
ТЕПЛОФИЗИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

УДК 539.2, 535.37, 541.18.

Михайленко В.И., Шакун К.С., Поповский А.Ю., Бутенко А.Ф.

Одесская национальная морская академия,

E-mail: vim22-06-1939m@rambler.ru

Зависимость толщины ЭЖК слоя от температуры.

1. Эстафетная модель

В рамках предложенной ранее теоретической модели проведен расчёт температурной зависимости толщины ориентационно упорядоченного пристенного слоя нитробензола в симметричной прослойке, сформированной твердыми подложками различной природы. Предполагается, что твердая подложка индуцирует ориентационную упорядоченность в сверхтонкой прослойке жидкости (порядка нескольких молекулярных слоёв), а далее параметр порядка переносится вглубь жидкости „эстафетным путем”, обусловленным межмолекулярным взаимодействием. Результаты расчётов согласуются с экспериментальными данными.

Введение. Ранее установлено, что при определенных условиях жидкости с анизометрическими молекулами могут образовывать вблизи поверхности лиофильной твёрдой подложки особую пространственно ограниченную жидкокристаллическую фазу, названную эпитропным жидким кристаллом (ЭЖК) [1]. ЭЖК – слой простирается вглубь жидкости на несколько сотен или даже тысяч молекулярных слоёв и отделен сравнительно резкой границей от изотропной жидкой фазы.

Крайне важным для понимания природы ЭЖК состояния является вопрос о ее температурной устойчивости, т.е. исследование того, как ее характеристики (и, в частности, толщина) изменяются с температурой. В настоящей работе исследуются температурные характеристики классической ЭЖК фазы нитробензола ($C_6H_5NO_2$), которая формируется вблизи проводящей подложки. Известно, что фактор проводимости оказывает существенное влияние на равновесную толщину ЭЖК слоя, это определило особенности проведения экспериментального исследования.

Эксперимент. Для исследования температурной зависимости толщины пристенного ЭЖК слоя применялись различные физические методы [1]. Однако, наиболее удобным оказался метод исследования дихроизма поглощения, который был разработан в варианте сканирования по толщине симметричной клиновидной прослойки на максимуме полосы поглощения препарата [1]. При изучении ЭЖК фазы нитробензола, образованной вблизи лиофилизированных кварцевых подложек, длина волны сканирующего светового зонда составляла

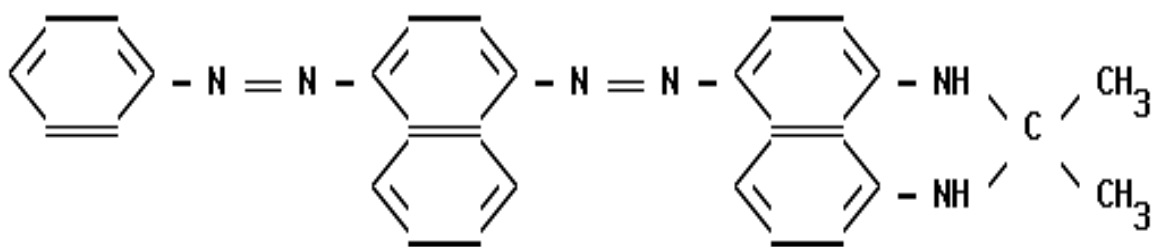


Рис. 1 Структурная формула черного судана.

262 нм, что соответствовало максимуму собственной $\pi - \pi^*$ полосы поглощения. Высокое значение экстинкции на максимуме этой полосы позволяло надежно исследовать особенности структуры симметричной прослойки нитробензола в диапазоне толщин $0,02 \div 0,15$ мкм. Вместе с тем, такая методика становится непригодной для изучения структуры пристенных слоев вблизи проводящих подложек. Поскольку вблизи проводящих подложек равновесная толщина пристенного ЭЖК слоя значительно увеличивается, то фактор высокого значения экстинкции в максимуме полосы собственного поглощения играет скорее отрицательную роль. Это связано с тем, что для диапазона толщин $d \sim 0,5$ мкм уровень полезного сигнала пропускания убывает в ~ 2000 раз, он становится сопоставимым с уровнем шума, что значительно увеличивает погрешность измерений. Поэтому для исследования свойств ЭЖК слоев вблизи проводящих подложек нами применялась модификация метода дихроизма, которая заключалась в изучении примесного поглощения «гостя» растворенного в матрице исследуемого препарата. В качестве такого гостя использовался органический краситель – черный судан, структурная формула которого представлена на рис. 1.

Это соединение обладает хорошей растворимостью в полярных и неполярных органических жидкостях и имеет высокую экстинкцию в области видимого спектра ($\nu \sim 17500$ см⁻¹). Абсолютная величина экстинкции примерно в 10 раз превышает экстинкцию собственных полос поглощения нитробензола. Фактор ориентационной упорядоченности матрицы обуславливает упорядоченность молекул примеси (концентрация примеси $C \sim 0,1 \div 0,3$ весовых % незначительно влияет на характер структуры матрицы). Отметим, что неполная изоморфность молекул матрицы и молекул примеси обуславливает необходимость с известной степенью осторожности подходить к точности абсолютных оценок метода примесного поглощения. Фактор неполной изоморфности в первую очередь сказывается на оценке величины параметра ориентационной упорядоченности молекул матрицы по экспериментально определяемым значениям параметра порядка S примеси, а в меньшей степени влияет на оценку толщины пристенного ЭЖК слоя. С целью дополнительной проверки влияния фактора неизоморфности нами проводились исследования с использованием другой «гостевой» примеси – судана красного, которые привели к сопоставимым значениям оценок параметра порядка и толщины пристенного ЭЖК слоя.

Поскольку сканирование по толщине клиновидной прослойки проводилось в геометрии «на просвет», то толщина металлического покрытия должна была

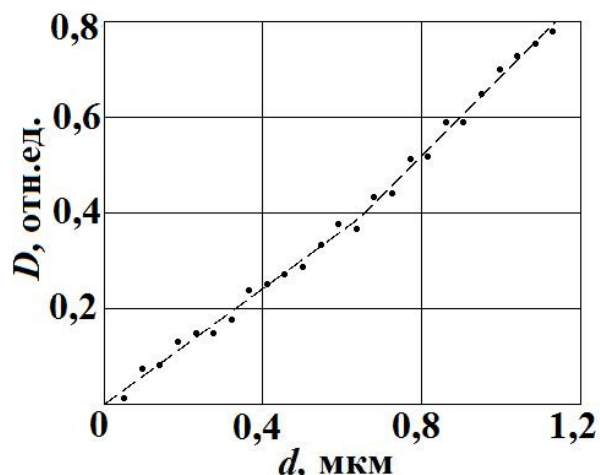


Рис. 2 Оптическая плотность черного судана в растворе нитробензола в функции толщины клиновидной прослойки. Температура $7,2^{\circ}\text{C}$.

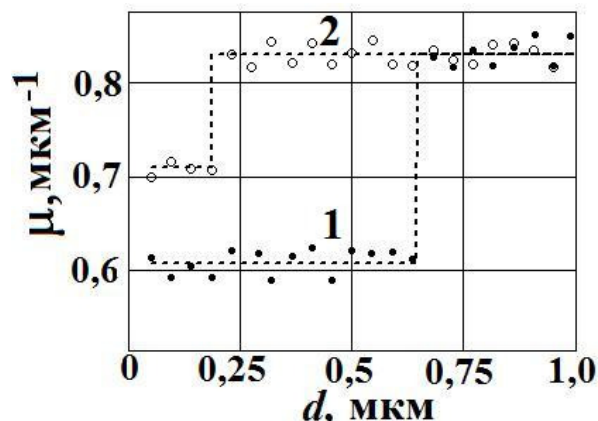


Рис. 3 Зависимость примесного коэффициента поглощения черного судана в прослойке нитробензола для температуры матрицы: 1 – $7,2^{\circ}\text{C}$ и 2 – $26,5^{\circ}\text{C}$.

быть достаточно малой, чтобы обеспечить прозрачность его. Такие сверхтонкие (толщина $h \sim 0,1$ мкм оценивалась интерферометрически и по величине удельного поверхностного сопротивления) полупрозрачные металлические (нихромовые) покрытия наносились методом термического напыления в вакууме на предварительно нагретую (для увеличения величины адгезии) кварцевую подложку. Препарат в кювете термостатировался в диапазоне температур $(6 \div 60)^{\circ}\text{C}$ с точностью не хуже $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Было установлено, что протяженность ЭЖК слоя существенно выше ($\sim 0,3$ мкм), сравнительно со случаем диэлектрических подложек ($\sim 0,05$ мкм). Характерный вид экспериментальной зависимости оптической плотности исследуемой системы от толщины показан на рис. 2.

Аппроксимация этой зависимости ломаной линейной зависимостью (угловые коэффициенты прямых и точка перелома выбирались из условия минимума общей дисперсии) позволяла получить зависимость «локального» коэффициента поглощения препарата на данной толщине. Близость получаемой зависимости к линейной обуславливает незначительное влияние фактора перекрытия ЭЖК слоев двух ограничивающих подложек на их свойства. На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов поглощения от толщины прослойки для двух температур – $7,2^{\circ}\text{C}$ и $26,5^{\circ}\text{C}$.

Температурная зависимость толщины пристенного ЭЖК слоя нитробензола вблизи поверхности проводящей подложки представлена на рис. 4. Как видно из рис.4 при охлаждении и приближении к температуре кристаллизации ($5,7^{\circ}\text{C}$) толщина ЭЖК слоя существенно возрастает.

Теоретическая модель. Из общих физических соображений следует, что толщина ЭЖК слоя должна уменьшаться при нагревании, поскольку при этом уменьшаются силы взаимодействия частиц жидкости как между собой, так и между твердой подложкой. В работе [2] предложена модель ЭЖК кристалла, в

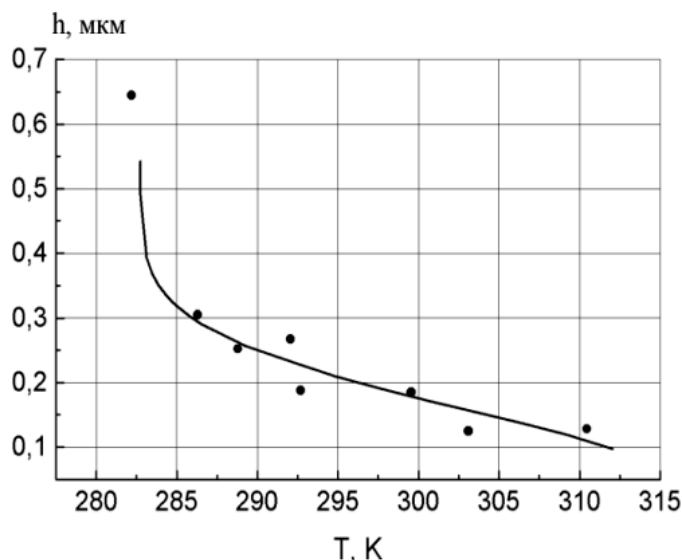


Рис.4 Зависимость толщины ЭЖК слоя нитробензола от температуры. Точки – эксперимент, сплошная линия – теория.

соответствии с которой частицы жидкости «цепляются» за активные центры твёрдой подложки и далее на этой основе образуются длинноцепочечные ассоциаты типа «голова-хвост» или «сэндвичей», в которых дипольные моменты молекул ориентированы параллельно или навстречу друг другу соответственно. Эта модель позволяет рассчитать зависимость толщины пристенного слоя от температуры $h = h(T)$. Оказалось, что в области высоких температур теоретическая кривая более точно описывает экспериментальную зависимость $h = h(T)$, если предположить существование ассоциатов типа «голова-хвост». В то же время для низких температур больше подходят ассоциаты типа «сэндвичей». В дальнейшем [3] удалось достичь лучшего согласия теории и эксперимента путём учёта в модели [2] второго слагаемого в разложении свободной энергии по $\Delta T_m = T - T_m$, где T_m – температура плавления, и учёта влияния дефектов на периферии пристенного слоя.

В данной работе предлагается альтернативный подход для нахождения зависимости $h = h(T)$ на основе модели ЭЖК, описанной в [4]. Предполагается, что твёрдая подложка индуцирует ориентационную упорядоченность в сверхтонком слое жидкости (порядка нескольких молекулярных слоёв), а далее параметр порядка переносится вглубь жидкости «эстафетным путём», обусловленным ориентационным взаимодействием между молекулами. На основе этой модели было получено дифференциальное уравнение, решая которое можно найти зависимость параметра порядка от расстояния до подложки:

$$\frac{dS}{dz} = - \sqrt{\frac{2}{\tilde{J}_2^{(2)}} \int_S^{S_\infty} dS \frac{SI_0(S) - I_1(S)}{SI_1(S) - I_2(S)}}, \quad (1)$$

$$I_k(S) = \int_{-1}^{+1} dt P_2^k(t) \exp \left[\tilde{J}_0^{(2)} P_2(t) \right], \quad (2)$$

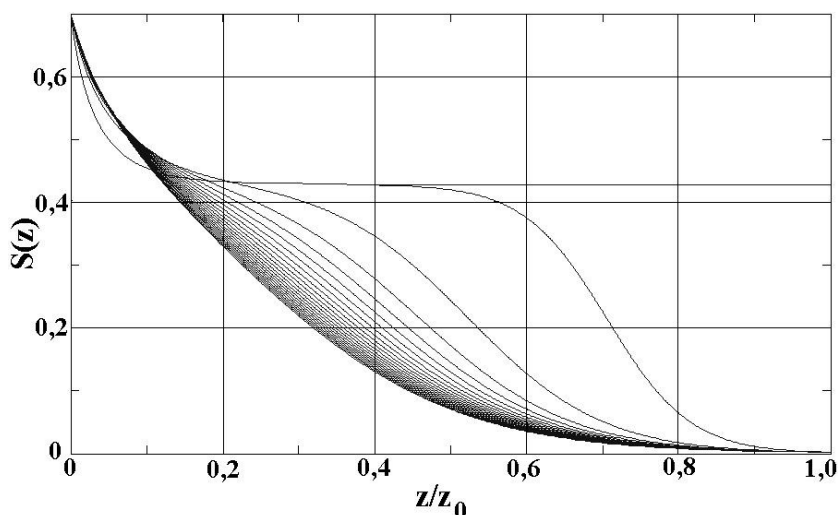


Рис.5 Теоретическая зависимость параметра порядка в зависимости от расстояния до поверхности твердой подложки при различных значениях параметра $\tilde{J}_0^{(2)}$. z_0 – некоторая характерная длина образца.

где параметры $\tilde{J}_0^{(2)}$ и $\tilde{J}_2^{(2)}$ представляют собой коэффициенты разложения по полиномам Лежандра потенциала межмолекулярного взаимодействия и являются функциями плотности и температуры

$$\tilde{J}_0^{(2)} = \rho J_0^{(2)} / kT, \quad \tilde{J}_2^{(2)} = \rho J_2^{(20)} / kT. \quad (3).$$

Решения уравнения (1) при различных значениях параметра $\tilde{J}_0^{(2)}$ на рис.5. В зависимости от величины параметра $\tilde{J}_0^{(2)}$ можно выделить три типа решений:

1) $\tilde{J}_0^{(2)} < \tilde{J}_N^*$, где \tilde{J}_N^* – точка потери нематической фазы. В этом случае молекулы представляются «сильно немезогенными» и уравнение (1) имеет единственное решение соответствующее изотропной жидкости (нижняя кривая на рис. 5);

2) $\tilde{J}_0^{(2)} > \tilde{J}_N^*$ – молекулы вещества сильно мезогенны и уравнение (1) имеет единственное решение соответствующее нематической фазе (верхняя кривая на рис. 5);

3) $\tilde{J}_N^* < \tilde{J}_0^{(2)} < \tilde{J}_i^*$, где \tilde{J}_i^* – точка потери устойчивости изотропной фазы. В этом случае вещество «недостаточно мезогенно», но при выполнении этого условия возможно образование ЭЖК фазы (промежуточные кривые на рис. 5).

Толщину ЭЖК слоя можно оценить как расстояние от поверхности подложки до точки перегиба на кривой зависимости $S = S(z)$. Это расстояние зависит от величины параметра $\tilde{J}_0^{(2)}$, который, в свою очередь зависит от температуры (3). Таким образом, можно получить зависимость $h = h(T)$. Для привязки к экспериментальным данным, полученных нами для тонких слоёв нитробензола на металлической подложке, необходимо проварьировать два параметра:

1) $J_0^{(2)}$ для преобразования оси абсцисс, т.е. перевода значений $\tilde{J}_0^{(2)}$ в температуру T и 2) $\tilde{J}_2^{(2)}$ для изменения масштаба ординат функции $h = h(T)$.

Сопоставление теории и эксперимента. Результаты расчётов показаны на рис.4. Как видно из рисунка, использование двух масштабирующих подгоночных параметров $\tilde{J}_0^{(2)}$ и $\tilde{J}_2^{(2)}$ позволяет в рамках используемой феноменологической модели адекватно воспроизвести поведение экспериментальной зависимости в широком температурном диапазоне существования жидкой фазы нитробензола. Вместе с тем, отметим, что также как и для двухкомпонентной модели ЭЖК слоя [5] недостатком рассмотренного метода является то, что, как видно из рис.5, в пределах пристенного слоя параметр порядка существенно изменяется. Это не соответствует наблюдаемой в эксперименте однородности свойств ЭЖК и требует дальнейшего усовершенствования теоретической модели.

Литература:

1. *Altoiz B.A., Popovskii Yu.M., Popovskii A.Yu.* The structure of orientationally ordered boundary layers of liquids // *Molcular Materials*. – 1995. – V.95. – P. 113-122.
2. *Алтоиз Б.А., Бондарев В.Н., Шатагина Е.А., Кириян С.В.* Модель организации эпитропной жидкокристаллической фазы // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т.84, №.7. – С. 58-61.
3. *Алтоиз Б.А., Бондарев В.Н., Шатагина Е.А.* К теории образования квази-макроскопической ориентационно упорядоченной фазы немезогена // *Дисперсные системы. Материалы XXVI международной научной конференции. 22-26 сентября, 2014.* – С.24-25.
4. *Поповский А.Ю., Михайленко В.И., Шакурн К.С.* Поведение жидкости вблизи поверхности твердого тела // *Физика аэродисперсных систем*. – 2008. – №.45. – С.89-96.
5. *Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.* Properties of wall-adjacent epitropic liquid crystalline layers // *Ukrainian journal of physics*. – 2012. – V.57, №2. – P.224-229.

Михайленко В.І., Шакун К.С., Поповський О.Ю., Бутенко О.Ф.

***Залежність товщини ЕРК шару від температури
1. Естафетна модель***

АНОТАЦІЯ

В рамках запропонованої раніше теоретичної моделі проведено розрахунок температурної залежності орієнтаційно-впорядкованого пристінного шару нітробензолу в симетричній прошарці сформованої твердими підкладками різної природи. Вважається, що тверда підкладка індукує орієнтаційну впорядкованість у надтонкій прошарці рідини (біля декількох молекулярних шарів), а далі параметр порядку переноситься у глибину рідини завдяки естафетного механізму, який обумовлен міжмолекулярною взаємодією. Результати розрахунків добре узгоджуються із результатами експериментів.

Mikhailenko V.I., Shakun K.S., Popovskii A.Yu., Butenko A.F.

***Temperature dependence of ELC layer thickness.
1. Relay-race model***

SUMMARY

The calculation of temperature dependence of thickness of orientationally ordered nitrobenzene layer bounded by solid substrates of different nature was done in the framework of early proposed theoretical model. We supposed that solid substrate induces the orientational ordering in ultrathin interlayer (thickness ~ some molecular lengths), which directly contact it. Further the order parameter of studied liquid transferred into the depth of the liquid by relay-race mechanism, which in turn is conditioned by the factor of intermolecular interaction. Theoretical calculations coincide with experimental results.