

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



**Петров Данил Александрович**

**ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЯХ  
ДИПОЛЬНЫХ И КВАДРУПОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ**

1.3.3. Теоретическая физика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре физики фазовых переходов ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Официальные оппоненты: **Аксенова Елена Валентиновна**, доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург), исполняющий обязанности заведующего кафедрой статистической физики;

**Ерин Константин Валерьевич**, доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» (г. Ставрополь), профессор кафедры экспериментальной физики;

**Зубарев Андрей Юрьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах.

Защита состоится «20» июня 2024 года в 10:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.04.16 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, к. 248, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5860>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физико-математических наук, доцент  А.С. Овчинников

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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, оптоэлектронике и фотонике, а также в дисплейной технике. 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. В последние годы интенсивно синтезируются и исследуются суспензии на основе нематических ЖК (НЖК) с новыми типами магнитных *дипольных* и *квадрупольных* наночастиц. К первым, например, относятся нанопластины гексаферрита бария, магнитные наностержни и веретенообразные частицы гематита, а ко вторым – углеродные нанотрубки (УНТ). Кроме этого, особый интерес исследователей вызывают ЖК-суспензии *дипольно-квадрупольных* наночастиц, примерами которых являются наностержни гематита или УНТ, наполненные ферромагнетиком или ковалентно функционализированные ферромагнитными частицами. Композитные материалы, состоящие из анизотропных квазиупорядоченных жидкостей и твердых наночастиц, являются типичными представителями мягких конденсированных сред, то есть относительно слабое локальное возмущение может инициировать отклик таких систем на экспериментально легкодоступных масштабах длины и времени. Все это позволяет создать из ЖК-суспензий наночастиц исключительную систему, обладающую уникальными электро- и магнитооптическими свойствами. Несмотря на то что систематические исследования ЖК-композитов анизотропных магнитных наночастиц на-

чались более полувека назад [A1], фундаментальные особенности ориентационных фазовых переходов в таких системах все еще слабо изучены, а построение и развитие теоретических моделей для описания и предсказания различных явлений в ЖК-суспензиях наночастиц весьма востребованы.

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).

**Объект и предмет исследования.** В диссертации исследовались суспензии анизотричных магнитных частиц, УНТ и гетитовых нанострежней на основе НЖК. Предметом исследования являлись ориентационное упорядочение и фазовые переходы, индуцированные температурой и внешним магнитным полем, в ЖК-суспензиях наночастиц.

**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**:

- построение теории среднего поля для ЖК-суспензий анизотричных магнитных наночастиц в рамках сферического приближения;

- построение 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;

- исследование на основе построенных молекулярно-статистических теорий температурных, концентрационных и полевых зависимостей параметров порядка ЖК-суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц, а также изучение влияния конечной энергии ориентационного сцепления частиц с матрицей на ориентационные фазовые переходы;

- вывод разложения свободной энергии ЖК-суспензии УНТ в форме Ландау, используя термодинамический потенциал молекулярно-ста-

тистической теории среднего поля;

- построение континуальной теории суспензий УНТ в НЖК и изучение на ее основе влияния сегрегационных эффектов на ориентационные и магнитооптические явления;

- построение обобщенной континуальной теории 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.

**Положения, выносимые на защиту:**

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

- соответствие температурных зависимостей параметров порядка ЖК и наночастиц, а также зависимостей температуры фазового перехода в изотропную фазу от концентрации, размера частиц и их энергии сцепления с ЖК-матрицей, полученных в рамках сферического приближения, результатам обычной модели среднего поля;

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

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

- континуальная теория 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;

- обобщенная континуальная теория ориентационных переходов в компенсированных и намагниченных ЖК-суспензиях гетитовых наностержней;

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

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

- построена молекулярно-статистическая модель ЖК-суспензий анизотричных 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 существование прямого перехода между планарной и гомеотропной нематическими фазами суспензии, который не описывается в рамках континуальной теории. Изучен магнитоориентационный отклик ЖК-композита и показана воз-

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.

**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 прилегающей 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 национально-исследовательского университета.

**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 молекулярных и кристаллических системах» (Уфа, 2019); Научный семинар «Математическое моделирование свойств магнитных нанокompозитов» с международным участием (он-

лайн, 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).

**Публикации.** 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.

**Личный вклад автора.** Представленные в диссертации результаты получены автором лично либо при его непосредственном участии с определяющим вкладом. Автором лично подготовлены все черновики статей, в которых опубликованы основные результаты диссертации. Работы [16, 21, 23, 24] выполнены автором единолично. Работы [1–7, 9, 14, 28, 29, 32] выполнены в соавторстве с А. Н. Захлевных, который участвовал в постановке задач и выборе методов их решения, а также давал рекомендации по улучшению рукописей статей. В работах [8, 10, 11, 15] автору принадлежат постановка задачи, выбор метода решения, аналитические и численные расчеты. В работах [13, 17, 22, 30, 31, 33, 34] автору принадлежат постановка задачи, выбор метода решения и аналитические расчеты, а численные расчеты проводились соавторами. В работе [18] автору принадлежат теоретическая часть и результаты расчетов. В работе [12] постановка задачи, выбор метода решения и аналитические расчеты проводились совместно с соавторами, при этом основная часть численных расчетов проведена А. В. Манцуоровым. В работе [19] автору принадлежат теоретическая часть, численные расчеты, сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными. В работе [20] постановка задачи и выбор метода решения принадлежат Д. В. Макарову, автором подготовлен черновик статьи, а аналитические и численные

расчеты выполнены соавторами. Во всех работах анализ, обсуждение и интерпретация результатов проводились совместно с соавторами.

**Соответствие паспорту специальности.** Содержание диссертации соответствует научной специальности 1.3.3. Теоретическая физика и согласно паспорту специальности по направлениям исследований относится к пункту 5. «Теория конденсированного состояния. Изучение различных состояний вещества и физических явлений в них. Статистическая физика. Теория фазовых переходов. Физическая кинетика».

**Структура и объем диссертации.** 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** представлен краткий обзор современных экспериментальных и теоретических исследований ЖК-суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц, на основе этого обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи, указана научная новизна, перечислены основные положения, выносимые на защиту, представлена научная и прикладная значимость работы, обоснована достоверность результатов, указаны сведения об апробации диссертации, ее структуре и содержании.

В **первой главе** обсуждаются основы молекулярно-статистических теорий ЖК, которые легли в основу подходов, используемых в главах 2 и 3 диссертационной работы.

В этой же главе обсуждается обобщенная континуальная теория суспензий дипольных и квадрупольных частиц в НЖК. В основе континуальной теории лежит выражение для объемной плотности свободной энергии, безразмерная плотность которой в случае компенсированной суспензии (ЖК-аналог антиферромагнетика) имеет вид [1, 6, 9, 22, 31, 32]

$$\begin{aligned}
 F_V^{(c)}(\mathbf{n}, \mathbf{m}, g_+, g_-) &= F_V^{LC} + F_{ferr}^{(c)} + F_{diam}^{(c)} + F_{anch}^{(c)} + F_{entr}^{(c)}, & (1) \\
 F_V^{LC} &= \frac{1}{2} \left[ (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \tilde{k}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + k(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \right] - \frac{1}{2} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{h})^2, \\
 F_{ferr}^{(c)} &= -b(g_+ - g_-)(\mathbf{m} \cdot \mathbf{h}), & F_{diam}^{(c)} &= -\frac{1}{2}\Upsilon(g_+ + g_-)(\mathbf{m} \cdot \mathbf{h})^2, \\
 F_{anch}^{(c)} &= -\sigma(g_+ + g_-)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2, & F_{entr}^{(c)} &= \varkappa(g_+ \ln g_+ + g_- \ln g_-).
 \end{aligned}$$

Здесь вклад  $F_V^{LC}$  учитывает энергию ориентационно-упругих деформаций поля директора НЖК-матрицы  $\mathbf{n}$  и энергию взаимодействия нематика с внешним магнитным полем (диамагнитный вклад ЖК). Безразмерные параметры  $\tilde{k} = K_{22}/K_{11}$  и  $k = K_{33}/K_{11}$  представляют собой отношения постоянных Франка  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  и  $K_{33}$ , а  $\mathbf{h} = \mathbf{H}/H_{qn}$  – безразмерное магнитное поле. Величина  $H_{qn} = L^{-1}\sqrt{K_{11}/(\mu_0\chi_a^n)}$  выбрана в качестве единицы измерения магнитного поля ( $L$  – толщина слоя суспензии в плоско-параллельной ячейке,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума,  $\chi_a^n$  – анизотропия диамагнитной восприимчивости НЖК). При  $H \approx H_{qn}$  плотность энергии ориентационно-упругих деформаций матрицы и диамагнитный вклад ЖК оказываются одного порядка. Компенсированные суспензии в отсутствие магнитного поля имеют равные объемные доли примеси  $y_p^{(+)} = y_p^{(-)} = \bar{y}_p/2$  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). По этой причине вклад  $F_{ferr}^{(c)}$ , учитывающий энергию взаимодействия магнитных моментов частиц  $\boldsymbol{\mu}_+$  и  $\boldsymbol{\mu}_-$  с внешним магнитным полем, содержит два слагаемых. В выражение  $F_{ferr}^{(c)}$  входят приведенные объемные доли частиц  $g_{\pm} = y_p^{(\pm)}/\bar{y}_p$  ( $\bar{y}_p$  – средняя объемная доля частиц в суспензии) и параметр  $b = H_{qn}/H_d$ , где  $H_d = v_p K_{11}/(\mu_0\mu\bar{y}_p L^2)$  – характерное поле ( $v_p$  – объем частицы), определяемое из условия баланса плотности свободной энергии ориентационно-упругих деформаций ЖК и вклада  $F_{ferr}^{(c)}$ . Параметр  $b$  представляет собой отношение двух характерных магнитных полей и определяет условия преобладания дипольного ориентационного механизма, обусловленного наличием частиц, над квадрупольным ориентационным механизмом, связанным с матрицей. Так, при  $b > 1$  ориентационные искажения вызваны преимущественно дипольным (ферромагнитным) механизмом, а при  $b < 1$  – квадрупольным (диамагнитным). Вклад  $F_{diam}^{(c)}$  учитывает энергию взаимодействия квадрупольных (диамагнитных) частиц с внешним магнитным полем. Параметр  $\Upsilon = H_{qn}^2/H_{qp}^2 = \bar{y}_p\chi_a^p/\chi_a^n$  ( $\chi_a^p$  – анизотропия диамагнитной восприимчивости примесных частиц) 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. Входящее

в определении  $\Upsilon$  характерное магнитное поле  $H_{qp} = L^{-1} \sqrt{K_{11}/(\mu_0 \chi_a^p \bar{y}_p)}$  может быть определено из условия баланса плотности свободной энергии ориентационно-упругих деформаций ЖК и вклада  $F_{diam}^{(c)}$ . Энергия ориентационного взаимодействия анизотричных частиц с нематической матрицей описывается слагаемым  $F_{anch}^{(c)}$ , в котором безразмерный параметр  $\sigma = W \bar{y}_p L^2 / (K_{11} d_p)$  характеризует энергию сцепления директоров ЖК и частиц ( $W$  – поверхностная плотность энергии сцепления примесных частиц с ЖК-матрицей,  $d_p$  – поперечный диаметр частицы). 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. Последнее слагаемое  $F_{entr}^{(c)}$  в плотности свободной энергии (1) учитывает вклад энтропии смешения идеального раствора примесных частиц суспензии. Входящий в  $F_{entr}^{(c)}$  параметр сегрегации  $\varkappa = (L/L_S)^2$  представляет собой квадрат отношения двух характерных длин: толщины слоя  $L$  и сегрегационной длины  $L_S = \sqrt{v_p K_{11}/(k_B T \bar{y}_p)}$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура), которая задает характерный масштаб области концентрационного перераспределения примесной твердой фазы (эффект сегрегации [A1]). При  $\varkappa \gg 1$  распределение примесных частиц в суспензии близко к однородному, а при  $\varkappa \lesssim 1$  сегрегационные эффекты становятся существенными.

Безразмерная плотность свободной энергии намагниченной суспензии (ЖК-аналог ферромагнетика) имеет более простой вид [2–5, 7, 13, 28–30, 33, 34]:

$$F_V^{(m)}(\mathbf{n}, \mathbf{m}, g) = F_V^{LC} + F_{ferr}^{(m)} + F_{diam}^{(m)} + F_{anch}^{(m)} + F_{entr}^{(m)}, \quad (2)$$

$$F_{ferr}^{(m)} = -bg (\mathbf{m} \cdot \mathbf{h}), \quad F_{diam}^{(m)} = -\frac{1}{2} \Upsilon g (\mathbf{m} \cdot \mathbf{h})^2,$$

$$F_{anch}^{(m)} = -\sigma g (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2, \quad F_{entr}^{(m)} = \varkappa g \ln g.$$

Выражение (2) содержит лишь одну приведенную объемную долю частиц  $g = y_p/\bar{y}_p$ , так как в отсутствие поля магнитные моменты примесных частиц преимущественно ориентированы вдоль одного направления  $\mathbf{m}$ , в отличие от объемной плотности свободной энергии компенсированной суспензии (1). Выражение (2) при  $b = 0$  используется в главе 4 для описания индуцированных магнитным полем ориентационных переходов в ЖК-суспензиях УНТ. В главе 5 для описания диэлектрического отклика компенсированной и намагниченной суспензий гетитовых наностержней на основе НЖК используются выражения (1) и (2) соответственно.

**Вторая глава** посвящена построению молекулярно-статистической теории для ЖК-сuspензий анизометричных магнитных наночастиц [8, 10, 16, 17, 21]. В приближении среднего поля ориентационная часть энергии суспензии, состоящей из  $N_n$  молекул и  $N_p$  частиц, имеет вид

$$\mathcal{H}_{mf} = \lambda \left\{ \left[ \frac{1}{2} N_n y_n \eta_{ik} \eta_{ik} + N_n y_p \gamma \omega \eta_{ik} S_{ik} \right] - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left[ y_n \eta_{ik} + y_p \gamma \omega S_{ik} \right] \nu_{ik}^{\alpha} - \sum_{\beta=1}^{N_p} \left[ y_n \omega \eta_{ik} e_{ik}^{\beta} + e_{\beta i} \mathbf{h}_i \right] \right\}. \quad (3)$$

Здесь для описания ориентаций отдельной стержнеобразной молекулы и анизометричной частицы использовались симметричные бесследовые тензоры второго ранга

$$\nu_{ik}^{\alpha} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \nu_{\alpha i} \nu_{\alpha k} - \frac{1}{3} \nu_{\alpha}^2 \delta_{ik} \right), \quad e_{ik}^{\beta} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( e_{\beta i} e_{\beta k} - \frac{1}{3} \mathbf{e}_{\beta}^2 \delta_{ik} \right), \quad (4)$$

где  $\nu_{\alpha}$  – ед. вектор вдоль главной оси  $\alpha$ -й молекулы нематика,  $\mathbf{e}_{\beta} = \boldsymbol{\mu}_{\beta} / \mu$  – ед. вектор вдоль главной оси  $\beta$ -й частицы, который совпадает с направлением магнитного момента. Макроскопические параметры порядка  $\eta_{ik} = \langle \nu_{ik}^{\alpha} \rangle$  и  $S_{ik} = \langle e_{ik}^{\beta} \rangle$  получаются путем статистического усреднения. В гамильтониане (3) учитываются как межмолекулярные взаимодействия (см. вклады  $\sim \eta_{ik} \eta_{ik}$  и  $\sim \eta_{ik} \nu_{ik}^{\alpha}$ ), чему отвечает константа среднего поля  $\lambda$ , так и взаимодействия частицы – ЖК-матрица (см. вклады  $\sim \eta_{ik} S_{ik}$ ,  $\sim S_{ik} \nu_{ik}^{\alpha}$  и  $\sim \eta_{ik} e_{ik}^{\beta}$ ). Параметр  $\omega$  описывает относительную роль анизотропного ориентационного взаимодействия между частицами и ЖК, а  $\gamma = v_n / v_p$  – отношение объема молекулы к объему частицы. Слагаемые вида  $e_{\beta i} \mathbf{h}_i$  учитывают зеемановскую энергию магнитных моментов частиц  $\boldsymbol{\mu}_{\beta} = \mu \mathbf{e}_{\beta}$  в магнитном поле  $\mathbf{H} = \lambda \mathbf{h} / (\mu_0 \mu)$ .

Для точного вычисления статистического интеграла на основе гамильтониана (3) использовано сферическое приближение, известное в теории магнетизма [A2]. В рамках этого приближения условия  $\nu_{\alpha}^2 = \mathbf{e}_{\beta}^2 = 1$  заменяются более слабыми  $\langle \nu_{\alpha}^2 \rangle = \langle \mathbf{e}_{\beta}^2 \rangle = 1$  (сферическая связь), то есть векторы  $\nu_{\alpha}$  и  $\mathbf{e}_{\beta}$  в среднем остаются единичными. Условие сферической связи учитывалось методом множителей Лагранжа с помощью вспомогательного гамильтониана

$$\tilde{\mathcal{H}}_{mf} = \mathcal{H}_{mf} + \lambda \Lambda_n \left[ \sum_{\alpha=1}^{N_n} \nu_{\alpha}^2 - N_n \right] + \lambda \Lambda_p \left[ \sum_{\beta=1}^{N_p} \mathbf{e}_{\beta}^2 - N_p \right], \quad (5)$$

где  $\mathcal{H}_{mf}$  определено соотношением (3), а  $\Lambda_n$  и  $\Lambda_p$  – множители Лагранжа.

Использование сферического приближения позволило точно вычислить статистические интегралы ЖК и примесных частиц, а также найти свободную энергию и получить уравнения ориентационного состояния суспензии:

$$\begin{aligned} 3\eta\tau &= (y_n\eta + y_p\gamma\omega S)(1 + 2\eta)(1 - \eta), \\ 3S\tau &= [M\mathfrak{h} + y_n\omega\eta(1 + 2S)](1 - S), \end{aligned} \quad (6)$$

где введено обозначение для приведенной намагниченности ансамбля частиц, или магнитного параметра порядка,

$$M = \frac{\mathfrak{h}(1 - S)}{3[\tau - y_n\omega\eta(1 - S)]}. \quad (7)$$

Важно отметить, что уравнения (6) и (7) имеют простой алгебраический вид в отличие от системы интегральных уравнений, полученной ранее в рамках обычной модели среднего поля [A3, A4]. Совместное решение уравнений (6) и (7) позволило найти зависимости параметров порядка ЖК  $\eta = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}_\alpha) \rangle$ , а также частиц  $S = \langle P_2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_\beta) \rangle$  и  $M = \langle P_1(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_\beta) \rangle$  ( $\mathbf{n} \equiv \mathbf{m} = (0, 0, 1)$  – директор) от безразмерной температуры  $\tau = k_B T / \lambda$  и внешнего магнитного поля  $\mathfrak{h} = \mu_0 \mu H / \lambda$ , где  $\mathbf{H} = H \mathbf{n}$ .

В результате решения системы уравнений (6) при  $\mathfrak{h} = 0$  установлено, что относительное смещение температуры перехода упорядоченная фаза – изотропная жидкость  $\Delta T_c / T_c$  ( $\Delta T_c = T_c - T_c^{LC}$ , где  $T_c$  и  $T_c^{LC}$  – температуры перехода в ЖК-суспензии и в чистом нематике соответственно), которое представлено на рис. 1, может быть как положительным, так и отрицательным. При малых  $\omega$  наличие примесных частиц приводит к понижению температуры перехода по сравнению с чистым нематиком (эффект разбавления). Однако наличие конечного сцепления частиц с ЖК приводит к тому, что анизометричные частицы усиливают спонтанное упорядочение матрицы. Суммарный результат зависит от соотношения параметров  $\omega$  и  $\gamma$ , поэтому при

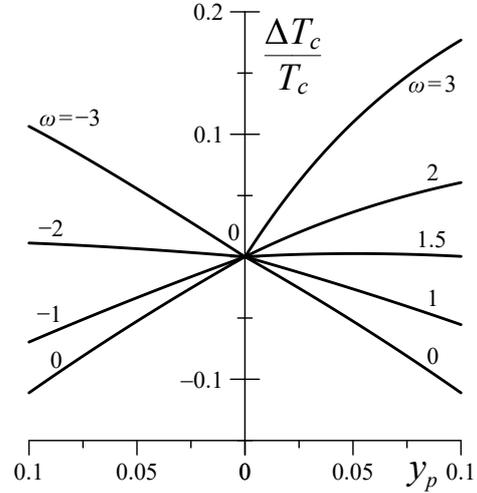


Рис. 1 – Зависимость приведенной температуры перехода упорядоченная фаза – изотропная жидкость от объемной доли наночастиц  $y_p$  для  $\gamma = 0.5$  при разных энергиях сцепления  $\omega$

достаточно больших  $\omega$  примесные частицы вызывают рост температуры перехода в изотропную фазу в сравнении с чистым нематиком.

Дополнительно изучены температурные зависимости параметров порядка ЖК и ансамбля наночастиц в отсутствие внешнего магнитного поля, построены зависимости точки фазового перехода в изотропную фазу от энергии сцепления частиц с ЖК-матрицей, концентрации дисперсной фазы и геометрических размеров частиц [8]. Все полученные зависимости качественно согласуются с результатами обычной модели среднего поля [A3, A4]. Показано, что по сравнению с обычной моделью среднего поля [A4] сферическая модель перенормирует температуру перехода упорядоченная фаза – изотропная фаза и дает меньшее значение параметра порядка нематика в точке перехода из упорядоченной в изотропную фазу. Однако, несмотря на перенормировку температуры в сферической модели, относительные изменения температуры перехода  $\Delta T_c/T_c$  оказываются весьма близкими к их значениям в обычной модели среднего поля [A3, A4].

Изучено влияние магнитного поля на температурные фазовые переходы между сильно- и слабоупорядоченными фазами в ЖК-суспензии анизотричных магнитных частиц [10]. Результаты численного решения уравнений ориентационного состояния (6) и (7) представлены на рис. 2.

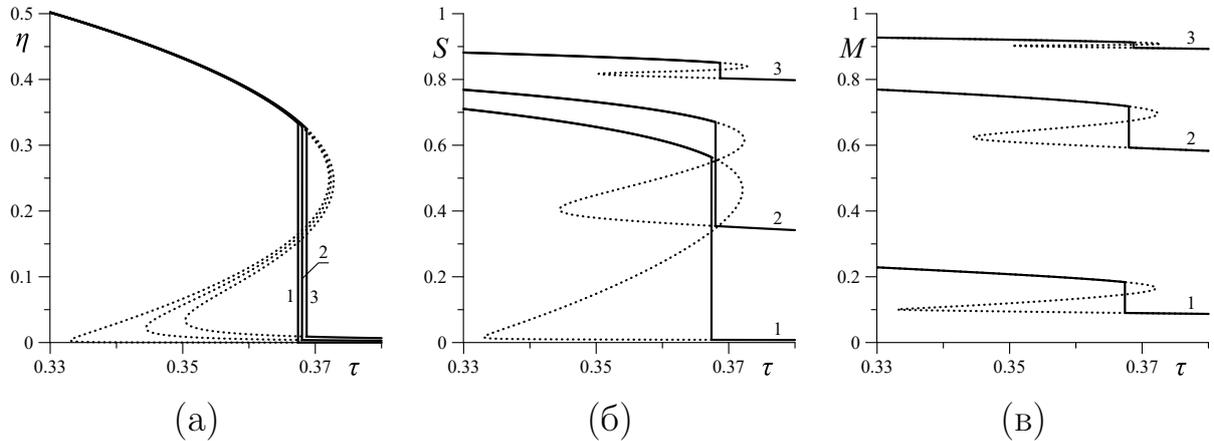


Рис. 2 – Температурные зависимости нематических параметров порядка (а) ЖК  $\eta$  и (б) примесных наночастиц  $S$ , а также (в) приведенной намагниченности  $M$  для разных значений магнитного поля  $h$  при  $y_p = 0.01$ ,  $\gamma = 0.06$  и  $\omega = 2$ .

Кривые 1 –  $h = 0.1$ ; 2 –  $h = 1$ ; 3 –  $h = 5$ . Здесь сплошные линии – устойчивые решения, а пунктирные линии – неустойчивые и метастабильные

Если поле приложено выше температуры равновесного перехода в изотропную фазу (см. вертикальные отрезки на рис. 2), оно ориентирует магнитные частицы, а благодаря наличию ориентационной связи ча-

стиц с ЖК-матрицей последняя также упорядочивается, но слабо (см. рис. 2 (а)). Это высокотемпературное слабоупорядоченное состояние суспензии отвечает паранематической фазе. С понижением температуры в присутствии поля происходит переход первого рода в высокоупорядоченную намагниченную нематическую фазу. Влияние упорядочения ЖК-матрицы на магнитные частицы показано на рис. 2 (б). До перехода в высокоупорядоченную нематическую фазу суспензия ведет себя как обычная магнитная жидкость, поэтому частицы легко ориентируются магнитным полем. Как показано на рис. 2 (б) (кривая 3), частицы преимущественно выстраиваются вдоль поля вплоть до состояния, близкого к насыщению, даже в высокотемпературной паранематической фазе. По этой причине параметр порядка  $S$  медленно увеличивается с падением температуры ниже точки перехода первого рода, когда усиливается ориентационное влияние ЖК-матрицы. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 2 (б) позволяет увидеть, что ориентационное влияние ЖК-матрицы в слабых полях весьма существенно. Несмотря на то что величины  $S = \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta) \rangle$  и  $M = \langle P_1(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\beta) \rangle$  описываются разными функциями, в качественном отношении между ними наблюдается полное сходство (см. рис. 2 (б) и 2 (в)). Более похожи друг на друга зависимости  $S(\tau)$  и  $M(\tau)$  ниже точки перехода первого рода, поэтому кривые  $S(\tau)$  на рис. 2 (б) одновременно качественно показывают поведение кривых  $M(\tau)$  на рис. 2 (в). Установлено, что температурные зависимости параметров порядка, полученные в рамках сферического приближения, количественно согласуются с результатами обычной модели среднего поля [A4].

**Третья глава** посвящена построению 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 [14, 24].

Свободная энергия суспензии УНТ на основе НЖК с отрицательной анизотропией диамагнитной восприимчивости в приближении среднего поля имеет вид [12, 14, 24]

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{mf} \frac{v_n}{\lambda V} = & -\frac{1}{2} y_n^2 \eta_{ik}^n \eta_{ik}^n - \frac{1}{2} y_p^2 \gamma^2 (\omega_p + \kappa \tau) \eta_{ik}^p \eta_{ik}^p - y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik}^n \eta_{ik}^p - \\ & - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \mathfrak{H}_i \mathfrak{H}_k (-y_n \eta_{ik}^n + y_p \gamma \xi \eta_{ik}^p) + y_n \tau \langle \ln \mathcal{W}_{cn} \rangle + y_p \gamma \tau \langle \ln \mathcal{W}_{cp} \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Первое слагаемое в этом выражении учитывает межмолекулярные взаимодействия в НЖК, второе и третье слагаемые учитывают дисперсион-

ное притяжение и стерическое отталкивание УНТ, четвертое слагаемое учитывает ориентационное взаимодействие между дисперсионной ЖК-средой и примесной подсистемой, пятое и шестое слагаемые учитывают взаимодействия диамагнитных ЖК и УНТ с внешним магнитным полем, последние два слагаемых учитывают ориентационные энтропии ЖК и УНТ. Угловые скобки в (8) обозначают статистическое усреднение по одночастичным функциям распределения  $\mathcal{W}_{cn}$  и  $\mathcal{W}_{cp}$  молекул ЖК и УНТ по ориентациям их длинных осей. Параметры  $\omega_p$  и  $\kappa$  определяют соответственно интенсивность дисперсионного притяжения и стерического отталкивания УНТ; величина  $\mathfrak{H} = H\sqrt{\mu_0}|\tilde{\chi}_a^n|/\lambda$  – безразмерная напряженность магнитного поля; параметр  $\xi = \tilde{\chi}_a^p/|\tilde{\chi}_a^n|$  отвечает за относительный вклад квадрупольных ориентационных механизмов, связанных с УНТ и ЖК, где  $\tilde{\chi}_a^n < 0$  и  $\tilde{\chi}_a^p > 0$  – анизотропии диамагнитной восприимчивости одной молекулы ЖК и одной УНТ соответственно.

В присутствии магнитного поля  $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$  из-за противоположных по знаку диамагнитных анизотропий подсистем директоры нематика  $\mathbf{n}$  и нанотрубок  $\mathbf{m}$  могут менять свою ориентацию, тогда выражения для макроскопических тензоров ориентации ЖК и УНТ соответственно должны быть представлены в двуосной форме [24]

$$\begin{aligned}\eta_{ik}^n &= \sqrt{\frac{3}{2}}R_n \left( l_i l_k - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}}Q_n (n_i n_k - k_i k_k), \\ \eta_{ik}^p &= \sqrt{\frac{3}{2}}R_p \left( l_i l_k - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}}Q_p (m_i m_k - p_i p_k)\end{aligned}\quad (9)$$

через тройки единичных ортогональных векторов  $\mathbf{n} = (\cos \Phi, \sin \Phi, 0)$ ,  $\mathbf{l} = (0, 0, 1)$ ,  $\mathbf{k} = \mathbf{l} \times \mathbf{n}$  и  $\mathbf{m} = (\cos \Psi, \sin \Psi, 0)$ ,  $\mathbf{p} = \mathbf{l} \times \mathbf{m}$ , где  $\Phi$  и  $\Psi$  – углы отклонения директоров ЖК и УНТ от направления магнитного поля соответственно. В выражениях (9) параметры порядка  $R_n = \langle P_2(\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\nu}) \rangle$  и  $R_p = \langle P_2(\mathbf{l} \cdot \mathbf{e}) \rangle$  соответственно характеризуют степень упорядоченности длинных осей молекул ЖК ( $\boldsymbol{\nu}$ ) и УНТ ( $\mathbf{e}$ ) относительно вектора  $\mathbf{l}$ , а параметры  $Q_n = (1/\sqrt{3}) \langle P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) - P_2(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\nu}) \rangle$  и  $Q_p = (1/\sqrt{3}) \langle P_2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}) - P_2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}) \rangle$  характеризуют различие в вероятности ориентаций молекул ЖК относительно векторов  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{k}$ , а УНТ – относительно векторов  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{p}$ .

Вариация (8) по  $\mathcal{W}_{cn}$  и  $\mathcal{W}_{cp}$  позволила получить выражения для равновесных одночастичных ориентационных функций распределения молекул ЖК и УНТ. Используя условия самосогласования (см. выше

определения параметров порядка  $R_n, R_p, Q_n, Q_p$ ) совместно с найденными функциями распределения, получена система уравнений ориентационного состояния суспензии, которая позволяет определить зависимости равновесных значений параметров порядка от температуры и напряженности магнитного поля. В случае  $\mathbf{H} = 0$  система уравнений ориентационного состояния при  $\Phi = \Psi = 0$  описывает три эквивалентные одноосные структуры, для которых главные оси нематического порядка ЖК и УНТ совпадают и направлены соответственно вдоль векторов  $\mathbf{l}, \mathbf{n} = \mathbf{m}$  и  $\mathbf{k} = \mathbf{p}$ . Под действием магнитного поля главные оси нематического порядка  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  могут поворачиваться, тогда для определения равновесных ориентаций директоров ЖК и УНТ относительно направления магнитного поля выражение (9) было проминимизировано по углам  $\Phi$  и  $\Psi$ , в результате чего получена дополнительная пара уравнений ориентационного равновесия, аналогичная тем, что можно получить в рамках континуальной теории с использованием выражения (2). В случае безграничного образца для ЖК-суспензии УНТ плотность свободной энергии (2) имеет простой вид, так как можно не учитывать упругие деформации поля директора и принять  $F_{ferr}^{(m)} = F_{entr}^{(m)} = 0$ . Учет поворота главных осей нематического порядка молекул нематика и УНТ является существенно новым элементом молекулярно-статистической теории ЖК-композитов, так как обычно считается, что директоры ЖК и примесных частиц фиксированы в пространстве и совпадают с направлением осей лабораторной системы координат. Показано, что система уравнений ориентационного равновесия допускает различные решения, которые отвечают следующим упорядоченным ориентационным фазам (см. рис. 3): первая планарная нематическая PN1-фаза ( $\Phi = 0, \Psi = 0$ ), вторая планарная нематическая PN2-фаза ( $\Phi = \pi/2, \Psi = \pi/2$ ), гомеотропная нематическая HN-фаза ( $\Phi = \pi/2, \Psi = 0$ ) и угловая нематическая AN-фаза, 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 [24].

Предложенный подход позволил впервые описать угловую нематическую AN-фазу в рамках молекулярно-статистической теории. Таким образом, удалось связать параметры континуальной теории, такие как поверхностная плотность энергии сцепления между молекулами и нанотрубками, а также анизотропии диамагнитной восприимчивости дисперсионной среды и примесной подсистемы, с параметрами молекулярно-

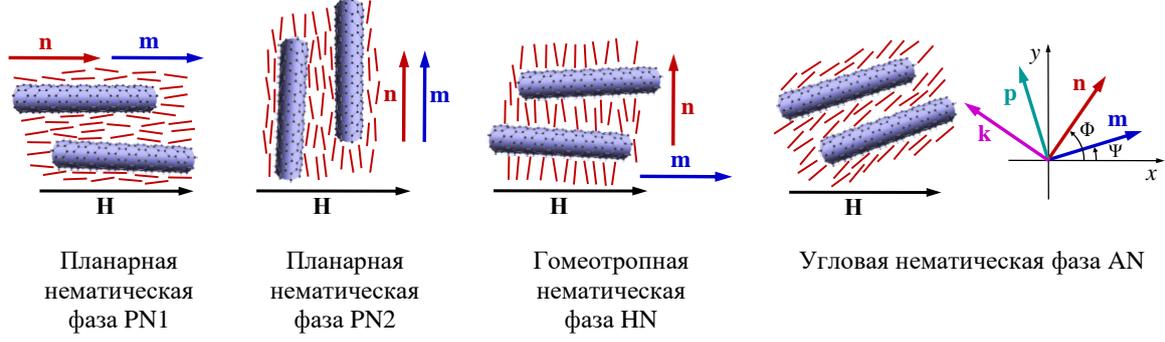


Рис. 3 – Ориентационные фазы суспензии УНТ в НЖК

статистической модели и параметрами порядка ЖК и УНТ. Найдены выражения для пороговых полей переходов (аналоги магнитных переходов Фредерикса) между фазами PN1 и AN, PN2 и AN, а также AN и HN, которые соответственно имеют вид

$$\mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)} = \sqrt{\tilde{\mathcal{A}}(\tilde{\mathcal{B}} - 1)}, \quad \mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)} = \sqrt{\tilde{\mathcal{A}}(1 - \tilde{\mathcal{B}})}, \quad \mathfrak{H}_{\perp} = \sqrt{\tilde{\mathcal{A}}(1 + \tilde{\mathcal{B}})}, \quad (10)$$

где  $\tilde{\mathcal{A}} = 2\sqrt{3}y_n\omega Q_n/\xi$  и  $\tilde{\mathcal{B}} = y_p\gamma Q_p\xi/(y_n Q_n)$ . С помощью выражений (10) и уравнений ориентационного состояния найдены температурные зависимости полей переходов  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)}$ ,  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$  и  $\mathfrak{H}_{\perp}$  между различными нематическими фазами суспензии. Показано, что с увеличением температуры поле  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(1)}$  растет, а поля  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)}$  и  $\mathfrak{H}_{\perp}$  убывают.

Построена диаграмма ориентационных фаз суспензии на плоскости магнитное поле  $\mathfrak{H}$  – параметр  $\xi$  (см. рис. 4). Установлено, что существует критическое значение параметра  $\xi = \xi_c$ , выше которого ( $\xi > \xi_c$ ) последовательно происходят переходы PN1 – AN – HN, а при  $\xi < \xi_c$  – PN2 – AN – HN, что видно из диаграммы ориентационных фаз, представленной на рис. 4. На врезке этого рисунка показана часть диаграммы, содержащая тройную Т-точку (T point,  $\xi = \xi_T$ ), где сосуществуют фазы PN2, AN и HN. Установлено, что при  $\xi < \xi_T$  происходит прямой переход

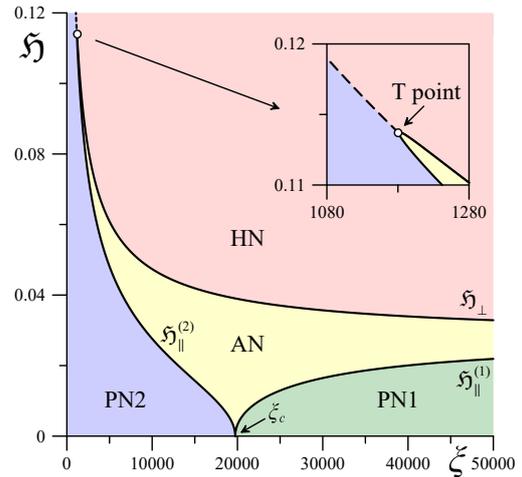


Рис. 4 – Диаграмма ориентационных фаз суспензии на плоскости магнитное поле  $\mathfrak{H}$  – параметр  $\xi$  для  $\tau = 0.21$ ,  $\omega = 10$ ,  $y_p = 0.02$ ,  $\gamma = 1.32 \cdot 10^{-3}$  и  $\kappa = 4.75 \cdot 10^4$ . Здесь  $\xi_c = 19739.67$  и  $\xi_T = 1181.22$

из PN2-фазы в HN-фазу (штриховая линия на рис. 4), минуя AN-фазу. Этот результат не может быть получен в рамках континуальной теории. Построены диаграммы ориентационных фаз суспензии на плоскости магнитное поле  $\mathfrak{H}$  – энергия сцепления  $\omega$ . Показано, что при  $\xi > \xi_c$  существует критическое значение параметра  $\omega = \omega_c$ , выше которого с ростом магнитного поля происходят переходы PN1 – AN – HN, а при  $\omega < \omega_c$  – PN2 – AN – HN. Обнаружено, что при слабой ориентационной связи ЖК и УНТ ( $\omega \approx 1$ ) для суспензии характерно наличие тройной точки (T point,  $\omega = \omega_T$ ), в которой сосуществуют фазы PN2, AN и HN.

На рис. 5 и 6 представлены ориентационные отклики ЖК-суспензии УНТ на внешнее магнитное поле для  $\xi = 3 \cdot 10^4 > \xi_c$  и  $\xi = 10^4 < \xi_c$  соответственно. В первом случае согласно диаграмме, представленной на рис. 4, 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  $\Phi = \Psi = 0$  (см. рис. 3). Она 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 суспензии. 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 углов ориентации директоров ЖК  $\Phi = \pi/2$  и УНТ  $\Psi = 0$ . На рис. 5 (б) и 5 (в) представлены зависимости нематических параметров порядка ЖК  $S_n = P_2(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu})$  и примесной подсистемы  $S_p = \langle P_2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}) \rangle$ , которые описывают 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. Во втором случае

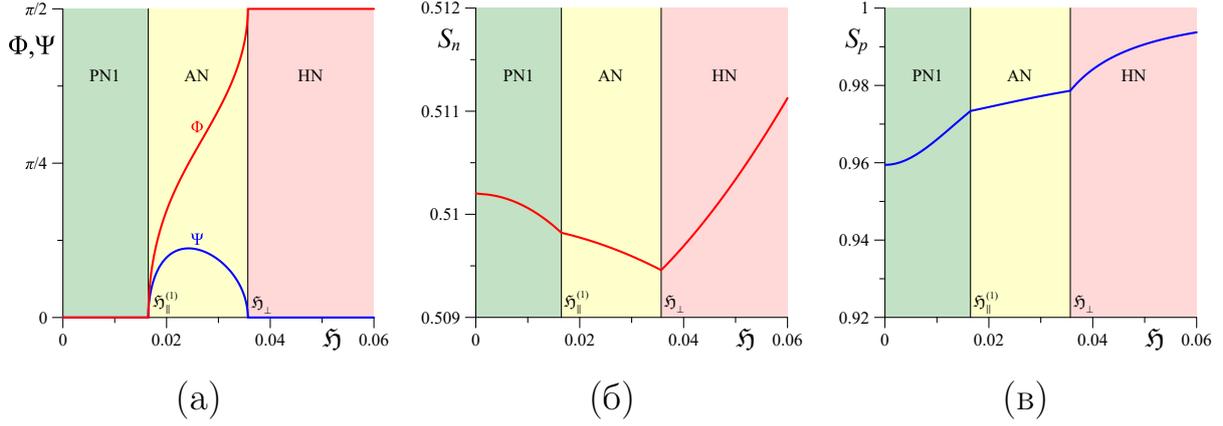


Рис. 5 – Ориентационный отклик суспензии на внешнее магнитное поле для  $\tau = 0.21$ ,  $\xi = 3 \cdot 10^4$ : (а) – углы ориентации директоров ЖК и УНТ; (б) – нематический параметр порядка ЖК, отвечающий за степень упорядоченности молекул относительно директора  $\mathbf{n}$ ; (в) – нематический параметр порядка УНТ, отвечающий за степень упорядоченности нанотрубок относительно директора  $\mathbf{m}$

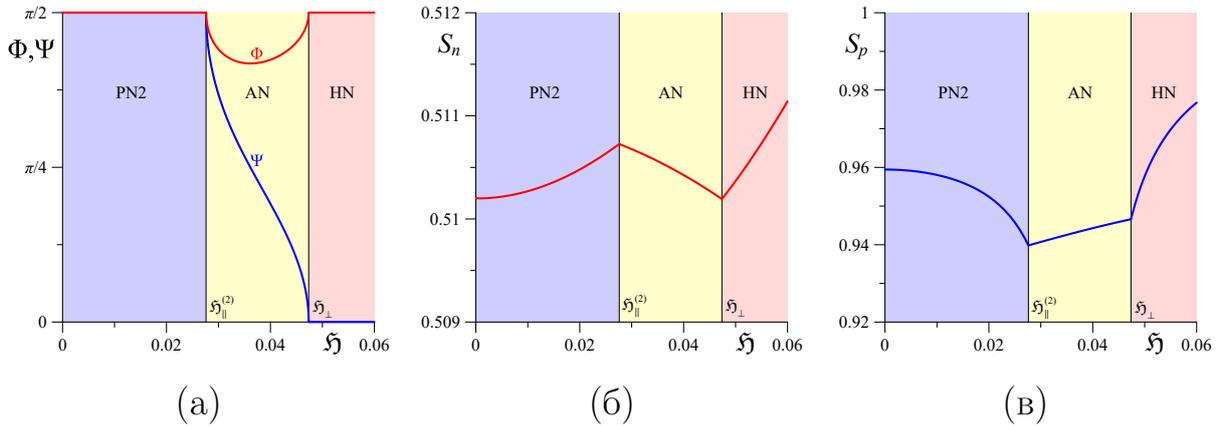


Рис. 6 – Ориентационный отклик суспензии на внешнее магнитное поле для  $\tau = 0.21$ ,  $\xi = 10^4$ : (а) – углы ориентации директоров ЖК и УНТ; (б) – нематический параметр порядка ЖК, отвечающий за степень упорядоченности молекул относительно директора  $\mathbf{n}$ ; (в) – нематический параметр порядка УНТ, отвечающий за степень упорядоченности нанотрубок относительно директора  $\mathbf{m}$

$\xi = 10^4 < \xi_c$  (см. рис. 6) согласно диаграмме, представленной на рис. 4, 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. 6 (а), эта фаза остается устойчивой, пока магнитное поле не превысит пороговое значение  $\mathfrak{H}_{\parallel}^{(2)} = 0.02761$ . Выше этого значения происходит переход в угловую AN-фазу, в которой, благодаря положительной анизотропии диамагнитной восприимчивости, УНТ начинают поворачиваться в направлении маг-

нитного поля и передают это вращение матрице. С ростом магнитного поля в угловой AN-фазе угол  $\Psi$  ориентации директора УНТ 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  $\Phi$  ориентации директора ЖК 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. 5 (б) и 6 (б), а также 5 (в) и 6 (в). Из этих рисунков следует, что в угловой фазе AN и гомеотропной фазе HN поведение параметров порядка для  $\xi = 3 \cdot 10^4$  и  $\xi = 10^4$  является аналогичным. Из рис. 5 и 6 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. Дополнительно для случая  $\xi < \xi_c$  изучен индуцируемый магнитным полем двусный характер ориентационного упорядочения нанотрубок в ЖК-матрице, который максимально проявляется вблизи тройной точки ( $\omega = \omega_T = 1.48$ ), в то время как ЖК-среда остается одноосной. Построены зависимости параметра двусности УНТ  $\beta_p = 1 - 6(\eta_{ik}^p \eta_{kj}^p \eta_{ji}^p)^2 / (\eta_{ik}^p \eta_{ik}^p)^3$  от величины магнитного поля для различных значений энергии сцепления молекул ЖК и УНТ. В заключении этой части представлено сравнение континуальной теории и молекулярно-статистического подхода.

В этой же главе методом эффективного поля [A5] построено разложение Ландау свободной энергии ЖК-суспензии УНТ, находящейся в магнитном поле, в виде ряда по степеням параметров порядка на основе термодинамического потенциала молекулярно-статистической теории [23]. Постановка задачи аналогична представленной выше, за тем исключением, что рассмотрен более простой случай положительных диамагнитных анизотропий ЖК и УНТ  $\tilde{\chi}_a^n > 0$  и  $\tilde{\chi}_a^p > 0$  соответственно. Вследствие этого включение внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  вызывает ориентацию директоров длинных осей молекул ЖК и нанотрубок вдоль направления поля, поэтому  $\mathbf{H} = H\mathbf{l}$ , где вектор  $\mathbf{l} = (0, 0, 1)$  определяет направление главных осей нематического порядка как ЖК, так и УНТ. Используя корректный, то есть совместимый с третьим началом термодинамики, метод [A5], получено выражение для безразмерной свободной

энергии ЖК-суспензии УНТ в форме разложения Ландау

$$\begin{aligned}
F_e \approx F_e^{(iso)} + \frac{5}{2}y_n \left( \tau - \frac{y_n}{5} \right) R_n^2 + \frac{1}{2}y_p\gamma^2(\omega_p + \kappa\tau) \left( \frac{5\tau}{\gamma(\omega_p + \kappa\tau)} - y_p \right) R_p^2 - \\
-y_n y_p \gamma \omega R_n R_p - \frac{1}{3}\mathfrak{H}^2 (y_n R_n + y_p \gamma \xi R_p) - \\
-y_n \tau \left( \frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} R_n^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} R_n^4 \right) - y_p \gamma \tau \left( \frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} R_p^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} R_p^4 \right) \quad (11)
\end{aligned}$$

на основе выражения для плотности свободной энергии молекулярно-статистической теории (8). Здесь  $F_e^{(iso)}$  – свободная энергия изотропной фазы, для которой  $R_n$ ,  $R_p$  и  $\mathfrak{H}$  равны нулю. Как видно из (11), коэффициенты разложения являются явными функциями параметров молекулярно-статистической модели, в отличие от феноменологических теорий, где коэффициенты разложения являются свободными параметрами [20]. Преимуществом выражения (11) является то, что полученные с его помощью уравнения равновесия для параметров порядка имеют простой алгебраический вид. Проведено сопоставление разложения (11) с выражениями для свободной энергии, предложенными ранее в рамках феноменологических теорий бинарных смесей ЖК, беспримесных НЖК, а также суспензий УНТ и сегнетоэлектрических частиц на их основе.

**Четвертая глава** посвящена построению континуальной теории магнитоиндуцируемых ориентационных переходов в плоском слое суспензии УНТ на основе НЖК с учетом сегрегационных эффектов [11, 15].

Рассматривалась плоскопараллельная ячейка толщиной  $L$ , заполненная ЖК-суспензией УНТ (см. рис. 7). Предполагалось, что на границах направление директора ЖК  $\mathbf{n}$  фиксировано и совпадает с осью легкого ориентирования  $\mathbf{n}_0$ . Сцепление директора УНТ  $\mathbf{m}$  с матрицей считалось мягким и планарным. Рассматривалась суспензия с положительными анизотропиями диамагнитными восприимчивости ЖК ( $\chi_a^p > 0$ ) и УНТ ( $\chi_p^p > 0$ ). Постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлялось ортогонально границам слоя.

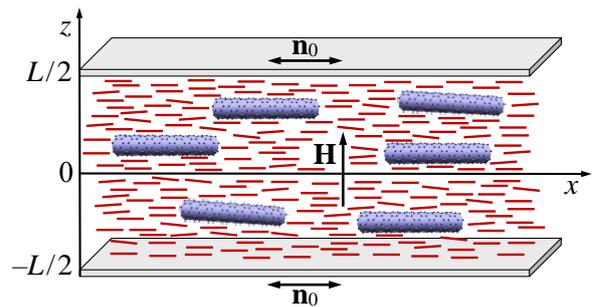


Рис. 7 – Ячейка с ЖК-суспензией УНТ в магнитном поле

В результате минимизации свободной энергии, объемная плотность которой задана выражением (2) при  $b = 0$ , была получена система урав-

нений ориентационного равновесия. Одно из уравнений этой системы описывает индуцированное постоянным магнитным полем перераспределение УНТ по толщине слоя композита – эффект сегрегации. Ранее этот эффект не исследовался для ЖК-суспензий квадрупольных (диамагнитных) частиц, таких как УНТ. Показано, что полученная система уравнений допускает два однородных решения. Одно из них отвечает начальному состоянию  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \perp \mathbf{H}$ , в котором длинные оси УНТ параллельны директору ЖК (планарная (PN) фаза суспензии). В этом состоянии директора ЖК и УНТ направлены ортогонально внешнему магнитному полю и параллельно границам слоя. Другое однородное решение отвечает гомеотропной (HN) фазе с директором ЖК, параллельным границам слоя, и директором УНТ, ориентированным в направлении поля ( $\mathbf{n} \perp \mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$ ). Неоднородному решению, возникающему из-за влияния ограничивающих слоев поверхностей, отвечает угловая (AN) фаза, в которой угол между директорами  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  отличен от нуля и  $\pi/2$ .

Получено выражение, определяющее поле перехода из начальной планарной фазы в угловую (поле перехода Фредерикса в суспензии):

$$h_c = \left[ \frac{\pi^2}{2} + \sigma(1 + \Upsilon^{-1}) - \sqrt{\frac{\pi^4}{4} + \sigma^2(1 + \Upsilon^{-1})^2 + \pi^2\sigma(1 - \Upsilon^{-1})} \right]^{1/2}. \quad (12)$$

Анализ этого выражения показал, что для суспензии УНТ в ЖК переход Фредерикса происходит в меньших полях по сравнению с чистым нематиком, для которого  $h_c = h_c^{LC} = \pi$ . Кроме этого, получены выражения для пороговых полей  $h_{r-}$  и  $h_{r+}$  переходов AN – HN и HN – AN соответственно:

$$h_{r\pm} = \left[ \frac{\pi^2}{2} - \sigma(1 - \Upsilon^{-1}) \pm \sqrt{\frac{\pi^4}{4} + \sigma^2(1 - \Upsilon^{-1})^2 - \pi^2\sigma(1 + \Upsilon^{-1})} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

Для выражений (12) и (13) рассмотрен предельный случай мягкого сцепления УНТ и ЖК-матрицы, а для поля перехода Фредерикса  $h_c$  дополнительно получено аналитическое выражение в случае абсолютно жесткого сцепления ( $\sigma \rightarrow \infty$ ) директоров  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ :  $h_c = h_c^\infty = \pi/\sqrt{1 + \Upsilon}$ .

Диаграмма ориентационного состояния суспензии, то есть зависимости пороговых полей (12) и (13) ориентационных переходов от энергии сцепления УНТ с ЖК-матрицей  $\sigma$  для разных значений параметра  $\Upsilon$ ,

представлена на рис. 8. Из этой диаграммы видно, что при условии  $\sigma \leq \sigma_m$  (слабое сцепление УНТ с ЖК-матрицей), где

$$\sigma_m = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{1}{1 + \Upsilon^{-1/2}} \right)^2, \quad (14)$$

для заданного значения энергии сцепления  $\sigma$  с ростом магнитного поля  $h$  последовательно происходят переходы PN – AN – HN – AN, то есть имеют место возвратные явления. При сильной ориентационной связи ЖК и УНТ ( $\sigma > \sigma_m$ ) исходная планарная фаза PN с ростом поля перестает быть устойчивой и происходит переход Фредерикса в неоднородную угловую фазу AN. В этом случае поворот директоров ЖК и УНТ в направлении приложенного магнитного поля является «синхронным».

Для определения характера ориентационных переходов между сосуществующими фазами выражение для свободной энергии суспензии вблизи пороговых полей  $h_c$ ,  $h_{r-}$  и  $h_{r+}$  было представлено в форме разложения Ландау. Анализ коэффициентов разложений показал, что характер всех возможных переходов зависит от значения сегрегационного параметра  $\varkappa$ . Аналитически найдены трикритические значения параметров сегрегации, при которых меняется характер переходов:

$$\varkappa_c^* = \frac{\sigma \Upsilon^2 \lambda_c^2 h_c^4}{4\pi^2 k \sigma + 6\Upsilon \lambda_c^2 h_c^2 (\pi^2 - h_c^2)}, \quad \varkappa_{\pm}^* = \frac{\sigma \Upsilon^2 \lambda_{\pm}^2 h_{r\pm}^4}{4\pi^2 k \sigma + 6\Upsilon \lambda_{\pm}^2 h_{r\pm}^2 (\pi^2 - h_{r\pm}^2)}, \quad (15)$$

где  $\lambda_c = 2\sigma / (2\sigma - \Upsilon h_c^2)$  и  $\lambda_{\pm} = 2\sigma / (\Upsilon h_{r\pm}^2 - 2\sigma)$ . При  $\varkappa \geq \varkappa_c^*$  переход Фредерикса между планарной PN-фазой и угловой AN-фазой является переходом второго рода, а при  $\varkappa < \varkappa_c^*$  – первого рода. Аналогичные условия выполняются для переходов AN – HN и HN – AN.

Исследованы искажения ориентационной структуры и концентрационные распределения УНТ в слое суспензии для разных значений напряженности магнитного поля в случае сильной и слабой сегрегации

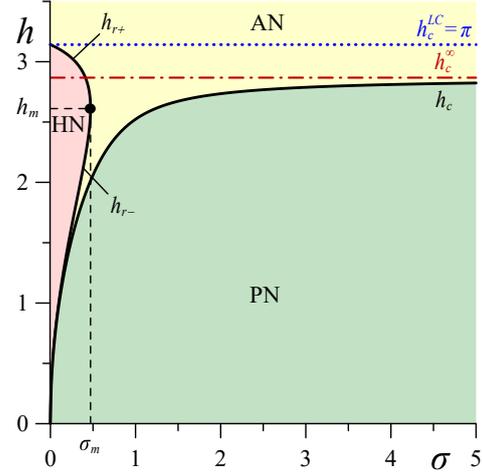


Рис. 8 – Диаграмма ориентационных фаз суспензии УНТ в НЖК для  $\Upsilon = 0.2$  ( $\sigma_m = 0.471$ ,  $h_m = 2.611$ ,  $h_c^\infty = 2.868$ ). Пунктирная линия – поле перехода Фредерикса для чистого НЖК  $h_c = h_c^{LC} = \pi$ , штрихпунктирная линия – поле перехода Фредерикса для суспензии в случае абсолютно жесткого сцепления директоров ЖК и УНТ ( $\sigma \rightarrow \infty$ )  $h_c = h_c^\infty$

диамагнитной примеси. Изучен магнитооптический отклик суспензии на приложенное магнитное поле. Рассчитана приведенная оптическая разность фаз  $\delta/\delta_0$  ( $\delta_0$  – оптическая разность фаз в отсутствие магнитного поля) между обыкновенным и необыкновенным лучами монохроматического света, прошедшего через ячейку с ЖК-суспензией УНТ (см. рис. 9). На рис. 9 рассмотрен случай сильной ориентационной связи ЖК и УНТ ( $\sigma > \sigma_m$ ), когда в суспензии под действием магнитного поля происходит лишь один переход Фредерикса из начальной планарной фазы в неоднородное состояние (угловая фаза), что обнаружено экспериментально (см., например, [Аб]). Из рис. 9 видно, что в начальной планарной фазе РН приведенная оптическая разность фаз  $\delta/\delta_0$  максимальна и отвечает единице. С ростом магнитного поля появляются искажения ориентационной структуры в ЖК-матрице и величина  $\delta/\delta_0$  начинает уменьшаться. В случае слабой сегрегации (см. кривые 1 и 2) искажения ориентационной структуры ЖК появляются непрерывно при  $h = h_c$  и растут с увеличением магнитного поля. В случае сильной сегрегации УНТ (кривая 3) оптическая разность фаз изменяется скачком при  $h = h_e$ , чему отвечает фазовый переход первого рода. Поле  $h_e$  определялось из условия равенства свободной энергии начальной планарной фазы РН и неоднородной угловой фазы АН.

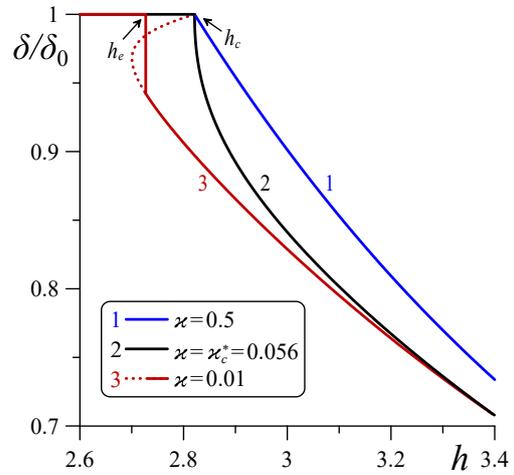


Рис. 9 – Зависимость приведенной оптической разности фаз ЖК-суспензии УНТ от приложенного магнитного поля  $h$  для  $\Upsilon = 0.2$  и  $\sigma = 5$ . Здесь  $h_c = 2.824$ ,  $h_e = 2.727$

В этой же главе проведен анализ сходств и отличий в ориентационном поведении суспензий дипольных и квадрупольных наночастиц на основе НЖК.

**Пятая глава** посвящена построению обобщенной континуальной теории ориентационных переходов в компенсированных и намагниченных ЖК-суспензиях гетитовых наностержней [19] для описания экспериментальных зависимостей электрической емкости ячеек  $C$ , заполненных суспензиями, от индукции магнитного поля  $B = \mu_0 H$ .

Научной группой под руководством П. Копчанского (*P. Kopčanský*) были изготовлены суспензии гетитовых наностержней на основе НЖК 4-(транс-4'-*n*-гексил-циклогексил)-изотиоцианатобензола (6СНВТ) – ферронематики (ФН) [19]. Исследовались два типа образцов с разными магнитными свойствами. Первый – компенсированный ФН [1, 6, 9, 22] с нулевой начальной намагниченностью – получался путем охлаждения композита, находящегося в изотропной фазе, до упорядоченного нематического состояния в отсутствие внешнего магнитного поля. Второй – намагниченный ФН [2, 3, 13] – получался в процессе охлаждения 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.

Для теоретического описания рассматривались плоскопараллельные ячейки, заполненные компенсированной и намагниченной ЖК-суспензиями гетитовых наностержней. Сцепление директора ЖК с границами слоя считалось абсолютно жестким и планарным, а с директором частиц – мягким и планарным. Анизотропия диамагнитной восприимчивости ЖК считалась положительной, а у гетитовых частиц – отрицательной. Постоянное магнитное поле направлялось ортогонально границам слоя. В результате минимизации свободных энергий компенсированной и намагниченной суспензий, объемные плотности которых соответствуют выражениям (1) и (2), были получены системы уравнений ориентационного и магнитного равновесия. Численное решение этих уравнений позволило рассчитать электрические емкости ячеек, заполненных компенсированными и намагниченными образцами. На рис. 10 продемонстрировано соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами для зависимостей электрических емкостей ячеек с компенсированным и намагниченным ФН от индукции магнитного поля  $B = \mu_0 H$ . Штриховая кривая на рис. 10 (б) рассчитана по формуле  $C - C_0 = \tilde{C} \varepsilon_a b^2 h^2 / 120$  ( $C_0$  – электрическая емкость ячейки в отсутствие поля,  $\tilde{C}$  – емкость пустой ячейки,  $\varepsilon_a$  – диэлектрическая анизотропия ЖК), которая справедлива в случае слабых полей  $h \ll 1$  ( $B = \mu_0 H_{qn} h$ ). В целом, теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

На основе сравнительного анализа и найденного аналитического

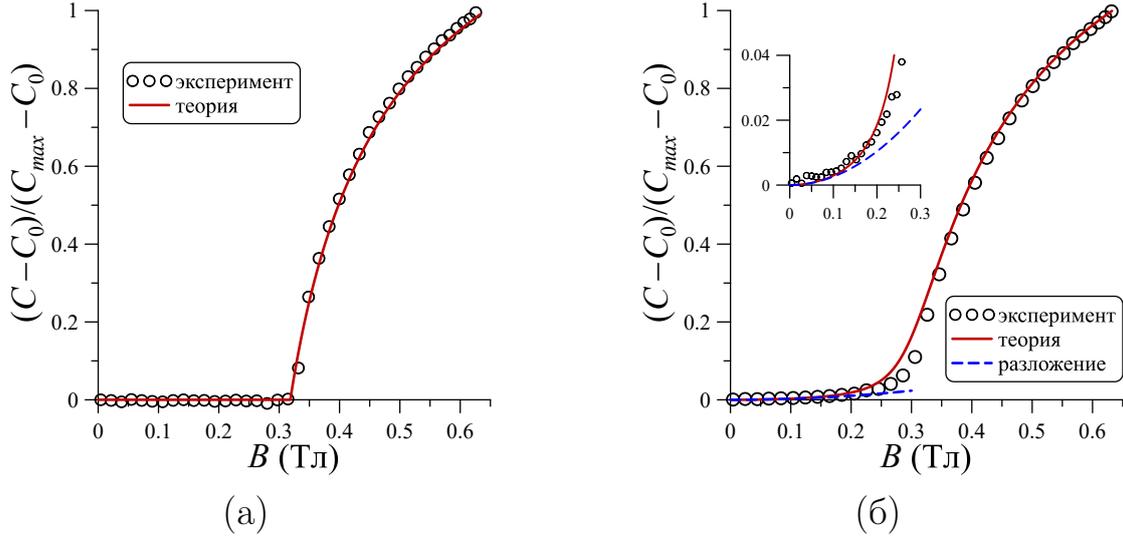


Рис. 10 – Зависимости электрической емкости ячейки от индукции магнитного поля  $B$  для (а) компенсированного и (б) намагниченного ФН. Сплошная линия – результаты численных расчетов для  $b = 0.408$ ,  $\varkappa = 1.85$ ,  $\Upsilon = -0.151$ ,  $\sigma = 2.45$ ,  $k = 1.1$  и  $\varepsilon_a = 6.73$ . Светлые кружки – экспериментальные данные, штриховая линия – результат разложения, справедливый для слабых полей

выражения для безразмерного поля  $h_f$  перехода Фредерикса в компенсированном ФН

$$h_f^2 \left( 1 + \frac{2\sigma\lambda_{\parallel}}{2\sigma - \lambda_{\parallel}h_f^2} \right) = \pi^2, \quad \lambda_{\parallel} = \frac{b^2}{\varkappa} + \Upsilon \quad (16)$$

получена оценка  $h_f \approx 3.23 > h_c^{LC} = \pi$ , что позволило определить безразмерную энергию сцепления  $\sigma \approx 2.45$ . Из определений безразмерного магнитного поля  $H_{qn}$  и энергии сцепления  $\sigma$  получена оценка 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  $B_F > B_F^{LC}$ . Оценка поверхностной плотности энергии сцепления гетитовых частиц с ЖК-матрицей позволила получить значение  $W \approx 4.5 \cdot 10^{-7}$  Дж м<sup>-2</sup>. 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 диэлектрические 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.

## ОСНОВНЫЕ ИТОГИ ДИССЕРТАЦИИ

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 соответственно ЖК и УНТ в магнитном поле возможно существование немагнитических 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 распределения 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 энер-

гии 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.

#### ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:**

1. 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. 1.13 п.л./ 0.84 п.л. (WoS, Scopus).
2. 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. 0.69 п.л./ 0.52 п.л. (WoS, Scopus).
3. 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. 0.56 п.л./ 0.42 п.л. (WoS, Scopus).
4. Zakhlevnykh, A. N. The influence of the flexoelectric effect on the orientational transitions in ferronematic liquid crystals / A. N. Zakhlevnykh, **D. A. Petrov** // Technical Physics. – 2015. – V. 60, N. 9. – P. 1284–1298. 0.94 п.л./ 0.70 п.л. (WoS, Scopus).
5. Zakhlevnykh, A. N. Spatial distortions of the orientational structure of a ferronematic in the presence of external fields / A. N. Zakhlevnykh, **D. A. Petrov** // Technical Physics. – 2016. – V. 61, N. 4. – P. 531–540. 0.63 п.л./ 0.47 п.л. (WoS, Scopus).

6. Zakhlevnykh, A. N. Orientational transitions in antiferromagnetic liquid crystals / A. N. Zakhlevnykh, **D. A. Petrov** // *Physics of the Solid State*. – 2016. – V. 58, N. 9. – P. 1906–1915. 0.63 п.л./ 0.47 п.л. (WoS, Scopus).
7. Zakhlevnykh, A. N. Orientational transitions in ferromagnetic liquid crystals with bistable coupling between colloidal particles and the matrix / A. N. Zakhlevnykh, **D. A. Petrov** // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2016. – V. 123, N. 4. – P. 687–698. 0.75 п.л./ 0.56 п.л. (WoS, Scopus).
8. Zakhlevnykh, A. N. On a simple molecular–statistical model of a liquid-crystal suspension of anisometric particles / A. N. Zakhlevnykh, M. S. Lubnin, **D. A. Petrov** // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2016. – V. 123, N. 5. – P. 908–917. 0.63 п.л./ 0.31 п.л. (WoS, Scopus).
9. 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. 0.5 п.л./ 0.38 п.л. (WoS, Scopus).
10. 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. 0.25 п.л./ 0.13 п.л. (WoS, Scopus).
11. **Petrov, D. A.** Magnetic field induced orientational transitions in liquid crystals doped with carbon nanotubes / **D. A. Petrov**, P. K. Skokov, A. N. Zakhlevnykh // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2017. – V. 8. – P. 2807–2817. 0.69 п.л./ 0.52 п.л. (WoS, Scopus).
12. **Petrov, D. A.** Orientational ordering of a liquid-crystal suspension of carbon nanotubes in a magnetic field / **D. A. Petrov**, A. N. Zakhlevnykh, A. V. Mantsurov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2018. – V. 127, N. 2. – P. 357–369. 0.81 п.л./ 0.27 п.л. (WoS, Scopus).
13. Zakhlevnykh, A. N. Influence of ferromagnetic carbon nanotubes on magnetic transitions in liquid crystals / A. N. Zakhlevnykh, **D. A. Petrov**, P. K. Skokov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2018. – V. 127, N. 4. – P. 767–777. 0.69 п.л./ 0.34 п.л. (WoS, Scopus).
14. **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. 0.63 п.л./ 0.5 п.л. (WoS, Scopus).
15. Magnetic segregation effect in liquid crystals doped with carbon nanotubes / **D. A. Petrov**, P. K. Skokov, A. N. Zakhlevnykh, D. V. Makarov // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2019. – V. 10. – P. 1464–1474. 0.69 п.л./ 0.34 п.л. (WoS, Scopus).
16. **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). 0.38 п.л. (WoS, Scopus).

17. **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. 0.56 п.л./ 0.28 п.л. (Scopus).
18. Fréedericksz transitions in 6CB based ferronematics—effect of magnetic nanoparticles size and concentration / K. Zakutanská, **D. Petrov**, P. Kopčanský, D. Węglowska, N. Tomašovičová // Materials. – 2021. – V. 14(11). – 3096. 0.81 п.л./ 0.16 п.л. (WoS, Scopus).
19. Ferromagnetic and antiferromagnetic liquid crystal suspensions: Experiment and theory / S. Burylov, **D. Petrov**, V. Lackova, K. Zakutanská, N. Burylova, A. Voroshilov, V. Skosar, F. Agresti, P. Kopčanský, N. Tomašovičová // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 321. – 114467. 0.81 п.л./ 0.27 п.л. (WoS, Scopus).
20. 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(6). – 639. 0.75 п.л./ 0.19 п.л. (WoS, Scopus).
21. **Petrov, D. A.** On the molecular-statistical theory of ferromagnetic liquid crystal suspensions / **D. A. Petrov** // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2022. – V. 86, N. 2. – P. 115–119. 0.31 п.л. (Scopus).
22. **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. 0.63 п.л./ 0.31 п.л. (Scopus).
23. **Petrov, D. A.** Liquid-crystal composites of carbon nanotubes in a magnetic field: bridging from the molecular-statistical model to a phenomenological theory / **D. A. Petrov** // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2023. – V. 87, N. 3. – P. 348–352. 0.31 п.л. (Scopus).
24. **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. – 054701. 1 п.л. (WoS, Scopus).

### **Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ:**

25. 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.
26. Свидетельство о госрегистрации программы для ЭВМ 2022683520. Рос. Федерация. Расчет ориентационных, магнитных и оптических характеристик антиферромагнитных жидкокристаллических композитов / И. А. Чупеев, **Д. А. Петров**; правообладатель ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный

исследовательский университет». – № 2022682569; заявл. 24.11.2022; зарегистр. 05.12.2022; опубл. 05.12.2022, Бюл. № 12. – 1 с.

27. Свидетельство о государственной регистрации 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.

### **Публикации в других научных изданиях:**

28. 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. 0.69 п.л./ 0.52 п.л.
29. 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. 0.63 п.л./ 0.47 п.л.
30. 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. 0.5 п.л./ 0.25 п.л.
31. **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. 0.63 п.л./ 0.47 п.л.
32. Захлевных, А. Н. Ориентационная бистабильность и фазовые переходы первого рода в жидкокристаллических наносуспензиях / А. Н. Захлевных, **Д. А. Петров** // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2017. – № 3. – С. 30–35. 0.38 п.л./ 0.28 п.л.
33. **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. – 2019. – V. 1389. – P. 012058. 0.5 п.л./ 0.38 п.л.
34. **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. 0.69 п.л./ 0.34 п.л.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- A1. 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.
- A2. Berlin, T. H. The spherical model of a ferromagnet / Т. H. Berlin, М. Кас // Physical Review. – 1952. – V. 86, N. 6. – P. 821–835.
- A3. 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.
- A4. 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.
- A5. 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.
- A6. Dierking, I. Magnetically steered liquid crystal-nanotube switch / I. Dierking, S. E. San // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87, N. 23. – 233507.

---

Подписано в печать \_\_\_\_\_. Формат 60x84/16.  
Усл. печ. л. \_\_\_\_\_. Тираж 100 экз. Заказ \_\_\_\_\_.  
Типография Пермского государственного национального  
исследовательского университета.  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15.