

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 объёме, 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  $p$ :

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

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:

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

$$I_k = \exp \left\{ p A_0^{k1} + \frac{1-p}{2} A_0^{k2} + W_k(h, T) B_0^k \right\} I_1^a \quad (k=1,2)$$

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:

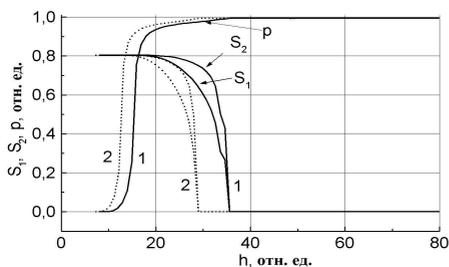
$$A_{ij}(x) = A_0^{ij} + A_2^{ij} S_i P_2(x); \quad B_i(h, x, T) = [C_0 + C_2 S_i P_2(x) + \dots] W_i(h).$$

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:

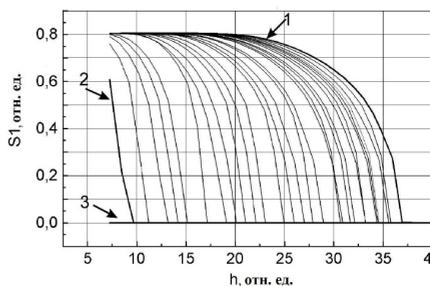
При  $C_2 < 0$  образуется ЭЖК смектического (или смектоподобного) типа с повышенным значением величины параметра порядка  $S_{1,2} = 0.8$ .

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  $C_2$

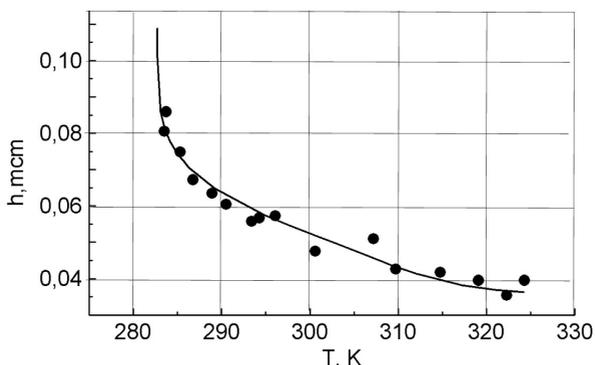
Следует иметь в виду, что коэффициент  $C_2$  с повышением температуры убывает:  $C_2 = G_2/kT$  и соответственно уменьшается толщина ЭЖК слоя.

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. Сузаков 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., Дадонова 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 жидкокристалличности // 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 квазимикроскопической 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 при-  
стінного 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 поша-  
рового плавлення ЕРК, тобто його товщина зменшується, а параметри порядку моно-  
мерів та димерів вЕРК прошарку залишаються незмінними. Це дає можливість роз-  
рахувати 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 nitroben-  
zene 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 inter-  
action of liquid particles (dimers and monomers) as well as their interaction with solid sub-  
strate. 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 mo-  
nomers remain practically constant. This fact gives us a possibility to calculate numerically  
the temperature dependence of ELC thickness..*