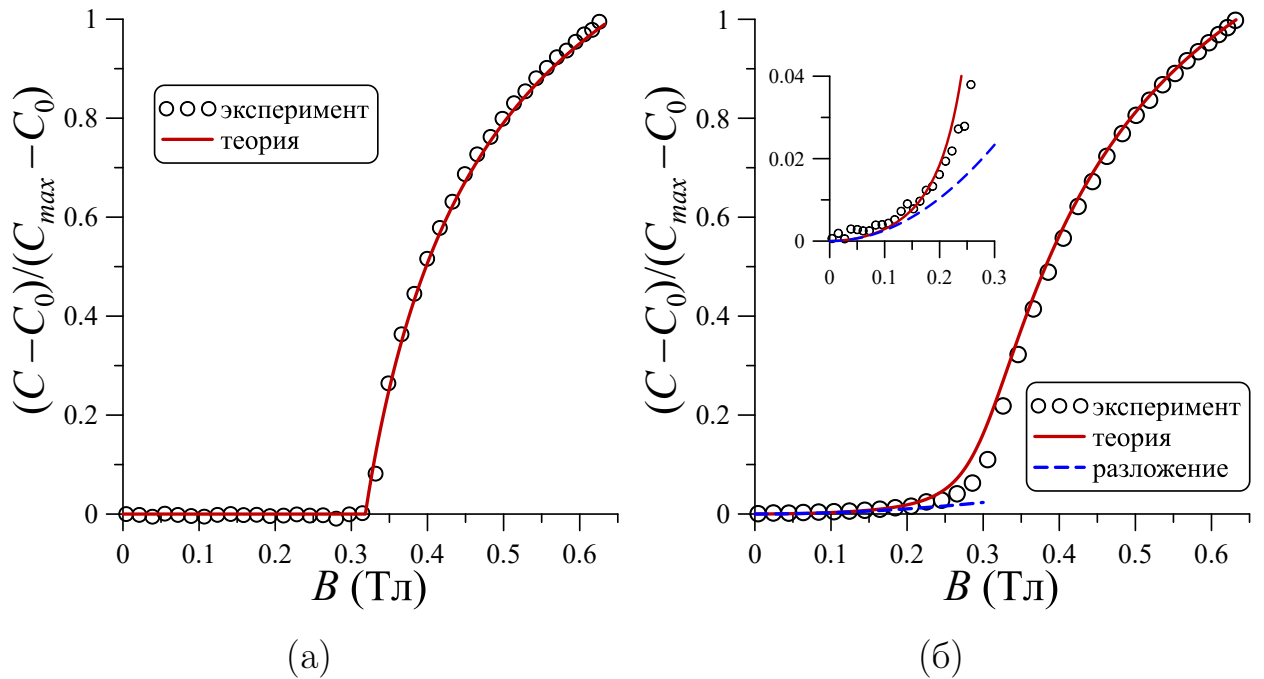


Рис. 5.6 – Зависимости электрической емкости ячейки от индукции магнитного поля  $B$  для (а) компенсированного и (б) намагниченного ФН. Сплошная линия – результаты численных расчетов для  $b = 0.408$ ,  $\varkappa = 1.85$ ,  $\Upsilon = -0.151$ ,  $\sigma = 2.45$ ,  $k = 1.1$  и  $\varepsilon_a = 6.73$ .

Светлые кружки – экспериментальные данные, штриховая линия – результат разложения (5.56)

В целом, теоретические кривые демонстрируют хорошую согласованность с экспериментальными данными. На основе сравнительного анализа находим безразмерное пороговое магнитное поле  $h_f \approx 3.23 > h_c^{LC} = \pi$  для компенсированного ФН, что позволяет определить безразмерную энергию сцепления  $\sigma \approx 2.45$ . Из определений (1.64) и (1.73) для безразмерных величин  $h = H/H_{qn}$  и  $\sigma$  легко получить оценку полей перехода Фредерикса соответственно в компенсированном ФН  $B_F \approx 0.319$  Тл и чистом НЖК  $B_F^{LC} \approx 0.310$  Тл, при этом нужно отметить, что  $B_F > B_F^{LC}$ . Оценка поверхностной плотности энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей позволяет получить значение  $W \approx 4.5 \cdot 10^{-7}$  Дж м<sup>-2</sup>. В таблице 5.2 представлены значения материальных параметров гетитовых наностержней и ЖК-суспензий. Здесь важно отметить, что все параметры являются одинаковыми как для компенсированного, так и намагниченного ФН.

Таблица 5.2 – Материальные параметры гетитовых наностержней и ЖК-суспензий

Параметры гетитовых наностержней			Параметры суспензии	
Средний размер	Остаточный магнитный момент	Диамангнитная анизотропия	Объемная доля примеси	Поверхностная плотность энергии сцепления
$l \times w \times t$ (нм)	$\mu$ (Дж Тл <sup>-1</sup> )	$\chi_a^p$	$y_p$	$W$ (Дж м <sup>-2</sup> )
$350 \times 20 \times 10$	$10^3 \mu_B$	$-5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$

Анализируя полученное значение  $W$ , можно сделать вывод, что оно соответствует слабой связи между примесными гетитовыми частицами и ЖК-матрицей по сравнению с энергией сцепления молекул ЖК с ограничивающими слой плоскими поверхностями  $5 \cdot 10^{-7}$  Дж м<sup>-2</sup>  $< W < 10^{-2}$  Дж м<sup>-2</sup> [17, 145, 146, 295, 346]. Несмотря на это, присутствие частиц гетита стабилизирует ЖК-матрицу в случае компенсированного ФН и порог перехода Фредерикса смещается в сторону более высоких полей по сравнению с чистым НЖК. Более того, даже при такой слабой связи между частицами гетита и нематической матрицей намагниченный ФН-образец демонстрирует беспороговый магнитоиндуцированный переход из исходной планарной фазы в угловую фазу. Расчеты показывают, что и в компенсированной, и



в намагниченной системе под действием магнитного поля директоры ЖК  $\mathbf{n}$  и примесной подсистемы  $\mathbf{m}$  синхронно отклоняются от начального состояния. Только когда поле приближается к максимальному экспериментальному значению, синхронный ориентационный отклик медленно меняется на асинхронный. Благодаря тому что частицы гетита обладают отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости, они стремятся развернуться в обратном направлении, то есть ортогонально магнитному полю, в то время как молекулы ЖК стремятся ориентироваться вдоль поля. Из-за слабой ориентационной связи обратное вращение частиц не может вызвать существенного искажения ориентационной структуры ЖК-матрицы, и в сильных полях ориентационный отклик ФН практически совпадает с откликом чистого нематика.

## 5.5. Основные результаты главы

- Для теоретического описания экспериментальных данных построены континуальные теории компенсированных и намагниченных ФН – суспензий гетитовых наностержней в ЖК.
- Получены системы интегро-дифференциальных уравнений ориентационного равновесия для компенсированных и намагниченных ЖК-суспензий гетитовых наностержней. Эти уравнения удалось свести к системам интегральных уравнений, что позволило получить выражения для электрических емкостей ячеек, заполненных как компенсированными, так и намагниченными ФН-образцами.
- Исследованы условия существования переходов между различными ориентационными состояниями ФН, то есть между исходной планарной, деформированной угловой и теоретически возможной гомеотропной фазами. Показано, что магнитные поля переходов сильно зависят от начальных магнитных свойств ФН-образцов и соотношений между материальными параметрами системы.

- С помощью построенной теории описано экспериментально наблюдаемое повышение порога перехода Фредерикса в компенсированной суспензии по сравнению с чистым НЖК. В случае намагниченной суспензии теоретически описан экспериментально наблюдаемый беспороговый ориентационный отклик ФН на внешнее магнитное поле.
- Получено количественное согласие результатов теоретических расчетов и экспериментальных данных, что в итоге позволило оценить материальные параметры исследуемой системы (см. таблицу 5.2). Здесь важно отметить, что при одних и тех же значениях материальных параметров системы удалось теоретически описать все экспериментальные зависимости, включая индуцируемые электрическим и магнитным полями ориентационные отклики чистого НЖК 6СНВТ, а также компенсированных и намагниченных ФН с наностержнями гетита. Это свидетельствует о правильном выборе теоретических подходов и позволяет предсказывать новые магнитоориентационные явления в подобных системах.

## Заключение

В диссертации построены молекулярно-статистические и континуальные теории, позволяющие описать ориентационное упорядочение и фазовые переходы в композитных материалах – суспензиях магнитных дипольных и квадрупольных наночастиц на основе НЖК. По результатам работы можно подвести следующие **итоги**.

- Построена молекулярно-статистическая теория среднего поля суспензий анизометричных магнитных наночастиц в НЖК. Использовано известное в физике ферромагнетиков сферическое приближение, позволяющее аналитически вычислить свободную энергию и получить простые уравнения ориентационного состояния суспензии, описывающие температурные и полевые зависимости параметров порядка ЖК и примесной подсистемы. Изучены зависимости температуры перехода упорядоченная фаза – изотропная жидкость и скачков параметров порядка в точке фазового перехода от энергии сцепления дисперсных частиц с ЖК-матрицей, концентрации примеси и размеров частиц. Изучено поведение параметров порядка ЖК и примесной подсистемы как функции температуры и внешнего магнитного поля. Показано, что в зависимости от концентрации примеси, энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей и степени анизометричности частиц температура перехода из упорядоченной в изотропную фазу может как увеличиваться, так и уменьшаться по сравнению с чистым ЖК. Установлено, что полученные в рамках сферического приближения результаты расчетов согласуются с обычной моделью среднего поля.
- Построена молекулярно-статистическая теория ЖК-суспензий УНТ. Показано, что для неограниченного образца в случае отрицательной и положительной анизотропии диамагнитной восприимчивости соответ-

ственно ЖК и УНТ в магнитном поле возможно существование нематических фаз с планарным, угловым и гомеотропным типами ориентационного сцепления директоров ЖК и нанотрубок. Получены аналитические выражения и построены температурные зависимости для пороговых полей переходов между этими фазами. Исследованы концентрационные, температурные и полевые фазовые переходы в суспензии. Обнаружено, что при слабой ориентационной связи ЖК и примесной подсистемы магнитное поле индуцирует двуосный характер ориентационного упорядочения нанотрубок. Предложенная молекулярно-статистическая теория предсказывает существование прямого магнитоиндуцируемого перехода между нематическими фазами с планарным и гомеотропным типами ориентационного сцепления директоров ЖК и УНТ, что не может быть описано в рамках континуальной теории.

- Методом эффективного поля построено разложение Ландау свободной энергии ЖК-суспензии УНТ по параметрам ориентационного порядка на основе термодинамического потенциала молекулярно-статистической теории среднего поля. В отличие от феноменологического разложения Ландау коэффициенты полученного разложения выражены через параметры статистической модели: энергию ориентационного сцепления УНТ с ЖК-матрицей, параметры, учитывающие дисперсионное притяжение и интенсивность стерического отталкивания УНТ, относительные размеры молекул ЖК и УНТ, а также объемные доли компонентов суспензии. Проведено сопоставление полученного разложения с выражениями для свободной энергии, предложенными ранее в рамках феноменологических теорий ЖК и суспензий на их основе.
- Построена континуальная теория магнитных ориентационных переходов в плоском слое суспензии УНТ на основе НЖК. Показано, что малые концентрации УНТ снижают порог перехода Фредерикса по сравнению с чистым нематиком. Обнаружено, что наличие диамагнитной примеси может менять характер перехода Фредерикса со второго рода на первый в результате сегрегационных эффектов. Изучены ориентационные и концентрационные пространственные распределе-

ния суспензии для разных значений напряженности магнитного поля. На примере расчета оптической разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами света, прошедшего через слой ЖК-суспензии УНТ, показана возможность существования ориентационных фазовых переходов первого рода.

- Построена континуальная теория индуцированных внешним магнитным полем ориентационных переходов в слое суспензии гетитовых наностержней на основе НЖК. Теоретически описаны компенсированные и намагниченные суспензии, отличающиеся ориентационным откликом на внешнее магнитное поле. С помощью построенной теории описано экспериментально наблюдаемое повышение порога перехода Фредерикса в компенсированной суспензии по сравнению с чистым НЖК. Получено качественное и количественное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными по измерению индуцируемого магнитным полем диэлектрического отклика суспензий. Найденное значение энергии поверхностного сцепления молекул ЖК и гетитовых наностержней свидетельствует о слабой ориентационной связи между ЖК-матрицей и примесной подсистемой.

**Перспективы исследования и рекомендации по дальнейшей разработке темы.** Представленный в диссертации более общий тензорный вариант модели среднего поля позволяет в дальнейшем рассматривать ЖК-суспензии с гомеотропным, а с некоторой модификацией и бистабильным ориентационным сцеплением частиц с матрицей. Этот же подход позволяет изучить влияние температуры на ориентационные переходы типа Фредерикса в ЖК-суспензиях магнитных и сегнетоэлектрических частиц. Обобщение предложенной молекулярно-статистической теории также возможно на случай полидисперсных примесных наночастиц. Большое количество накопленных экспериментальных данных о поведении ЖК-суспензий УНТ в электрическом поле требует теоретического описания, которое до сих пор отсутствует. Это возможно сделать с помощью предложенной в диссертации континуальной теории, если учесть диэлектрические свойства ЖК-матрицы и примесных УНТ.

\* \* \*

Автор глубоко благодарен Александру Николаевичу Захлевных, учеником которого он является, за приобретенный бесценный научный опыт, коллеге и соавтору Дмитрию Владимировичу Макарову за всестороннюю и неоценимую помощь, старшему товарищу и коллеге Валерию Григорьевичу Гилеву за поддержку и ценные советы, Павлу Васильевичу Краузину за полезные замечания и советы, научной группе под руководством Петра Копчанского из Института экспериментальной физики САН г. Кошице за предоставленные экспериментальные данные и плодотворные обсуждения, всем соавторам за ценный опыт сотрудничества, а также родным и близким за поддержку.

## Список основных сокращений

ЖК	– жидкий кристалл;
УНТ	– углеродные нанотрубки;
НЖК	– нематический жидкий кристалл (нематик);
ФН	– ферронематический жидкий кристалл (ферронематик);
ОФР	– ориентационная функция распределения;
5СВ	– 4- <i>n</i> -пентил-4'-цианобифенил;
6СНВТ	– 4-(транс-4'- <i>n</i> -гексил-циклогексил)-изотиоцианатобензол.

## Список литературы

1. Woltman, S. J. Liquid crystals: frontiers in biomedical applications / S. J. Woltman, G. P. Crawford, G. D. Jay. – Singapore: World Scientific, 2007. – 516 p.
2. Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery: a review / D.-H. Kim, A. Jahn, S.-J. Cho et al. // Journal of Pharmaceutical Investigation. – 2015. – V. 45. – P. 1–11.
3. Mo, J. Liquid crystal nanoparticles for commercial drug delivery / J. Mo, G. Milleret, M. Nagaraj // Liquid crystals reviews. – 2017. – V. 5, N. 2. – P. 69–85.
4. Advances in lyotropic liquid crystal systems for skin drug delivery / A. V. P. Silvestrini, A. L. Caron, J. Viegas et al. // Expert Opinion on Drug Delivery. – 2020. – V. 17, N. 12. – P. 1781–1805.
5. Mertins, O. Advances in the design of pH-sensitive cubosome liquid crystalline nanocarriers for drug delivery applications / O. Mertins, P. D. Mathews, A. Angelova // Nanomaterials. – 2020. – V. 10, N. 5. – P. 963.
6. Lyotropic liquid crystals for parenteral drug delivery / V. P. Chavda, S. Dawre, A. Pandya et al. // Journal of Controlled Release. – 2022. – V. 349. – P. 533–549.
7. Фотоника жидкокристаллических структур. Обзор / С. П. Палто, Л. М. Блинов, М. И. Барник и др. // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, № 4. – С. 667–697.
8. Lagerwall, J. P. F. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology / J. P. F. Lager-



- wall, G. Scalia // *Current Applied Physics*. – 2012. – V. 12, N. 6. – P. 1387–1412.
9. Tran, A. Understanding the Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals—Toward Chiral Photonic Materials / A. Tran, C. E. Boott, M. J. MacLachlan // *Advanced Materials*. – 2020. – V. 32, N. 41. – P. 1905876.
  10. Self-assembled liquid crystal architectures for soft matter photonics / L.-L. Ma, C.-Y. Li, J.-T. Pan et al. // *Light: Science & Applications*. – 2022. – V. 11, N. 1. – P. 270.
  11. Yang, Y. A review of liquid crystal spatial light modulators: devices and applications / Y. Yang, A. Forbes, L. Cao // *Opto-Electronic Science*. – 2023. – V. 2. – P. 230026.
  12. Progress in radiations induced engineering of liquid crystals properties for high-performance applications / J. Prakash, D. Varshney, S. Chauhan et al. // *Physics Reports*. – 2023. – V. 1015. – P. 1–23.
  13. Shen, W. Recent Progress in Liquid Crystal-Based Smart Windows: Materials, Structures, and Design / W. Shen, G. Li // *Laser & Photonics Reviews*. – 2023. – V. 17, N. 1. – P. 2200207.
  14. Recent Progress in Functional Dye-Doped Liquid Crystal Devices / W. Shen, H. Zhang, Z. Miao, Z. Ye // *Advanced Functional Materials*. – 2023. – V. 33, N. 6. – P. 2210664.
  15. Zhang, K. Chiroptical studies on nanoparticle-liquid crystal composites / K. Zhang, H. Yu // *Liquid Crystals*. – 2023. – V. 50, N. 4. – P. 572–583.
  16. Chigrinov, V. G. *Liquid crystal devices: Physics and applications* / V. G. Chigrinov. – Boston : Artech-House, 1999. – 357 p.
  17. Yang, D. Ke. *Fundamentals of liquid crystal devices* / D. Ke. Yang, S. T. Wu. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. – 591 p.

18. Development of liquid crystal displays and related improvements to their performances / S. Kobayashi, T. Miyama, H. Akiyama et al. // Proceedings of the Japan Academy, Series B. – 2022. – V. 98, N. 9. – P. 493–516.
19. Garbovskiy, Y. A. Liquid crystalline colloids of nanoparticles: preparation, properties, and applications / Y. A. Garbovskiy, A. V. Glushchenko // Solid State Physics. – 2010. – V. 62. – P. 1–74.
20. Reznikov, Y. Ferromagnetic and ferroelectric nanoparticles in liquid crystals / Y. Reznikov, A. Glushchenko, Y. Garbovskiy // Liquid Crystals with Nano and Microparticles. – Singapore: World Scientific, 2017. – P. 657–693.
21. Garbovskiy, Y. Ferroelectric nanoparticles in liquid crystals: recent progress and current challenges / Y. Garbovskiy, A. Glushchenko // Nanomaterials. – 2017. – V. 7, N. 11. – P. 361.
22. Mertelj, A. Ferromagnetic nematic liquid crystals / A. Mertelj, D. Lisjak // Liquid Crystals Reviews. – 2017. – V. 5, N. 1. – P. 1–33.
23. Tierno, P. Recent advances in anisotropic magnetic colloids: realization, assembly and applications / P. Tierno // Physical chemistry chemical physics. – 2014. – V. 16, N. 43. – P. 23515–23528.
24. Shen, Y. Perspectives in liquid-crystal-aided nanotechnology and nanoscience / Y. Shen, I. Dierking // Applied Sciences. – 2019. – V. 9, N. 12. – P. 2512.
25. Smalyukh, I. I. Liquid crystal colloids / I. I. Smalyukh // Annual Review of Condensed Matter Physics. – 2018. – V. 9. – P. 207–226.
26. Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress / J. Prakash, S. Khan, S. Chauhan, A. M. Biradar // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 297. – P. 112052.
27. Hähsler, M. Magnetic hybrid materials in liquid crystals / M. Hähsler, I. Appel, S. Behrens // Physical Sciences Reviews. – 2020. – V. 7, N. 9. – P. 1009–1032.

28. Dierking, I. From colloids in liquid crystals to colloidal liquid crystals / I. Dierking // *Liquid Crystals*. – 2019. – V. 46, N. 13-14. – P. 2057–2074.
29. Singh, S. Impact of dispersion of nanoscale particles on the properties of nematic liquid crystals / S. Singh // *Crystals*. – 2019. – V. 9, N. 9. – P. 475.
30. Чаусов, Д. Н. Жидкокристаллические нанокompозиты, легированные наночастицами редкоземельных элементов / Д. Н. Чаусов, А. Д. Куррилов, В. В. Беляев // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2020. – Т. 20, № 2. – С. 6–22.
31. Effects of shape and solute-solvent compatibility on the efficacy of chirality transfer: Nanoshapes in nematics / A. Nemati, L. Querciagrossa, C. Callison et al. // *Science Advances*. – 2022. – V. 8, N. 4. – P. eabl4385.
32. Lisetski L. and Soskin, M. Carbon Nanotubes in Liquid Crystals: Fundamental Properties and Applications / M. Lisetski L. and, Soskin, N. Lebovka // *Physics of Liquid Matter: Modern Problems* / ed. by Leonid Bulavin, Nikolai Lebovka. – Cham : Springer International Publishing, 2015. – V. 71, P. 243–297.
33. Carbon nanotubes in thermotropic low molar mass liquid crystals / S. Schymura, J. H. Park, I. Dierking, G. Scalia / ed. by J. P. F. Lagerwall, G. Scalia. – Singapore: World Scientific, 2017. – P. 603–630.
34. Yadav, S. P. Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals: An overview / S. P. Yadav, S. Singh // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 80. – P. 38–76.
35. Liquid crystallinity of carbon nanotubes / C. Chang, Y. Zhao, Y. Liu, L. An // *RSC advances*. – 2018. – V. 8, N. 28. – P. 15780–15795.
36. Kumar, A. Recent progress and future perspectives on carbon-nanomaterial-dispersed liquid crystal composites / A. Kumar, D. P. Singh,

- G. Singh // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – V. 55, N. 8. – P. 083002.
37. Draude, A. P. Thermotropic liquid crystals with low-dimensional carbon allotropes / A. P. Draude, I. Dierking // Nano Express. – 2021. – V. 2, N. 1. – P. 012002.
38. Rathinavel, S. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application / S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda // Materials Science and Engineering: B. – 2021. – V. 268. – P. 115095.
39. Brochard, F. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals / F. Brochard, P. G. de Gennes // Journal de Physique (France). – 1970. – V. 31, N. 7. – P. 691–708.
40. Burylov, S. V. On the orientation of an anisometric particle suspended in a bulk uniform nematic / S. V. Burylov, Y. L. Raikher // Physics Letters A. – 1990. – V. 149, N. 5-6. – P. 279–283.
41. Burylov, S. V. Magnetic Fredericksz transition in a ferronematic / S. V. Burylov, Yu. L. Raikher // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1993. – V. 122, N. 1-3. – P. 62–65.
42. Burylov, S. V. Orientation of a solid particle embedded in a monodomain nematic liquid crystal / S. V. Burylov, Y. L. Raikher // Physical Review E. – 1994. – V. 50, N. 1. – P. 358.
43. Burylov, S. V. Macroscopic properties of ferronematics caused by orientational interactions on the particle surfaces. I. Extended continuum model / S. V. Burylov, Y. L. Raikher // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1995. – V. 258, N. 1. – P. 107–122.
44. Burylov, S. V. Macroscopic properties of ferronematics caused by orientational interactions on the particle surfaces. II. Behavior of real ferronematics in external fields / S. V. Burylov, Y. L. Raikher // Molecular Crystals

- and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1995. – V. 258, N. 1. – P. 123–141.
45. Burylov, S. V. Physics of Ferronematics with Soft Particle Anchoring / S. V. Burylov, Y. L. Raikher // Brazilian Journal of Physics. – 1995. – V. 25, N. 2. – P. 148–173.
  46. Burylov, S. V. Orientational energy of anisometric particles in liquid-crystalline suspensions / S. V. Burylov, A. N. Zakhlevnykh // Physical Review E. – 2013. – V. 88, N. 1. – P. 012511.
  47. Burylov, S. V. Magnetically induced bistable behavior of ferronematic liquid crystals / S. V. Burylov, A. N. Zakhlevnykh // Physical Review E. – 2013. – V. 88, N. 5. – P. 052503.
  48. Chen, S.-H. Observation of macroscopic collective behavior and new texture in magnetically doped liquid crystals / S.-H. Chen, N. M. Amer // Physical Review Letters. – 1983. – V. 51, N. 25. – P. 2298.
  49. Chen, S.-H. Electro-optical effect of a magnetically biased ferronematic liquid crystal / S.-H. Chen, B. J. Liang // Optics letters. – 1988. – V. 13, N. 9. – P. 716–718.
  50. Study of magnetic Fredericksz transition in ferronematic / M. Koneracka, V. Kellnerova, P. Kopčanský, T. Kuczynski // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1995. – V. 140. – P. 1455–1456.
  51. The influence of magnetic field on electric Fredericksz transition in 8CB-based ferronematic / I. Potočová, M. Koneracká, P. Kopčanský et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 201, N. 1-3. – P. 163–166.
  52. Tyszkiewicz, C. The influence of magnetic field on refractive index profile of ferronematic cell / C. Tyszkiewicz, T. Pustelny, E. Nowinowski-Kruszelnicki // The European Physical Journal Special Topics. – 2008. – V. 154, N. 1. – P. 221–224.

53. Structural changes in the 6CHBT liquid crystal doped with spherical, rod-like, and chainlike magnetic particles / P. Kopčanský, N. Tomašovičová, M. Koneracká et al. // *Physical Review E*. – 2008. – V. 78, N. 1. – P. 011702.
54. The anchoring energy of liquid crystal molecules to magnetic particles in HAB-based ferronematics / N. Tomašovičová, M. Koneracká, P. Kopčanský et al. // *Acta Physica Polonica A*. – 2008. – V. 113, N. 1. – P. 591–594.
55. Ferromagnetism in suspensions of magnetic platelets in liquid crystal / A. Mertelj, D. Lisjak, M. Drofenik, M. Čopič // *Nature*. – 2013. – V. 504, N. 7479. – P. 237–241.
56. Magneto-optic and converse magnetoelectric effects in a ferromagnetic liquid crystal / A. Mertelj, N. Osterman, D. Lisjak, M. Čopič // *Soft Matter*. – 2014. – V. 10, N. 45. – P. 9065–9072.
57. Magnetodielectric and magnetoviscosity response of a ferromagnetic liquid crystal at low magnetic fields / R. Sahoo, M. V. Rasna, D. Lisjak et al. // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 106, N. 16. – P. 161905.
58. Ferromagnetic liquid crystals for magnetic field visualisation / P. Medle Rupnik, D. Lisjak, M. Čopič, A. Mertelj // *Liquid Crystals*. – 2015. – V. 42, N. 12. – P. 1684–1688.
59. Director reorientation dynamics of ferromagnetic nematic liquid crystals / N. Sebastián, N. Osterman, D. Lisjak et al. // *Soft Matter*. – 2018. – V. 14, N. 35. – P. 7180–7189.
60. Lisjak, D. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications / D. Lisjak, A. Mertelj // *Progress in Materials Science*. – 2018. – V. 95. – P. 286–328.
61. Comparison of dynamic behavior of ferroelectric and ferromagnetic nematic suspensions / N. Sebastian, D. Lisjak, M. Čopič et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – V. 267. – P. 377–383.

62. Garbovskiy, Yu. Inverse “guest–host” effect: ferroelectric nanoparticles mediated switching of nematic liquid crystals / Yu. Garbovskiy, A. V. Emelyanenko, A. Glushchenko // *Nanoscale*. – 2020. – V. 12, N. 31. – P. 16438–16442.
63. Electric-field-induced reorientation of ferroelectric micro-and nanoplatelets in the nematic liquid crystal / M. Škarabot, M. Maček Kržmanc, L. Rupnik et al. // *Liquid Crystals*. – 2021. – V. 48, N. 3. – P. 385–394.
64. Thermotropic liquid crystal doped with ferroelectric nanoparticles: electrical behavior and ion trapping phenomenon / M. B. Salah, R. Nasri, A. N. Alharbi et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 357. – P. 119142.
65. Nanoparticle-induced property changes in nematic liquid crystals / N. Brouckaert, N. Podoliak, T. Orlova et al. // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, N. 3. – P. 341.
66. The sensitivity of liquid crystal doped with functionalized carbon nanotubes to external magnetic fields / Z. Mitróová, N. Tomašovičová, M. Timko et al. // *New Journal of Chemistry*. – 2011. – V. 35, N. 6. – P. 1260–1264.
67. Structural transitions in nematic liquid crystals doped with magnetite functionalized single walled carbon nanotubes / Z. Mitróová, M. Koneracká, N. Tomašovičová et al. // *Physics Procedia*. – 2010. – V. 9. – P. 41–44.
68. Magnetic sensitivity of a dispersion of aggregated ferromagnetic carbon nanotubes in liquid crystals / O. Buluy, S. Nepijko, V. Reshetnyak et al. // *Soft Matter*. – 2011. – V. 7, N. 2. – P. 644–649.
69. Orientation control of liquid crystals using carbon-nanotube–magnetic particle hybrid materials / H. S. Jeong, S. C. Youn, Y. H. Kim, H.-T. Jung // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15, N. 24. – P. 9493–9497.

70. Dispersion and magnetic field-induced alignment of functionalized carbon nanotubes in liquid crystals / H. J. Yoo, S. Y. Lee, N.-H. You et al. // *Synthetic metals*. – 2013. – V. 181. – P. 10–17.
71. Capacitance changes in ferronematic liquid crystals induced by low magnetic fields / N. Tomašovičová, M. Timko, Z. Mitróová et al. // *Physical Review E*. – 2013. – V. 87, N. 1. – P. 014501.
72. Structural changes in liquid crystals doped with functionalized carbon nanotubes / P. Bury, M. Veveričík, P. Kopčanský et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2018. – V. 103. – P. 53–59.
73. Dalir, N. Synergistic effect of non-covalent interaction in colloidal nematic liquid crystal doped with magnetic functionalized single-walled carbon nanotubes / N. Dalir, S. Javadian // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – V. 123, N. 11. – P. 115103.
74. Magnetic Freedericksz transition in a ferronematic liquid crystal doped with spindle magnetic particles / N. Tomašovičová, S. Burylov, V. Gdovinová et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – V. 267. – P. 390–397.
75. Structural changes in liquid crystals doped with spindle magnetic particles / P. Bury, M. Veveričík, P. Kopčanský et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2021. – V. 134. – P. 114860.
76. The influence of goethite nanorods on structural transitions in liquid crystal 6CHBT / P. Kopčanský, V. Gdovinová, S. Burylov et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – V. 459. – P. 26–32.
77. Influence of Goethite Nanorods on Structural Changes and Transitions in Nematic Liquid Crystal E7 / P. Bury, M. Veveričík, F. Černobila et al. // *Crystals*. – 2023. – V. 13, N. 2. – P. 162.
78. Macroscopic optical effects in low concentration ferronematics / N. Podoliak, O. Buchnev, O. Buluy et al. // *Soft Matter*. – 2011. – V. 7, N. 10. – P. 4742–4749.



79. Enhanced magnetic-field-induced optical properties of nanostructured magnetic fluids by doping nematic liquid crystals / X. Wang, S. Pu, H. Ji, G. Yu // *Nanoscale research letters*. – 2012. – V. 7. – P. 1–7.
80. Magnetite nanorod thermotropic liquid crystal colloids: Synthesis, optics and theory / N. Podoliak, O. Buchnev, D. V. Bavykin et al. // *Journal of colloid and interface science*. – 2012. – V. 386, N. 1. – P. 158–166.
81. Increasing the switching speed of liquid crystal devices with magnetic nanorods / Yu. Garbovskiy, J. R. Baptist, J. Thompson et al. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 101, N. 18. – P. 181109.
82. Influence of surface treatment of ferromagnetic nanoparticles on properties of thermotropic nematic liquid crystals / O. Buluy, D. Burseva, M. R. Hakobyan et al. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2012. – V. 560, N. 1. – P. 149–158.
83. Iranizad, E. S. Nonlinear optical properties of nematic liquid crystal doped with different compositional percentage of synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles / E. S. Iranizad, Z. Dehghani, M. Nadafan // *Journal of Molecular Liquids*. – 2014. – V. 190. – P. 6–9.
84. Dehghani, Z. The effect of initial alignment on the optical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles doped in nematic liquid crystals / Z. Dehghani, E. S. Iranizad // *Physica B: Condensed Matter*. – 2014. – V. 434. – P. 165–170.
85. Doping of nematic cyanobiphenyl liquid crystals with mesogen-hybridized magnetic nanoparticles / I. Appel, H. Nadasi, C. Reitz et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19, N. 19. – P. 12127–12135.
86. Maximean, D. M. New grafted ferrite particles/liquid crystal composite under magnetic field / D. M. Maximean // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – V. 452. – P. 343–348.
87. Electric-field responsive contrast agent based on liquid crystals and mag-

- netic nanoparticles / L. O Mair, L. J. Martinez-Miranda, L. K. Kurihara et al. // *Aip Advances*. – 2018. – V. 8, N. 5. – P. 056731.
88. Manifestation of strong magneto-electric dipolar coupling in ferromagnetic nanoparticles- FLC composite: evaluation of time-dependent memory effect / T. Vimal, S. Pandey, S. K. Gupta et al. // *Liquid Crystals*. – 2018. – V. 45, N. 5. – P. 687–697.
89. Alternating current magnetic susceptibility of ferronematics: The case of high concentration of magnetic nanoparticles / K. Zakutanská, N. Tomašovičová, N. Éber et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V. 500. – P. 166331.
90. Effect of iron oxide ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles on the morphological, electro-optical and dielectric properties of a nematic liquid crystalline material / M. Chemingui, U. B. Singh, N. Yadav et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V. 319. – P. 114299.
91. Viscoelastic and dielectric properties of 5CB nematic liquid crystal doped by magnetic and nonmagnetic nanoparticles / H. Ayeb, M. Derbali, A. Mouhli et al. // *Physical Review E*. – 2020. – V. 102, N. 5. – P. 052703.
92. Efficient ferronematic coupling with polymer-brush particles / K. Koch, M. Kundt, A. Eremin et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22, N. 4. – P. 2087–2097.
93. Superparamagnetic nanoparticles with LC polymer brush shell as efficient dopants for ferronematic phases / K. Koch, M. Kundt, A. Barkane et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – V. 23, N. 43. – P. 24557–24569.
94. Role of magnetic nanoparticles size and concentration on structural changes and corresponding magneto-optical behavior of nematic liquid crystals / P. Bury, M. Veveričík, F. Černobila et al. // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, N. 14. – P. 2463.

95. Influence of the anisometry of magnetic particles on the isotropic–nematic phase transition / V. Gdovinová, N. Tomašovičová, N. Éber et al. // *Liquid Crystals*. – 2014. – V. 41, N. 12. – P. 1773–1777.
96. Nanoparticle’s size, surfactant and concentration effects on stability and isotropic-nematic transition in ferronematic liquid crystal / K. Zakutanska, V. Lackova, N. Tomašovičová et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 289. – P. 111125.
97. Magnetic-field induced isotropic-nematic phase transition in PDLC doped with magnetic nanoparticles / Z. Mitróová, N. Tomašovičová, M. Timko et al. // *Acta Physica Polonica A*. – 2012. – V. 121, N. 5-6. – P. 1299–1301.
98. Phase Transitions in Liquid Crystal Doped with Magnetic Particles of Different Shapes in Combined Electric and Magnetic Fields / N. Tomašovičová, M. Timko, V. Závíšová et al. // *International Journal of Thermophysics*. – 2014. – V. 35. – P. 2044–2053.
99. Zakerhamidi, M. S. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle effect on dielectric and ordering behavior of nematic liquid crystal host / M. S. Zakerhamidi, S. Shoarinejad, S. Mohammadpour // *Journal of Molecular Liquids*. – 2014. – V. 191. – P. 16–19.
100. Magnetically induced shift of the isotropic–nematic phase transition temperature in a mixture of bent-core and calamitic liquid crystals doped with magnetic particles / N. Tomašovičová, M. Timko, N. Éber et al. // *Liquid Crystals*. – 2015. – V. 42, N. 7. – P. 959–963.
101. Tuning the phase transition temperature of ferronematics with a magnetic field / T. Tóth-Katona, V. Gdovinová, N. Tomašovičová et al. // *Soft Matter*. – 2018. – V. 14, N. 9. – P. 1647–1658.
102. Burylov, S. V. Ferronematics: On the development of the continuum theory approach / S. V. Burylov, Yu. L. Raikher // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – V. 85, N. 1-3. – P. 74–76.

103. Kadivar, E. The influence of surface effects on Frederiks transition in nematic liquid crystal doped with ferroelectric nanoparticles / E. Kadivar, M. Farrokhbin // Chinese Physics B. – 2018. – V. 27, N. 4. – P. 046801.
104. Lopatina, L. M. Theory of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystals / L. M. Lopatina, J. V. Selinger // Physical Review Letters. – 2009. – V. 102, N. 19. – P. 197802.
105. Lopatina, L. M. Maier-Saupe-type theory of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystals / L. M. Lopatina, J. V. Selinger // Physical Review E. – 2011. – V. 84, N. 4. – P. 041703.
106. Gorkunov, M. V. Mean-field theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles / M. V. Gorkunov, M. A. Osipov // Soft Matter. – 2011. – V. 7, N. 9. – P. 4348–4356.
107. Phase separation effects and the nematic–isotropic transition in polymer and low molecular weight liquid crystals doped with nanoparticles / M. V. Gorkunov, G. A. Shandryuk, A. M. Shatalova et al. // Soft Matter. – 2013. – V. 9, N. 13. – P. 3578–3588.
108. Raikher, Y. L. Mean-field description of the order–disorder phase transition in ferronematics / Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, A. N. Zakhlevnykh // Soft Matter. – 2013. – V. 9, N. 1. – P. 177–184.
109. Raikher, Yu. L. Magnetic relaxation in ferronematics in the mean-field description / Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 267. – P. 367–376.
110. Kinkead, B. Effects of size, capping agent, and concentration of CdSe and CdTe quantum dots doped into a nematic liquid crystal on the optical and electro-optic properties of the final colloidal liquid crystal mixture / B. Kinkead, T. Hegmann // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20, N. 3. – P. 448–458.
111. Liu, G.-X. Magneto–optical effect of TEB30A liquid crystal doped with

- thulium oxides / G.-X. Liu, X. Jin // Chinese Physics B. – 2014. – V. 23, N. 4. – P. 044216.
112. Cuetos, A. Thermotropic Biaxial Liquid Crystalline Phases in a Mixture of Attractive Uniaxial Rod and Disk Particles / A. Cuetos, A. Galindo, G. Jackson // Physical Review Letters. – 2008. – V. 101, N. 23. – P. 237802.
113. Krasna, M. Symmetry breaking and structure of a mixture of nematic liquid crystals and anisotropic nanoparticles / M. Krasna, M. Cvetko, M. Ambrožič // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2010. – V. 6, N. 74. – P. 1–7.
114. Peroukidis, S. D. Spontaneous ordering of magnetic particles in liquid crystals: From chains to biaxial lamellae / S. D. Peroukidis, S. H. L. Klapp // Physical Review E. – 2015. – V. 92, N. 1. – P. 010501.
115. Peroukidis, S. D. Tunable structures of mixtures of magnetic particles in liquid-crystalline matrices / S. D. Peroukidis, K. Lichtner, S. H. L. Klapp // Soft Matter. – 2015. – V. 11, N. 30. – P. 5999–6008.
116. Biaxial ferromagnetic liquid crystal colloids / Q. Liu, P. J. Ackerman, T. C. Lubensky, I. I. Smalyukh // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2016. – V. 113, N. 38. – P. 10479–10484.
117. Electrostatically controlled surface boundary conditions in nematic liquid crystals and colloids / H. Mundoor, B. Senyuk, M. Almansouri et al. // Science advances. – 2019. – V. 5, N. 9. – P. eaax4257.
118. Peroukidis, S. D. Field-induced anti-nematic and biaxial ordering in binary mixtures of discotic mesogens and spherical magnetic nanoparticles / S. D. Peroukidis, S. H. L. Klapp, A. G. Vanakaras // Soft Matter. – 2020. – V. 16, N. 47. – P. 10667–10675.
119. Ajiki, H. Magnetic properties of carbon nanotubes / H. Ajiki, T. Ando // Journal of the Physical Society of Japan. – 1993. – V. 62, N. 7. – P. 2470–2480.

120. Byszewski, P. Magnetic susceptibility of carbon nanotubes / P. Byszewski, M. Baran // *Europhysics Letters*. – 1995. – V. 31, N. 7. – P. 363–366.
121. Magnetic Susceptibility of Molecular Carbon: Nanotubes and Fullerite / A. P. Ramirez, R. C. Haddon, O. Zhou et al. // *Science*. – 1994. – V. 265, N. 5168. – P. 84–86.
122. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945–972.
123. Цебро, В. И. Незатухающие токи и захват магнитного потока в много-связной углеродной нанотрубной структуре / В. И. Цебро, О. Е. Омеляновский // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т. 170, № 8. – С. 906–912.
124. Tsui, F. Anisotropic magnetic susceptibility of multiwalled carbon nanotubes / F. Tsui, L. Jin, O. Zhou // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 76, N. 11. – P. 1452–1454.
125. Estimation of magnetic susceptibility anisotropy of carbon nanotubes using magnetophotoluminescence / S. Zaric, G. N. Ostojic, J. Kono et al. // *Nano letters*. – 2004. – V. 4, N. 11. – P. 2219–2221.
126. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>C, капсулированных в углеродных нанотрубках / С. В. Комогорцев, Р. С. Исхаков, А. Д. Балаев и др. // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49, № 4. – С. 700–703.
127. Large Anisotropy in the Magnetic Susceptibility of Metallic Carbon Nanotubes / T. A. Searles, Y. Imanaka, T. Takamasu et al. // *Physical Review Letters*. – 2010. – V. 105, N. 1. – P. 017403.
128. Cirtoaje, C. Measurement of magnetic anisotropy of multiwalled carbon nanotubes in nematic host / C. Cirtoaje, E. Petrescu // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2016. – V. 84. – P. 244–248.

129. Magnetic Orientation and Magnetic Properties of a Single Carbon Nanotube / M. Fujiwara, E. Oki, M. Hamada et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – V. 105, N. 18. – P. 4383–4386.
130. Fujiwara, M. Magnetic orientation of carbon nanotubes at temperatures of 231 K and 314 K / M. Fujiwara, K. Kawakami, Y. Tanimoto // *Molecular Physics*. – 2002. – V. 100, N. 8. – P. 1085–1088.
131. Dresselhaus, M. S. *Introduction to Carbon Materials Research* / M. S. Dresselhaus, P. Avouris // *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* / ed. by Mildred S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2001. – P. 1–9.
132. Characterization of Carbon Nanotubes / M. Jeníková, K. Zakuřanská, J. Kováč et al. // *Acta Physica Polonica A*. – 2017. – V. 131, N. 4. – P. 952–954.
133. Hung, N. T. Thermoelectric properties of carbon nanotubes / N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, S. Riichiro // *Energies*. – 2019. – V. 12, N. 23. – P. 4561.
134. Lisetski, L. Effects of Dispersed Carbon Nanotubes and Emerging Supramolecular Structures on Phase Transitions in Liquid Crystals: Physico-Chemical Aspects / L. Lisetski, L. Bulavin, N. Lebovka // *Liquids*. – 2023. – V. 3, N. 2. – P. 246–277.
135. van der Schoot, P. Alignment of carbon nanotubes in nematic liquid crystals / P. van der Schoot, V. Popa-Nita, S. Kralj // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – V. 112, N. 15. – P. 4512–4518.
136. Popa-Nita V. and Kralj, S. Liquid crystal-carbon nanotubes mixtures / S. Popa-Nita, V. and Kralj // *The Journal of chemical physics*. – 2010. – V. 132, N. 2. – P. 024902.
137. Popa-Nita, V. Mixtures composed of liquid crystals and carbon nanotubes /

- V. Popa-Nita // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – V. 140, N. 16. – P. 164905.
138. Popa-Nita, V. The phase behavior of rigid rods in an anisotropic mean field with applications to carbon nanotubes in nematic liquid crystals / V. Popa-Nita // The Journal of Chemical Physics. – 2015. – V. 143, N. 9. – P. 094901.
139. Феноменологическая теория фазовых переходов в растворах нанотрубок в жидком кристалле / Л. А. Солдатов, Л. А. Кладенок, Е. С. Ларин, А. Н. Садков // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2014. – Т. 78, № 8. – С. 953–953.
140. Flexoelectric coefficients enhancement via doping carbon nanotubes in nematic liquid crystal host / F. Moghadas, J. B. Poursamad, M. Sahrai, M. Emdadi // The European Physical Journal E. – 2019. – V. 42. – P. 1–8.
141. Lahiri, T. Theoretical study on the effect of electric field for carbon nanotubes dispersed in nematic liquid crystal / T. Lahiri, S. K. Pushkar, P. Poddar // Physica B: Condensed Matter. – 2020. – V. 588. – P. 412177.
142. Petrescu, E. Dynamic behavior of a nematic liquid crystal with added carbon nanotubes in an electric field / E. Petrescu, C. Cirtoaje // Beilstein journal of nanotechnology. – 2018. – V. 9, N. 1. – P. 233–241.
143. Relaxation phenomena in nematic liquid crystals with multiwall carbon nanotubes adding / C. Cîrtoaje, V. Stoian, E. Petrescu, C. Moțoc // Smart Sensors, Actuators, and MEMS VII; and Cyber Physical Systems / SPIE. – V. 9517. – 2015. – P. 355–364.
144. Cirtoaje, C. The influence of single-walled carbon nanotubes on the dynamic properties of nematic liquid crystals in magnetic field / C. Cirtoaje, E. Petrescu // Materials. – 2019. – V. 12, N. 24. – P. 4031.



145. de Gennes, P. G. The physics of liquid crystals / P. G. de Gennes, J. Prost. – Oxford: Clarendon Press, 1993. – 596 p.
146. Stewart, I. W. The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals: A Mathematical Introduction / I. W. Stewart. – London: Taylor & Francis, 2004. – 360 p.
147. Petrescu, E. Electric Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Dispersed in Liquid Crystals and Their Influence on Freedericksz Transitions / E. Petrescu, C. Cirtoaje // Nanomaterials. – 2022. – V. 12, N. 7. – P. 1119.
148. Matsuyama, A. Theory of binary mixtures of a rodlike polymer and a liquid crystal / A. Matsuyama // The Journal of chemical physics. – 2010. – V. 132, N. 21. – P. 214902.
149. Matsuyama, A. Phase diagrams of binary mixtures of liquid crystals and rodlike polymers in the presence of an external field / A. Matsuyama, T. Ueda // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – V. 136, N. 22. – P. 224904.
150. Flory, P. J. Principles of polymer chemistry / P. J. Flory. – New York: Cornell university press, 1953. – 687 p.
151. Physical properties of aqueous suspensions of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) nanorods: Part I: In the isotropic phase / B. J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré et al. // The European Physical Journal E. – 2004. – V. 13, N. 3. – P. 291–308.
152. Physical properties of aqueous suspensions of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) nanorods: Part II: In the nematic phase / B. J. Lemaire, P. Davidson, D. Petermann et al. // The European Physical Journal E. – 2004. – V. 13, N. 3. – P. 309–319.
153. The complex phase behaviour of suspensions of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) nanorods in a magnetic field / B. J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré et al. // Faraday discussions. – 2005. – V. 128. – P. 271–283.

154. Wensink, H. H. Nematic order of model goethite nanorods in a magnetic field / H. H. Wensink, G. J. Vroege // *Physical Review E*. – 2005. – V. 72, N. 3. – P. 031708.
155. Magnetic-field-induced nematic–nematic phase separation and droplet formation in colloidal goethite / E. Van den Pol, A. A. Verhoeff, A. Lupascu et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – V. 23, N. 19. – P. 194108.
156. Ageing in a system of polydisperse goethite boardlike particles showing rich phase behaviour / A. B. G. M. Leferink op Reinink, E. Van Den Pol, D. V. Byelov et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24, N. 46. – P. 464127.
157. Effect of external magnetic field on tribological properties of goethite (a-FeOOH) based nanofluids / V. Zin, F. Agresti, S. Barison et al. // *Tribology international*. – 2018. – V. 127. – P. 341–350.
158. **Петров, Д. А.** Физика мягких конденсированных сред. Межчастичные взаимодействия и фазовые переходы / **Д. А. Петров**; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2019. – 88 с.
159. Singh, S. Phase transitions in liquid crystals / S. Singh // *Physics Reports*. – 2000. – V. 324. – P. 107–269.
160. Dierking, I. Textures of liquid crystals / I. Dierking. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2003. – 218 p.
161. Prakash, J. Aligning liquid crystal materials through nanoparticles: A review of recent progress / J. Prakash, A. Kumar, S. Chauhan // *Liquids*. – 2022. – V. 2, N. 2. – P. 50–71.
162. Guo, T. Symmetry arguments and the totalitarian principle in the physics of liquid crystals and other condensed matter systems / T. Guo, X. Zheng, P. Palffy-Muhoray // *Liquid Crystals*. – 2023. – P. 1–12.

163. S. Chandrasekhar, F. R. S. Liquid crystals / F. R. S. S. Chandrasekhar. – Cambridge: Cambridge University Press, 1993. – 480 p.
164. Khoo, I.-C. Liquid Crystals / I.-C. Khoo. Wiley Series in Pure and Applied Optics. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2022. – 402 p.
165. Blinov, L. M. Structure and Properties of Liquid Crystals / L. M. Blinov. – Dordrecht: Springer, 2011. – 439 p.
166. Stephen, M. J. Physics of liquid crystals / M. J. Stephen, Joseph P. Straley // Reviews of Modern Physics. – 1974. – V. 46, N. 4. – P. 617.
167. Denis, A. Introduction to liquid crystals / A. Denis // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 267. – P. 520–541.
168. Maier, W. Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes / W. Maier, A. Saupe // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1958. – V. 13, N. 7. – P. 564–566.
169. Maier W. and Saupe, A. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil II. / A. Maier, W. and Saupe // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1959. – V. 14, N. 10. – P. 882–889.
170. Maier, Wilhelm. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil II / Wilhelm Maier, Alfred Saupe // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1960. – V. 15, N. 4. – P. 287–292.
171. Gorsky, W. Röntgenographische untersuchung von umwandlungen in der legierung Cu Au / W. Gorsky // Zeitschrift für Physik. – 1928. – V. 50, N. 1-2. – P. 64–81.
172. Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Ч. 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2002. – 616 с.
173. Толедано, Ж.-К. Теория Ландау фазовых переходов / Ж.-К. Толедано, П. Толедано. – М.: Мир, 1994. – 462 с.
174. Изюмов, Ю. А. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю. А. Изюмов, В. Н Сыромятников. – М.: Наука, 1984. – 248 с.

175. Thermodynamic Behavior of an Ideal Ferromagnet / W. Heisenberg, F. Bloch, E. C. Stoner et al. // *Z. Physik*. – 1928. – V. 49. – P. 619–1230.
176. Вонсовский, С. В. Магнетизм: магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков / С. В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
177. Coincident molecular auxeticity and negative order parameter in a liquid crystal elastomer / D. Mistry, S. D. Connell, S. L. Mickthwaite et al. // *Nature communications*. – 2018. – V. 9, N. 1. – P. 5095.
178. Liquid crystal elastomer shell actuators with negative order parameter / V. S. R. Jampani, R. H. Volpe, K. Reguengo de Sousa et al. // *Science advances*. – 2019. – V. 5, N. 4. – P. eaaw2476.
179. Avendaño, C. Liquid crystalline and antinematic behavior of shape-persistent macrocycles from molecular-dynamics simulations / C. Avendaño, E. A. Müller // *Physical Review E*. – 2009. – V. 80, N. 6. – P. 061702.
180. Electric-field-induced perfect anti-nematic order in isotropic aqueous suspensions of a natural beidellite clay / I. Dozov, E. Paineau, P. Davidson et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – V. 115, N. 24. – P. 7751–7765.
181. Stroobants, A. Liquid crystal phase transitions in a solution of rodlike and disklike particles / A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1984. – V. 88, N. 16. – P. 3669–3674.
182. Thermotropic biaxial nematic liquid crystals / L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, E. T. Samulski // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92, N. 14. – P. 145505.
183. Poulin, P. How to achieve a successful biaxial marriage / P. Poulin // *Science*. – 2018. – V. 360, N. 6390. – P. 712–713.

184. Field-induced anti-nematic ordering in assemblies of anisotropically polarizable particles / T. Bellini, M. Buscaglia, F. Leporati et al. // *Europhysics Letters*. – 2001. – V. 55, N. 3. – P. 362–368.
185. Мэйсон, Э. Вириальные уравнения состояния / Э. Мэйсон, Т. Сперлинг. – М.: Мир, 1972. – 280 с.
186. Майер, Дж. Статистическая механика / Дж. Майер, М. Гепперт-Майер. – М.: Мир, 1980. – 544 с.
187. Квасников, И. А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем: Статистическая физика / И. А. Квасников. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 432 с.
188. Ансельм, А. И. Основы статистической физики и термодинамики / А. И. Ансельм. – М.: Наука, 1973. – 424 с.
189. Salpeter, E. E. On Mayer's theory of cluster expansions / E. E. Salpeter // *Annals of Physics*. – 1958. – V. 5, N. 3. – P. 183–223.
190. Barker, J. A. What is "liquid"? Understanding the states of matter / J. A. Barker, D. Henderson // *Reviews of Modern Physics*. – 1976. – V. 48, N. 4. – P. 587.
191. Onsager, L. The Effects of Shape on The Interaction of Colloidal Particles / L. Onsager // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1949. – V. 51, N. 4. – P. 627–659.
192. Гросберг, А. Ю. Статистическая физика макромолекул / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. – М.: Наука, 1989. – 344 с.
193. Odijk, T. Theory of the isotropic-liquid crystal phase separation for a solution of bidisperse rodlike macromolecules / T. Odijk, H. N. W. Lekkerkerker // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – V. 89, N. 10. – P. 2090–2096.

194. Kayser, R. F. Bifurcation in Onsager's model of the isotropic-nematic transition / R. F. Kayser, H. J. Raveché // *Physical Review A*. – 1978. – V. 17, N. 6. – P. 2067–2072.
195. Wensink, H. H. Biaxial versus uniaxial nematic stability in asymmetric rod-plate mixtures / H. H. Wensink, G. J. Vroege, H. N. W. Lekkerkerker // *Physical Review E*. – 2002. – V. 66, N. 4. – P. 041704.
196. Chatterjee, A. P. Percolation in polydisperse systems of aligned rods: A lattice-based analysis / A. P. Chatterjee // *The Journal of chemical physics*. – 2014. – V. 140, N. 20. – P. 204911.
197. Luckhurst, G. R. Why is the Maier-Saupe theory of nematic liquid crystals so successful? / G. R. Luckhurst, C. Zannoni // *Nature*. – 1977. – V. 267, N. 5610. – P. 412–414.
198. Israelachvili, J. N. Intermolecular and surface forces / J. N. Israelachvili. – Boston: Academic Press, 2011. – 704 p.
199. Palfy-Muhoray, P. The single particle potential in mean-field theory / P. Palfy-Muhoray // *American Journal of Physics*. – 2002. – V. 70, N. 4. – P. 433–437.
200. Захлевных, А. Н. Об одной простой молекулярно-статистической модели жидкокристаллической суспензии анизометричных частиц / А. Н. Захлевных, М. С. Лубнин, **Д. А. Петров** // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2016. – Т. 150, № 5. – С. 1041–1051.
201. Zakhlevnykh, A. N. A simple model of liquid-crystalline magnetic suspension of anisometric particles / A. N. Zakhlevnykh, M. S. Lubnin, **D. A. Petrov** // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 431. – P. 62–65.
202. **Petrov, D. A.** Molecular-statistical theory of ferromagnetic liquid crystal suspensions / **D. A. Petrov** // *Physical Review E*. – 2020. – V. 101, N. 3. – P. 030701(R).

203. **Петров, Д. А.** Теория ферромагнитного упорядочения коллоидной суспензии магнитных частиц в жидком кристалле / **Д. А. Петров**, П. К. Скоков // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2020. – Т. 20, № 4. – С. 63–71.
204. **Петров, Д. А.** К молекулярно-статистической теории ферромагнитных жидкокристаллических суспензий / **Д. А. Петров** // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2022. – Т. 86, № 2. – С. 165–169.
205. **Петров, Д. А.** Ориентационное упорядочение жидкокристаллической суспензии углеродных нанотрубок в магнитном поле / **Д. А. Петров**, А. Н. Захлевных, А. В. Манцуров // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2018. – Т. 154, № 2 (8). – С. 415–428.
206. **Petrov, D. A.** Statistical theory of magnetic field induced phase transitions in negative diamagnetic anisotropy liquid crystals doped with carbon nanotubes / **D. A. Petrov**, A. N. Zakhlevnykh // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 287. – P. 110901.
207. **Petrov, D. A.** Liquid-crystal composites of carbon nanotubes in a magnetic field: Bridging continuum theory and a molecular-statistical approach / **D. A. Petrov** // Physical Review E. – 2023. – V. 107, N. 5. – P. 054701.
208. **Петров, Д. А.** Жидкокристаллические композиты углеродных нанотрубок в магнитном поле: Переход от молекулярно-статистической модели к феноменологической теории / **Д. А. Петров** // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2023. – Т. 87, № 3. – С. 402–407.
209. Zakhlevnykh, A. N. Threshold magnetic fields and Fréedericksz transition in a ferronematic / A. N. Zakhlevnykh // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V. 269, N. 2. – P. 238–244.
210. Inverse Frederiks effect and bistability in ferronematic cells / V. I. Zadorozhnii, V. Yu. Reshetnyak, A. V. Kleshchonok et al. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2007. – V. 475, N. 1. – P. 221–231.

211. The Frederiks effect and related phenomena in ferronematic materials / V. I. Zadorozhnyi, Timothy J. Sluckin, V. Yu. Reshetnyak, K. S. Thomas // SIAM Journal on Applied Mathematics. – 2008. – V. 68, N. 6. – P. 1688–1716.
212. Makarov, D. V. Tricritical phenomena at the Fréedericksz transition in ferronematic liquid crystals / D. V. Makarov, A. N. Zakhlevnykh // Physical Review E. – 2010. – V. 81, N. 5. – P. 051710.
213. Zakhlevnykh, A. N. Magnetic field induced orientational transitions in soft compensated ferronematics / A. N. Zakhlevnykh, **D. A. Petrov** // Phase Transitions. – 2014. – V. 87, N. 1. – P. 1–18.
214. Zakhlevnykh, A. N. Weak coupling effects and re-entrant transitions in ferronematic liquid crystals / A. N. Zakhlevnykh, **D. A. Petrov** // Journal of Molecular Liquids. – 2014. – V. 198. – P. 223–233.
215. Zakhlevnykh, A. N. Orientational bistability in ferronematic liquid crystals with negative diamagnetic anisotropy / A. N. Zakhlevnykh, **D. A. Petrov** // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – V. 393. – P. 517–525.
216. Zakhlevnykh, A. N. Orientational bistability and magneto-optical response in compensated ferronematic liquid crystals / A. N. Zakhlevnykh, **D. A. Petrov** // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – V. 401. – P. 188–195.
217. Захлевных, А. Н. Ориентационные переходы в антиферромагнитных жидких кристаллах / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров** // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, № 9. – С. 1841–1850.
218. Захлевных, А. Н. Влияние флексоэлектрического эффекта на ориентационные переходы в ферронематических жидких кристаллах / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров** // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85, № 9. – С. 25–38.



219. Захлевных, А. Н. Пространственные искажения ориентационной структуры ферронематика во внешних полях / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров** // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86, № 4. – С. 53–62.
220. Захлевных, А. Н. Ориентационные переходы в ферромагнитных жидких кристаллах с бистабильным сцеплением коллоидных частиц с матрицей / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров** // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 150, № 4. – С. 793–806.
221. **Petrov, D. A.** Stratification of ferroparticles caused by gravitational and magnetic fields in soft ferronematics / **D. A. Petrov**, A. V. Makurin // Journal of Physics: Conference Series. – V. 1389. – 2019. – P. 012058.
222. Fréedericksz transitions in 6CB based ferronematics—effect of magnetic nanoparticles size and concentration / K. Zakutanská, **D. Petrov**, P. Korčanský et al. // Materials. – 2021. – V. 14, N. 11. – P. 3096.
223. Захлевных, А. Н. Ориентационные переходы в слое ферронематика с мягким сцеплением на границах / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров** // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. – 2014. – № 1 (26). – С. 32–42.
224. Захлевных, А. Н. Трикритические явления в слое ферронематика с мягким сцеплением на границах / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров** // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. – 2014. – № 2-3 (27-28). – С. 42–51.
225. Захлевных, А. Н. Бистабильные явления в коллоидной суспензии магнитных наночастиц в жидком кристалле / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров**, Д. В. Семенов // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. – 2015. – № 2 (30). – С. 5–12.
226. **Петров, Д. А.** Ориентационные переходы в магнитокомпенсированных ферронематиках с гомеотропным сцеплением частиц с матрицей / **Д. А. Петров**, П. К. Скоков // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. – 2017. – № 1 (35). – С. 31–40.

227. Захлевных, А. Н. Ориентационная бистабильность и фазовые переходы первого рода в жидкокристаллических наносuspensionях / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров** // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2017. – № 3. – С. 30–35.
228. **Петров, Д. А.** Магнитоориентационный отклик ферронематика с наклонным сцеплением директора и намагниченности / **Д. А. Петров**, Р. Р. Ханнанов // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. – 2021. – № 2. – С. 48–58.
229. **Petrov, D. A.** Magnetic field induced orientational transitions in liquid crystals doped with carbon nanotubes / **D. A. Petrov**, Р. К. Skokov, А. N. Zakhlevnykh // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2017. – V. 8. – P. 2807–2817.
230. Magnetic segregation effect in liquid crystals doped with carbon nanotubes / **D. A. Petrov**, Р. К. Skokov, А. N. Zakhlevnykh, D. V. Makarov // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2019. – V. 10. – P. 1464–1474.
231. Захлевных, А. Н. Влияние ферромагнитных углеродных нанотрубок на магнитные переходы в жидких кристаллах / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров**, П. К. Скоков // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2018. – Т. 154, № 4 (10). – С. 897–908.
232. Ferromagnetic and antiferromagnetic liquid crystal suspensions: Experiment and theory / S. Burylov, **D. Petrov**, V. Lackova et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 321. – P. 114467.
233. **Петров, Д. А.** Индуцируемая полем стратификация частиц гетита в нематической матрице / **Д. А. Петров**, Р. Р. Ханнанов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2022. – Т. 22, № 4. – С. 73–82.
234. Князева, Л. И. Эффекты анизотропии поверхностного сцепления высокого порядка в ферронематических жидких кристаллах / Л. И. Кня-

- зева, Д. В. Макаров // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 78–87.
235. Lahiri, T. Freedericksz transition in ferronematic liquid crystal under weak anchoring conditions / T. Lahiri, S. K. Pushkar, P. Poddar // *Physica Scripta*. – 2021. – V. 96, N. 12. – P. 125733.
236. Liebert, L. Optical microscopic observation of depletion layers, in a calamitic ferronematic lyomesophase / L. Liebert, A. M. F. Neto // *Journal de Physique Lettres*. – 1984. – V. 45, N. 4. – P. 173–178.
237. Makarov, D. V. Reentrant phase transitions in ferronematic liquid crystals / D. V. Makarov, A. N. Zakhlevnykh // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2012. – V. 553, N. 1. – P. 199–210.
238. Makarov, D. V. Interplay between dipole and quadrupole modes of field influence in liquid-crystalline suspensions of ferromagnetic particles / D. V. Makarov, A. N. Zakhlevnykh // *Soft Matter*. – 2012. – V. 8, N. 24. – P. 6493–6503.
239. Райхер, Ю. Л. Индуцированная полем стратификация магнитной примеси в плоском слое ферронематика / Ю. Л. Райхер, С. В. Бурьлов // *Известия академии наук СССР. Серия физическая*. – 1987. – Т. 51, № 6. – С. 1098–1103.
240. Бурьлов, С. В. Влияние магнитного поля на твист-структуру ферронематика / С. В. Бурьлов, Ю. Л. Райхер // *Магнитная Гидродинамика*. – 1988. – № 1. – С. 30–34.
241. Weak anchoring effects in ferronematic systems / S. V. Burylov, V. I. Zadorozhnyi, I. P. Pinkevich et al. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2002. – V. 252. – P. 153–155.
242. Zakhlevnykh, A. N. First order orientational transitions in ferronematic liquid crystals / A. N. Zakhlevnykh, O. R. Semenova // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2011. – V. 540, N. 1. – P. 219–226.

243. Захлевных, А. Н. Ориентационные переходы в слое ферронематика с бистабильным сцеплением на границе / А. Н. Захлевных, О. Р. Семенова // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, № 2. – С. 1–9.
244. Захлевных, А. Н. Трикритические явления в ферронематических жидких кристаллах / А. Н. Захлевных, О. Р. Семенова // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, № 8. – С. 1–10.
245. Meyer, R. B. Piezoelectric effects in liquid crystals / R. B. Meyer // Physical Review Letters. – 1969. – V. 22, N. 18. – P. 918.
246. Derzhanski, A. One-dimensional dielectric-flexoelectric deformations in nematic layers / A. Derzhanski, A. G. Petrov, M. D. Mitov // Journal de Physique. – 1978. – V. 39, N. 3. – P. 273–285.
247. Lee, S. D. Symmetry-breaking effect of interfacial interactions on electro-optical properties of liquid crystals / S. D. Lee, J. S. Patel // Physical Review Letters. – 1990. – V. 65, N. 1. – P. 56.
248. Flexoelectricity and alignment phase transitions in nematic liquid crystals / R. Barberi, G. Barbero, Z. Gabbasova, A. Zvezdin // Journal de Physique II. – 1993. – V. 3, N. 1. – P. 147–164.
249. Brown, C. V. Influence of flexoelectricity above the nematic Fréedericksz transition / C. V. Brown, N. J. Mottram // Physical Review E. – 2003. – V. 68, N. 3. – P. 031702.
250. The influences of surface polarization on NLC cells / L. Jinwei, Z. Suhua, Y. Yuying et al. // Liquid Crystals. – 2007. – V. 34, N. 12. – P. 1425–1431.
251. Reshetnyak, V. Effective dielectric function of ferroelectric LC suspensions / V. Reshetnyak // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2004. – V. 421, N. 1. – P. 219–224.
252. Reshetnyak, V. Yu. Fredericksz transition threshold in nematic liquid crystals filled with ferroelectric nano-particles / V. Yu. Reshetnyak, S. M. She-

- lestiuk, T. J. Sluckin // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2006. – V. 454, N. 1. – P. 201–603.
253. Shelestiuk, S. M. Frederiks transition in ferroelectric liquid-crystal nanosuspensions / S. M. Shelestiuk, V. Yu. Reshetnyak, T. J. Sluckin // *Physical Review E*. – 2011. – V. 83, N. 4. – P. 041705.
254. Ghandevosyan, A. A. Decrease in the threshold of electric Fredericksz transition in nematic liquid crystals doped with ferroelectric nanoparticles / A. A. Ghandevosyan, R. S. Hakobyan // *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)*. – 2012. – V. 47. – P. 33–35.
255. On the stability of homogeneous orientation in the plane-parallel cell of a liquid crystal doped with nanoparticles / M. R. Hakobyan, A. A. Ghandevosyan, R. S. Hakobyan, Yu. S. Chilingaryan // *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)*. – 2014. – V. 49. – P. 196–201.
256. Cîrtoaje, C. Electrical Fredericksz transitions in nematic liquid crystals containing ferroelectric nanoparticles / C. Cîrtoaje, E. Petrescu, V. Stoian // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2015. – V. 67. – P. 23–27.
257. Cirtoaje, C. Ferroelectric Particles in Nematic Liquid Crystals with Soft Anchoring / C. Cirtoaje // *Molecules*. – 2021. – V. 26, N. 4. – P. 1166.
258. Farrokhbin, M. Effects of surface anchoring on the electric Frederiks transition in ferronematic systems / M. Farrokhbin, E. Kadivar // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2016. – V. 462. – P. 725–736.
259. Behaviour of nematic liquid crystals doped with ferroelectric nanoparticles in the presence of an electric field / M. Emdadi, J. B. Poursamad, M. Sahrai, F. Moghaddas // *Molecular Physics*. – 2018. – V. 116, N. 12. – P. 1650–1658.
260. Naseri, R. Polarization grating based on liquid crystals doped with fer-

- roelectric nanoparticles / R. Naseri, S. Shoarinejad // *Liquid Crystals*. – 2020. – V. 47, N. 12. – P. 1863–1875.
261. Fréedericksz, V. Forces causing the orientation of an anisotropic liquid / V. Fréedericksz, V. Zolina // *Transactions of the Faraday Society*. – 1933. – V. 29, N. 140. – P. 919–930.
262. Свидетельство о госрегистрации программы для ЭВМ 2023669288. Рос. Федерация. Температурные фазовые переходы в жидкокристаллических композитах анизометричных частиц / **Д. А. Петров**, Н. И. Задорожный; правообладатель ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет». – № 2023668746; заявл. 13.09.2023; зарегистр. 13.09.2023; опубл. 13.09.2023, Бюл. № 9. – 1 с.
263. Berlin, T. H. The spherical model of a ferromagnet / T. H. Berlin, М. Кас // *Physical Review*. – 1952. – V. 86, N. 6. – P. 821.
264. Stanley, H. E. Spherical model as the limit of infinite spin dimensionality / H. E. Stanley // *Physical Review*. – 1968. – V. 176, N. 2. – P. 718.
265. Baxter, R. J. Exactly solved models in statistical mechanics / R. J. Baxter. – London : Academic press, 1982. – 486 p.
266. Vertogen, G. A simple molecular statistical treatment of nematics / G. Vertogen, B. W. Van der Meer // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 1979. – V. 99, N. 1-2. – P. 237–250.
267. On the phase transitions of 8CB/Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> liquid crystal nanocolloids / Y. Lin, R. Douali, F. Dubois et al. // *The European Physical Journal E*. – 2015. – V. 38. – P. 1–8.
268. Effect of nonmesogenic impurities on the liquid crystalline phase transitions of octylcyanobiphenyl / Katleen Denolf, George Cordoyiannis, Christ Glorieux, Jan Thoen // *Physical Review E*. – 2007. – V. 76, N. 5. – P. 051702.
269. Nanoparticle induced director distortion and disorder in liquid crystal-nanoparticle dispersions / M. Gupta, I. Satpathy, A. Roy, R. Pratibha //

- Journal of colloid and interface science. – 2010. – V. 352, N. 2. – P. 292–298.
270. Electrical and electro-optical parameters of 4'-octyl-4-cyanobiphenyl nematic liquid crystal dispersed with gold and silver nanoparticles / R. S. Mishra, M. and Dabrowski, J. K. Vij, A. Mishra, R. Dhar // *Liquid Crystals*. – 2015. – V. 42, N. 11. – P. 1580–1590.
271. Thermal and optical study of semiconducting CNTs-doped nematic liquid crystalline material / T Vimal, D. P. Singh, S. K. Gupta et al. // *Phase Transitions*. – 2016. – V. 89, N. 6. – P. 632–642.
272. Doping liquid crystals with nanoparticles. A computer simulation of the effects of nanoparticle shape / S. Orlandi, E. Benini, I. Miglioli et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18, N. 4. – P. 2428–2441.
273. Effect of carbon nanotubes on phase transitions of nematic liquid crystals / H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita, T. Kyu // *Liquid crystals*. – 2005. – V. 32, N. 7. – P. 815–821.
274. Phase transitions in liquid crystal doped with magnetic particles of different shapes / P. Kopčanský, N. Tomašovičová, M. Koneracká et al. // *International Journal of Thermophysics*. – 2011. – V. 32. – P. 807–817.
275. Effect of shape biaxiality on the phase behavior of colloidal liquid-crystal monolayers / M. González-Pinto, Y. Martínez-Ratón, E. Velasco, S. Varga // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, N. 9. – P. 6389–6400.
276. Aligning and Reorienting Carbon Nanotubes with Nematic Liquid Crystals / I. Dierking, G. Scalia, P. Morales, D. LeClere // *Advanced Materials*. – 2004. – V. 16, N. 11. – P. 865–869.
277. Dynamic Response Of Carbon Nanotubes Dispersed In Nematic Liquid Crystal / S. Y. Jeon, K. A. Park, I.-S. Baik et al. // *Nano*. – 2007. – V. 02, N. 01. – P. 41–49.

278. Basu, R. Electro-optic hybrid aligned nematic device utilizing carbon nanotube arrays and two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheet as alignment substrates / R. Basu, D. T. Gess // *Physical Review E*. – 2021. – V. 104, N. 5. – P. 054702.
279. Reorientation of single-wall carbon nanotubes in negative anisotropy liquid crystals by an electric field / Amanda García-García, Ricardo Vergaz, José F. Algorri et al. // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2016. – V. 7. – P. 825–833.
280. Lee, J.-Y. Analogue orientation control of a carbon fibre in a nematic liquid crystal / J.-Y. Lee, B. Lev, J.-H. Kim // *Scientific Reports*. – 2019. – V. 9, N. 1. – P. 20223.
281. Pikin, S. A. Thermodynamic states and symmetry of liquid crystals / S. A. Pikin, V. L. Indenbom // *Soviet Physics Uspekhi*. – 1978. – V. 21, N. 6. – P. 487.
282. Luckhurst, G. R. Biaxial nematic liquid crystals: theory, simulation and experiment / G. R. Luckhurst, T. J. Sluckin. – John Wiley & Sons, 2015. – 408 p.
283. Molecular model of biaxial ordering in nematic liquid crystals composed of flat molecules with four mesogenic groups / M. V. Gorkunov, M. A. Osipov, A. Kocot, J. K. Vij // *Physical Review E*. – 2010. – V. 81, N. 6. – P. 061702.
284. Osipov, M. A. Ferroelectricity in low-symmetry biaxial nematic liquid crystals / M. A. Osipov, M. V. Gorkunov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – V. 22, N. 36. – P. 362101.
285. Tschierske, C. Biaxial nematic phases / C. Tschierske, D. J. Photinos // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20, N. 21. – P. 4263–4294.
286. Pergamenshchik, V. M. Dipolar colloids in nematostatics: tensorial structure, symmetry, different types, and their interaction / V. M. Pergamen-



- shchik, V. A. Uzunova // *Physical Review E*. – 2011. – V. 83, N. 2. – P. 021701.
287. Smalyukh, Ivan I. Knots and other new topological effects in liquid crystals and colloids / Ivan I. Smalyukh // *Reports on Progress in Physics*. – 2020. – V. 83, N. 10. – P. 106601.
288. Vats, A. Emergence of biaxiality in nematic liquid crystals with magnetic inclusions: Some theoretical insights / A. Vats, S. Puri, V. Banerjee // *Physical Review E*. – 2022. – V. 106, N. 4. – P. 044701.
289. Захлевных, А. Н. Двуосные холестерики: температурная зависимость параметров порядка и шага спирали / А. Н. Захлевных, М. И. Шлиомис // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1984. – Т. 86, № 4. – С. 1309–1319.
290. Rosso, Riccardo. Orientational order parameters in biaxial nematics: Polymorphic notation / Riccardo Rosso // *Liquid Crystals*. – 2007. – V. 34, N. 6. – P. 737–748.
291. Emelyanenko, A. V. Molecular theory of helical sense inversions in chiral nematic liquid crystals / A. V. Emelyanenko, M. A. Osipov, D. A. Dunmur // *Physical Review E*. – 2000. – V. 62, N. 2. – P. 2340.
292. Emelyanenko, A. V. Analytical description for the chiral nematic state in terms of molecular parameters / A. V. Emelyanenko // *Physical Review E*. – 2003. – V. 67, N. 3. – P. 031704.
293. Vroege, G. J. Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals / G. J. Vroege, H. N. W. Lekkerkerker // *Reports on Progress in Physics*. – 1992. – V. 55, N. 8. – P. 1241–1309.
294. Mederos, L. Hard-body models of bulk liquid crystals / L. Mederos, E. Velasco, Y. Martínez-Ratón // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – V. 26, N. 46. – P. 463101.
295. Blinov, L. M. *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials* / L. M. Blinov, V. G. Chigrinov. – New York: Springer-Verlag, 1994. – 464 p.

296. Improvement of orientational order and display parameters of liquid crystalline material dispersed with single-wall carbon nanotubes / D. Singh, U. B. Singh, M. B. Pandey et al. // *Materials Letters*. – 2018. – V. 216. – P. 5–7.
297. Laurent, Ch. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter / Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney // *Carbon*. – 2010. – V. 48, N. 10. – P. 2994–2996.
298. Kaiser, P. Stability and Instability of an Uniaxial Alignment Against Biaxial Distortions in the Isotropic and Nematic Phases of Liquid Crystals / P. Kaiser, W. Wiese, S. Hess // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. – 1992. – V. 17, N. 2. – P. 153–170.
299. Two transitions between isotropic and nematic phases in confined liquid crystals / A. V. Emelyanenko, S. Aya, Y. Sasaki et al. // *Physical Review E*. – 2011. – V. 84, N. 4. – P. 041701.
300. Emelyanenko, A. V. Molecular origin of the heterogeneity in the nematic and smectic liquid crystals: Elastic constants, gradients of order parameters, and visualization of small objects / A. V. Emelyanenko, E. S. Filimonova, A. R. Khokhlov // *Physical Review E*. – 2021. – V. 103, N. 2. – P. 022709.
301. Mesomorphism, dielectric permittivity, and ionic conductivity of cholesterol tridecylate doped with few-layer graphite fragments / D. N. Chausov, A. D. Kurilov, A. I. Smirnova et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – V. 374. – P. 121139.
302. Vissenberg, M. C. J. M. Generalized Landau–de Gennes theory of uniaxial and biaxial nematic liquid crystals / M. C. J. M. Vissenberg, S. Stallinga, G. Vertogen // *Physical Review E*. – 1997. – V. 55, N. 4. – P. 4367.
303. Landau description of ferrofluid to ferronematic phase transition / H. Pleiner, E. Jarkova, H.-W. Müller, H. R. Brand // *Magnetohydrodynamics*. – 2001. – V. 37, N. 254. – P. 146.

304. Nematic order in ferrofluids / H. Pleiner, E. Jarkova, H.-W. Müller, H. R. Brand // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – V. 252. – P. 147–149.
305. Zarubin, G. Effective Landau theory of ferronematics / G. Zarubin, M. Bier, S. Dietrich // The Journal of Chemical Physics. – 2018. – V. 149, N. 5. – P. 054505.
306. Khalilov, T. Tricritical phenomena and cascades of temperature phase transitions in a ferromagnetic liquid crystal suspension / T. Khalilov, D. Makarov, **D. Petrov** // Crystals. – 2021. – V. 11, N. 6. – P. 639.
307. Phase behavior of nematic-nanoparticle mixtures / A. Hölbl, A. Ranjkesh, A. Abina et al. // Frontiers in Soft Matter. – 2023. – V. 3. – P. 1193904.
308. Magnetic nanoparticles in a nematic channel: A one-dimensional study / K. Bisht, V. Banerjee, P. Milewski, A. Majumdar // Physical Review E. – 2019. – V. 100, N. 1. – P. 012703.
309. Tailored morphologies in two-dimensional ferronematic wells / K. Bisht, Y. Wang, V. Banerjee, A. Majumdar // Physical Review E. – 2020. – V. 101, N. 2. – P. 022706.
310. Tailored nematic and magnetization profiles on two-dimensional polygons / Y. Han, J. Harris, J. Walton, A. Majumdar // Physical Review E. – 2021. – V. 103, N. 5. – P. 052702.
311. Vats, A. Domain growth in ferronematics: slaved coarsening, emergent morphologies and growth laws / A. Vats, V. Banerjee, S. Puri // Soft Matter. – 2021. – V. 17, N. 9. – P. 2659–2674.
312. Gramsbergen, E. F. Landau theory of the nematic-isotropic phase transition / E. F. Gramsbergen, L. Longa, W. H. de Jeu // Physics Reports. – 1986. – V. 135, N. 4. – P. 195–257.
313. Free energies in the Landau and molecular field approaches / J. Katriel, G. F. Kventsel, G. R. Luckhurst, T. J. Sluckin // Liquid Crystals. – 1986. – V. 1, N. 4. – P. 337–355.

314. Rusakov, V. V. Landau-de Gennes free energy expansion for nematic polymers / V. V. Rusakov, M. I. Shliomis // Journal de Physique Lettres. – 1985. – V. 46, N. 19. – P. 935–943.
315. Molecular-field-theory approach to the Landau theory of liquid crystals: Uniaxial and biaxial nematics / G. R. Luckhurst, S. Naemura, T. J. Sluckin et al. // Physical Review E. – 2012. – V. 85, N. 3. – P. 031705.
316. Леонтович, М. А. О свободной энергии неравновесного состояния / М. А. Леонтович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1938. – Т. 8, № 7. – С. 844–854.
317. Mukherjee, P. K. New phase diagrams in the mixture of rods and plates of biaxial nematic liquid crystals / P. K. Mukherjee // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – V. 220. – P. 742–746.
318. Mukherjee, P. K. Impact of ferroelectric nanoparticles on the dielectric constant of nematic liquid crystals / P. K. Mukherjee // Soft Materials. – 2021. – V. 19, N. 1. – P. 113–116.
319. Slave-master mechanism of thermotropic liquid crystal phase transitional behavior / A. Hölbl, K. Pal, M. Slavinec, S. Kralj // Physica B: Condensed Matter. – 2022. – V. 642. – P. 414142.
320. Lynch, M. D. Organizing carbon nanotubes with liquid crystals / M. D. Lynch, D. L. Patrick // Nano letters. – 2002. – V. 2, N. 11. – P. 1197–1201.
321. Dierking, I. Liquid crystal–carbon nanotube dispersions / I. Dierking, G. Scalia, P. Morales // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97, N. 4. – P. 044309.
322. Scalia, G. Alignment of carbon nanotubes in thermotropic and lyotropic liquid crystals / G. Scalia // ChemPhysChem. – 2010. – V. 11, N. 2. – P. 333–340.

323. Galerne, Y. Interactions of carbon nanotubes in a nematic liquid crystal. I. Theory / Y. Galerne // Physical Review E. – 2016. – V. 93, N. 4. – P. 042702.
324. Dierking, I. Magnetically steered liquid crystal-nanotube switch / I. Dierking, S. E. San // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87, N. 23. – P. 233507.
325. Chen, H.-Y. Electro-optical characteristics of a twisted nematic liquid-crystal cell doped with carbon nanotubes in a DC electric field / H.-Y. Chen, W. Lee // Optical review. – 2005. – V. 12. – P. 223–225.
326. Chen, H.-Y. Suppression of field screening in nematic liquid crystals by carbon nanotubes / H.-Y. Chen, W. Lee // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88, N. 22. – P. 222105.
327. Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell / I.-S. Baik, S. Y. Jeon, S. H. Lee et al. // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87, N. 26. – P. 263110.
328. Microstructure and incubation processes in composite liquid crystalline material (5CB) filled with multi walled carbon nanotubes / L. N. Lisetski, S. S. Minenko, V. V. Ponevchinsky et al. // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 2011. – V. 42, N. 1. – P. 5–14.
329. Свидетельство о госрегистрации программы для ЭВМ 2021619949. Рос. Федерация. Жидкокристаллические композиты дипольных и квадрупольных частиц: расчет равновесной ориентационной и магнитной структуры / Р. Р. Ханнанов, **Д. А. Петров**; правообладатель ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет». – № 2021618922; заявл. 07.06.2021; зарегистр. 18.06.2021; опубл. 18.06.2021, Бюл. № 6. – 1 с.
330. Свидетельство о госрегистрации программы для ЭВМ 2022683520. Рос. Федерация. Расчет ориентационных, магнитных и оптических

характеристик антиферромагнитных жидкокристаллических компози-  
тов / И. А. Чупеев, **Д. А. Петров**; правообладатель ФГАОУ ВО  
«Пермский государственный национальный исследовательский уни-  
верситет». – № 2022682569; заявл. 24.11.2022; зарегистр. 05.12.2022;  
опубл. 05.12.2022, Бюл. № 12. – 1 с.

331. Novel colloidal system: Magnetite-polymer particles/lyotropic liquid crystal under magnetic field / D. Mănăilă-Maximean, C. Cîrtoaje, O. Dănilă, D. Donescu // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2017. – V. 438. – P. 132–137.
332. Lyotropic ferronematics: Magnetic orientational transition in the discotic phase / V. Berejnov, J.-C. Bacri, V. Cabuil et al. // Europhysics Letters. – 1998. – V. 41, N. 5. – P. 507-512.
333. Matuo, C. Y. Time dependence of the magnetic grain concentration and secondary grain aggregation in ferronematic lyotropic liquid crystals subjected to magnetic field gradients / C. Y. Matuo, A. M. Figueiredo Neto // Physical Review E. – 1999. – V. 60, N. 2. – P. 1815.
334. Arantes, F. R. Study of magnetite nanoparticles embedded in lyotropic liquid crystals / F. R. Arantes, A. M. Neto, Figueiredo Neto, D. R. Cornejo // Physics Procedia. – 2010. – V. 9. – P. 2–5.
335. The sensitivity of ferronematics to external magnetic fields / P. Kopčanský, N. Tomašovičová, M. Timko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – V. 200. – 2010. – P. 072055.
336. Magnetic actuation of a thermodynamically stable colloid of ferromagnetic nanoparticles in a liquid crystal / M. F. Prodanov, O. G. Buluy, E. V. Popova et al. // Soft Matter. – 2016. – V. 12, N. 31. – P. 6601–6609.
337. Ferromagnetic nanoparticles suspensions in twisted nematic / C. Cîrtoaje, E. Petrescu, C. Stan, D. Creangă // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2016. – V. 79. – P. 38–43.

338. Dielectric technique to measure the twist elastic constant of liquid crystals: The case of a bent-core material / P. Salamon, N. Éber, J. Seltmann et al. // *Physical Review E*. – 2012. – V. 85, N. 6. – P. 061704.
339. Исследование влияния электрического поля на ориентацию жидкого кристалла в ячейках с неоднородным распределением директора / Е. В. Аксенова, А. А. Каретников, Н. А. Каретников и др. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2016. – Т. 149, № 5. – С. 1087–1095.
340. Determination of anchoring energy, diamagnetic susceptibility anisotropy, and elasticity of some nematics by means of semiempirical method of self-consistent director field / J. Kędzierski, M. A. Kojdecki, Z. Raszewski et al. // *Tenth International Conference on Nonlinear Optics of Liquid and Photorefractive Crystals / SPIE*. – V. 6023. – 2006. – P. 26–40.
341. Measurement of elastic constants of nematic liquid crystals with use of hybrid in-plane-switched cell / E. Nowinowski-Kruszelnicki, J. Kędzierski, Z. Raszewski et al. // *Opto-Electronics Review*. – 2012. – V. 20. – P. 255–259.
342. Effects of manganese (II) titanium oxide nano particles on the physical properties of a room temperature nematic liquid crystal 4-(trans-4'-n-hexylcyclohexyl) isothiocyanatobenzene / H. H. M. Elkhaldi, S. Khandka, N. Yadav et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – V. 268. – P. 223–228.
343. Dielectric and electro-optical properties of a nematic liquid crystalline material with gold nanoparticles / H. H. M. Elkhaldi, S. Khandka, U. B. Singh et al. // *Liquid Crystals*. – 2018. – V. 45, N. 12. – P. 1795–1801.
344. Change in dielectric and electro-optical properties of a nematic material (6CHBT) due to the dispersion of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles / S. N. Paul, R. Dhar, R. Verma et al. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2011. – V. 545, N. 1. – P. 105–1329.

345. Попов, В. А. Влияние слабого сцепления на магнитный переход Фредерикса в ферронематическом жидком кристалле / В. А. Попов, В. Г. Гилев, А. Н. Захлевных // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60, № 7. – С. 1445–1450.
346. Kleman, M. Soft matter physics: an introduction / M. Kleman, O. D. Lavrentovich. – New York: Springer, 2003. – 637 p.