

Б. А. Алтоиз, А. Ю. Поповский

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

МЕТОД КЛИНОВИДНОЙ КЮВЕТЫ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ОРИЕНТАЦИОННО УПОРЯДОЧЕННЫХ ПРИСТЕННЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ ВБЛИЗИ НЕПРОЗРАЧНЫХ ПОДЛОЖЕК

Разработан метод клиновидной кюветы в новой геометрии эксперимента, который применялся для измерения дихроизма примесного поглощения и двулучепреломления пристенных слоев органических жидкостей с последующим расчетом параметров их ориентационной упорядоченности. Показано, что толщина ориентационно упорядоченного слоя вблизи проводящей подложки более, чем на порядок превышает аналогичную толщину в случае диэлектрических подложек.

Розроблен метод клиноподібної кювети в новій геометрії експерименту, який застосовувався для вимірювання дихроїзму примісного поглинання та двоприменезаломлення пристінних шарів органічних рідин з подальшим розрахуванням параметрів їх орієнтаційної впорядкованості. Показано, що товщина орієнтаційно впорядкованого шару поблизу підкладки з провідника більш, ніж на порядок перевищує аналогічну товщину у випадку діелектричних підкладок.

We worked out the wedge-like cell method in the new geometry of experiment and applied it to the process of measuring of dichroism of admixture molecules and birefringence of the wall-adjacent layers of organic liquids with further calculation of the parameters of their orientational ordering. It was established that the thickness of orientationally ordered layer formed near the conductive substrate exceeds more than in an order the analogous thickness in case of dielectric substrates.

При адсорбции молекул жидкости на поверхности твердого тела сравнительно большая величина межмолекулярных сил обуславливает то, что адсорбция зачастую не ограничивается образованием первого монослоя, являясь полимолекулярной. При этом в ряде работ, посвященных исследованию физических свойств пристенных слоев жидкости, было показано [1], что поверхностные силы, действующие со стороны лиофильных твердых подложек, приводят к ориентационному упорядочению жидкокристаллического типа в пристенных слоях органических жидкостях, состоящих из анизометрических молекул, что, соответственно, обуславливает появление анизотропии физических свойств исследуемой системы. Структурные параметры таких слоев зависят от рода жидкости, свойств подложки и температуры. Для их определения могут быть использованы оптические методы. Так нормальное к поверхности подложки поле поверхностных сил, создавая определенную симметрию расположения молекул, оказывает влияние на характер абсорбции света, обуславливая появление дихроизма поглощения. Измерение последнего позволяет, при известном направлении дипольного момента перехода относительно длинной оси молекулы, определить тип и степень ориентационной упорядоченности, индуцированной в пристенных слоях действием поверхностных сил подложки. Для исследования изменения характера упорядочения с расстоянием до подложки необходимо либо иметь возможность контролируемого изменения расстояния между плоскопараллельными подложками, либо исследовать прослойку переменной толщины (клиновидную), сканируя ее узким световым зондом. В последнем случае, ввиду отсутствия необходимости при каждом пошаговом изменении зазора между подложками проводить измерения его ширины и величины светопропускания, повышается экспрессность метода и появляется возможность автоматизации измерений.

При этом может быть использован (см. рис. 1) один из двух типов геометрии эксперимента: а) с нормальным падением лучей по отношению к ограничивающим подложкам, т.н. геометрия "препарат в слое" и б) с продольным направлением распространения световых лучей относительно ограничивающих подложек, т.н. геометрия "препарат в щели".

Последний является более предпочтительным с точки зрения информативности, особенно для гомеотропной ориентации молекул в слое, которая чаще всего реализуется в исследуемых объектах. Это связано с тем, что в этом случае оптическая ось препарата

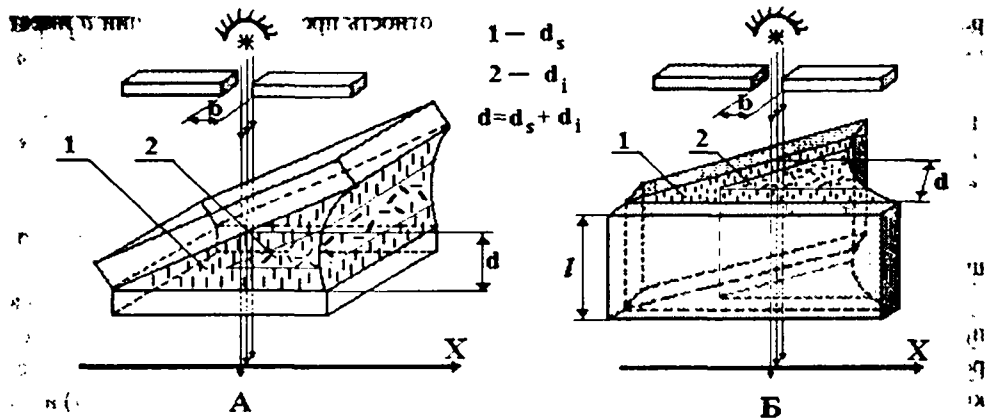


Рис. 1. Варианты различных геометрий оптических измерений структуры пристенных слоев жидкости. Два типа клиновидных прослоек. А – «препарат в слое». Б – «препарат в щели».

нормальна по отношению к направлению падающего света и при повороте кюветы на угол $\pi/2$ в плоскости слоя отчетливо проявляется дихроизм. Поэтому использование поляризованного света позволяет дополнительно к типу и степени упорядоченности пристенного слоя оценить степень монокристалличности его и установить возможную деформацию поля директора в нем.

Однако, в этом случае, из-за значительного светопоглощения в слое препарата, определяемого толщиной подложек ($l \sim 1$ мм), и малой апертуры (ширина зазора $d \sim 5-40$ мкм) интенсивность прошедшего пучка весьма низкая, а, кроме того, содержание ориентационно упорядоченного пристенного слоя в исследовавшихся прослойках на кварце не превышает 5%, что понижает точность проводимых измерений и затрудняет их интерпретацию. Это обусловило отказ в предшествующих исследованиях от геометрии типа «препарат в щели», тем более, что прозрачность кварца в области интенсивных полос собственного поглощения изучаемых органических препаратов давала возможность применить геометрию типа «препарат в слое».

Иная ситуация складывается при анализе действия на пристенные слои жидкости металлических, керамических или иных непрозрачных подложек. В этом случае, очевидно, единственно возможным остается применение геометрии типа «препарат в щели». Однако, значительная длина светового пути l и высокая экстинкция собственных электронно-колебательных полос поглощения препарата делает невозможным проведение измерений на частотах максимума полос собственного поглощения. Нами с этой целью использовался метод дихроизма примесных молекул, который заключался в контроле степени поглощения путем изменения концентрации молекул примеси («гостя») с высокой экстинкцией в заданной части спектра, внедренного в ориентационно упорядоченную матрицу («хозяин»). Последующее изучение дихроизма интенсивных полос поглощения «гостей» позволяет установить тип и степень их упорядоченности, а в случае изоморфности молекул «гостей» и «хозяина» сделать вывод об упорядоченности матрицы.

Установим закономерности изменения интенсивности света, прошедшего через препарат в геометрии «на просвет», заключенный в клиновидной щели (рис. 1.б), при сканировании его тонким (шириной b) световым зондом в направлении возрастания толщины прослойки (d). Очевидно, что площадь сечения зонда $\sigma = bd$, а высота щели l определяет величину пути прошедшего через препарат светового луча. Поэтому величина оптической плотности препарата, со значением линейного коэффициента поглощения света μ , имеет величину $D = \mu l$. В случае двухфазности последней – наличия на каждой из подложек ориентационно упорядоченного пристенного слоя (толщиной d_s и коэффициентом поглощения $\mu_s = f(d)$) и разделяющей их прослойки изотропной жидкости (с парамет-

рами b_{iso} и μ_{iso} , соответственно) оптическая плотность препарата в функции d имеет вид:

$$I_s = jbd \cdot \exp(-D_s); D_s = \left(\frac{1}{d} \cdot \int_0^d \mu_s(h) dh \right) \cdot l \ll \mu_s \cdot l, \text{ при } d \leq d_s, \text{ и} \quad (3)$$

$$I_{s+i} = jbd, \exp(-D_s) + jb(d-d_s) \exp(-D_i); D_i = \mu_{iso} l, \text{ при } d \geq d_s, \quad (2)$$

где j – интенсивность падающего на прослойку света I_0 , приходящаяся на единицу площади ($j = I_0/\sigma$).

В первом приближении при анализе экспериментальных данных будем считать, что в пределах пристенного слоя $\langle \mu_s \rangle = \mu_s = const$, т.е. примем гипотезу о структурной однородности его, аналогично тому, как это наблюдалось для пристенных слоев ароматических углеводородов вблизи прозрачных окисных подложек. Тогда из соотношений (1) и (2) следует, что в области $d < d_s$ величина оптической плотности не изменяется с ростом d и равна $D = D_s = const$. В области $d > d_s$ оптическая плотность зависит от положения зонда на прослойке и изменяется с толщиной d по закону:

$$D_{s+i} = \ln \frac{I_0}{I_{s+i}} = \frac{jbd}{jb(d_s \exp(-D_s) + (d-d_s) \exp(-D_i))} =$$

$$- \ln \{ \exp(-D_s) + \frac{d-d_s}{d_s} (\exp(-D_s) - \exp(-D_i)) \} =$$

$$= - \ln \{ \exp(-D_s) [1 + \frac{d-d_s}{d_s} (\exp(D_i - D_s) - 1)] \}. \quad (3)$$

Линейный коэффициент поглощения изотропной прослойки препарата может быть определен из измерений светопоглощения в разбавленных растворах с известной концентрацией “гостя” в соответствующем (спектрально прозрачном) растворителе или же можно определить величину оптической плотности изотропной части прослойки как:

$D_i = \lim_{d \rightarrow \infty} D$, когда вкладом поглощения ориентационно упорядоченных слоев можно пренебречь (реально – для толщин $d > 80$ мкм).

В соответствии с (3), результаты измерения оптической плотности в функции толщины прослойки для двух состояний поляризации света следует аппроксимировать согласно уравнению:

$$y(x) = D_i - \ln \{ 1 + d_s [\exp(D_i - D_s) - 1] \frac{1}{x} \}. \quad (4)$$

Применение для аппроксимации формулы (4) особенно важно потому, что в большинстве случаев в процессе сканирования клиновидного зазора не удавалось получать надежных экспериментальных точек вблизи вершины клина (в диапазоне толщин $d < d_s$). Определение параметров аппроксимирующей кривой 4 для двух состояний поляризации падающего света позволяло более надежно установить структурные параметры пристенного слоя – его толщину d_s и параметр порядка S (через величину дихронного отношения слоя R : $S = (R-1)(R+2)/2$, где $R = D_s \cdot D_p$, а D_s и D_p – оптические плотности пристенного слоя для поляризаций падающего света параллельно и перпендикулярно направлению директора в слое).

При измерении дихроизма по схеме “гость-хозяин” возникает необходимость подбора “гостя” и его внедрения – растворения в исследуемой жидкости. Нами в качестве “гостя” использовался “черный судан” ($C_{16}H_{12}N_2$ – $N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-OH$) – растворимый в ароматических углеводородах краситель, максимум основной полосы поглощения которого приходится на видимую часть спектра (частота 16500 см^{-1}), и лежит в зоне прозрачности матрицы. Дипольный момент электронного перехода полосы “гостя” направлен вдоль длинной оси его молекулы. Поэтому измерения дихроизма позволяют судить об ориентации анизометрических молекул примеси, объемная концентрация кото-

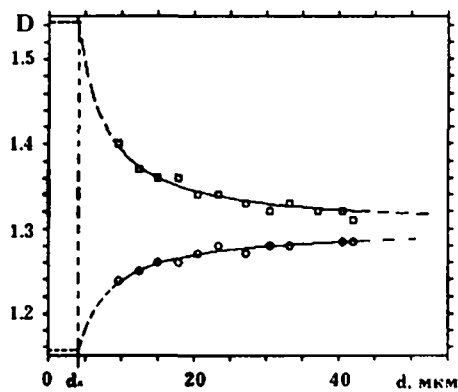


Рис. 2. Значения оптической плотности молекул "гостя" в зависимости от толщины клиновидной прослойки. Результаты измерений для двух состояний поляризации света и их аппроксимации.

раниченной кварцевыми металлизированными подложками; геометрия клиновидной кюветы — "препарат в щели".

При аппроксимации нескольких серий измерений были определены параметры геометропно ориентированного пристенного слоя: $S_s = 0.12 \pm 0.02$ и $d_s = (4.8 \pm 0.2)$ мкм, что несколько ниже, чем оценивалось в [3].

Таким образом метод позволял установить тип ориентации молекул, рассчитать среднее значение параметра порядка S двухфазной прослойки, величину параметра порядка пристенного слоя S_s и его толщину d_s , а также производить оценку степени однородности такого пристенного слоя и определять характер перехода пристенный слой — объемная (изотропная) жидкость. Отметим, что выводы о параметрах структурной упорядоченности матрицы "хозяина" могут делаться с известной степенью осторожности вследствие неполной изоморфности молекул "гостя" и "хозяина".

Поэтому для корректной оценки структурных параметров исследуемых систем следует использовать метод исследования дихроизма в комбинации с другими оптическими методами, например, с методом измерения двулучепреломления, который также основан на проявлении анизотропии физических свойств пристенных слоев. Ранее [1] для этой цели использовался плоский световод переменной толщины с возможностью пошагового изменения расстояния между подложками. Однако, последняя операция обуславливает значительную погрешность процесса измерений, поэтому для повышения точности и экспрессности определения толщины слоя и соответствующего ей фазового сдвига δ предпочтительнее оказалось использовать конструкцию кюветы изображенную на рис. 16. Светящееся клиновидное сечение кюветы, наблюдавшееся в поле зрения микроскопа поляризационной установки, имело характерную темную полосу — равного фазового сдвига, соответствовавшую минимуму интенсивности света для данной толщины d и положения компенсатора, определявшего вносимый фазовый сдвиг. Вращение компенсатора изменяло положение этой полосы, которое легко фиксировалось в поле зрения окулярного микрометра и привязывалось к толщине прослойки световода. Обработка предварительных результатов измерения толщинных зависимостей двулучепреломления, проведенных вышеописанным методом, дало удовлетворительное согласие с результатами, полученными методом дихроизма примесного поглощения.

Таким образом показано, что разработанный нами метод клиновидной кюветы в геометрии "препарат в слое" дает возможность корректного определения параметров структурированного пристенного слоя различными взаимодополняющими методами.

¹¹ Измерения проводились совместно с Царгородской А. Б.

рой не превышала долей процента и потому не оказывала влияния на характер межмолекулярного взаимодействия, обуславливающего ориентационное упорядочение молекул матрицы. Методика измерений¹¹ и схема экспериментальной установки описаны в работе [3]. Однако, представленные ней зависимости $D(d)$ являются результатом усреднения и сглаживания по многим сериям опытов и поэтому, в отсутствии обоснованной аппроксимирующей формулы, могли давать лишь косвенную оценку параметров структурного упорядочения пристенных слоев.

На рис.2 представлены результаты одного из опытов измерения в двух состояниях поляризации величины оптической плотности примесных молекул, растворенных в нитробензоле, в функции толщины прослойки, ограниченной кварцевыми металлизированными подложками; геометрия клиновидной кюветы — "препарат в щели".

1. B.A. Altoiz, Yu.M. Popovskij, A.Yu. Popovskij. The structure of orientationally ordered boundary layers of liquids // *Molecular materials*. - 1995. V.5. - P.113-122.
2. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. - М.: Наука, 1978. - 364 с.
3. Царгородская А.Б., Алтоиз Б.А., Поповский А.Ю. Исследование ориентационной упорядоченности при-стенных слоев нитробензола, образованных на металлической поверхности // *ФАС*. - 1998. - Вып. 37. - С.104-107.

Этюд

