

УДК 539.2.535.37, 541.18.

*Поповский А.Ю., Михайленко В.И.*

*Одесская национальная морская академия*

### **Особенности димерообразования в тонких пристенных слоях нитробензола**

*Рассмотрена модель строения пристенного слоя полярной жидкости, учитывающая диполь-дипольное и дисперсионное взаимодействие частиц жидкости между собой и твёрдой подложкой. В рамках модели обсуждается существование ориентационной упорядоченности и образование димеров в тонкой симметричной прослойке жидкости, что подтверждается особенностями изменения формы полос поглощения. Измерения толщинной зависимости диэлектрической проницаемости позволило оценить наиболее вероятную структуру димера.*

Известно, что вблизи поверхности твёрдого тела жидкости с анизометрическими молекулами образуют ориентационно упорядоченные слои со свойствами, физико-химические свойства которых настолько отличаются от объёмной жидкой фазы, что их можно рассматривать как эпитропный жидкий кристалл (ЭЖК) [1, 2], отделённый от объёмной жидкости сравнительно резкой фазовой границей. Толщина ЭЖК фазы, в зависимости от материала подложки (диэлектрик или металл), достигает  $10^2$ - $10^3$  молекулярных слоёв и с повышением температуры постепенно убывает. Существование ориентационной упорядоченности в пристенных слоях немезогенных жидкостей проявляется в анизотропии различных физических характеристик.

Большое значение в экспериментальных исследованиях в области молекулярной электроники и молекулярных организованных систем играют молекулярные димеры и более сложные ассоциаты. В частности известно, что формирование ассоциатов оказывает сильное влияние на структуру и свойства монослоя [3,4]. Диполь-дипольное взаимодействие в жидкостях с полярными анизометрическими молекулами приводит к образованию в них молекулярных ассоциатов, так что их можно рассматривать как двухкомпонентную систему, состоящую из мономеров и димеров. Существование в ней димеров подтверждается рентгеновским рассеянием [5,6] и измерениями диэлектрической проницаемости [7,8]. Важная роль молекулярных диполей в образовании димеров отмечается в статистической модели нематического жидкого кристалла (НЖК), предложенной в работе [9].

В данной работе исследуются особенности ассоциатообразования в ЭЖК фазе и сравниваются результаты расчетов в рамках теоретической модели с экспериментальными данными по спектрам поглощения пристенных слоёв, а

также обсуждается толщинная зависимость диэлектрической проницаемости прослоек исследуемых жидкостей.

Двухкомпонентная феноменологическая модель ЭЖК учитывающая диполь-дипольное взаимодействие между мономерами, дисперсионное взаимодействие между парами мономер-мономер, мономер-димер и димер-димер, а также дисперсионное взаимодействие мономеров и димеров с твёрдой подложкой была предложена в [10].

Зависимость энергии взаимодействия мономеров с твёрдой подложкой от расстояния  $h$  до нее записывалась в форме Букингема:

$$W_1(h, T) = \left[ -\left(\frac{T_1}{T}\right)\left(\frac{h_0}{h}\right)^3 + \left(\frac{T_2}{T}\right)\left(2 + \frac{h}{h_0}\right) \right] \cdot [C_0^1 + C_2^1 S_1 P_2(\cos\theta)],$$

где  $h_0$  – параметр, значение которого определяет равновесную толщину ЭЖК слоя,  $T_1$  и  $T_2$  – варьируемые параметры,  $C_0^1$  и  $C_2^1$  – коэффициенты разложения в ряд по полиномам Лежандра анизотропной части дисперсионного взаимодействия,  $S_1$  – параметр порядка мономеров,  $P_2(x)$  – полином Лежандра второго порядка,  $\theta$  – угол между длинной осью молекулы и директором. Аналогичное выражение можно записать для димеров.

В рамках данной модели свободная энергия системы записывалась в виде:

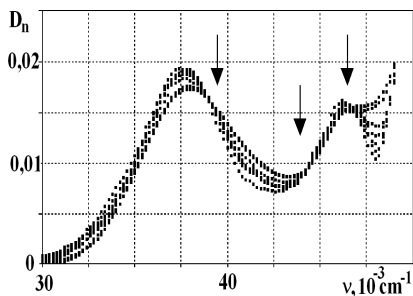
$$F_0 = \frac{p^2}{2} \left( A_{11}^0 + A_{11}^{(2)} S_1^2 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1-p}{2} \right)^2 \left( A_{22}^0 + A_{22}^{(2)} S_2^2 \right) + \frac{p(1-p)}{2} \left( A_{12}^0 + A_{12}^{(2)} S_1 S_2 \right) - \frac{1+p}{2} + \lambda^*, \quad (1)$$

где  $\lambda^*$  – константа,  $A_{0,2}^{i,j}$  – эффективные потенциалы диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействий частиц жидкости друг с другом, а значения параметров порядка мономеров  $S_1$ , димеров  $S_2$ , и концентрации мономеров  $p$  предварительно рассчитывались путем численного решения системы самосогласованных уравнений [10].

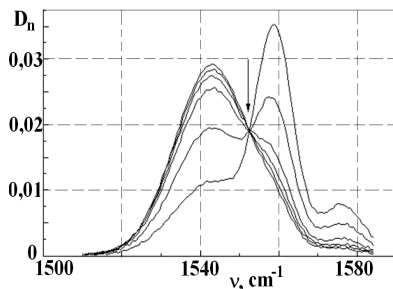
С целью экспериментального исследования особенностей структуры ЭЖК были получены серии электронных и колебательных спектров поглощения симметричных прослоек нитробензола различных толщин (20 ÷ 500 нм).

На рис. 1 и 2 показаны серии нормированных на единицу электронно-колебательных и ИК спектров прослоек нитробензола при комнатной температуре. Характерной особенностью указанных спектров является появление изобестических точек (указаны стрелочками) как для колебательных, так и для электронных полос поглощения. Существование изобестических точек однозначно свидетельствует о наличии в ориентационно упорядоченном пристенном слое (ОУПС) нитробензола разных типов поглощающих центров. Для определения числа таких центров необходимо определить число линейно независимых спектров в данных сериях.

Для решения этой задачи серия спектров с помощью метода Грама-Шмидта [11] преобразовывалась в серию ортогональных спектров, а далее, с помощью критерия знаков, определялось, на каком этапе ортогонализации

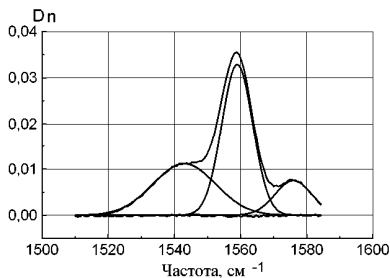


**Рис.1.** Серия нормализованных электронных спектров поглощения нитробензола. Толщины – 36, 48, 59, 71, 93, 161, 184 нм.

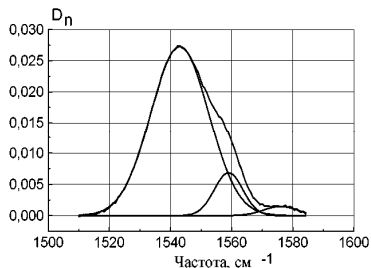


**Рис.2.** Серия нормализованных колебательных спектров поглощения нитробензола. Толщины – 30, 53, 75, 130, 250, 500 нм.

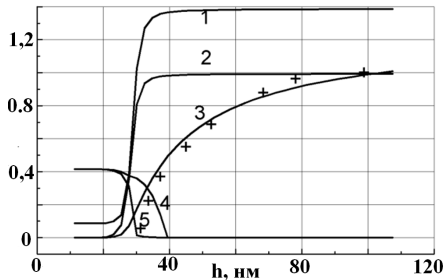
оставшиеся спектры являются случайными с нулевым средним. Оказалось, что число линейно независимых спектров (и соответственно, число поглощающих центров) равно двум. Для определения вклада каждого из этих спектров в общее поглощение прослойки проводилось разложение на два подспектра, в качестве которых были взяты спектры самой тонкой и самой толстой прослойки из исследуемого диапазона. Спектр наиболее толстой прослойки отождествлялся нами с поглощением мономеров. В таком слое ориентирующим влиянием подложки можно пренебречь и, следовательно, жидкость в этих прослойках в основном соответствовала изотропной объемной фазе состоящей из мономеров. Дополнительным аргументом в пользу этого являлось то, что начиная с толщин  $\sim 100$  нм форма электронных спектров практически не изменялась. С другой стороны, основной вклад в поглощение самых тонких прослоек нитробензола, непосредственно прилегающих к твердой подложке, вносят димеры. Важным аргументом, подтверждающим такой выбор, является следующее. При переходе от мономера к димеру происходит расщепление колебательных уровней мономера на два компонента. Действительно, линия  $1545 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре по-



**Рис.3** ИК спектр поглощения нитробензола. Толщина прослойки 53 нм



**Рис.4.** ИК спектр поглощения нитробензола. Толщина прослойки 130 нм



**Рис.5.** Толщинные зависимости для прослойки нитробензола 1 – свободная энергия, 2 – локальный параметр порядка в слое на расстоянии  $h$  от подложки, 3 – усредненный (по толщине) параметр порядка, 4 – параметр порядка димеров, 5 – параметр порядка мономеров, “+” – экспериментальные значения концентрации мономеров, полученные при декомпозиции электронно-колебательных спектров. По оси ординат отложены величины в условных единицах

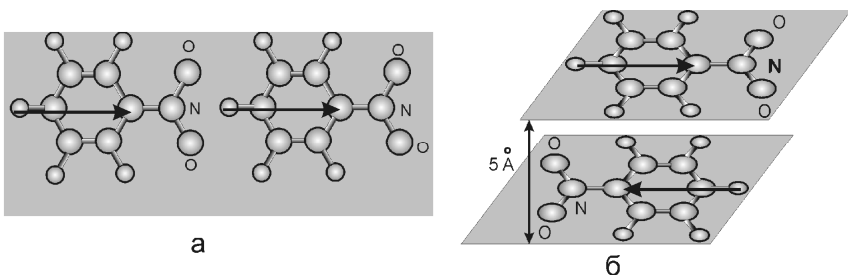
глощения нитробензола расщепляется на две компоненты  $1560$  и  $1575\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых уменьшается с увеличением толщины прослойки (рис. 3 и 4). В тоже время их относительная интенсивность не зависит от толщины прослойки, что свидетельствует о том, что эти линии принадлежат одному и тому же центру поглощения – димеру.

На рис. 5 показано сопоставление теоретических расчетов в рамках предложенной модели с результатами, полученными при обработке электронных спектров поглощения тонких симметричных прослоек нитробензола.

Из такого сопоставления можно сделать следующие выводы:

- Пристенный слой нитробензола ориентационно упорядочен с параметром порядка  $S \sim 0.4$  и его можно рассматривать как жидкокристаллическую фазу, которая при толщинах свыше  $100\text{ нм}$  переходит в изотропную неупорядоченную фазу.
- В ЭЖК фазе нитробензола преобладают димеры, в то время как в объёмной фазе – момеры.

Однако эти результаты не дают возможности определить, какова структура



**Рис. 6.** Возможные конфигурации димеров нитробензола: а) – димер типа «голова-хвост», б) – димер типа «сэндвичевой пары». Стрелками показано направление дипольных моментов.

димера. Среди самых устойчивых типов структуры димеров можно выделить димер типа «голова-хвост» и димер типа «сэндвичевой пары» – рис.6.

Однозначный выбор между этими типами димеров можно осуществить либо в рамках квантово-химического моделирования, либо экспериментально путем исследования зависимости диэлектрической проницаемости от толщины жидкой прослойки.

В работах [12-13] было экспериментально показано, что по мере удаления от поверхности проводящей твёрдой подложки диэлектрическая проницаемость нитробензола возрастает.

Попытаемся объяснить приведенную в этих работах экспериментальную зависимость  $\bar{\epsilon}(d)$  в рамках модели де Жё-Бордеви́ка, описанной в работе [14].

В этой модели молекулы моделируются цилиндром, форма которого описывается параметром  $w = \frac{2}{45} \ln \left[ \frac{m(m+1)}{2} \right]$ , где  $m = L/D$  – отношение длины цилиндра к его диаметру. Для нитробензола было взято значение  $w = 0.0195$ .

В этой модели вводится понятие приведенной молекулярной поляризуемости, не зависящей от фазового состояния среды. Кроме того, предполагается независимость тензора флуктуирующего локального поля для молекулы с заданной симметрией от диэлектрической анизотропии макроскопического образца и от ориентации молекулы относительно директора. В рамках этой модели было получено следующее выражение для компонент тензора диэлектрической проницаемости:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\uparrow\uparrow} &= 1 + \frac{4\pi N}{3} \left[ \frac{\gamma_{\parallel}(1+2S)}{1-4\pi N\gamma_{\parallel}L_{\parallel}} + \frac{2\gamma_{\perp}(1-S)}{1-4\pi N\gamma_{\perp}L_{\perp}} \right], \\ \epsilon_{\perp} &= 1 + \frac{4\pi N}{3} \left[ \frac{\gamma_{\parallel}(1-S)}{1-4\pi N\gamma_{\parallel}L_{\parallel}} + \frac{\gamma_{\perp}(2+S)}{1-4\pi N\gamma_{\perp}L_{\perp}} \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $N$  – число молекул в единице объёма,  $S$  – параметр порядка,  $\gamma_{\parallel}$  и  $\gamma_{\perp}$  – компоненты тензора приведенной поляризуемости,  $L_{\uparrow\uparrow}$  и  $L_{\perp}$  – компоненты тензора формы:

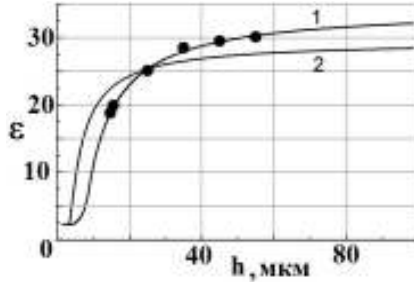
$$\begin{aligned} L_{\parallel} &= \frac{1}{3} - 2w + 2w \frac{(1-\kappa)(1-S)}{1+2\kappa S} \\ L_{\perp} &= \frac{1}{3} + w - w \frac{(1+2\kappa)(1-S)}{1-\kappa S}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\kappa$  – параметр, равный приблизительно 0.3.

Среднее значение диэлектрической проницаемости определяется согласно очевидному соотношению

$$\bar{\epsilon} = (\epsilon_{\uparrow\uparrow} + 2\epsilon_{\perp}) / 3.$$

Поэтому получаем:



**Рис.7.** Теоретическая зависимость диэлектрической проницаемости нитробензола от толщины прослойки при различных температурах 1 – 293К, 2 – 350К. Точками показаны результаты эксперимента при температуре 290К.

$$\bar{\varepsilon} = 1 + \frac{1}{3} \left[ \frac{\alpha_{\uparrow\uparrow} (1 + \kappa S)}{1 - \alpha_{\uparrow\uparrow} [(1/3 - 2w)(1 + 2\kappa S) + 2w(1 - \kappa)(1 - S)]} + \frac{2\alpha_{\perp} (1 - \kappa S)}{1 - \alpha_{\perp} [(1/3 + w)(1 - \kappa S) - w(1 + 2\kappa)(1 - S)]} \right], \quad (4)$$

где введено обозначение  $\alpha_{\parallel} = 4\pi N\gamma_{\parallel}$ ,  $\alpha_{\perp} = 4\pi N\gamma_{\perp}$ .

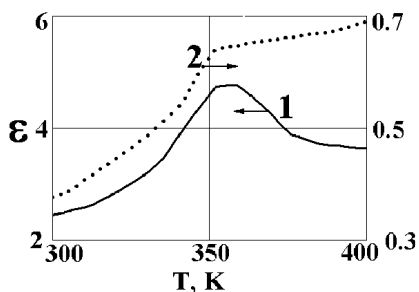
В пристенном слое существуют как мономеры, так и димеры, поэтому в качестве параметров  $\alpha_{\uparrow\uparrow}$ ,  $\alpha_{\perp}$  и  $S$  были взяты их средние значения:

$$\begin{aligned} \alpha_{\uparrow\uparrow} &= pa_1 + (1 - p)a_2 \\ \alpha_{\perp} &= pa_3 + (1 - p)a_4 \\ S &= pS_1 + (1 - p)S_2 \end{aligned} \quad (5)$$

Зависимость концентрации мономеров  $p$ , а также параметров порядка  $S_1$  и  $S_2$  мономеров и димеров от толщины прослойки рассчитывались в рамках двухкомпонентной модели по самосогласованным соотношениям [10]. Тем самым в модель Жё-Бордевийка вносилось существенное уточнение: помимо стерического взаимодействия между молекулами учитывалось также диполь-дипольное и дисперсионное взаимодействие. Параметры  $a_1, a_2, a_3, a_4$  подбирались для достижения наилучшего согласия с экспериментом. Было найдено

$$w = 0.0195, a_1 = 2.8293, a_2 = 0.0016, a_3 = 2.9246, a_4 = 0.0109.$$

В области малых толщин, где жидкость ориентационно упорядочена и преобладают димеры, значение диэлектрической проницаемости мало и практически постоянно ( $\varepsilon \approx 2.5$ ). Тем самым подтверждается вывод о том, что в ОУПС преобладают димеры сэндвичевого типа с нулевым дипольным моментом. При возрастании толщины прослойки увеличивается концентрация мономеров (с ненулевым дипольным моментом), вследствие чего диэлектрическая проницаемость нитробензола возрастает и асимптотически приближается к значению  $\varepsilon \approx 32.5$ , что соответствует табличному значению для объемной жидкости.



**Рис. 8.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (1) и концентрации мономеров  $p$  (2) для прослойки нитробензола толщиной 2.7 мкм.

При более высокой температуре (кривая 2, рис.7) характер зависимости  $\epsilon(h)$  претерпевает существенные изменения. В частности наблюдается следующее – толщина ОУПС уменьшается вследствие его частичного послойного ориентационного «плавления»; в области малых толщин зависимость  $\epsilon(h)$  более крутая, чем при меньшей температуре, что обусловлено распадом димеров и соответственно возрастанием доли мономеров: в области больших толщин значения диэлектрической проницаемости вследствие температурного воздействия меньше, чем при более низкой температуре.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в рамках модели де Жё-Бордеви́ка передается в формулу (4) через температурные зависимости параметров порядка мономеров, димеров и относительную концентрацию мономеров  $p$ . Кроме того, эффективные потенциалы диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействий  $A_{0,2}^{i,j}$  также зависят от температуры.

На рис. 8 показаны зависимости  $\epsilon(T)$  и  $p(T)$  для тонкой прослойки нитробензола (толщиной  $h = 2.7$  мкм), ограниченной металлическими подложками. В этой области толщин практически вся жидкость ориентационно упорядочена и представляет собой эпитропный жидкий кристалл. Как видно из приведенного рисунка, зависимость  $\epsilon(T)$  является немонотонной: вначале значения диэлектрической проницаемости возрастают, а затем, начиная с температуры  $T \approx 350$  К, убывают. На начальном участке такое поведение  $\epsilon(T)$  можно объяснить возрастанием доли мономеров вследствие частичного разрушения ОУПС. При температурах  $T > 350$  К нарастание числа димеров замедляется, но зато вступает в силу универсальное температурное уменьшение диэлектрической проницаемости для полярных жидкостей.

Для очень больших толщин  $h \approx 100$  мкм концентрацией димеров можно пренебречь. В этом случае мы имеем дело с изотропной жидкой фазой, состоящей из мономеров (с отличным от нуля дипольным моментом), и температурное уменьшение диэлектрической проницаемости обусловлено известным температурным влиянием.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что поле поверхностных сил играет двойную роль: оно служит причиной ориентирующего действия на частицы пристенного слоя и в то же время содействует образованию димеров сэндвичевого типа.

### Литература:

1. *Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А.* Исследование жидкокристаллического состояния, возникающего под действием поверхностных сил // Доклады АН СССР.– 1978. – Т.239, №4. – С.828-830
2. *Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А.* Структурная упорядоченность в пристенных слоях немезогенных жидкостей // в сб. научных трудов: «Поверхностные силы и граничные слои жидкостей». – М.: Наука.–1983. – С.131-138.
3. *Evans E., Song Q., Bohn P.W.* Spectroscopic characterization of aggregation behavior in hemicyanine dye monolayer and multilayer systems. // J. Phys. Chem.– 1993, V.97(51).– P. 13736-13741.
4. *Kawaguchi T., Iwata W.* Merocyanine J aggregates: Formation and structural change on chemical and thermal treatments. // Thin Solid Films. – 1990. – V.191. –P. 173-191.
5. *Петров В.Ф., Гребенкин М.Ф., Островский Б.И.* Исследования структуры нематической фазы цианопроизводных пиридина методом рассеяния рентгеновских лучей // Кристаллография. – 1988. – Т.33, №5. – С.1194-1201.
6. *Brownsey G.J., Leadbetter A.J.* Incommensurate coexistent density fluctuations in liquid-crystal phases of cyano-compounds // Phys. Rev. Lett. – 1980. V.44. – P. 1608-1611.
7. *Penchev J.J., Dozov J.N.* Anisotropic correction factors in the evaluation of nematic order parameters from polarized fluorescence measurements // Molec.Cryst. Liq. Cryst. – 1981. – V.73. – P.267-271.
8. *Popovskii Yu.M., Goryuk A.A.* Dielectric susceptibility of wall adjacent nitrobenzene layers. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2003. – V.104. – P. 293-297.
9. *Емельяненко А.В., Осипов М.А.* Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. I. Статистическая теория // Кристаллография. – 2000. – Т.45, №3. – С.549-561; Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. II. Роль дисперсионного взаимодействия. //Кристаллография. – 2000.– Т.45, №3. – С.558-569.
10. *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
11. *Большев Л.Н., Смирнов Н.В.* Таблицы математической статистики. – М.: Наука, 1983.– 416 с.
12. *Popovskii Yu.M., Goryuk A.A.* Dielectric susceptibility of wall adjacent nitrobenzene layers. // Advances in Colloid and Interface Science. – V.104. – 2003. – P.293-297.
13. *Поповский Ю.М., Народицкая Т.В.* Исследование зависимости диэлектрической проницаемости тонких прослоек жидкости от их толщины и температуры. // Физика аэродисперсных систем. – Вып.40. – С.123-129.
14. *De Jeu W.H., Bordewijk P.* Calculation of dipole correlation factors in liquid crystals with use of a semiempirical expression for the internal field. // J.Chem.Phys.– 1978. – V.68. – P.116-118.



*Поповський О.Ю., Михайленко В.І.*

## **Особливості димероутворення в тонких пристінних шарах нітробензолу**

### **АНОТАЦІЯ**

*Розглянута модель будови пристінного шару полярної рідини, що враховує диполь-дипольну та дисперсійну взаємодію частинок рідини між собою та твердою підкладкою. У межах моделі обговорюється існування орієнтаційної впорядкованості та формування димерів в тонкій симетричній прошарці рідини, що підтверджується особливостями зміни форми смуг поглинання в серіях електронних та коливальних спектрів. Вимірювання товщинної залежності діелектричної проникності дозволило оцінити найбільш вірогідну структуру димера.*

*Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.*

## **Peculiarities of dimer formation in thin wall adjacent layers of nitrobenzene**

### **SUMMARY**

*A model of structure of wall adjacent polar liquid layer is considered. This model took into account dipole-dipole and disperse interactions of liquid particles with each other and with solid substrate. In the framework of the model the existence of orientational ordering and dimer formation in ultrathin liquid interlayer is discussed. This fact is confirmed by peculiarities of alteration of the shape of absorption bands in electronic and vibrational spectral series. Measurements of thickness dependence of dielectric permittivity allow us to estimate the probable dimer configuration.*