

УДК 541.122.:661.185.1

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

**ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ
НЕМАТОГЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКИ**

**ORIENTATIONAL ALIGNMENT OF A NEMATOGEN ISOTROPIC PHASE
ON A SOLID SURFACE**

Коломенский государственный педагогический институт
Коломна, Московская область

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Воробьевы горы

Развита модель граничного слоя между изотропной фазой и твёрдой поверхностью, позволяющая рассчитать температурную зависимость параметра порядка, индуцированного поверхностью, вблизи точки фазового перехода и коэффициенты в выражении для поверхностного натяжения паранематической жидкости.

Ключевые слова: ориентационная упорядоченность, модель граничного слоя, поверхностное натяжение.

A model of a boundary layer between an isotropic phase and solid surface to consider the surface-induced order parameter as temperature function near phase transition and the surface tension coefficients of paranematic liquid was developed.

Keywords: orientational alignment, model of a boundary layer, surface tension.

Введение

Известно [1], что на границе изотропной фазы нематогена с твердой ориентирующей подложкой наблюдается упорядоченный оптически анизотропный слой. Предполагалось [2], что его источником является некое «ориентирующее поле» поверхности. Ранее [3, 4] мы получили уравнение для оптической разности фаз δ такого анизотропного слоя и сравнили его с экспериментальной зависимостью $\delta \sim (T - T^*)^{-1}$. Также изучено [5] строение граничного слоя на границе изотропной фазы с паром.

В этой статье мы предлагаем объяснение природы упорядоченного слоя, вводя поверхностную энергию твердой подложки γ_s , энергию де Жена для слоя с градиентом параметра порядка (dQ/dz) и поверхностное натяжение слоя «паранематической» фазы, адсорбирующегося на подложке. Таким образом, нет необходимости использовать дополнительное «ориентирующее поле» поверхности, источник которого неясен.

Структура и энергия упорядоченного слоя на подложке

Выбираем «профиль» параметра нематического параметра порядка следующим образом:

$$Q(z) = \frac{1}{2} Q_0 [1 + \operatorname{tg} h(-z/\zeta)] . \quad (1)$$

В объеме образца, находящегося в изотропной фазе при $T > T_c$, величина параметра порядка равна нулю, то есть $Q \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$.

Свободная энергия полуограниченного образца на единицу поверхности равна

$$F(Q_0, \zeta) = \gamma_{SL} + \int_{-2\zeta}^{+2\zeta} \left\{ F(Q) + \frac{1}{2} L \left(\frac{dQ}{dz} \right)^2 \right\} dz , \quad (2)$$

где γ_{SL} – межфазная поверхностная энергия, $F(Q) = \frac{1}{2} \alpha (T - T^*) Q^2$ в соответствии с разложением свободной энергии по степеням параметра порядка в объемной фазе, считая Q достаточно малым. Пределы интегрирования выбраны условно, таким образом, что толщина граничного упорядоченного слоя принимается равной 4ζ .

Межфазная поверхностная энергия задана в виде

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} , \quad (3)$$

где $\gamma_L = \gamma_L(Q_0) = \rho \gamma_0(I) \cdot f(Q_0)$. (4)

Здесь γ_S – поверхностная энергия твердой подложки, индексы d и p обозначают дисперсионную и полярную части, соответственно:

$$\gamma_L^d = \xi \gamma_L ; \quad \gamma_L^p = (1 - \xi) \gamma_L . \quad (5)$$

Величина $\gamma_L(Q_0)$ является поверхностным натяжением «паранематической» жидкости вблизи свободной поверхности. Функцию $f(Q_0)$ можно записать в виде полинома, тогда

$$\gamma_L(Q_0) = \rho \gamma_0(I) \cdot (1 + \alpha Q_0 + \beta Q_0^2) , \quad (6)$$

где коэффициенты α и β различны в случае планарной (II) и гомеотропной (\perp) ориентации директора на границе раздела фаз.

Поправочный коэффициент ρ близок к единице, он был определен ранее при расчете поверхностного натяжения на свободной поверхности в нематической фазе. Величина $\gamma_0(I)$ соответствует поверхностному натяжению изотропной фазы, экстраполированному из области высоких температур на область температур вблизи фазового перехода T_c .

Интеграл $\int_{-2\zeta}^{+2\zeta} \left\{ F(Q) + \frac{1}{2} L \left(\frac{dQ}{dz} \right)^2 \right\} dz$ решается так же как в случае изотропной фазы со свободной поверхностью [5]. Его решение имеет вид:

$$\left[\frac{1,25}{2} \alpha (T - T^*) \zeta + \frac{1,32}{8} \frac{L}{\zeta} \right] Q_0^2 .$$

Таким образом, свободная энергия $F(Q_0, \zeta)$ записывается в виде

$$F(Q_0, \zeta) = \gamma_S + \rho \gamma_0(I) (1 + \alpha Q_0 + \beta Q_0^2) - \left[2\sqrt{\gamma_S^d \xi} + 2\sqrt{\gamma_S^p (1 - \xi)} \right] \sqrt{\rho \gamma_0(I) (1 + \alpha Q_0 + \beta Q_0^2)} + \left[\frac{1,25}{2} \alpha (T - T^*) \zeta + \frac{1,32}{8} \frac{L}{\zeta} \right] Q_0^2 \quad (7)$$

Минимизация функционала свободной энергии приводит к следующим соотношениям:

$$\delta F(Q_0, \zeta) = \frac{\partial F(Q_0, \zeta)}{\partial \zeta} \cdot \delta \zeta + \frac{\partial F(Q_0, \zeta)}{\partial Q_0} \cdot \delta Q_0,$$

$$\frac{\partial F(Q_0, \zeta)}{\partial \zeta} = \frac{1,25}{2} \alpha (T - T^*) Q_0^2 - \frac{1,32}{8} \frac{L Q_0^2}{\zeta^2} = 0,$$

$$\text{Откуда } \zeta = \sqrt{\frac{0,26L}{\alpha (T - T^*)}} = \zeta_0 T^{*1/2} (T - T^*)^{-1/2},$$

$$\zeta_0 = \sqrt{\frac{0,26L}{\alpha T^*}}. \quad (8)$$

Рассчитаем отдельно величину

$$\frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial Q_0} = \frac{\partial f(Q_0)}{\partial Q_0} \gamma_0(I) \rho \left\{ 1 - \sqrt{\frac{\gamma_S^d \xi}{f(Q_0) \rho \gamma_0(I)}} - \sqrt{\frac{\gamma_S^p (1 - \xi)}{f(Q_0) \gamma_0(I) \rho}} \right\} = \frac{\partial f(Q_0)}{\partial Q_0} \rho \gamma_0(I) \left\{ 1 - \frac{D}{\sqrt{f(Q_0) \rho \gamma_0(I)}} \right\}$$

Здесь мы ввели значение параметра подложки

$$D = \sqrt{\gamma_S^d \xi} + \sqrt{\gamma_S^p (1 - \xi)} \quad (9)$$

Он характеризует взаимодействие подложки с полярной жидкостью и рассчитывается независимо.

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(Q, \zeta)}{\partial Q_0} &= (\alpha + 2\beta Q_0) \rho \gamma_0(I) \cdot \left\{ 1 - \frac{D}{\sqrt{(1 + \alpha Q_0 + \beta Q_0^2) \rho \gamma_0(I)}} \right\} + \\ &+ \left[1,25\alpha (T - T^*) \zeta + \frac{1,32}{4} \frac{L}{\zeta} \right] Q_0 = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

Последнее выражение (10) позволяет рассчитать величину D :

$$D = \sqrt{(1 + \alpha Q_0 + \beta Q_0^2) \rho \gamma_0(I)} \cdot \left\{ 1 - \frac{\left[1,25\alpha (T - T^*) \zeta + \frac{1,32}{4} \frac{L}{\zeta} \right] Q_0}{(\alpha + 2\beta Q_0) \rho \gamma_0(I)} \right\}$$

Подставим значение ζ из уравнения (8), получим

$$D = \sqrt{(1 + \alpha Q_0 + \beta Q_0^2) \rho \gamma_0(I)} \cdot \left\{ 1 - \frac{v (T - T^*)^{1/2} Q_0}{2(\alpha + 2\beta Q_0) \rho \gamma_0(I)} \right\}, \quad (11)$$

$$\text{где } v = \left[2,5\alpha \zeta_0 T^{*1/2} + \frac{1,32L}{2\zeta_0 T^{*1/2}} \right]. \quad (11')$$

Обычно вводят величину ориентационной адсорбции [6], которая описывается следующим уравнением

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} Q(z) dz. \quad (12)$$

В рамках представленной модели это выражение можно записать как

$$\Gamma = \int_{-2\zeta}^{+2\zeta} Q(z) dz = \int_{-2\zeta}^{+2\zeta} 1/2 Q_0 [1 + \operatorname{tg} h(-z/\zeta)] dz,$$

$$\text{откуда, получим} \quad \Gamma = 2Q_0\zeta = 2Q_0\zeta_0 (T^*/T - T^*)^{1/2}. \quad (13)$$

Оптическая разность фаз равна

$$\delta = 2\delta_0\Gamma + \delta_e, \quad (14)$$

где δ_e – поправка на возможный адсорбированный слой нематических молекул, δ_0 – коэффициент, учитывающий оптические свойства нематического кристалла [3, 4].

$$\text{Таким образом,} \quad \delta = 4\delta_0 Q_0\zeta_0 (T^*/T - T^*)^{1/2} + \delta_e. \quad (15)$$

Опыт показывает [3, 4], что

$$\delta = \frac{2\delta_0 G_0}{(T - T^*)} + \delta_e, \quad (16)$$

где G_0 – некоторый эмпирический коэффициент, не зависящий от температуры.

Используя уравнения 15 и 16 можно определить значение параметра порядка на границе раздела:

$$Q_0 = \frac{G_0}{2\zeta_0 T^{*1/2} (T - T^*)^{1/2}}. \quad (17)$$

Величина ζ_0 связана с корреляционной длиной нематической упорядоченности ξ_0 следующим образом:

$$\zeta_0 = 0,51\xi_0, \text{ где } \xi_0 = (L/\alpha T^*)^{1/2}.$$

Сравнение модели с экспериментальными данными

Для проверки теоретической модели были использованы экспериментальные данные для двух жидкокристаллических соединений: пентилцианобифенила (5ЦБ) и метоксибензилиденбутиланилина (МББА).

Оба вещества демонстрируют двулучепреломление в граничном слое вблизи твердой поверхности, в то же время в объеме изотропной фазы ориентационная упорядоченность отсутствует.

Для расчета параметра G_0 с помощью уравнения (16) были использованы [3, 4] следующие величины: $\delta_0 = 4 \cdot 10^6$ рад/м; $T_c = 307,7$ К; $T^* = 307$ К для изотропной фазы 5ЦБ; $\delta_0 = 4 \cdot 10^6$ рад/м; $T_c = 314,7$ К; $T^* = 314$ К для изотропной фазы МББА.

Для 5ЦБ на натертом кварцевом стекле рассчитано значение $G_0 = 1,3 \cdot 10^9$ Дж/м²К (планарная ориентация вблизи подложки). Для МББА на натертом слое поливинилового спирта получено значение $G_0 = 4,47 \cdot 10^9$ Дж/м²К.

Корреляционная длина $\xi_0 \approx 6$ Å для этих соединений, отсюда $\zeta_0 = 3 \cdot 10^{-10}$ м. Примерная толщина граничного слоя равна $4\zeta_0 = 12$ Å. Расчет по формуле (17) позволяет получить температурную зависимость ориентационного параметра порядка $Q_0(T)$ на границе с твердой подложкой (табл. 1, 2).

Уравнение (11) позволяет рассчитать коэффициенты α и β в выражении (6) для поверхностного натяжения «паранематической» жидкости. Для этого предварительно необходимо определить величину параметров ν и D .

Ранее [3, 4] были использованы следующие значения коэффициентов разложения свободной энергии: $\alpha = 0,13 \cdot 10^6$ Дж/м³К; $L = 1,7 \cdot 10^{-11}$ Н для 5ЦБ; $\alpha = 0,062 \cdot 10^6$ Дж/м³К; $L = 4,43 \cdot 10^{-11}$ Н для МББА.

Коньяр [7] приводит для натертого кварцевого стекла следующие значения компонентов поверхностной энергии: $\gamma_S^d = 30$, $\gamma_S^p = 6$ мДж/м². Для поверхности, покрытой поливиниловым спиртом, даны значения: $\gamma_S^d \approx \gamma_c = 37$ мДж/м². Отсюда, согласно уравнению (9), получим значения «параметра подложки» D : 5,986 для 5ЦБ при условии $\xi = 0,75$; 6,0827 для МББА при условии $\xi = 0,99$ [8, 9].

Изотропная часть поверхностного натяжения $\gamma_0(T) = 34,115 - 0,0173T$, (5ЦБ) $\gamma_0(T) = 100,41 - 0,21T$, (МББА) была представлена ранее [5, 10].

Значения α и β рассчитаны методом наименьших квадратов путем приравнивания левой и правой части уравнения (11). Значения D , рассчитанные по уравнению (9) и значения D_{calc} , рассчитанные по уравнению (11), даны в табл. 1, 2. Также представлены рассчитанные из уравнения (11') значения ν . Аналогичные коэффициенты α и β в уравнении поверхностной энергии «паранематической» жидкости 5ЦБ получены в работе [5]: $\alpha = -0,02$, $\beta = +0,167$ для случая свободной поверхности. Можно отметить, что знаки коэффициентов совпадают, а первый коэффициент α имеет сходный порядок величины.

Таблица 1

Характеристики упорядоченного слоя изотропной фазы пентилцианобифенила.

Расчет проведен по уравнениям (11) и (17)

T, K	$\gamma_0, \frac{мДж}{м^2}$	Q_0	$D, \left(\frac{мДж}{м^2}\right)^{1/2}$	D_{calc}	коэффициенты
308,75	28,774	0,0935	5,9682	5,9676	$v = 3,84 \cdot 10^{-3}$
309	28,769	0,0874	5,9682	5,9680	$G_0 = 1,3 \cdot 10^{-9}$
310	28,752	0,0714	5,9682	5,9689	$\zeta_0 = 3 \cdot 10^{-10} м$
311	28,735	0,0618	5,9682	5,9689	$T^* = 307 K$
312	28,717	0,0553	5,9682	5,9685	$a = 1,3 \cdot 10^5$
313	28,7	0,0505	5,9682	5,9678	$\alpha = -0,072$
313,5	28,691	0,0485	5,9682	5,9673	$\beta = 0,0039$

Таблица 2

Характеристики упорядоченного слоя изотропной фазы метоксибензилиденбутиланилина. Расчет проведен по уравнениям (11) и (17)

T, K	$\gamma_0, \frac{мДж}{м^2}$	Q_0	$D, \left(\frac{мДж}{м^2}\right)^{1/2}$	D_{calc}	коэффициенты
316,5	33,945	0,266	6,083	6,080	$v = 6,32 \cdot 10^{-3}$
316,7	33,903	0,256	6,083	6,082	$G_0 = 4,47 \cdot 10^{-9}$
317	33,84	0,243	6,083	6,084	$\zeta_0 = 3 \cdot 10^{-10} м$
318	33,63	0,210	6,083	6,088	$T^* = 314 K$
319	33,42	0,188	6,083	6,087	$a = 6,2 \cdot 10^4$
320	33,21	0,172	6,083	6,083	$\alpha = -0,4864$
321	33	0,159	6,083	6,076	$\beta = 0,2323$

Недавно Кроуфорд и другие [11] исследовали поверхностную упорядоченность 5ЦБ методом магнитного резонанса с использованием дейтериевой метки. Цилиндрические каналы в алюминиевых мембранах предварительно обрабатывались поверхностно-активными веществами ($C_n H_{2n+1} - COOH$).

Частота квадрупольного расщепления $\langle \delta\nu \rangle$ пропорциональна ориентационной ад-

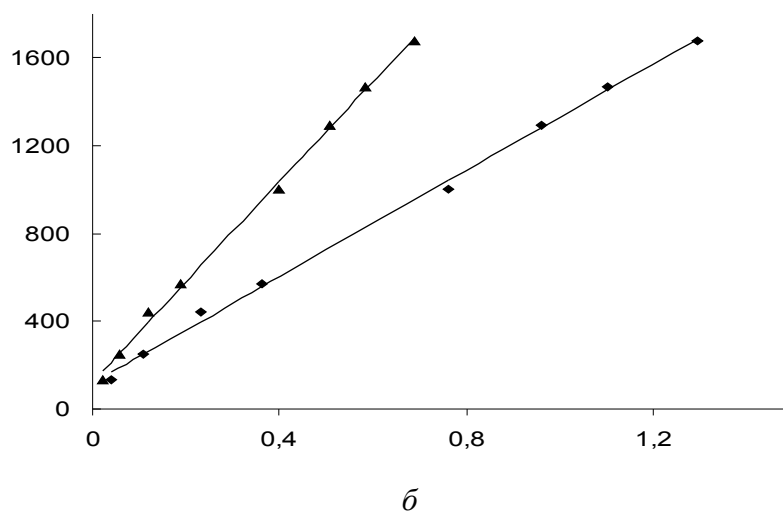
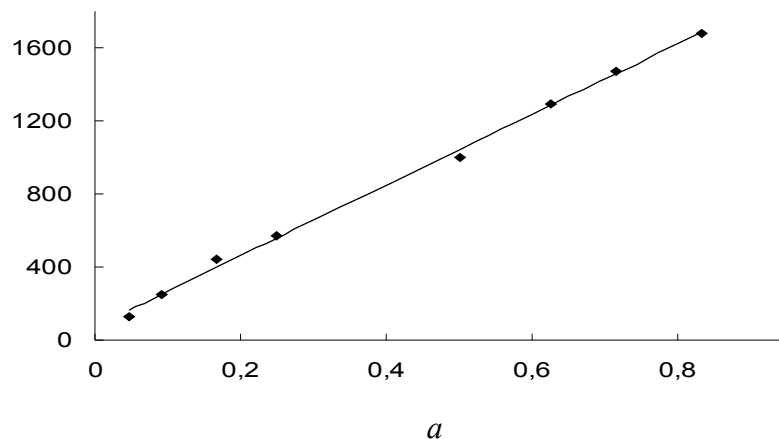
сорбции Γ : $\Gamma = \int_0^{\infty} Q(z) dz \sim \langle \delta\nu \rangle$.

Если мембрана обработана длинноцепочечным ПАВ с $n \geq 7$, то директор \vec{n} в нематической фазе ориентирован перпендикулярно поверхности раздела; для $n < 7$ директор \vec{n} расположен параллельно поверхности. Усредненная частота квадрупольного расщепления $\langle \delta\nu \rangle$ резко увеличивается с уменьшением температуры, демонстрируя расхождение по мере приближения к температуре T_c перехода в нематическую фазу.

Для проверки формулы (16) мы представили экспериментальные данные [11] в координатных осях ($\langle \delta\nu \rangle, (T - T^*)^{-1}$). На рисунке *a* показана зависимость, близкая к прямолинейной, при $T^* = 306,8 K$, т. е. $\langle \delta\nu \rangle \sim \Gamma \sim (T - T^*)^{-1}$.

В общем, величина T^* , как и T_c , зависит от степени очистки жидкокристаллического соединения. Наличие примесей смещает температуру перехода вниз, например,

для 5ЦБ температура фазового перехода T_c может находиться в интервале от 33,5 до 35 °С. Величина $T_c - T^* = 1,1$ К получена на основе модели Ландау-де Жена, то есть является приближенной. К сожалению, экспериментальные величины T_c и T^* в работе Кроуфорда [11] не приведены.



Зависимость частоты квадрупольного расщепления $\langle \delta v \rangle$ от обратной разности температур (a) и от ориентационной адсорбции (b)

Заключение

Предложена модель граничного слоя изотропной фазы нематогена на твердой поверхности. Модель основана на представлении о спонтанном возникновении слоя паранематической фазы вблизи твердой подложки в результате уменьшения межфазной поверхностной энергии при адсорбции зародышей паранематической фазы. Нет необходимости во введении дополнительного «ориентирующего поля твердой поверхности» и достаточно провести минимизацию энергии полуограниченного образца твердого тела и «паранематической» жидкости при заданном профиле параметра по-

рядка. Этот подход одинаково применим как для свободной поверхности изотропной фазы нематогена, так и для границы между изотропной фазой и твёрдой ориентирующей подложкой.

Список литературы

1. *Miyano K.* // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. № 10. P. 4108.
2. *Sheng P.* // Phys. Rev. A. 1982. Vol. 26. № 3. P. 1610.
3. *Матвеев В. Н., Курсанов Е. А.* // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 30. № 3. С. 296.
4. *Матвеев В. Н., Курсанов Е. А.* // Колл. журнал. 1994. Т. 56. № 2. С. 197.
5. *Курсанов Е. А., Матвеев В. Н., Тимошин Ю. Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1/2. С. 67.
6. *Sullivan D. E.* // Physics in Canada. 1997. Vol. 53. № 5. P. 191.
7. *Cognard J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Supplement 1. 1982. P. 1.
8. *Курсанов Е. А., Матвеев В. Н., Тимошин Ю. Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 3/4. С. 91.
9. *Курсанов Е. А., Матвеев В. Н., Тимошин Ю. Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3/4. С. 28.
10. *Курсанов Е. А., Тимошин Ю. Н., Матвеев В. Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 1. С. 41.
11. *Crawford G., Ondris-Crawford R., Zumer S., Doane J.* // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 70. № 12. P. 1838.

Поступила в редакцию 16.10.2008 г.