

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УДК 532.6:538.971:532.783

ЗАВИСИМОСТЬ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ГРАНИЦЕ С ИЗОТРОПНОЙ ФАЗОЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

В.Н. Матвеевко, В.А. Левченко

(кафедра коллоидной химии)

Впервые сделан расчет ориентационного поверхностного параметра порядка Q для ряда органических жидкостей на основе ранее предложенного метода. Проведен анализ структурной упорядоченности граничных слоев эпитропных жидких кристаллов в зависимости от температуры.

Выделенный в [1] ограниченный слой жидкости вблизи твердой поверхности в особый тип жидких кристаллов (ЖК) – эпитропный, представляет значительный интерес для развития физико-химической теории поверхности. Как показали экспериментальные исследования [2 – 9] твердая поверхность индуцирует ориентационную упорядоченность, максимальную на границе раздела и постепенно уменьшающуюся к середине эпитропно-жидкокристаллического слоя. Ориентационная упорядоченность обычно характеризуется ориентационным параметром порядка $Q = 1/2 < 3 \cos^2 \theta - 1 >$, где θ – угол между длинной осью молекулы и направлением преимущественной ориентации молекул (директором), скобки означают процедуру усреднения по ансамблю молекул.

В обычной изотропной жидкости все направления осей равновероятны и $Q = 0$. В твердом монокристалле без учета тепловых колебаний молекулы ориентированы в одном направлении и $Q = 1$. В нематическом жидком кристалле Q обычно изменяется от 0,8 до 0,3 а в эпитропном от 0,6 до 0,1 при увеличении температуры вплоть до точки фазового перехода T_c . При температуре выше T_c объемное значение Q во всех случаях равно нулю, а поверхностное – определяется взаимодействием с подложкой.

Используя ранее [10] предложенный способ определения поверхностной ориентационной упорядоченности для нематогенных соединений, мы провели расчет ориентационного поверхностного параметра порядка для широкого класса органических жидкостей – эпитропных жидких кристаллов (ЭЖК) (таблица). Как в случае с нематогенной жидкостью, так и в слу-

чае с ЭЖК, оптическая разность фаз σ , возникающая при прохождении поляризованного света через слой ЭЖК, описывается аналогично [11] следующим выражением:

$$\sigma = 2 \sigma_0 \int_0^Q Q(Z) dZ, \quad (1)$$

где σ_0 рассчитывается по оптическим характеристикам ЭЖК. Для проверки теоретических моделей и определения поверхностной упорядоченности необходимо сравнить экспериментальную величину σ/σ_0 с величиной интеграла $Q(Z)dZ$ во всем температурном интервале, где проводились измерения. Основываясь на приближении Ландау – де Жена, свободную энергию единицы объема для граничного слоя ЭЖК можно представить в виде ряда, разложенного по степеням параметра порядка Q и его пространственного градиента (dQ/dZ)

$$F(Q, dQ/dZ) = F(Q) + 2L(dQ/dZ)^2, \quad (2)$$

$$F(Q) = 1/2 a(T - T^*)Q^2 - 1/3 BQ^3 + 1/4 CQ^4, \quad (3)$$

где a, B, C, L – постоянные, T^* – температура виртуального фазового перехода второго рода. Значение L зависит от корреляционной длины ξ_0 , определяемой так же, как T^* в независимых экспериментах

$$\xi = (L/aT^*)^{1/2} \quad (4)$$

Воздействие твердой поверхности обычно описывается с помощью поверхностного потенциала G , который обеспечивает определенные граничные условия для величины параметра порядка $Q(Z)$. Тогда полное

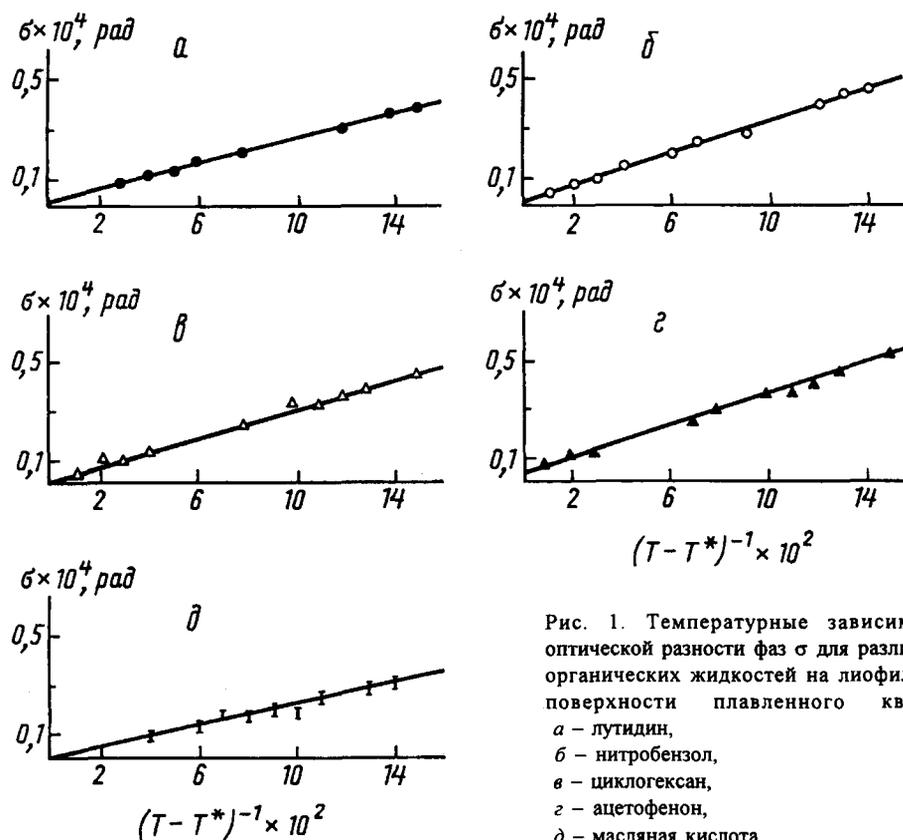


Рис. 1. Температурные зависимости оптической разности фаз σ для различных органических жидкостей на лиофильной поверхности плавленого кварца: а - лутидин, б - нитробензол, в - циклогексан, г - ацетофенон, д - масляная кислота

выражение для плотности свободной энергии принимает вид:

$$F(Q, dQ/dZ) = F(Q) + 1/2 L (dQ/dZ)^2 - GQ \sigma(Z), \quad (5)$$

где $\sigma(Z)$ - дельта-функция Дирака. Интегрирование полуограниченного образца с твердой подложкой при $Z = 0$ и последующая процедура минимизации функционала $F(Q, dQ/dZ)$ приводит к интегралу уравнения Лагранжа-Эйлера вида

$$L/2 (dQ(Z)/dZ)^2 = F(Q(Z)) \quad (6)$$

и граничным условиям вида

$$F(Q_0) = G^2/2 L, \quad (7)$$

где Q_0 - параметр порядка на границе раздела ($Z = 0$). Дальнейшие расчеты приводят к выражению

$$\int_{Q(z)}^{Q_0} [F(Q(z))]^{-1/2} dQ = \int_0^z (1/2 L)^{-1/2} dz, \quad (8)$$

из которого можно получить значение Q_0 и зависимость $Q(Z)$ и с помощью граничных условий (7) связать Q_0 с ориентирующим потенциалом поверхности G кварцевой подложки. Заменяя выражение

(1) для нематического кристалла выражением для изотропной жидкости запишем

$$F(Q) = 1/2 a(T - T^*)Q^2, \quad (9)$$

Это выражение мы использовали в [10] при анализе магнитного и электрического двулучепреломления в изотропной фазе нематогенных соединений.

Подставляя (9) в (5) и (7), получаем аналогично [10] выражение для пространственной вариации параметра порядка

$$Q(Z) = Q_0 \exp(-Z/\xi), \quad (10)$$

где $\xi = (L/a(T - T^*))^{1/2}$, (11)

$$Q_0 = G[aL(T - T^*)]^{-1/2}. \quad (12)$$

Оптическая разность фаз будет выражена формулой

$$\sigma = 2\sigma_0 G[a(T - T^*)]^{-1}, \quad (13)$$

что соответствует зависимости $\sigma \sim (T - T^*)^{-1}$. Поверхностный параметр порядка также зависит от температуры: $Q_0 \sim (T - T^*)^{-1/2}$. Расчет температурной зависимости оптической разности фаз органических жидкостей проводили на основе экспериментальных результатов по теплофизическим и структурным свойствам органических жидкостей, полученных нами и другими авто-

Характеристика жидкокристаллических граничных фаз некоторых органических жидкостей

Наименование	Формула	$P_e(D)$	Q	d, nm	Q_0
Анилин	$C_6H_5NH_2$	1.79	0.31 ^a	62 ^a	0.12
Ацетофенон	$C_6H_5COCH_3$	3.00	0.29 ^a	59 ^a	0.10
Бензолхлорид	C_6H_5Cl	1.69	0.36	60	0.15
Лутидин	C_7H_9N	2.20	0.20	40	0.11
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	3.99	0.27 ^a	55 ^a	0.12
Циклогексан	C_6H_{12}	2.80	0.27	50	0.11
Пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$	0.63	0.22	70	0.10
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	0.83	0.24	50	0.10
Масляная кислота	$C_4H_8O_2$	0.63	0.31	300	0.15
Валериановая кислота	$C_4H_{10}O_2$	1.22	0.31	2700	0.15
Олеиновая кислота	$C_{17}H_{33}COOH$	1.45	0.34	85	0.12
Лиотропный ЖК	–	–	0.65	280	0.31
Нематический ЖК (5ЦБ)	–	–	0.80 ^a	40 ^a	0.22 ^{б,в}

Примечание. Значения были получены в работах : ^a Алтоиз, Поповский; ^б Мияно; ^в Матвеевко, Кирсанов.

ческих жидкостей, полученных нами и другими авторами, в частности Дерягиным и Мияно. Для анализа полученных результатов использовали систему координат с осями σ и $(T - T^*)^{-1}$, в которой экспериментальные данные для ряда органических жидкостей хорошо описываются прямолинейной зависимостью (рис.1). Как показано на рис.1, коэффициенты наклона прямых по температурной зависимости оптической разности фаз для различных органических жидкостей на поверхности кварца не очень отличается относительно друг друга, что свидетельствует об универсальности ориентирующего потенциала G для конкретной подложки или модифицированной поверхности. Полученные таким образом экспериментальные и расчетные результаты по структурному Q и ориентационному поверхностному параметру порядка Q_0 хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [1, 8 - 13] для нематогенных жидкостей. Влияние температурного фактора на поверхностный параметр порядка можно наблюдать, измеряя поверхностное натяжение таких органических жидкостей, как лутидин, нитробензол и циклогексан. Результаты исследований приведены на рис. 2. Если значения поверхностного натяжения и его зависимость от температуры для таких органических жидкостей как нитробензол и

циклогексан были известны ранее [14], то результаты по лутидину приводятся впервые. Полученные нами экспериментальные и расчетные значения по температурной зависимости ориентационной упорядоченности граничных слоев ЭЖК подтверждаются также результатами, полученными ранее Дерягиным и Поповским [15] для удельной теплоемкости в граничных слоях нитробензола.

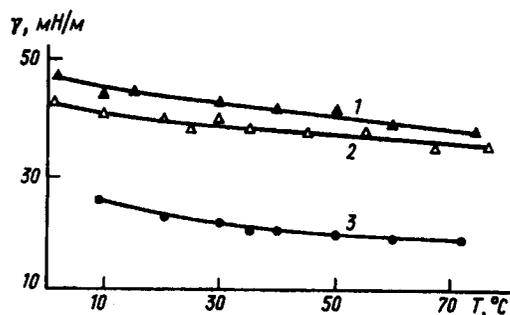


Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения γ для некоторых органических жидкостей: 1 — нитробензол, 2 — лутидин, 3 — циклогексан

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Derjagin B.V., Popovskii Yu.M., Altoiz B.A.* // J. Coll. Interf. Sci. 1991. 145. P. 441.
2. *Levchenko V.A.* // Zh. Oil. Bit. 1987. 29. P. 136.
3. *Levchenko V.A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Ch.2. Cambridge, 1990. P. 149.
4. *Матвеевко В.Н., Курсанов Е.А.* Поверхностные явления в жидких кристаллах. М., 1991.
5. *Левченко В.А., Поповский А.Ю., Царьгородская А.Б.* Спектроскопия углеводородов. М., 1995. С. 73.
6. *Levchenko V.A., Popovskii A.Yu., Tsargorodskaya A.B.* / Surface forces. М., 1996. P. 108.
7. *Miyano K.* // Phys. Rev. Lett. 1979. 43. P. 51.
8. *Miyano K.* // J. Chem. Phys. 1979. 71. P. 4108.
9. *Tarczon J.C., Miyano K.* // J. Chem. Phys. 1980. 73. P. 1994.
10. *Матвеевко В.Н., Курсанов Е.А.* // Коллоид. журн. 1994. 56. С. 197.
11. *Van Sprang H.A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. 97. P.255.
12. *Allender D.V., Henderson G.L., Jonson D.L.* // Phys. Rev. 1981. A24. P. 1086.
13. *Horn R.G.* // J. Physique. 1979. 39. P. 105.
14. *Григорьева И.С., Мейлихова Е.З.* Физические величины. М., 1991.
15. *Дерягин Б.В., Поповский Ю.М.* // ДАН СССР. 1967. 175. P. 385.

Поступила в редакцию 11. 07. 96