

УДК 539.2, 535.37, 541.18.

Михайленко В.И., Поповский А.Ю.

Одесская национальная морская академия
E-mail: vim22-06-1939m@rambler.ru

Зависимость толщины ЭЖК-слоя от температуры. Часть 2. Двухкомпонентная модель

Проведен расчёт температурной зависимости толщины ориентационно упорядоченного пристенного слоя эпитропно жидкокристаллической (ЭЖК) фазы нитробензола, образованного на диэлектрической подложке. Предполагается, что ЭЖК фаза образуется вследствие ориентационного взаимодействия частиц жидкости (мономеров и димеров) между собой и твёрдой подложкой. С повышением температуры происходит послойное плавление ЭЖК, т.е его толщина убывает, а параметры порядка мономеров внутри слоя остаются неизменными. Это дает возможность рассчитать зависимость толщины ЭЖК от температуры.

Введение. С точки зрения характера структуры межфазной границы раздела жидкость – твердое тело все жидкости можно условно разделить на три класса:

1) термо- и лиотропные классические жидкие кристаллы (ЖК), для которых характерна упорядоченность во всём объёме жидкости, а в пристенном слое наблюдается изменение степени упорядоченности;

2) изотропные жидкости, для которых нехарактерно изменение структуры в пристенном слое;

3) эпитропные жидкие кристаллы, молекулы которых недостаточно «мезогенны» для формирования надмолекулярной структуры в объеме, однако поле дальнедействующих сил твёрдой подложки способно индуцировать ориентационно упорядоченный пристенный слой (ОУПС), простирающийся вглубь жидкости на расстояние до сотен молекулярных слоёв и отделённый от изотропной жидкой фазы сравнительно резкой границей раздела.

К настоящему времени известны несколько моделей, объясняющих свойства ЭЖК, – модель Майера-Заупе [1,2], двухкомпонентная статистическая модель, допускающая возможность образования димеров в тонком пристенном слое [3-7], модель Изинга [8--12], модель Ландау де Жена [13-16], многокомпонентная модель, допускающая существование ассоциатов в виде волокон различной длины [17-18].

В данной работе предлагается альтернативный подход для нахождения зависимости $h = h(T)$ на основе двухкомпонентной модели ЭЖК, подробно описанной в работе [1].

Анализ результатов. Модель ОУПС, адекватно описывающая эксперимент, должна учитывать следующие типы взаимодействий:

1) диполь-дипольное взаимодействие между мономерами;

2) дисперсионное взаимодействие между парами “мономер-мономер”, “мономер-димер” и “димер-димер”;

3) ориентационное взаимодействие мономеров и димеров с твёрдой подложкой.

В рамках этих допущений в [1] была получена самосогласованная система уравнений для определения параметров порядка мономеров S_1 , димеров S_2 , а также относительной концентрации мономеров p :

$$\begin{cases} S_k = \frac{1}{I_1^a} \int_{-1}^{+1} P_2(x) \exp \left\{ \left[p A_2^{k1} S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{k2} S_2 + W_k(h, T) B_2^k S_k \right] P_2(x) \right\} dx \\ p = \frac{p_0}{p_0 + (1-p_0) \cdot \frac{I_2}{I_1} \cdot \exp \left(\frac{E_d}{kT} \right)} \quad (k=1,2) \end{cases}, \quad (1)$$

где p_0 – концентрация мономеров в объёмной жидкости (её значение принималось близким к единице); E_d – энергия связи димеров; значение $k=1$ соответствует мономеру, $k=2$ – димеру. При этом введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} I_k^a &= \int_{-1}^{+1} \exp \left\{ \left[p A_2^{k1} S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{k2} S_2 + W_k(h, T) B_2^k S_k \right] P_2(x) \right\} dx \\ I_k &= \exp \left\{ p A_0^{k1} + \frac{1-p}{2} A_0^{k2} + W_k(h, T) B_0^k \right\} I_1^a \quad (k=1,2) \end{aligned}$$

При получении системы уравнений (1) эффективные потенциалы дисперсионного взаимодействия между частицами жидкости ($A_{ij}(x)$) и частицей жидкости с твёрдой подложкой ($C_i(h, x, T)$) представлялись в виде разложения по полиномам Лежандра:

$$A_{ij}(x) = A_0^{ij} + A_2^{ij} S_i P_2(x); \quad B_i(h, x, T) = [C_0 + C_2 S_i P_2(x) + \dots] W_i(h).$$

Изотропная часть потенциала ориентационного взаимодействия частицы жидкости с подложкой (коэффициент C_0) не оказывает никакого воздействия на образование ЭЖК слоя, поэтому этому коэффициенту можно придать произвольное значение. Формирование такого слоя обусловлено анизотропной частью этого потенциала, характеризуемого величиной коэффициента C_2 . При этом параметр порядка ЭЖК не зависит от величины этого коэффициента, а определяется лишь его знаком:

При $C_2 < 0$ образуется ЭЖК смектического (или смектоподобного) типа с повышенным значением величины параметра порядка $S_{1,2} = 0.8$.

При $C_2 > 0$ возникает ЭЖК нематического типа с параметром порядка $S_{1,2} = 0.4$.

Если же $C_2 = 0$ (т.е. при отсутствии взаимодействия частиц жидкости с твёрдой подложкой), то упорядоченность исчезает – $S_{1,2} = 0$.

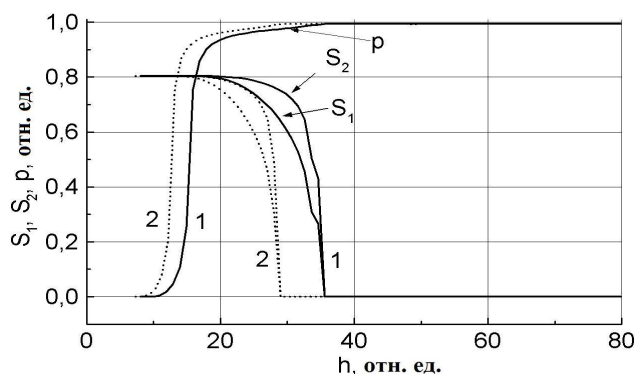


Рис.1 Зависимости параметров порядка S_1 , S_2 и доли мономеров p от расстояния до подложки для двух значений коэффициента C_2 : -0.7 (1) и -0.4 (2).

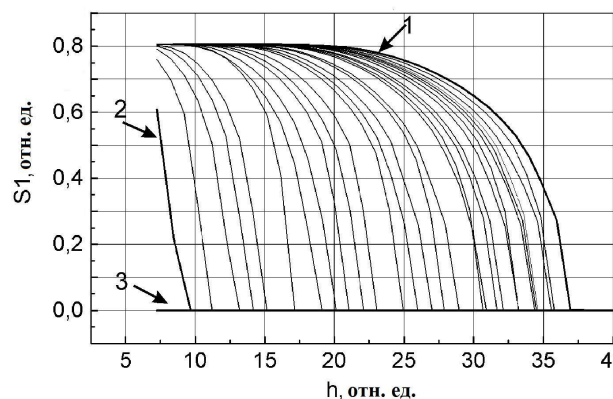


Рис.2 Зависимость параметра порядка мономеров от толщины пристенного слоя нитробензола при различных значениях параметра C_2

Следует иметь в виду, что коэффициент C_2 с повышением температуры убывает: $C_2 = G_2/kT$ и соответственно уменьшается толщина ЭЖК слоя.

На рис.1 показаны зависимости параметров порядка мономеров S_1 , димеров S_2 и относительной доли мономеров p от расстояния до подложки при двух значениях коэффициента C_2 . Видно, что с увеличением параметра C_2 (т.е. с понижением температуры) толщина ОУПС возрастает. Эту толщину можно определить в точке, где $S_1 = 0$.

На рис.2 показана серия кривых зависимости параметра порядка мономеров в окрестности границы раздела ЭЖК– изотропная жидкость от расстояния до подложки при различных значениях параметра C_2 от -0.8 до 0 . Результаты этой серии позволяют определить зависимость $h(C_2)$. Затем эта зависимость пересчитывалась в координатах h и $1/C_2$. Тем самым можно получить зависимость толщины ЭЖК слоя от температуры в относительных единицах.

Для привязки этой зависимости к эксперименту (т.е. для перехода к абсолютным величинам) необходимо подобрать три параметра (рис.3). Два из них необходимы для получения необходимого температурного интервала существования ЭЖК: один из них необходим для привязки температурной шкалы к точке кристаллизации, а второй – для масштабирования шкалы температур. Третий параметр подбирается так, чтобы расчётная кривая как можно лучше согласовывалась с экспериментальными данными. Это достигается умножением расчётных значений h на соответствующий коэффициент.

Температурная зависимость толщины ЭЖК слоя нитробензола на лиофилизированной диэлектрической подложке (кварце) измерялась различными физическими методами (калориметрически, методом дихроизма поглощения, методом определения величины индуцированного двулучепреломления и др.). На рис.3 приведены наиболее надежные результаты экспериментальных измерений методом дихроизма собственного поглощения [17] и расчётов в рамках предложенной модели. Можно видеть неплохое совпадение теории и экспери-

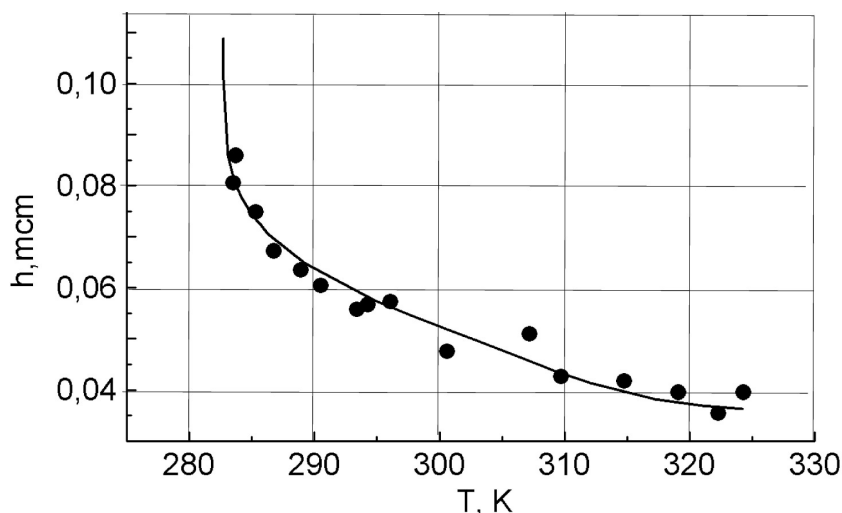


Рис.3 Зависимость толщины ЭЖК слоя нитробензола на кварце от температуры. Сплошная кривая – расчёт, точки эксперимент.

мента во всём температурном интервале существования нитробензола в жидкой фазе, что дает право утверждать, что двухкомпонентная модель ЭЖК фазы обладает хорошим потенциалом описания ее различных физических характеристик. К недостаткам такого метода описания можно отнести то, что при повышении температуры практически исчезает участок «плато» – постоянного значения параметра порядка (рис. 2). Это находится в противоречии с наблюдаемым в эксперименте феноменом однородности характеристик ЭЖК слоя и требует дальнейшего развития модели.

Литература:

1. Поповский А.Ю., Михайленко В.И., Шакун К.С. Поведение жидкости вблизи поверхности твердого тела // Физика аэродисперсных систем. – 2008. – №45. – С.89-96.
2. Сугаков В.И., Шияновский С.В. Фазовые превращения в ограниченных жидких кристаллах // Украинский физический журнал. – 1977. – Т.25, №.9. – С.1441-1449.
3. Кузнецова А.А., Михайленко В.И., Поповский А.Ю. Ориентационная упорядоченность приповерхностных слоёв нитробензола // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т.71, №5. – С. 596-600.
4. Popovskii A.Yu., Kuznetsova A.A., Mikhailenko V.I. Two component model of orientationally ordered wall adjacent liquid layers // Advance in Colloid and Interface Science. – 2003. – V.104. – P.285-292.
5. Popovskii A.Yu., Kuznetsova A.A., Mikhailenko V.I. Orientational ordering and effect dimerization in wall adjacent liquid layers // Journal of molecular liquids. – 2005. – V.120. – P.127-130.

6. *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.
7. *Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.* Thickness dependence of refractivity in wall-adjacent liquid crystal // Ukrainian journal of physics. – 2014. – V.59, №3. – P.301-304.
8. *Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М.* Физика приповерхностных слоев. – Одесса: Астропринт, 1995. – 153 с.
9. *Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Ляхова Е.С.* Модель Изинга эпитропной жидкокристаллической фазы // Коллоидный журнал. – 2000. – Т.62, №3. – С.299-302.
10. *Lyakhova E.* Ising model of Epitropic liquid crystalline phase // Journal of molecular liquids. – 2001. – V. 93. – P. 203-206.
11. *Алтоиз Б.А., Даданова Е.Ю., Недялков Д.Д., Макуха Е.В.* Свойства Изинговой модели эпитропной мезофазы в симметрично ограниченной прослойке // Международный периодический сборник "Обработка дисперсных материалов и сред". – 2003. – №. 13. – С.42-48.
12. *Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Ляхова Е.С.* Модель Изинга эпитропной жидкокристаллической фазы // Коллоидный журнал. – 2000. – Т.62, №3. – С.299-302
13. *Sheng P.* Phase transition in surface aligned nematic films // Physical Review Letters. – 1976. – V.16, №16. – P.1059-1062.
14. *Поповский А.Ю.* Феноменологическая теория граничной фазы на основе представлений о её жидкокристаллическости // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – 1983. – С.97-104.
15. *Горюк А.А., Поповский А.Ю.* Исследование структурной составляющей расклинивающего давления в смачивающих плёнках // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – 1986. – С.51-58.
16. *Allender D.W., Henderson G.L., Johnson D.L.* Landau theory of wall-induced phase nucleation and pretransitional birefringence // Physical Review A. – 1980. V.24, №2. – P.1086-109.
17. *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.
18. *Алтоиз Б.А., Бондарев В.Н., Шатагина Е.А.* К теории образования квазимакроскопической ориентационно упорядоченной фазы немезогена // Дисперсные системы. Материалы XXVI международной научной конференции. 22-26 сентября, 2014. – С.24-25.
19. *Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А.* Структурная упорядоченность в пристенных слоях немезогенных жидкостей. // В кн. «Поверхностные силы и граничные слои жидкостей». – М.: Наука, 1983. – С. 131-139.

Михайленко В.І., Поповський О.Ю.

**Залежність товщини ЕРК шару від температури
2. Двохкомпонента модель**

АНОТАЦІЯ

Проведено розрахунок температурної залежності орієнтаційно-впорядкованого пристінного шару епітропно-рідкокристалічній (ЕРК) фазі нітробензолу в симетричній прошарці сформованої твердими діелектричними підкладками. Вважається, що ЕРК фаза формується внаслідок орієнтаційної взаємодії частинок рідини (мономерів та димерів) між собою та твердою підкладкою. Підвищення температури веде до поширеного плавлення ЕРК, тобто його товщина зменшується, а параметри порядку мономерів та димерів в ЕРК прошарку залишаються незмінними. Це дає можливість розрахувати залежність товщини ЕРК шару від температури.

Mikhailenko V.I., Popovskii A.Yu.

**Temperature dependence of ELC layer thickness
2. Two-component model**

SUMMARY

The calculation of temperature dependence of thickness of orientationally ordered nitrobenzene layer – ELC phase was done. The interlayer was bounded by dielectric solid substrates. We supposed that the factors which determine the ELC formation are the orientational interaction of liquid particles (dimers and monomers) as well as their interaction with solid substrate. Temperature increasing leads to layer-by-layer ELC melting. It means the decreasing of their equilibrium thickness with temperature and the order parameters of dimers and monomers remain practically constant. This fact gives us a possibility to calculate numerically the temperature dependence of ELC thickness..