УДК 541.122.:661.185.1

Е. А. Кирсанов, В. Н. Матвеенко*, Ю. Н. Тимошин, В. В. Таунгавер

ПОТЕНЦИАЛ СЦЕПЛЕНИЯ НЕМАТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ НА ПОДЛОЖКЕ С ГОМЕОТРОПНОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ

ANCHORING POTENTIAL OF NEMATIC LIQUID ON THE SUBSTRATE UNDER HOMEOTROPIC ORIENTATION

Коломенский государственный педагогический институт Коломна, Московская область *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова 119899 Москва, Воробьёвы горы

Обсуждаются физико-химическая интерпретация граничных эффектов (роль упругой деформации и межфазной химической энергии) и механизмы объемной упорядоченности в гомеотропных жидких кристаллах.

The physicochemical interpretation of boundary effects (role of elastic distortion and of interfacial chemical energy) and bulk ordering mechanisms in homeotropic liquid crystals are discussed.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, потенциал сцепления, гомеотропная ориентация, граничные эффекты, упругая деформация.

Keywords: liquid crystals, anchoring potential, homeotropic orientation, boundary effects, elastic distortion.

Введение

Причины гомеотропной ориентации нематических молекул на подложке до сих пор недостаточно ясны. Уже отмечалось [1], что простое правило Крейга-Кметца не подтверждается для большого числа нематиков на подложках, покрытых различными ПАВ. Известно [2], что при низкой поверхностной плотности адсорбированных молекул гексадециламмоний бромида реализуется планарная ориентация метоксибензилиденбутиланилина (МББА), а при высокой – гомеотропная, что явно связано с параллельной или перпендикулярной ориентацией молекул ПАВ относительно плоскости подложки. Было сделано предположение о стерической природе гомеотропной и наклонной ориентации в случае лецитиновых монослоев на подложке [3]. Коньяр [4] упоминал об ориентации дифильных полярных нематических молекул относительно поверхности раздела за счет взаимодействия с полярными группами на подложке.

Растворенные в нематической жидкости молекулы ПАВ адсорбируются на полярной поверхности, ориентируясь вертикально своими алкильными цепями; молекулы нематического кристалла принимают такую же гомеотропную ориентацию [5]. Этот эффект связан как с изменением межфазной поверхностной энергии γ_{LS} , так и со стерическим взаимодействием молекул с цепями ПАВ.

[©] Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н., Тимошин Ю. Н., Таунгавер В. В., 2009

Метод ЖК-хроматографии [6, 7] позволил определить связь ориентации с наличием амфифильных примесей. Оказалось, что гомеотропная ориентация МББА и ряда цианобифенилов (*n*ЦБ) целиком определяется адсорбцией амфифильных молекул примесей на подложке, то есть имеет стерическую природу.

Устойчивость ориентации нематика на подложке зависит от потенциала сцепления. Он описывает, в общем виде, зависимость поверхностной энергии от угла ориентации директора на подложке. Обычно потенциал сцепления задают в виде:

$$U = \frac{1}{2}W\sin^2(\Psi - \Psi_{\Gamma}).$$

где Ψ – угол отклонения нематического директора от нормали подложки, Ψ_{Γ} – угол лёгкого ориентирования. Величина W названа коэффициентом силы сцепления или энергией сцепления, она имеет смысл энергии, необходимой для поворота молекул на некоторый угол относительно оси лёгкого ориентирования.

Существует обширный материал по определению энергии сцепления нематиков с подложкой [8]. Однако интерпретация экспериментальных данных либо отсутствует, либо сводится к поиску эмпирической зависимости W от нематического параметра порядка Q [9]. Недавно [10] была предпринята попытка описать температурную зависимость W(T) в рамках среднеполевой модели для потенциала взаимодействия, взятого в виде ряда сферических гармоник. При этом игнорируются как поверхностное натяжение нематической жидкости, так и поверхностная энергия подложки.

Ранее [11] мы показали, что для гладкой подложки с планарной ориентацией ЖК-молекул энергия сцепления W может быть получена с помощью коллоидно-химических характеристик поверхности нематической жидкости и твердой подложки.

На подложке, покрытой ΠAB , в случае гомеотропной ориентации, величина энергии сцепления W определяется как энергией взаимодействующих сред, так и стерическим взаимодействием удлиненных нематических молекул с цепями ΠAB .

Целью данной работы является проверка модели, основанной на коллоидно-химических представлениях о природе ориентации нематиков.

1. Энергетические характеристики границы раздела

Межфазную энергию гомеотропного нематического кристалла на подложке можно описать тем же способом, что для планарной ориентации [11]:

$$\gamma_{LS}(\Psi) = \gamma_S + \gamma_L(\Psi) - 2D\sqrt{\gamma_L(\Psi)}$$
, (2)

где
$$D = \sqrt{\zeta \gamma \frac{d}{S}} + \sqrt{(1-\zeta)\gamma \frac{P}{S}}, \quad \zeta = \frac{\gamma \frac{d}{L}}{\gamma L},$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$
.

Величина поверхностного натяжения $\gamma_L(\Psi)$ для нематического метоксибензилиденбутиланилина (МББА) рассчитана нами ранее [12].

Предположим, что молекулы МББА ориентированы вблизи подложки таким же образом, как у свободной поверхности. То есть, менее полярная часть молекулы направлена в сторону подложки, покрытой слоем ПАВ с длинными алкильными цепями.

Уравнение для поверхностного натяжения МББА имеет вид:

$$\gamma_{l}(\Psi) = \frac{3}{2}A_{2}^{(2)}\sin^{2}\Psi - \frac{1}{2}A_{2}^{(2)} + \frac{35}{8}A_{4}^{(2)}\sin^{4}\Psi - \frac{30}{8}A_{4}^{(2)}\sin^{2}\Psi + \gamma_{d} + B_{1}^{(3)}\cos\Psi + \frac{1}{2}B_{3}^{(3)}[5\cos^{3}\Psi - 3\cos\Psi]$$

где коэффициенты определены [12] для различных температур существования мезофазы.

Предположим, что длинные цепи ПАВ, перпендикулярные подложке, ориентируют удлиненные молекулы МББА также перпендикулярно подложке. Запишем энергию стерического взаимодействия в виде

$$\gamma_n(\Psi) = \frac{1}{2} W_n \sin^2 \Psi \tag{4}$$

Эта энергия равна нулю при перпендикулярной ориентации молекул и увеличивается, когда молекула (и цепи ПАВ) наклоняются к подложке.

Полная поверхностная энергия равна

$$\gamma(\Psi) = \gamma_{LS}(\Psi) + \gamma_n(\Psi)$$
.

Вариация энергии имеет вид

$$\delta \gamma (\Psi) \cong (\frac{\partial \gamma}{\partial \Psi})_{\Gamma} (\Psi - \Psi_{\Gamma}) + \frac{1}{2} (\frac{\partial^{2\gamma}}{\partial \Psi^{2}})_{\Gamma} (\Psi - \Psi_{\Gamma})$$

в равновесном гомеотропном состоянии, где $\Psi_{\Gamma} = 0$,

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Psi}\right)_{\Gamma} = 0$$
, получим

$$\delta \gamma (\Psi) \cong \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \Psi^2} \right)_0 \Psi^2$$

Феноменологическое выражение для потенциала сцепления при малых углах отклонения принимает вид

$$U(\Psi) = \frac{1}{2}W\Psi^2$$

Сравнивая (6) и (7) получим с учетом (5): $W = W_L + W_n$, (7)

им
$$W_L = \left(\frac{\partial^2 \gamma_{LS}(\Psi)}{\partial \Psi^2}\right)_0$$

$$W_n = \left(\frac{\partial^2 \gamma_n(\Psi)}{\partial \Psi^2}\right)_0$$

Рассчитаем величину $W_{\rm L}$, связанную с межфазной энергией $\gamma_{\rm LS}(\Psi)$:

$$\frac{\partial^{2} \gamma_{LS}(\Psi)}{\partial \Psi^{2}} = \frac{\partial^{2} \gamma_{L}(\Psi)}{\partial \Psi^{2}} \left[1 - \frac{D}{\sqrt{\gamma_{L}(\Psi)}} \right] + \frac{\partial \gamma_{L}(\Psi)}{\partial \Psi} \cdot \frac{\partial}{\partial \Psi} \left[1 - \frac{D}{\sqrt{\gamma_{L}(\Psi)}} \right];$$

$$\frac{\partial \gamma_{L}(\Psi)}{\partial \Psi} = \frac{3}{2} A_{2}^{(2)} \sin 2\Psi + \frac{35}{4} A_{4}^{(2)} \sin^{2}\Psi \cdot \sin 2\Psi - \frac{30}{8} A_{4}^{(2)} \sin 2\Psi - B_{1}^{(3)} \sin \Psi + \frac{1}{2} B_{3}^{(3)} \left[-15\cos^{2}\Psi \sin \Psi + 3\sin \Psi \right]$$
(8)

В случае гомеотропной ориентации, для $\Psi = 0$, получим

$$W_{L} = \frac{\partial^{2} \gamma_{LS}(\Psi)}{\partial \Psi^{2}} \Big|_{0} = \frac{\partial^{2} \gamma_{L}(\Psi)}{\partial \Psi^{2}} \Big|_{0} \cdot \{1 - \frac{D}{\sqrt{\gamma_{L}(0)}}\}$$

$$W_{L} = \left[3A_{2}^{(2)} - \frac{30}{4}A_{4}^{(2)} - 6B_{3}^{(3)} - B_{1}^{(3)}\right] \cdot \left\{1 - \frac{D}{\sqrt{\gamma_{L}(0)}}\right\}$$

Полная энергия сцепления принимает вид

$$W = W_n + W_L = W_n + \left[3A_2^{(2)} - \frac{30}{4}A_4^{(2)} - 6B_3^{(3)} - B_1^{(3)}\right]$$

где

$$\gamma_L(0) = -\frac{1}{2}A_2^{(2)} + \frac{3}{8}A_4^{(2)} + \gamma_d + B_1^{(3)} + B_3^{(3)}$$

2. Сравнение теоретической модели с экспериментальными данными

В работе Наемуры [13] были определены составляющие поверхностной энергии твердых подложек, обработанных сурфактантом

$$[C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N(CH_3)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-.$$

Величины $\gamma_{\rm S}^{\rm d}$ и $\gamma_{\rm S}^{\rm p}$ были получены путем измерения краевых углов капель серии жидкостей с известными величинами $\gamma_{\rm L}^{\rm d}$ и $\gamma_{\rm L}^{\rm p}$. Энергия сцепления W для МББА была определена с помощью перехода Фредерикса в магнитном поле. В случае гомеотропной ориентации магнитное поле прикладывается параллельно подложке, создавая ориентационную деформацию, которая измеряется либо оптическим методом, либо по величине электрической емкости между подложками.

В случае нежесткого сцепления порог эффекта Фредерикса уменьшается в соответствии с формулой

$$H_{C}$$
 = $H_{CO} \frac{lW}{\pi K_{33}} ctg \frac{\pi H_{C}}{2H_{CO}}$, где $H_{CO} = (\frac{\pi}{l})(\frac{k_{33}}{\chi_{\alpha}})^{\frac{1}{2}}$

Здесь Hсо — пороговое поле эффекта в случае жесткого сцепления, l — толщина ячейки, K_{33} — постоянная продольного изгиба (в теории упругости Франка), χ_{α} — анизотропия магнитной восприимчивости нематического кристалла.

Поскольку углы отклонения Ψ малы вблизи порога эффекта Фредерикса, то экспериментальная величина W должна описываться формулой (11). Компоненты поверхностной энергии подложки γ_s^d и γ_s^p и полученная из эксперимента величина W [13] представлены в табл. 1. Коэффициенты A, B, γ_d при комнатной температуре (294 K) имеют следующие значения [12] в единицах мДж/м²:

$$A_2^{(2)} = -31,506;$$
 $A_4^{(2)} = 2,656;$ $\gamma_d = 68,38;$ $B_1^{(3)} = -35,61;$ $B_3^{(3)} = -13,01.$

Величина ζ для МББА выбрана равной 0,99.

Рассчитанные нами значения энергии сцепления W_L показаны в табл. 1.

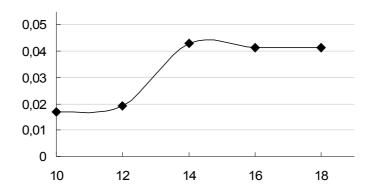
Отрицательные значения $W_{\rm L}$ указывают на тенденцию к планарной ориентации за счет физико-химического (энергетического) взаимодействия нематической жидкости с подложкой. Величина Wn определяется как Wn = $W - W_{\rm L}$.

Величина Wn приведена в табл. 1 и показана на графике (рис. 1) как функция числа атомов углерода (n) в алкильной цепи.

Таблииа 1

Дисперсионная $\gamma^{\rm d}_{\rm s}$ и полярная $\gamma^{\rm p}_{\rm s}$ составляющие поверхностной энергии подложки покрытой слоев ПАВ [nS(C $_{\rm n}$ H $_{\rm n+1}$)], экспериментальная энергия сцепления W и рассчитанные значение $W_{\rm L}$ и $W_{\rm n}$ (в мДж/м 2) для гомеотропного МББА

Сурфактант	$\gamma^{ m d}_{ m s}$	$\gamma^{\rm p}_{\rm s}$	W,*10 ⁻²	$W_{\rm L},*10^{-2}$	$W_{\rm n},*10^{-2}$
$10S(C_{10}H_{21})$	34,9(+-2,4)	2,5(+-0,6)	1,6(+-0,2)	-0,081	1,60
$12S(C_{12}H_{25})$	34,6(+-0,6)	4,2(+-0,2)	2,1(+-0,9)	+0,194	1,91
$14S(C_{14}H_{29})$	34,2(+-1,1)	1,9(+-0,2)	3,2(+-0,8)	-1,096	4,29
$16S(C_{16}H_{33})$	34,6(+-1,9)	2,2(+-0,5)	3,6(+-0,7)	-0,529	4,13
$18S(C_{18}H_{37})$	32,9(+-2,2)	1,1(+-0,4)	1,2(+-0,7)	-2,94	4,14



 $Puc.\ 1.\ 3$ ависимость энергии стерического взаимодействия молекул МББА с подложкой, покрытой слоем ПАВ, от длины алкильной цепи молекулы ПАВ

Нужно отметить, что увеличение длины алкильной цепи приводит к небольшому увеличению энергии сцепления Wn стерического происхождения. Кажется разумным, что более длинные цепи лучше ориентируют нематические молекулы и создают большие возвращающие силы при отклонении директора от перпендикулярной ориентации.

Таким образом, мы оценили величину энергии сцепления и проверили предположение о возможной стерической природе гомеотропной ориентации МББА. Результаты не могут быть достаточно точными из-за больших погрешностей в определении параметров γ_s^d и γ_s^p (как показано в табл. 1).

В работе Розенблата [9] определена температурная зависимость энергии сцепления W, полученная в результате определения порога Фредерикса в гомеотропном образце МББА.

уравнение
$$ctg \frac{\pi H_C}{2H_{CO}}$$
 = $\frac{\pi K_{33} H_C}{lWH_{CO}}$ раскладывалось в ряд по степеням $(1 - \frac{H_C}{H_{CO}})$.

Приближенное выражение
$$\frac{H_C}{H_{CO}}$$
 ≈ 1 - $\frac{2K_{33}}{lW}$ использовалось для определения

энергии сцепления W в тонких образцах (l=2,47 мкм). В табл. 2 приведены значения W в зависимости от температуры Т для слоя нематического МББА между подложками, покрытыми слоем ПАВ (додецилтриметиламмоний хлорид).

Температурные зависимости коэффициентов A, B, γ_d были рассчитаны нами ранее [12]. Величина нематического параметра порядка Q определялась соотношением

$$Q$$
 = $(1 - \frac{T}{T^+})^\chi$, где для МББА χ = 0,19; T^+ = T_C + 1,2; T_C =

316,2 K

Необходимые значения коэффициентов поверхностного натяжения $\gamma_L(0)$ и параметра порядка Q приведены в табл. 2.

Поскольку точное значение параметра подложки D неизвестно, то предположим, что значения ζ , $\gamma_{\rm S}{}^{\rm d}$ и $\gamma_{\rm S}{}^{\rm p}$ не изменяются в заданном интервале температур.

Упругая энергия задана в виде $\gamma_n = \frac{1}{2} W n \Psi^2$, причем величина W n, по-видимому, должна зависеть от температуры в результате теплового движения алкильных цепей.

В первом приближении, допускаем, однако, что энергия сцепления стерической природы Wn не зависит от температуры. Отсюда, появляется возможность рассчитать неизвестные значения Wn и D методом наименьших квадратов. Рассчитанные значения энергии сцепления $W_{\text{расч}}$ показаны в табл. 2. Получена величина стерической энергии сцепления Wn = 1,78*10⁻² мДж/м², что вполне сравнимо со значениями Wn, рассчитанными по данным Наемуры. Параметр подложки D = 6,3 (мДж/м²), откуда, при \mathcal{L} = 1,

 $\gamma_s^p = 0$, получим $\gamma_s = 39,7$ мДж/м². Это значение поверхностной энергии подложки имеет разумную величину. Температурная зависимость энергии сцепления W(T) показана на рис. 2. Отклонение теоретической кривой от экспериментальных точек вызвано, скорее всего, неучтенной температурной зависимостью Wn.

Таблица 2

Экспериментальная и расчётная величины энергии сцепления, коэффициенты уравнения для поверхностного натяжения МББА и нематический параметр порядка в зависимости от температуры (энергия имеет размерность мДж / м 2)

Т, К	W	Q	$A_{2}^{(2)}$	$A_{4}^{(2)}$	$B_{1}^{(3)}$	$B_{3}^{(3)}$	$\gamma_{\sf d}$	$\gamma_{\rm L}(0)$	W $_{ m pac}$ ч
298,5	0,0655	0,585	-30,100	2,488	-34,289	-12,324	66,167	35,537	0,0588
300	0,0649	0,576	-29,574	2,422	-33,788	-12,070	65,394	35,231	0,0594

~~~~~~~~~~~~~~~	~~~~~~~~~~~~	~~~~~~~~~~~~~~	~~~~~~~~~~~	~~~~~~~~
~~~~~~~~~~~~~~	~~~~~~~~~~~		~~~~~~~~~~~	~~~~~~~~

301	0,061	0,570	-29,203	2,377	-33,434	-11,892	64,866	35,033	0,0595
302	0,0588	0,563	-28,815	2,329	-33,062	-11,706	64,328	34,842	0,0593
304	0,0577	0,548	-27,977	2,227	-32,251	-11,306	63,213	34,480	0,0579
305	0,0527	0,540	-27,520	2,173	-31,808	-11,089	62,634	34,312	0,0567
306	0,0494	0,532	-27,035	2,115	-31,333	-10,860	62,036	34,155	0,0552
307,5	0,0477	0,517	-26,241	2,023	-30,551	-10,487	61,102	33,943	0,0521
308,5	0,0427	0,507	-25,659	1,955	-29,973	-10,215	60,447	33,822	0,0495
310,5	0,0405	0,483	-24,322	1,804	-28,633	-9,596	59,037	33,646	0,0429
311,5	0,0394	0,469	-23,538	1,718	-27,837	-9,237	58,265	33,604	0,0387
312	0,036	0,461	-23,106	1,671	-27,396	-9,040	57,856	33,600	0,0365
313	0,0344	0,444	-22,140	1,568	-26,401	-8,603	56,980	33,634	0,0315
313,5	0,0316	0,434	-21,591	1,510	-25,831	-8,357	56,505	33,679	0,0287
314	0,0269	0,422	-20,984	1,447	-25,197	-8,086	55,998	33,750	0,0259
315	0,0228	0,395	-19,525	1,300	-23,653	-7,442	54,848	34,003	0,0197
315,5	0,0167	0,378	-18,607	1,211	-22,668	-7,042	54,171	34,218	0,0164

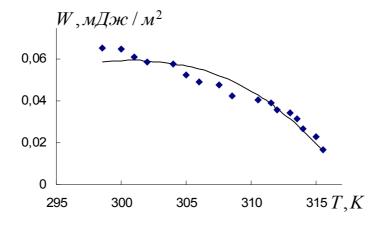


Рис. 2. Температурная зависимость энергии сцепления нематического МББА на гомеотропно ориентирующей подложке

Нужно отметить, что Барберо и Звездин [10] интерпретировали данные Розенблата [9], используя поверхностную межфазную энергию, которая представлена в виде ряда четных полиномов Лежандра для углов Ψ отклонения директора от нормали. Энергия сцепления в этом случае задана уравнением

$$W = \left(\frac{\partial^{2} \gamma_{LS}(\Psi)}{\partial \Psi^{2}}\right)^{0} = \alpha \langle P_{2} \rangle + \beta \langle P_{4} \rangle$$

Где α и β — некоторые постоянные связанные с коэффициентами ряда полиномов Лежандра. Значения $< P_2 > u < P_4 >$ описывают нематическую ориентационную упорядоченность:

$$\langle P_2 \rangle = \langle P_2(\cos\Theta) \rangle = Q$$

$$\langle P_4 \rangle = \langle P_4(\cos\Theta) \rangle$$

где символ < > означает статистическое усреднение по всем углам ориентации Θ ансамбля молекул относительно нематического директора. Хорошее сходство теоретической кривой с экспериментом получено [10] при использовании независимо измеренных параметров Q и < P_4 >, определены значения α = 3,54·10⁻², β =25,10·10⁻² мДж/м². В модели Барберо и Звездина используется потенциалы взаимодействия молекулы с другой нематической молекулой и с подложкой, но рассчитанные значения α и β не поддаются независимой проверке. Стерический фактор также игнорируется.

Заключение

В электро— и магнитооптических экспериментах параметр W обычно определяется как эмпирическая величина, входящая в некий феноменологический потенциал сцепления нематика с подложкой. В уравнение, определяющее W, входят различные физические характеристики нематического кристалла, обычно полученные в независимых экспериментах.

Таким образом, точность определения W зависит от точности измерения этих характеристик.

Довольно удачная попытка рассчитать величину W производилась [10] в рамках молекулярно-статистической теории с помощью достаточно сложного потенциала взаимодействия молекулы с другой нематической молекулой и с подложкой.

Мы описали здесь коллоидно-химический подход к расчету энергии сцепления W, учитывающий дополнительное стерическое взаимодействие нематических молекул с цепями ПАВ. Для использования этого метода необходимо знать функциональную зависимость поверхностного натяжения γ_L от угла наклона Ψ , поверхностную энергию твердой подложки γ_S и величину нематического параметра порядка Q.

Список литературы

- 1. Uchida T., Ishikava K., Wada M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. Vol. 60. P. 37.
- 2. Proust J., Terminassian-Saraga L., Guyon E. // Sol. Stat. Comm. 1972. Vol. 11. P. 1227.
- 3. Hiltrop K., Stegemeyer H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1978. Vol. 49. P. 61.
- 4. Cognard J. // J. Adhesion. 1984. Vol. 17. № 2. P. 123.
- 5. *Конъяр Ж*. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей: Пер. с англ. / Под ред. Г. Л. Некрасова. Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1986. 104 с.

- 6. *Ohgawara M., Uchida T., Wada M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 74. № 1/4. P. 227.
- 7. Uchida T., Ohgawara M., Shibata Y. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. Vol. 98. P. 149.
- 8. *Марусий Т. Я., Резников Ю. А., Решетняк В. Ю., Хижняк А. И.* // Препринт № 8. АН УССР. Ин-т физики, Киев, 1988.
- 9. Rosenblatt Ch. // J. Phys. (Fr). 1985. T. 45. № 6. P. 1087.
- 10. Barbero G., Zvezdin A. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. № 5. P. 6711.
- 11. Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н., Тимошин Ю. Н., Асонова Т. С., Таунгавер В. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4. С. 52.
- 12. Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н., Тимошин Ю. Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3/4. С. 28.
- 13. Naemura Sh. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 68. P. 183.

Поступила в редакцию 16.10.2008 г.