

*Поповский А.Ю., Михайленко В.И., Шакун К.С.*

*Одесская национальная морская академия*

### **Поведение жидкости вблизи поверхности твердого тела**

*В рамках теории Майера-Заупе рассмотрено влияние поверхностных сил твёрдой подложки на ориентационную упорядоченность прилегающих к ней тонких слоёв жидкости. Предполагается, что твёрдая подложка индуцирует ориентационную упорядоченность в сверхтонкой прослойке жидкости (порядка нескольких молекулярных слоёв), а далее параметр порядка переносится вглубь жидкости „эстафетным путем”, обусловленным межмолекулярным взаимодействием. Найдены критерии, которые позволяют отнести жидкость к одному из классов: изотропная жидкость, нематический жидкий кристалл или эпитропный жидкий кристалл.*

**Введение.** Все жидкости можно условно разделить на три класса: 1) жидкие кристаллы (ЖК), для которых характерна упорядоченность во всём объёме жидкости, 2) изотропные жидкости и 3) эпитропные жидкие кристаллы (ЭЖК), молекулы которых недостаточно мезогенны, однако под влиянием поля твёрдой подложки способны образовывать ориентационно упорядоченный пристенный слой (ОУПС), простирающийся вглубь жидкости на расстояние нескольких сотен молекулярных слоёв и отделённый от изотропной жидкой фазы резкой границей раздела.

К настоящему времени известны несколько моделей, объясняющих свойства ЭЖК – двухкомпонентная статистическая модель, допускающая возможность образования димеров в тонком пристенном слое [1 – 3], модель Изинга [4 – 7], модель Ландау де Жена [8 – 11], модель Майера-Заупе [12]. В этих работах путём анализа свободной энергии как функции температуры и расстояния для подложки показана возможность возникновения ЭЖК фазы вблизи твёрдой подложки. В настоящей работе предпринята попытка найти количественные критерии, которые позволяют отнести определённую жидкость к тому или иному классу, упомянутому выше.

**1. Поведение жидкости на малых расстояниях от подложки.** Сначала рассмотрим очень узкий слой толщиной  $z_0$  вблизи подложки (буквально в несколько молекулярных размеров), дальше которого взаимодействие молекулы с поверхностью подложки становится пренебрежимо малым. Как известно, самое дальнедействующее из некулоновских межмолекулярных взаимодействий – диполь-дипольное – спадает как  $1/r^3$ . Тем самым, даже оно уменьшается в 10 раз на расстоянии трёх молекулярных размеров. Все остальные взаимодействия (в том числе и дисперсионное) спадают ещё быстрее. Будем считать, что параметр порядка меняется слабо на таких масштабах. Действительно, мы наблюдаем слои с ненулевым параметром порядка на толщинах в сотни молекулярных

слоёв. Т.е. мы имеем дело с типичным переносом параметра порядка вглубь среды. Причём молекулы, взаимодействуя друг с другом, «переносят» параметр порядка «очень хорошо». Поэтому в нулевом приближении будем считать его постоянным в пределах слоя  $z_0$  и запишем свободную энергию единицы площади этого слоя в следующем виде:

$$\begin{aligned}
F_0 = & \rho k_B T z_0 \int d^2 \mathbf{a}_1 f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \ln f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) - \\
& - \frac{1}{2} \rho^2 z_0 \int d^2 \mathbf{a}_1 \int d^2 \mathbf{a}_2 f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \int d^3 \mathbf{r}_{12} V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) - \\
& - \rho \int d^2 \mathbf{a}_1 f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \int_0^{z_0} dz V_s(\mathbf{a}_1, \mathbf{z}) \quad ,
\end{aligned} \tag{1}$$

где  $\mathbf{n}$  – вектор директора;  $\mathbf{a}$  – единичный вектор, указывающий направление длинной оси молекулы;  $\mathbf{r}_{12}$  – межмолекулярный вектор;  $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$  – функция распределения частиц по направлению.

Первое слагаемое в (1) есть ориентационная энтропия, второе слагаемое описывает взаимодействие молекул друг с другом, а третье слагаемое описывает взаимодействие молекул с поверхностью. Разложим эффективное взаимодействие молекул друг с другом и с поверхностью подложки в ряд по полиномам Лежандра:

$$\rho \int d^3 \mathbf{r}_{12} V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) = J_{12}^{(0)} + J_{12}^{(2)} P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) + \dots \quad , \tag{2}$$

$$\frac{1}{z_0} \int_0^{z_0} dz V_s(\mathbf{a}_1, \mathbf{z}) = J_s^{(0)} - J_s^{(2)} P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k}) + \dots \quad , \tag{3}$$

где  $\mathbf{k}$  – единичный вектор, перпендикулярный к поверхности подложки. В формулах (2) и (3) все коэффициенты положительны. Предположим, что молекулы притягиваются всеми своими «частями» к подложке. Тогда энергия взаимодействия молекул с подложкой будет минимальной, если все молекулы расположить в плоскости, параллельной поверхности подложки. Поэтому в формуле (3) стоит знак «минус». Обратный случай (когда перед вторым слагаемым в формуле (3) стоит знак «плюс») возможно, только если молекулы обладают особым типом взаимодействия с подложкой, например, притягиванием к ней молекулярных «хвостов» и сильным отталкиванием молекулярных «ядер». Итак, выбираем знак «минус». Подставляя разложения (2) в формулу (1), получим следующее выражение для свободной энергии:

$$\begin{aligned}
F_0 / (\rho_0 z_0) = & k_B T \int d^2 \mathbf{a}_1 f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \ln [f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})] - \\
& - \frac{1}{2} J_{12}^{(2)} S_0^2 + J_2^{(2)} S_0 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \quad ,
\end{aligned} \tag{4}$$

где

$$S_0 = \int d^2 \mathbf{a} P_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \quad . \tag{5}$$

– параметр нематического порядка в слое  $z_0$ .

Из формулы (4) немедленно следует, что если  $S_0 \neq 0$ , то  $\mathbf{\hat{n}} \perp \mathbf{\hat{k}}$ . Другими словами, директор нематического порядка параллелен плоскости подложки. В этом случае свободная энергия минимальна и может быть переписана в следующем виде:

$$F_0 / (\rho_0 z_0) = k_B T \int d^2 \mathbf{\hat{a}}_1 f(\mathbf{\hat{a}}_1 \cdot \mathbf{\hat{n}}) \ln [f(\mathbf{\hat{a}}_1 \cdot \mathbf{\hat{n}})] - \frac{1}{2} J_{12}^{(2)} S_0^2 - \frac{1}{2} J_s^{(2)} S_0 - \frac{1}{2} J_{12}^{(0)} - J_s^{(0)} \quad (6)$$

Минимизируя функционал (6) по отношению к функции распределения  $f(\mathbf{\hat{a}} \cdot \mathbf{\hat{n}})$  с учетом нормировки, получаем следующее рекуррентное соотношение для параметра порядка  $S_0$ :

$$S_0 = \frac{1}{I} \int dt P_2(t) \exp \left\{ \left[ \mathcal{J}_{12}^{(2)} S_0 + \frac{1}{2} \mathcal{J}_s^{(2)} \right] P_2(t) \right\}, \quad (7)$$

где

$$I = \int dt \exp \left\{ \left[ \mathcal{J}_{12}^{(2)} S_0 + \frac{1}{2} \mathcal{J}_s^{(2)} \right] P_2(t) \right\} \quad (8)$$

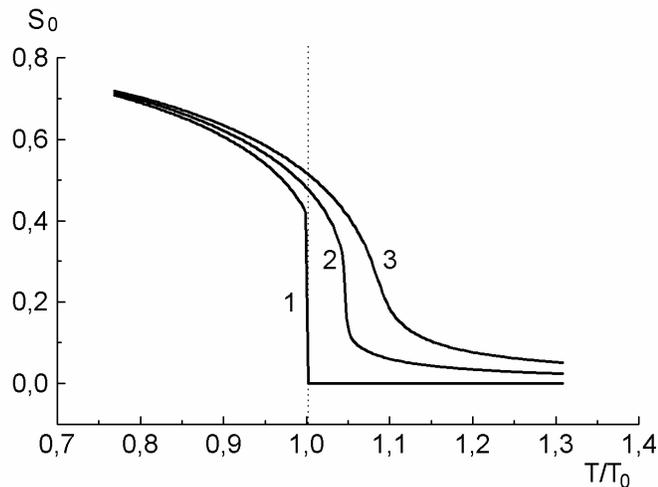
и

$$\mathcal{J}_{12}^{(2)} = J_{12}^{(2)} / k_B T, \quad \mathcal{J}_s^{(2)} = J_s^{(2)} / k_B T. \quad (9)$$

Наконец, с учётом выражений (7) и (8) свободная энергия (6) может быть переписана следующим образом:

$$F_0 / (\rho z_0) = \frac{1}{2} \mathcal{J}_{12}^{(2)} S_0^2 - \ln I \quad (10).$$

В случае отсутствия взаимодействия молекул с подложкой ( $\mathcal{J}_s^{(2)} = 0$ ) выражение (7) представляет собой обычное уравнение Майера-Заупе. Как известно, оно имеет два решения, удовлетворяющих минимуму свободной энергии (10). Одно из решений  $S_0 = 0$  соответствует изотропной жидкости и реализуется при



**Рис.1.** Параметр порядка как функция температуры:

$$(1) \mathcal{J}_s^{(2)} = 0, \quad (2) \mathcal{J}_s^{(2)} / \mathcal{J}_{12}^{(2)} = 0.02 \quad (3) \mathcal{J}_s^{(2)} / \mathcal{J}_{12}^{(2)} = 0.04$$

$\mathcal{Y}_{12}^{(2)} \leq 4.54$ . В противном случае реализуется нематическая фаза с параметром порядка  $S_0 \geq 4.2$  (см. кривую 1 на рис. 1). По всей видимости мы имеем дело с молекулами, которые недостаточно мезогенны ( $\mathcal{Y}_{12}^{(2)} \leq 4.54$ ) в нормальных условиях. Поэтому вдали от подложки вещество представляет собой изотропную жидкость. Однако взаимодействие молекул вещества с подложкой меняет картину в непосредственной близости от подложки. Действительно, при  $\mathcal{Y}_s^{(2)} \neq 0$  уравнение (7) имеет одно единственное решение  $S_0 > 0.5$  (см. кривые 2 и 3 на рис. 1). Тем самым, анизотропное притяжение молекул вещества к подложке однозначно индуцирует нематическую фазу в недостаточно мезогенном веществе в непосредственной близости от подложки. Следующий параграф будет посвящен тому, как меняется параметр порядка  $S$  с удалением от границы с подложкой. Будет показано, что в зависимости от типа молекул существует три класса решений уравнения для неоднородного распределения параметра порядка в пространстве, одно из которых действительно соответствует появлению мезогенного “слоя” вблизи подложки.

**2. Поведение жидкости на больших расстояниях от подложки.** Теперь рассмотрим обратную ситуацию, когда молекулы вещества находятся достаточно далеко от подложки ( $z \geq z_0$ ). Напомним, что  $z_0$  может быть всего порядка трех молекулярных размеров. В этом случае взаимодействием молекул вещества с подложкой можно пренебречь. Свободную энергию единицы площади оставшейся части прослойки можно записать в следующем виде:

$$F = \rho k_B T \int d^2 \mathbf{a}_1 \int dz_1 f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \ln [f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}, z_1)] - \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2 \mathbf{a}_1 \int d^2 \mathbf{a}_2 \int dz_1 \int d^2 \mathbf{r}_{12} f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}, z_1) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}, z_2) V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) \quad (11)$$

Минимизируя функционал  $F$  по функции распределения  $f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), z)$  с учетом условия нормировки, получаем следующее соотношение:

$$f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}), z_1) = \frac{1}{I} \exp \left\{ \frac{\rho}{k_B T} \int d^2 \mathbf{a}_2 \int d^3 \mathbf{r}_{12} f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}_{12}) V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) \right\}, \quad (12)$$

где

$$I = \int d^2 \mathbf{a}_1 \exp \left\{ \frac{\rho}{k_B T} \int d^2 \mathbf{a}_2 \int d^3 \mathbf{r}_{12} f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}_{12}) V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) \right\}. \quad (13)$$

Поскольку функция распределения  $f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}), z)$  слабо меняется с расстоянием между молекулами  $\mathbf{r}_{12}$  по сравнению с потенциалом межмолекулярного взаимодействия  $V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ , то для оценки интеграла по межмолекулярному вектору  $\mathbf{r}_{12}$  можно воспользоваться методом перевала, разложив функцию  $f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), z_2)$  в ряд Тейлора по  $z$  в точке  $z_1$ :

$$\begin{aligned} & \int d^3 \mathbf{r}_{12} f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), z_2) V(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) = \\ & = V_0(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), z_1) + V_2(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) \frac{\partial^2}{\partial z^2} f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), z_1) + \dots, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$V_i(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = \int d^3 \mathbf{r}_{12} z_{12}^i V_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}), \quad i = 0, 2 \quad (15)$$

Заметим, что в ряде (14) не будет слагаемых с нечетными индексами  $i$ . Разложим величины  $V_i(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)$  в ряд по полиномам Лежандра:

$$V_i(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = J_i^{(0)} + J_i^{(2)} P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) + \dots \quad i = 0, 2 \quad (16)$$

Подставляя формулу (16) в (15), (15) – в (14), (14) – в (12) и (13), вводя параметр порядка  $S$  по формуле (4), и учитывая только те слагаемые в формуле (14), которые выписаны (т.е. до первого изменяющегося с расстоянием  $z$  до подложки), получаем следующие уравнения:

$$S(z) = \frac{1}{I(z)} \int dt P_2(t) \exp \left\{ \left[ \mathcal{J}_0^{(2)} S(z) + \mathcal{J}_2^{(2)} S''(z) \right] P_2(t) \right\}, \quad (17)$$

где

$$I(z) = \int_{-1}^1 dt \exp \left\{ \left[ \mathcal{J}_0^{(2)} S(z) + \mathcal{J}_2^{(2)} S''(z) \right] P_2(t) \right\}, \quad (18)$$

и

$$\mathcal{J}_0^{(2)} = r J_0^{(2)} / (k_B T), \quad \mathcal{J}_2^{(2)} = r J_2^{(2)} / (k_B T). \quad (19)$$

Система дифференциальных уравнений (17) и (18) второго порядка по  $S$  с граничными условиями

$$S(0) = S_0, \quad S(\infty) = S_\infty, \quad (20)$$

где  $S_0$  определяется уравнением (7), а  $S_\infty$  определяется тем же уравнением, но с коэффициентом  $\mathcal{J}_s^{(2)} = 0$ , описывает изменение параметра порядка  $S$  с удалением  $z$  от подложки. Учитывая, что величина  $\mathcal{J}_2^{(2)} S''(z)$  очень мала, экспоненту в уравнениях (17) и (18) можно разложить по ней в ряд и ограничиться первым слагаемым зависящим от  $S''$ . Тогда вместо системы (17) – (18) будем иметь следующее уравнение:

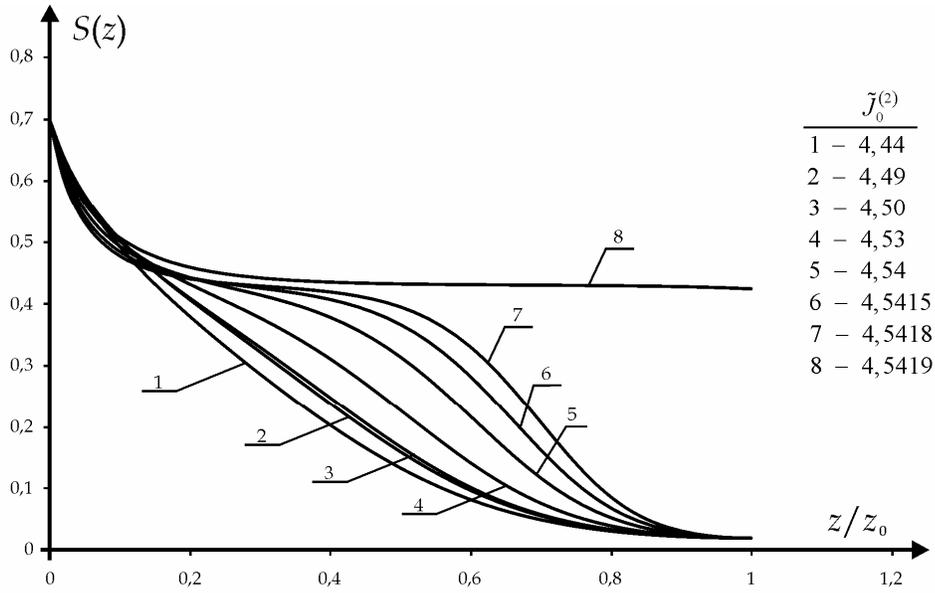
$$S'' = -\frac{1}{\mathcal{J}_2^{(2)}} \cdot \frac{S I_0(S) - I_1(S)}{S I_1(S) - I_2(S)}. \quad (21)$$

где интегралы  $I_k(S)$  определяются следующим образом:

$$I_k(S) = \int_{-1}^1 dt P_2^k(t) \exp \left\{ \mathcal{J}_0^{(2)} S P_2(t) \right\} \quad (22)$$

Для того чтобы численно решить уравнение (21) с граничными условиями (20), проще переписать его в виде:

$$S' = -\sqrt{\frac{2}{\mathcal{J}_2^{(2)}} \int_S^{S_\infty} dS \frac{S I_0(S) - I_1(S)}{S I_1(S) - I_2(S)}} \quad (23)$$



**Рис.2.** Параметр порядка как функция расстояния до подложки: при различных значениях параметра  $J_0^{(2)}$ .

с одним граничным условием  $S(0) = S_0$ . Однако, аналитически удобно исследовать уравнение (21). Найдём точки перегиба на кривой  $S(z)$ . Из уравнения (21) следует, что в этих точках

$$S = I_1(S) / I_0(S). \quad (24)$$

Уравнение (24) есть обычное уравнение Майера-Заупе. Как известно, существует два особых значения переменной  $J_0^*$ , при которых изменяется количество решений уравнения (24). Первое ( $J_N^*$ ) называется точкой потери устойчивости нематической фазы, второе ( $J_I^*$ ) – точкой потери устойчивости изотропной фазы. При  $J_0^* < J_N^*$  (если молекулы исследуемого вещества «сильно» немезогенны) уравнение (24) имеет единственное решение, соответствующее изотропной фазе ( $S = 0$ ) – кривая 1, рис.2. В этом случае никакое расстояние  $z$  от подложки не выделяется на фоне остальных. Таким образом, молекулы, для которых  $J_0^* < J_N^*$ , не образуют никаких выделенных "слоев".

При  $J_0^* > J_N^*$  (если молекулы исследуемого вещества "сильно" мезогенны) уравнение (21) имеет единственное решение, соответствующее нематической фазе ( $S > 0$ ) – кривая 8, рис.2.

И, наконец, допустим, что молекулы удовлетворяют условию

$$J_N^* < J_0^{(2)} < J_I^* \quad (25)$$

в лабораторных условиях. (Заметим, что переменная  $J_0^{(2)}$  содержит в себе температуру и плотность.) В этом случае уравнение Майера-Заупе (24) имеет три решения, два из которых соответствуют минимумам свободной энергии, а

третье – максимуму. Допустим также, что главный минимум свободной энергии соответствует изотропной фазе (вещество недостаточно «мезогенно», но все же удовлетворяет условию (25)). Тогда вблизи подложек жидкость является структурно упорядоченной с некоторым параметром порядка  $S > 0$  (кривые 2 – 7, рис.2). Таким образом, при выполнении условия (25) возможно образование ЭЖК–фазы. Что касается толщины этой фазы, то в случае уравнения (21), линейного по  $S''$ , она целиком определяется коэффициентом  $J_0^{(2)}$ , который также содержит в себе плотность и температуру.

**Заключение.** Особый тип поведения параметра порядка вблизи границы вещества с подложкой объясняется наличием побочного минимума у свободной энергии. Такое состояние реализуется, если вещество недостаточно мезогенно, но находится очень близко к переходу в нематическую фазу. В этом случае достаточно небольшого анизотропного притяжения молекул вещества к подложке, чтобы "метастабильное" нематическое состояние "проявилось" на некотором расстоянии  $z^*$  от подложки. При этом вовсе не обязательно, чтобы непосредственное взаимодействие молекул с подложкой простиралось на глубину  $z^*$ . Более того, предполагается, что глубина проникновения взаимодействия с подложкой  $z_0$  много меньше  $z^*$ . Тем не менее, метастабильное нематическое состояние переносится далеко вглубь вещества взаимодействием его молекул друг с другом.

#### Литература:

1. Кузнецова А.А., Михайленко В.И., Поповский А.Ю. Ориентационная упорядоченность приповерхностных слоёв нитробензола // ЖПС. – 2004. – Т.71, №5. – С. 596-600.
2. 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.
3. 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.
4. Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М. Физика приповерхностных слоев. – Одесса: Астропринт, 1995.– 153 с.
5. Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Ляхова Е.С. Модель Изинга эпитропной жидкокристаллической фазы // Коллоидный журнал. – 2000. – Т.62. №3. – С.299-302.
6. Lyakhova E. Ising model of Epitropic liquid crystalline phase // Journal of Molecular Liquids. – 2001. – № 93. – P. 203-206.
7. Алтоиз Б.А., Даданова Е.Ю, Недялков Д.Д., Макуха Е.В. Свойства Изинговой модели эпитропной мезофазы в симметрично ограниченной прослойке // Межд. период. сб-к "Обработка дисперсных материалов и сред", Одесса: НПО "Вотум". – 2003. – № 13. – С.42-48.
8. Sheng P. Phase transition in surface aligned nematic films // Physical review letters. 1976.– V.16, №16. – P.1059-1062.

9. Поповский А.Ю. Феноменологическая теория граничной фазы на основе представлений о её жидкокристалличности. // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин. – 1983 – С.97-104.

10. Горюк А.А., Поповский А.Ю. Исследование структурной составляющей расклинивающего давления в смачивающих плёнках // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин. – 1986/ – С.51-58.

11. 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.

12. Сугаков В.И., Шияновский С.В. Фазовые превращения в ограниченных жидких кристаллах // Украинский физический журнал. – 1977 – Т.25, № 9.– С.1441-1449.

**Поповский А.Ю. , Михайленко В.И., Шакун К.С.**

### **Поводження рідини поблизу поверхні твердого тіла**

#### **АНОТАЦІЯ**

*В рамках теорії Майєра-Заупе розглянуто вплив поверхневих сил твердої підкладки на орієнтаційну впорядкованість прилягаючих до неї тонких шарів рідини. Вважається, що тверда підкладка індукує орієнтаційну впорядкованість в надтонкому прошарку рідини (порядку декількох молекулярних шарів), а далі параметр порядку переноситься вглиб рідини „естафетним шляхом”, спричиненим міжмолекулярною взаємодією. Знайдені критерії, які дозволяють віднести рідину до одного з класів: ізотропна рідина, нематичний рідкий кристал або епітропний рідкий кристал.*

**Popovskii A.Yu. , Mikhailenko K.S., Shakun K.S.**

### **Behavior of liquid near solid substrate surface**

#### **SUMMARY**

*The influence of the surface forces field on the orientational ordering in thin wall adjacent liquid layers was considered in the framework of Mayer - Saupe theory. It was assumed that orientational ordering in ultrathin liquid interlayers (thickness about some molecular lengths) was induced by solid substrate. Further the go-ahead mechanism, which was caused by intermolecular interaction, transferred the order parameter into the bulk liquid. Criteria allowing liquid matter studied characterization (isotropic substance, orientationally arranged nematic liquid crystal or epitropic liquid crystal) were found.*