

УДК 539.6: 532.783

Д. Н. Чаусов¹, В. В. Беляев¹, О. В. Ноа², А. К. Дадиванян¹, М. А. Осипов³

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ МЕЗОГЕНОВ ОТ ИХ ВЗАИМНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

¹Кафедра теоретической физики, Московский государственный областной университет (МГОУ),
ул. Радио, д.10-а, 105005 Москва, Россия. E-mail: d.chausov@yandex.ru

²Кафедра высокомолекулярных соединений, Московский государственный университет,
Ленинские горы, 1, 119992 Москва, Россия

³Department of Mathematics and Statistics, University of Strathclyde,
Richmond Str., 16, Glasgow, Scotland. E-mail: m.osipov@strath.ac.uk

Получено выражение для энергии взаимодействия между атомами, принадлежащими разным молекулам, в зависимости от координат атомов и углов между осями молекул. Рассчитана энергия взаимодействия между молекулами мезогенов. Показано, что энергия диполь-дипольного взаимодействия на порядок меньше полной энергии взаимодействия, рассчитанной методом атом-атом потенциалов. Получено аналитическое выражение для энергии взаимодействия палочкообразных молекул, моделирующих мезогены, с помощью которого были рассчитаны азимутальная и полярная энергии сцепления ЖК. Результаты находятся в хорошем согласовании с экспериментальными данными. Показано, что потенциал, полученный в настоящей работе, в предельном случае совпадает с потенциалами Рапини-Популяра и потенциалом, полученным в работе Блинова с соавторами.

Ключевые слова: энергия взаимодействия, жидкие кристаллы, мезогены, атом-атом потенциалы.

D. N. Chausov¹, V. V. Belyaev¹, O. V. Noah², A. K. Dadivanyan¹, M. A. Osipov³

DEPENDENCE OF INTERACTION ENERGY OF MESOGEN MOLECULES ON THEIR MUTUAL ORIENTATION

¹Theoretical Physics Department, Moscow Region State University,
Radio Str., 10-a, 105005 Moscow, Russia. E-mail: d.chausov@yandex.ru

²Macromolecular Compounds Department, Moscow State University,
Leninskie Gory, 1, 119992 Moscow, Russia

³Department of Mathematics and Statistics, University of Strathclyde,
Richmond Str., 16, Glasgow, Scotland. E-mail: m.osipov@strath.ac.uk

An expression for the interaction energy between atoms belonging to two different molecules depending on the coordinates of atoms and angles between axes of the molecules was derived. The interaction energy between mesogen molecules was calculated on the base of this approach. The energy of dipole-dipole interaction was shown to be one order less, than the total interaction energy calculated by the atom-atom potentials method. The azimuthal and polar anchoring energies of LC were calculated using the derived analytical expression for the energy of interaction of rod-like molecules simulating mesogens. The results are in good agreement with the experimental data. It is shown that the potential obtained in the present paper in the limiting case coincides with those obtained in the works of Rapini-Papoular and Blinov with coworkers.

Key words: interaction energy, liquid crystal, mesogens, atom-atom potentials.

Введение

Ориентация жидких кристаллов (ЖК) относительно поверхности раздела фаз представляет большой интерес как с теоретической, так и практической точки зрения [1–9]. Интерес вызывают проблемы взаимодействия молекул разных веществ, находящихся в различных фазовых состояниях, а также важность данного процесса в технологии производства дисплеев, электрооптических устройств, органических полевых транзисторов и других устройств органической электроники [10].

Ранее методом атом-атом потенциалов нами были исследованы межмолекулярные взаимодействия алканов и мезогенов с поверхностью различных кристаллов и определена зависимость энергии взаимодействия молекул от углов, характеризующих их ориентацию относительно поверхности кристаллов графита, полиэтилена, полиорганосилоксанов, что позволило объяснить тип ориентации ЖК относительно исследованных поверхностей [11–15]. В работах [6, 12, 15] была построена модель, объясняющая как экспериментальную зависимость азимутальной и

полярной энергии сцепления слоев ЖК от параметра порядка, так и значения этих величин, опубликованные в [16].

Взаимная ориентация молекул мезогенов рассматривается в различных молекулярно-статистических теориях ЖК [17–20]. Их детальное изложение приведено в [21–22]. В то же время до последнего времени не было аналитического выражения для энергии взаимодействия молекул мезогенов от угла ориентации между ними.

Целью настоящей работы является нахождение энергии палочкообразных молекул от их взаимной ориентации и их ориентации относительно плоской поверхности.

Модель

Рассмотрено взаимодействие двух молекул терефтал-бис-(*n*-бутиланилина) (ТББА) при сдвиге относительно друг друга (рис. 1, *a*). Были вычислены энергия взаимодействия между ними методом атом-атом потенциалов (рис. 1, *б*, кривая 2) и взаимодействие дипольных моментов молекул (рис. 1, *б*, кривая 1).

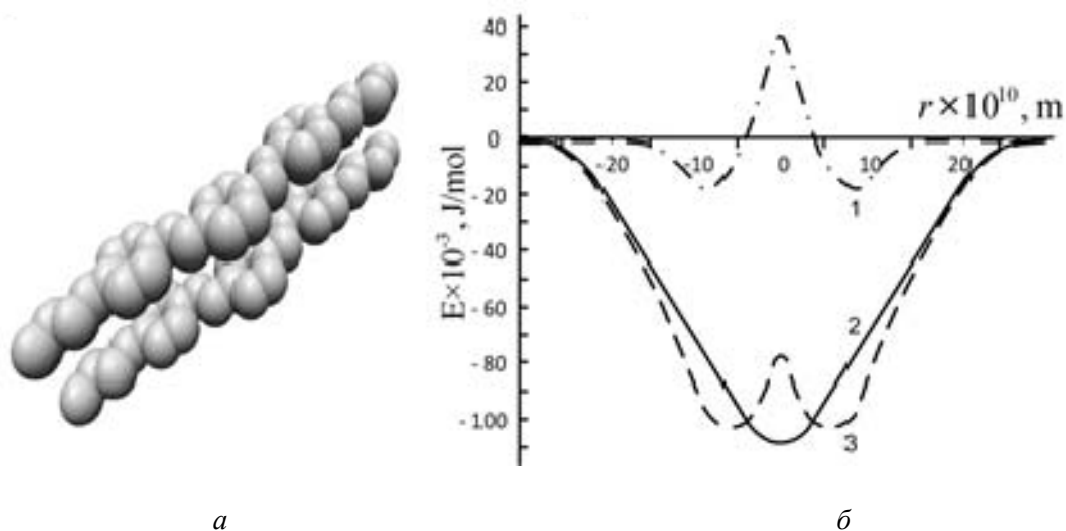


Рис. 1. *a* – взаимное расположение молекул ТББА относительно друг друга, *б* – зависимости энергии взаимодействия молекул ТББА при сдвиге: 1 – диполь-дипольное взаимодействие, 2 – взаимодействие, полученное методом атом-атом потенциалов, 3 – суммарная энергия взаимодействия

При использовании метода атом-атом потенциалов расчеты проводились по соотношениям

$$E = \sum_{i,j} E_{i,j}, \quad (1)$$

$$E_{i,j} = \frac{A}{R_{i,j}^{12}} - \frac{B}{R_{i,j}^6} \quad (2)$$

Для диполь-дипольных взаимодействий использовано соотношение:

$$E_{i,j} = [\vec{p}_i \vec{p}_j r_{ij}^2 - 3(\vec{r}_{ij} \vec{p}_i)(\vec{r}_{ij} \vec{p}_j)] / r_{ij}^5, \quad (3)$$

где значения А и В взяты из работы [23], p_i, p_j дипольные моменты i и j молекул, находящиеся в точках с координатами r_i, r_j .

Оказалось, что энергия диполь-дипольного взаимодействия на порядок меньше общей энергии взаимодействия (рис. 1, б, кривая 3), поэтому в модели не рассматривается диполь-дипольное взаимодействие. В модели все атомы углерода С и группы СН, СН₂, СН₃ были заменены модельными атомами углерода С'. Адекватность такой замены была показана в работах [23, 24] и подтверждена нами для молекул углеводородных соединений и мезогенов в [6, 9, 12].

При построении модели молекулы представляли в виде частиц, представляющих собой жесткий стержень, на который «нанизаны» атомы. Расстояние между атомами выбирали таким, что длина модельной молекулы равнялась

длине молекулы мезогена, а число атомов и групп равнялось числу этих атомов и групп в молекуле мезогена.

Ориентация молекул определяется полярным углом θ и азимутальным – φ (рис. 2).

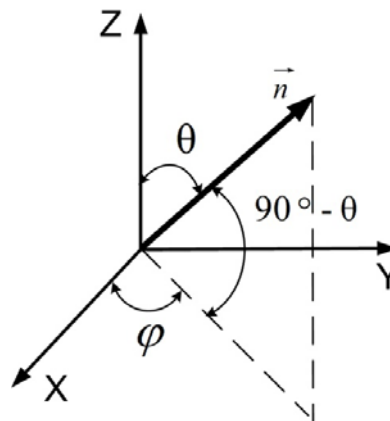


Рис. 2. Система координат для описания взаимодействия молекул мезогенов

Энергия взаимодействия молекул E рассчитывалась методом атом-атом потенциалов (2) и представлялась в виде суммы (1) величин энергии взаимодействия между атомами молекул (рис. 2).

Энергия парного взаимодействия частиц описывалась потенциалом Леннарда-Джонса. С учетом (1) было получено

$$E = 2 \sum_{i,j,k} \left(A \left(\frac{1}{R_{i,j}^{12}} + \frac{1}{R_{j,k}^{12}} \right) - B \left(\frac{1}{R_{i,j}^6} + \frac{1}{R_{j,k}^6} \right) \right). \quad (4)$$

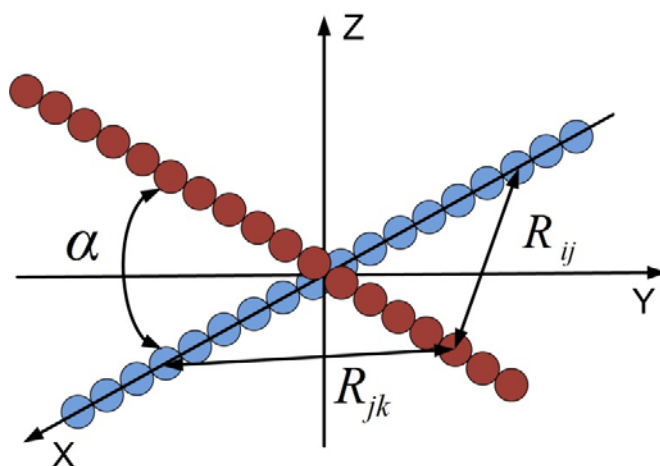


Рис. 3. Взаимное расположение частиц, моделирующих молекулы мезогенов

Величины $R_{i,j}$ и $R_{j,k}$ (рис. 3) имеют вид:

$$R_{i,j}^2 = r_i^2 + r_j^2 + D^2 - 2r_i r_j \cos \alpha = a_{i,j} - b_{i,j} \cos \alpha, \quad (5)$$

$$R_{j,k}^2 = r_j^2 + r_k^2 + D^2 + 2r_j r_k \cos \alpha = a_{j,k} + b_{j,k} \cos \alpha, \quad (6)$$

где $a_{i,j} = r_i^2 + r_j^2 + D^2$, $b_{i,j} = 2r_i r_j$, D – диаметр атома, r_i и r_j – радиус-вектора от центра координат до i и j атома. Значения r_k и r_i можно выбрать таким образом, что $r_k = -r_i$, тогда получаем равенства $a_{i,j} = a_{j,k}$ и $b_{i,j} = b_{j,k}$.

Тогда энергия межмолекулярного взаимодействия запишется в следующем виде

$$E = 4 \sum_{i,j} \left(2A \frac{\left(a_{i,j}^3 + 3a_{i,j} b_{i,j}^2 \cos^2 \alpha \right)^2}{\left(a_{i,j}^2 - b_{i,j}^2 \cos^2 \alpha \right)^3} - \frac{B \left(a_{i,j}^3 + 3a_{i,j} b_{i,j}^2 \cos^2 \alpha \right)}{\left(a_{i,j}^2 - b_{i,j}^2 \cos^2 \alpha \right)^3} \right). \quad (7)$$

Выражение (5) при значениях α , близких к 90° , в первом приближении дает следующий результат

$$E = 4 \sum_{i,j} \left(\frac{A}{a_{i,j}^6} \left(1 + 12 \frac{b_{i,j}^2}{a_{i,j}^2} \cos^2 \alpha \right) - \frac{B}{a_{i,j}^3} \left(1 + 6 \frac{b_{i,j}^2}{a_{i,j}^2} \cos^2 \alpha \right) \right). \quad (8)$$

После суммирования выражение (8) переходит в следующее: $E = C_1 + C_2 \cos^2 \alpha$, где C_1 , C_2 – константы.

Если заменить угол α на угол θ между молекулой и перпендикуляром к плоскости XOY относительно значения при $\theta = 0$, то зависимость энергии относительно направления перпендикуляра $E = w_1' + w_2' \sin^2 \theta$, что совпадает с эмпирическим выражением поверхностной энергии, полученным Рапини и Популаром [25].

На рисунке 4 представлена зависимость энергии E взаимодействия молекул от угла между осью модельной молекулы мезогена и слоем молекул мезогенов. Количество атомов в молекуле равно 20, число молекул в слое 10. Для сравнения с результатами, полученными в работах [25–26] мы представили на рис. 5 зависимость $(E - w_1')/w_2'$ на единицу поверхности от угла θ между молекулой и слоем молекул.

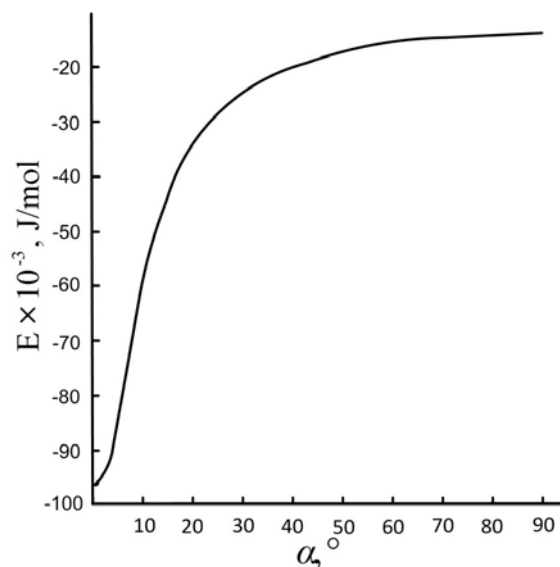


Рис. 4. Зависимость энергии взаимодействия между палочкообразными молекулами от угла между их осями

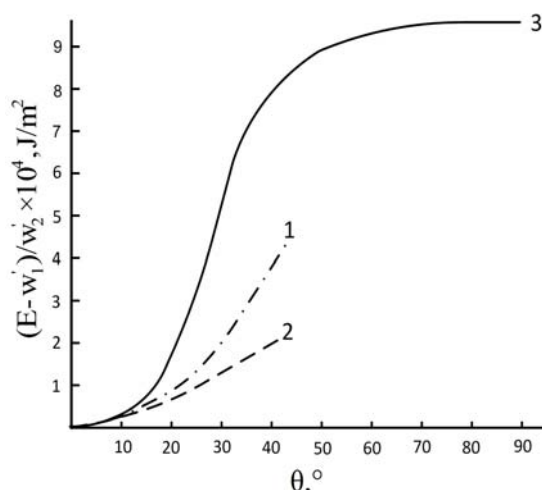


Рис. 5. Зависимость величины $(E - w_1')/w_2'$ от угла между молекулой и нормалью к поверхности:
1 – рассчитана согласно работе [25], 2 – согласно работе [26], 3 – по разработанной модели

Как следует из рисунка 5, при малых углах кривые 1, 2 и 3 практически совпадают. Отметим, что в работах [25–26] рассчитывалась поверхностная свободная энергия, а в нашей работе – внутренняя энергия. Это означает, что зависимость поверхностной свободной энергии от угла в значительной мере определяется внутренней энергией.

Выводы

- Показано, что во взаимодействии молекул мезогенов энергия взаимодействия, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием значительно меньше полной энергии взаимодействия.
- Аналитически и численно найдена зависимость энергии взаимодействия изолированных палочкообразных молекул от угла между их осями.
- Показано, что эмпирический потенциал Рапини-Популара находится в хорошем соответствии с найденными аналитическими закономерностями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-07-00574 А и Министерства образования и науки РФ, грант Президента Российской Федерации МК-2382.2014.9.

Список литературы / References

1. *Pikin S. A.* Structural Transformations in Liquid Crystals. Gordon and Breach Science Publishers, NY, 1991. 423 p.

2. *Блинов Л. М., Фридкин В. М., Палто С. П., Буне А. В., Даубен П. А., Дюшарм С.* Двумерные сегнетоэлектрики // УФН. 2000. Т. 170, № 3. С. 247–262 [*Blinov L. M., Fridkin V. M., Palto S. P., Bune A. V., Dowben P. A., Ducharme S.* Two-dimensional ferroelectrics // *Physics-Usppekhi*. 2000. Vol. 43, № 3. P. 243–257].

3. *Belyakov V. A.* Defect modes in chiral liquid crystals: an analytic approach // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. Vol. 494. P. 127–152.

4. *Belyakov V. A., Stewart I. W., Osipov M. A.* Surface anchoring and dynamics of jump-wise director reorientations in planar cholesteric layers // *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 71. P. 051708.

5. *Belyakov V. A., Kats E. I.* Surface anchoring and pitch variation in thin smectic C* layers in an electric field // *JETP*. 2001. Vol. 93, № 2. P. 380–392.

6. *Дадиванян А. К., Чаусов Д. Н., Ноа О. В., Беляев В. В., Чигринов В. Г., Пашинина Ю. М.* Влияние параметра порядка на энергию сцепления жидких кристаллов // ЖЭТФ. 2012. Т. 142, вып. 12. С. 1253–1257. [*Dadivanyan A. K., Chaousov D. N., Belyaev V. V., Pashinina Yu. M., Noa O. B., Chigrinov V. G.* Influence of the Order Parameter on the Anchoring Energy of Liquid Crystals // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2012. Vol. 115, № 6. P. 1100–1104].

7. *Dolganov P. V., Zhilin V. M., Dolganov V. K., Kats E. I.* Manifold of polar smectic liquid crystals with spatial modulation of the order parameter // *Phys. Rev. E*. 2011. Vol. 83. P. 061705.

8. *Benderskii V. A., Kats E. I.* Non-ergodic dynamics of Nanosystems // *J. Appl. Funct. Anal.*, 2011. Vol. 6 (1). P. 26–36.

9. Беляев В. В., Соломатин А. С., Чаусов Д. Н. Оптические свойства ЖК-ячеек с произвольным краевым углом наклона директора // Вестник МГОУ. Сер. «Физика-Математика». 2013. № 1. С. 32–40. [Belyaev V. V., Solomatina A. S., Chaushov D. N. Opticheskie svoystva ZhK-yacheek s proizvol'nym kraevym uglom naklona direktora (Optical properties of the liquid crystal in cells with arbitrary LC director pretilt angle) // Vestnik MGOU. Ser. «Fizika-Matematika» (Bulletin of the MSRU). 2013. Vol. 1. P. 32–40 (in Russian)].
10. Zannoni C. Atomistic simulations of the order and molecular organizations of liquid crystals. Predictions and reality // 25th International Liquid Crystal Conference. Trinity College Dublin, Ireland, 29 June – 4 July 2014. Abstracts TM-I2.001.
11. Palermo V., Biscarini F., Zannoni C. Abrupt orientational changes for liquid crystals adsorbed on a graphite surface // Phys. Rev. E. 1998. Vol. 57. P. 2519.
12. Дадиванян А. К., Чаусов Д. Н., Пашинина Ю. М., Беляев В. В. Моделирование ориентации молекул жидкокристаллического октилцианбифенила на поверхности кристаллов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 4 (34). С. 61–69. [Dadivanyan A. K., Chaushov D. N., Pashinina Y. M., Belyaev V. V. Modelirovanie orientatsii molekuly zhidkokristallicheskogo oktiltsianbifenila na poverkhnosti kristallov (Simulation of LC octylcyanbiphenyl molecules orientation on the crystals surface) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2010. Iss. 4. P. 61–69 (in Russian)].
13. Dadivanyan A. K., Pashinina Yu. M., Chaushov D. N., Belyaev V. V., Solomatina A. S. Mesogen Molecules Orientation on Crystal Surfaces // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. Vol. 545. P. 159/1383–167/[1391].
14. Muravsky A. I., Murauski A., Mazaeva V., Belyaev V. Parameters on the LC alignment of organosilicon compound films // J. Soc. Inf. Display. 2005. Vol. 13. P. 349–356.
15. Чаусов Д. Н., Светлов М. В., Беляев В. В., Дадиванян А. К. Взаимодействие алканов с поверхностью олигодиметилсилоксана // Вестник МГОУ. Сер. «Физика-Математика». 2012. № 2. С. 162–169. [Chaushov D. N., Svetlov M. V., Belyaev V. V., Dadivanyan A. K. Vzaimodeystvie alkanov s poverkhnost'yu oligodimetilsiloksana (Alkanes interaction with olygodimethylsiloxane surface) // Vestnik MGOU. Ser. «Fizika-Matematika» (Bulletin of the MSRU). 2013. Vol. 2. P. 162–169 (in Russian)].
16. Kiselev A. D., Chigrinov V. G., Dan Ding Huang. Photoinduced ordering and anchoring properties of azo-dye films // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 72. P. 061703.
17. Maier W., Saupe A. Eine einfache molecular-statistische Theorie des nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil 1 // Z. Naturforsch. 1959. Vol. 14a, № 10. P. 882–889.
18. Maier W., Saupe A. Eine einfache molecular-statistische Theorie des nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil 2. // Z. Naturforsch. 1960. Vol. 15a, № 4. P. 287–292.
19. Lasher G. Nematic ordering of hard rods derived from a scaled particle treatment // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P.4141.
20. Zannoni C. Results of generic model simulations // Physical Properties of Liquid Crystals. Vol. 1: Nematics / eds. D. A. Dunmur, A. Fukuda, G. R. Luckhurst. EMIS, IEE, London, 2001. P. 624–634.
21. Chandrasekhar S. Liquid Crystals. Cambridge University, London, 1980. 344 p.
22. Блинов Л. М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М. : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. 480 с. [Blinov L. M. Zhidkie kristally: Struktura i svoystva (Liquid Crystal: Structure and properties). M. : Knizhnyy dom «LIBROKOM» (Moscow : LIBROKOM). 2013. 480 p. (in Russian)].
23. Katz L., Levinthal S. Interactive computer graphics and representation of complex biological structures // Ann. Rev. of Biophys. and Bioeng. 1972. Vol. 1. P. 465–504.
24. Levinthal C., Kahn P. C., Wodak Sh., Dadivanyan A. K. Hemoglobin interaction in sickle cell fibers. I: Theoretical approaches to the molecular contacts // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1975. Vol. 72. P. 1330.
25. Rapini A. and Papoular M. Distorsion d'une lamelle nematique sous champ magnetique conditions d'ancrage aux parois // J. Phys. Colloques. 1969. Vol. 30. C. 4-54–C4-56.
26. Блинов Л. М., Раджабов Д. З., Субачюс Д. Б., Яблонский С. В. Определение анизотропной части поверхностного термодинамического потенциала нематического жидкого кристалла // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53, вып. 4. С. 223–227. [Blinov L. M., Radzhabov D. Z., Subachyus D. B., Yablonskii S. V. Determination of the anisotropic part of the surface thermodynamic potential of a nematic liquid crystal // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters). 1991. Vol. 53, Iss. 4. P. 238–242].

Поступила в редакцию 20.01.2015 г.