

Б. А. Алтоиз, Д. Д. Недялков, Е. Ю. Дадонова

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

Мезоморфность, теплоемкость и плавление эпитропного жидкокристаллического слоя в полуограниченной “цепочечной” модели

В рамках “цепочечной” модели Изинга описано эпитропно-жидкокристаллическое состояние вещества. Рассмотрены две модели: упрощенная и модель со взаимодействующими “цепочками”. Исследовано пространственное распределение упорядоченности в эпитропном нематическом слое, который моделировался полуограниченным “подложкой” ансамблем “цепочек”. Получена функциональная зависимость этого распределения от температуры и величины параметров взаимодействий. Установлена независимость порогового уровня параметра межцепочечного взаимодействия γ^* от интенсивности поля подложки. Изучена зависимость параметра γ^* от температуры и величины межмолекулярного взаимодействия. Проанализировано изменение с температурой и интенсивностью поля подложки структурно чувствительных свойств модели: толщины ориентационно упорядоченного слоя и его теплоемкости.

Упрощенная “цепочечная” модель Изинга

В прослойках жидкости, суспензиях, во взвесьях и коллоидных растворах, возникающие в ряде случаев полимолекулярные ориентационно упорядоченные как термотропные мезофазы эпитропные жидкокристаллические (ЭЖК) слои [1], способны изменять свойства дисперсных систем и влиять на процессы тепло- и массообмена в них. Экспериментально такие слои изучены достаточно подробно. В меньшей степени эти объекты исследованы теоретически.

Одним из способов микроскопического описания ЭЖК фазы является использование “цепочечной” модели Изинга, применяемой для изучения упорядоченных и упорядочивающихся (во внешнем поле) систем [2,3]. На ее базе была построена [4,5] простая микроскопическая модель стабилизированного подложкой ЭЖК состояния. С этой целью использовалась одномерное представление, в котором элементы — “молекулы” жидкости с мало интенсивным анизотропным взаимодействием находятся в поле одной [4] или двух [5,6] плоских подложек.

Даже в самых упрощенных представлениях — не взаимодействующих “цепочек” элементов в полуограниченной задаче (ансамбль элементов у “стенки”) модель позволила качественно описать появление ориентационной упорядоченности в пристенном слое, фазовое превращение — ориента-

ционное плавление ЭЖК слоя и теплоту этого перехода, а также установленные экспериментально температурные зависимости теплоемкости [7,8].

В такой одномерной простейшей “цепочечной” модели система представляла собой решетку, в каждом узле которой элемент мог находиться только в двух состояниях — его дискретная спиновая переменная σ_k могла принимать лишь два значения ($\sigma_k = \pm 1$). Гамильтониан отдельной i -той цепочки имеет вид:

$$H_i = - \sum_{k=1}^N [J \sigma_k \sigma_{k+1} + h_i \sigma_k], \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает энергию J взаимодействия двух соседних элементов, а второе — энергию взаимодействия k -того элемента с внешним полем напряженностью h_i .

В предположении, что взаимодействие элемента с полем одинаково для всех элементов i -той “цепочки”, усредненное значение σ — параметр порядка Q_i определяется выражением:

$$Q_i = \langle \sigma \rangle_i = \frac{\sum_{\{\sigma_k\}} \sigma_k \exp[-H_i / kT]}{\sum_{\{\sigma_k\}} \exp[-H_i / kT]}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Как известно [3], в одномерной модели Изинга в отсутствии внешнего ориентирующего поля ($h=0$) спонтанная ориентация элементов не возникает ($Q=0$), а при наличии поля ($h \neq 0$), определяющего преимущественное состояние элементов системы, средний параметр порядка отличен от нуля.

Во внешнем поле плоской подложки, нормальном к ней, потенциальная энергия ее элементов имела два минимума, условно соответствующие, например, двум возможным геометриям (рис. 1): расположением элемента — анизометричной “молекулы” параллельно или перпендикулярно по отношению к полю. Изотропной жидкости соответствовало равенство общего числа каждого из состояний. Ориентационно упорядоченный (с параметром порядка Q) пристенный слой рассматривался как система i_Q равноудаленных от подложки совокупностей замкнутых (периодическое граничное условие) “цепочек” элементов, параллельных друг другу и подложке и эквидистантно расположенных над ней (рис. 1).

Потенциал поля поверхностных сил, убывающий с расстоянием от поверхности подложки по закону $h_i \sim 1/i^3$, в пределах каждой i -той “цепочки” толщиной в молекулярную длину считается постоянной. Нами были использованы безразмерные параметры, — относительные (по отношению к kT) величины: потенциал поля η_i , в котором находится i -тая “цепочка”, и интен-

сивность “межмолекулярного” взаимодействия ξ , определяемыми, соответственно, как $\eta_i = \eta/i^3$ и $\xi = J/kT$, где $\eta_i = h_i/3kT$. Тогда в приближении ближайших по “цепочке” соседей статистическая сумма, найденная методом трансфер-матрицы [3,9], для полуограниченного ансамбля имеет вид:

$$Z_i = \exp(0,5\xi) \cdot ch(\eta_i) + \sqrt{\exp(\xi) \cdot [sh(\eta_i)]^2 + \exp(-\xi)}, \quad (3)$$

а среднее значение локального (как усредненного значения σ в пределах i -той “цепочки”) параметра дальнего ориентационного порядка равно:

$$Q_i = \frac{\sinh(\eta_i)}{\sqrt{[\sinh(\eta_i)]^2 + \exp(-4\xi)}}. \quad (4)$$

Из вида рассчитанной по (4) зависимости упорядоченности от номера “цепочки” $Q(i)$, схематически изображенной на рис.1, следует, что вблизи от подложки в поле ее поверхностных сил появляется ряд значительно ($Q \geq 0,2$) упорядоченных “цепочек”. На больших расстояниях для полубесконечного случая, в силу уменьшения с расстоянием поля поверхностных сил ($\eta_i = \eta/i^3$, где η_i — относительная величина поля, в котором находится первый монослой — “цепочка” элементов непосредственно на подложке), параметр порядка с возрастанием номера “цепочки” монотонно спадает до нуля.

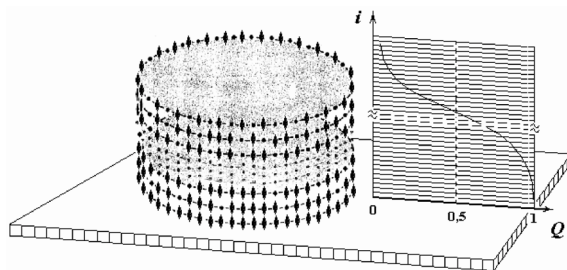


Рис. 1. “Цепочечная” модель полуограниченного пристенного ориентационно упорядоченного слоя немезогена и характер изменения параметра порядка $Q(i)$ с ростом номера i “цепочки”

Характерные особенности влияния на основное свойство модели (возникающей в ней упорядоченности Q) интенсивностей “межмолекулярного” взаимодействия (величины параметра ξ) и поля поверхностных сил подложки (η_i) видны из рис.2а. На нем представлена рассчитанная по соотношению (4) поверхность $Q_i(\eta_i, \xi)$ в “ближней” ($i=10$) области упорядоченно-

го слоя. Из рис.2а видно, что для организации упорядоченности даже в сравнительно мало удаленной от подложки “цепочке” обязательно совокупное действие двух факторов: и взаимодействия элементов и действия поля подложки на них. В отсутствии поля подложки и в небольших ее полях (параметр $\eta_1 \leq 5$) любое увеличение интенсивности “межмолекулярного” взаимодействия (величины параметра ξ) не приводит к появлению упорядоченности. Почти также дело обстоит как при отсутствии “межмолекулярного” взаимодействия, так и при малой его интенсивности (не высокой величине ξ). При малых ξ в рассматриваемой “цепочке” упорядоченность также практически отсутствует и появляется лишь при повышенных значениях параметра η_1 .

Такая микроскопическая модель ЭЖК фазы позволила качественно описать ее основные экспериментально установленные свойства. В частности, такие, как существование упорядоченных полимолекулярных слоев жидкости вблизи поверхности твердой подложки и уменьшение равновесной толщины таких слоев с температурой. В относительном согласии с экспериментом оказались зависимость теплоемкости системы ЭЖК фаза — изотропная жидкость от расстояния до поверхности подложки и изменение с температурой теплоты фазового перехода ориентационно упорядоченного пристенного слоя — его ориентационное плавление в изотропное состояние (объемную жидкость), (см. далее).

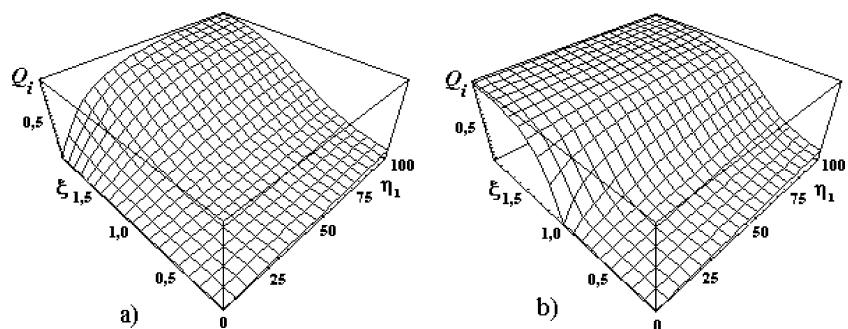


Рис. 2. Зависимость упорядоченности Q_i в i -той ($i=10$) “цепочке” от параметров: “межмолекулярного” взаимодействия (ξ) и потенциала поля поверхностных сил подложки (η_1). Относительная температура системы $\theta=T/T_0=1$. а) — в приближении невзаимодействующих ($\gamma=0$) и б) — взаимодействующих “цепочек” ($\gamma=0,14$)

Модель ЭЖК слоя с взаимодействующими “цепочками” и мезоморфность

Усложнение модели введением межцепочечного взаимодействия, при котором каждая “цепочка” находится не только в поле подложки, но и во

“внутреннем” поле соседних “цепочек” (пропорциональном их среднему параметру порядка) позволило [6,10] более корректно учесть особенности ЭЖК состояния и улучшить соответствие модели эксперименту. Ясно, что в такой модели с удалением “цепочки” от подложки ее состояние изменяется не только за счет убывания потенциала поверхностных сил, но и в силу изменения состояния (упорядоченности) “цепочек”, соседних с ней.

Новое приближение, учитывает ориентирующее действие предшествующего мономолекулярного слоя на последующий, и реализует “эстафетный” (по терминологии Б.В.Дерягина, одного из авторов [11]) механизм трансляции ориентационной упорядоченности от высоко упорядоченных “цепочек (расположенных вблизи у подложки) к последующим, более от нее удаленным.

Положим потенциал внутреннего поля, действующего на элементы i -той “цепочки”, пропорциональным $\langle Q_i \rangle$ “цепочки”, рассчитанному в первом приближении, в котором “цепочки” не взаимодействуют. Тогда потенциал эффективного поля будет определяться выражением:

$$\langle h_{eff} \rangle_i = h_i + q \cdot Q_i, \quad (5)$$

где q — величина поля, создаваемого полностью упорядоченной “цепочкой” (со скалярным параметром порядка $Q=1$); Q_i — параметр порядка i -той “цепочки” в 1-ом приближении.

Соотношение для расчета статистической суммы в такой модели имеет вид (4), но при этом:

$$\eta(i) = \eta_i / i^3 + zQ_i. \quad (6)$$

Здесь $\gamma = q/kT$ — безразмерный (как η_i и ξ) параметр, характеризующий интенсивность “межцепочечного” взаимодействия.

В новом приближении средний параметр порядка i -той “цепочки” находится численно из решения самосогласованного трансцендентного уравнения

$$Q_i = \frac{\sinh(\eta_i / i^3 + zQ_i)}{\sqrt{[\sinh(\eta_i / i^3 + zQ_i)]^2 + \exp(-4\xi)}}. \quad (7)$$

Введение в модель “межцепочечного” взаимодействия приводит (при тех же величинах параметров ξ и η_i), естественно, к повышению степени упорядоченности Q во всех “цепочках” их пристенного ансамбля и во всей области параметров η_i и ξ , отличных от нуля. Кроме того, появление этого взаимодействия ведет и к качественному изменению вида поверхности $Q_i(\eta_i, \xi)$, ее отличиям от аналогичной поверхности $Q_i(\eta_i, \xi)$, полученной для упрощенной модели (рис.2а). Эти отличия особенно проявляются в характере изме-

нений поверхности $Q_i(\eta_i, \xi)$ с изменением интенсивности “межмолекулярного” взаимодействия (величины параметра ξ). Характерные особенности изменений (обусловленных в новом приближении появлением в (7) дополнительного параметра γ) формы поверхности $Q_i(\eta_i, \xi)$ и степени влияния на упорядоченность “цепочки” Q_i каждого из параметров ξ и η_i отражены на рис.2б. На нем представлена рассчитанная по (7) поверхность $Q_i(\eta_i, \xi)$ при температуре $\theta=T/T_0=1$ и интенсивности “внутреннего” поля (определяемой $\gamma=0,14$) достаточно высокой, как будет выяснено ниже, для этой температуры. Эта зависимость аналогична представленной на рис.2а зависимости $Q_i(\eta_i, \xi)$ для упрощенной модели, но для той же близкой ($i=10$) к подложке “цепочки” и при той же температуре θ .

Видно, что кроме смещения (в области средних и высоких значений параметров ξ и η_i) поверхности $Q_i(\eta_i, \xi)$ вверх по Q , начиная с некоторого значения ξ (на рис. — с $\xi \sim 1$), элементы в “цепочке” уже упорядочены даже при весьма малых η_i . В дальнейшем, с ростом ξ упорядоченность в ней быстро нарастает до максимальной величины ($Q=1$). Более того, при достаточно большом ξ ($\xi \geq 1,5$ для рассматриваемой 10-ой “цепочки” и при указанном значении $\gamma=0,14$) величина параметра η_i уже практически не сказывается на ее упорядоченности.

Это свидетельствует о том, что упорядоченность в рассматриваемой “цепочке” (отсутствующая при $\gamma=0$) при малых полях подложки ($\eta_i \approx 0$) обеспечивается лишь “межмолекулярным” взаимодействием и трансляцией упорядоченности от первого высоко упорядоченного монослоя. Заметим, что при определенной малой интенсивности “межмолекулярного” взаимодействия (его параметре $\xi \leq 1$ и при указанных условиях: для 10-той “цепочки” и температуре $\theta=1$) этот “эстафетный механизм” выключается.

Далее рассмотрим пространственное распределение упорядоченности в модели. Качественно изменение — убывание среднего параметра порядка i -той “цепочки” Q_i с ее удалением от подложки (возрастанием номера “цепочки” i), изображенное схематически на рис.1, количественно представлено на рис.3 изотермическими ($\theta=1$) зависимостями $Q(i)$, рассчитанными по (4) при отсутствии “межцепочечного” взаимодействия (кривая 1) и при трех разных его интенсивностях (кривые 2,3,4 для ряда значений параметра γ , но одной и той же величине отношения $\eta_i/\xi=100$)¹. Из рис.3 видно, что на расстоянии нескольких первых (~десяти и более) “молекулярных” слоев параметр порядка весьма высок (~0,9), а затем спадает до нуля.

Из сравнения кривых 1-3 видно, что общий характер зависимости $Q(i)$ — изменения параметра порядка Q с удалением от подложки (номера “цепоч-

¹Как ранее [4], для количественных расчетов, с учетом энергии мезоморфных превращений и различных энергий связи молекул с подложкой параметры принимались равными: $\xi=1$, $\eta_1=100$ и 10 (“химическая” и “водородная” связи, соответственно).

ки”) при малых величинах параметра γ остался таким же¹, как и при отсутствии ($\gamma=0$) этого взаимодействия.

Принципиальное отличие состоит в том, что при достаточно высокой интенсивности “межцепочечного” взаимодействия упорядоченность на большом удалении уже не спадает до нуля, а остается постоянной. Так, из рис.3 видно, что, например, при величине параметра $\gamma=0,14$ (кривая 4) упорядоченность, начиная с $i = 100$ и далее, остается неизменной и равной $Q = 0,3$.

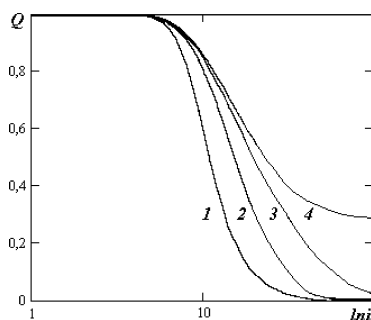


Рис. 3. Зависимость среднего параметра порядка $Q(i)$ элементов в “цепочке” от ее расстояния до подложки (номера i) при различных интенсивностях “межцепочечного” взаимодействия — значений параметра $\gamma = 0$ (1); 0,10 (2); 0,13 (3) и 0,14 (4). $\eta_i = 100$; $\xi = 1$; $\theta = 1$.

На рис.4 представлены рассчитанные (при двух температурах θ) упорядоченности Q_i для двух различным образом удаленных ($i = 30$, кривые 1;2 и $i = 300$, кривые 3;4) “цепочек” в функции параметра γ . Из характера изменения $Q_i(\gamma)$, видно, для далеко отстоящей от подложки ($i=300$) “цепочки” при значениях параметра γ , меньших его определенной величины γ^* ($\gamma_1^* \leq 0,13$, при $\theta_1 = 1$ и $\gamma_2^* \leq 0,125$ при меньшей температуре, $\theta_2 = 0,95$) степень упорядоченности равна нулю. Напротив, начиная с таких “пороговых” значений величины этого параметра, как $\gamma(\theta_1) \geq \gamma_1^*$ и $\gamma(\theta_2) \geq \gamma_2^*$, упорядоченность $Q \neq 0$ уже на любом ($i > 300$) удалении “цепочки” от подложки, на котором поле подложки пренебрежимо мало.

Следовательно, при любой температуре для системы существует пороговая величина интенсивности “внутреннего” поля, определяемая значением γ^* , начиная с которой, при $\gamma \geq \gamma^*$, упорядоченность в “цепочках” сохраняется на любом расстоянии от подложки.

¹ если не считать, что возрастает область ориентированной фазы элементов — моделируемого ЭЖК-слоя. Так, для значения параметра $\gamma=0,13$ число ориентированных ($Q_i \geq 0,3$) “цепочек” почти втрое (см. рис.3) больше.

Так как на значительных расстояниях поле подложки уже не играет роли, существование упорядоченности на этих расстояниях определяется лишь “межмолекулярным” и “межцепочечным” взаимодействиями. Организация ориентационного жидкокристаллического порядка в объеме характерна для мезогенных жидкостей в температурной области их нематической мезофазы. Поэтому обнаруженное свойство модели со взаимодействующими “цепочками” было интерпретировано [6,10] как то, что, начиная с определенной, достаточно высокой пороговой интенсивности “внутреннего поля” (характеризуемой значением γ^*), такая “цепочечная” модель приобретает способность к сохранению ориентационной упорядоченности в объеме, т.е. становится мезоморфной.

Проведем более детальное исследование влияния на основные свойства модели (пространственное распределение степени упорядоченности, толщины и теплоемкости “ЭЖК слоя”) ее параметров и температуры.

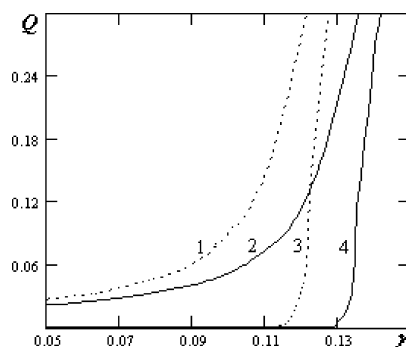


Рис. 4. Зависимость степени упорядоченности i -той “цепочки” Q_i от величины параметра γ для двух температур. Номер “цепочки” i : 30 (1, 2) и 300 (3, 4). Температура $\theta=0,95$ (пунктирные линии 1,3); и $\theta=1,0$ (сплошные линии 2, 4). Параметры модели: $\eta_i=100$; $\xi=1$

Зависимость ориентационной упорядоченности в системе взаимодействующих “цепочек” от их расстояния до подложки (номера “цепочки” i) и одновременное изменение этой зависимости с ростом интенсивности “внутреннего” поля (параметра γ) иллюстрирует рис.5.

На нем представлен вид двух поверхностей $Q(i, \gamma)$, рассчитанных по (7) для полуограниченного ансамбля “цепочек” при двух температурах ($\theta_1=1,15$ и $\theta_2=0,85$) и фиксированных значений η_i и ξ . Ясно, что рисунки 3 и 4 представляют четыре сечения поверхности $Q(i, \gamma)$ — по γ и по i , соответственно. Конечно, из рис.5, также следует существование пороговой величины интенсивности “внутреннего поля” (характеризуемая параметром γ^*), выше которой упорядоченность даже в удаленных “цепочках” не уменьшается с

расстоянием от подложки. Видно также, что изменение температуры практически не сказывается на отсутствии упорядоченности в удаленных ($i \geq 45$) “цепочках” в области $\gamma \leq \gamma^*$. В этой области значений параметра γ упорядочены лишь “цепочки” расположенные вблизи ($i \leq 45$) подложки.

При $\gamma \geq \gamma^*$ упорядоченность (и тем большая, чем больше величина γ) существует во всех “цепочках” с номером $i \geq 45$. Такое упорядоченное в “объеме”, вдали от подложки состояние характерно для термотропной мезофазы, в частности, нематика. Из рис.5 видно, что в пристенном слое ($1 < i \leq 40$) такого “нематика” существует область с повышенной (по сравнению с объемом) упорядоченностью, что согласуется с известными экспериментальными результатами [7]. Роль подложки в этом случае сводится к экспериментально установленному [12] повышению упорядоченности нематика в пристенном слое и эпитаксиальному заданию поверхностной микроструктурой определенной ориентации директора, которая далее транслируется (анизотропным “межмолекулярным” и, в рассматриваемой модели — “межцепочечным” взаимодействиями) в объем препарата.

Кроме того, из сопоставления рис.5а и рис.5б также следует уменьшение γ^* с понижением температуры. Так из этих рисунков видно, что при изменении температуры от $\theta_1 = 1,15$ до $\theta_2 = 0,85$ величина γ^* уменьшается от 0,200 до 0,08. Это, очевидно, объясняется тем, что с уменьшением kT уменьшается и интенсивность “внутреннего” поля, необходимая для поддержания упорядоченности в удаленной от подложки области (и определяемая величиной γ^*).

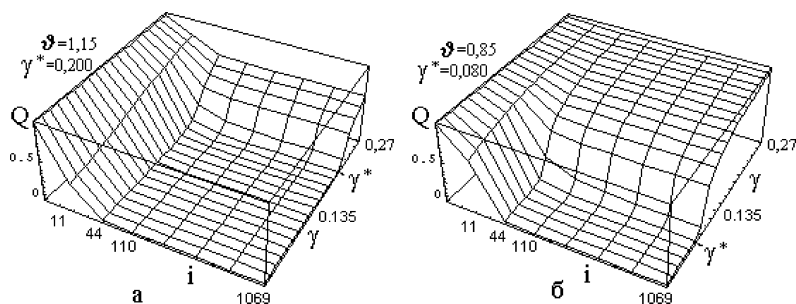


Рис. 5. Зависимость параметра ориентационной упорядоченности $Q(i, \gamma)$ в полуограниченном ансамбле взаимодействующих “цепочек” (i — номер “цепочки”, отсчитываемый от подложки, γ — параметр, характеризующий интенсивность “межцепочечного” взаимодействия). Относительная температура системы а) $\theta = 1,15$; б) $\theta = 0,85$. Параметры модели: $\eta_i = 100$, $\xi = 1$

Для получения функциональной зависимости $\gamma^*(T)$ решались (6,7) для полуограниченной задачи при высоких значениях ($i > 10^2$), малых $Q_i = \text{Const}$ и $\eta_i = \eta_l / i^3 + \gamma^* Q_i$.

Рассчитанная по (7) зависимость $\gamma^*(T)$ для двух значений параметра η_l представлена на рис.6.

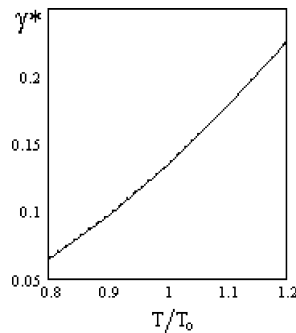


Рис. 6. Температурная зависимость пороговой величины “межцепочечного” взаимодействия $\gamma^*(T)$, рассчитанная по (7) при $i=500$ для двух значений интенсивности поля поверхностных сил на подложке. Сплошная линия: $\eta_l=100$. Пунктир: $\eta_l=10$. Параметр $\xi=1$.

Как и следует ожидать, с ростом температуры γ^* - интенсивность “внутреннего” поля, необходимая для поддержания упорядоченности в “цепочках”, удаленных от подложки, возрастает. Из рис.6 видна слабая нелинейность функции $\gamma^*(T)$ и, что для достаточно удаленных ($i=500$) “цепочек” зависимости $\gamma^*(T)$ с различающимися η_l (10 и 100) идентичны. Такое совпадение свидетельствует о независимости величины γ^* от η_l в указанном интервале температур.

Наличие такого свойства у модели в широкой области изменения как температуры (0,5 ÷ 1,5), так и параметра η_l (от 0 и до 100) иллюстрирует рис.7, из которого видно, что с ростом температуры величина γ^* увеличивается, но все изопотенциальные (по η_l) кривые одинаковы.

Как было замечено выше, мезофазное состояние системы обеспечивается наличием в ней одновременно и “межмолекулярного” и “межцепочечного” взаимодействия. Одно дополняет другое, и поэтому обсуждаемая пороговая интенсивность “внутреннего” поля (параметр γ^*) зависит (рис.8) от “межмолекулярного” взаимодействия, уменьшаясь с понижением интенсивности последнего (величины параметра ξ). Из рис.8, представляющего зависимость пороговой величины $\gamma^*(\xi, \eta_l)$, кроме такой взаимосвязи γ^* и ξ , следует также и независимость γ^* от η_l не только при изменении температуры системы, но и при изменении ξ — интенсивности “межмолекулярного” взаимодействия в ней.

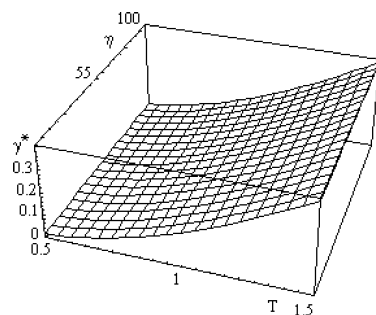


Рис. 7. Вид поверхности $\gamma^*(T, \eta_i)$ – расчетной зависимости “порогового” значения параметра “межцепочечного” взаимодействия от температуры и параметра поверхностного потенциала поля подложки η_i в полуограниченной “цепочечной” модели ЭЖК слоя. Величина γ^* рассчитана по (7) при $i=500$. Параметр $\xi=1$.

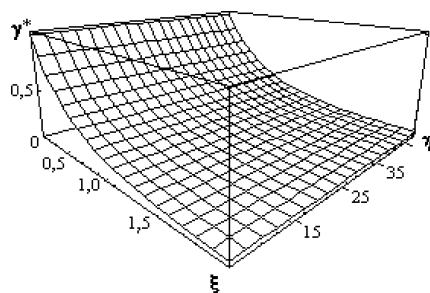


Рис. 8. Вид изотермической ($\theta=1$) поверхности $\gamma^*(\xi, \eta_i)$ – расчетной зависимости “порогового” значения параметра “межцепочечного” взаимодействия от параметров “межмолекулярного” взаимодействия ξ и поверхностного потенциала поля подложки η_i в полуограниченной “цепочечной” модели ЭЖК слоя. Величина γ^* рассчитана по (7) при $i=500$

Установленное свойство модели — независимость порогового γ^* от интенсивности поля поверхностных сил подложки (величины параметра η_i) — дополнительное свидетельство того, что спонтанную ориентационную упорядоченность элементов (“мезогенность” системы) определяет не подложка, а интенсивность “межцепочечного” взаимодействия (разумеется, совместно с анизотропным “межмолекулярным”).

Влияние поля подложки (величины параметра η_i) проявляется лишь вбли-

зи подложки (при малых i) и в области значений $\gamma < \gamma^*$. В этой области с уменьшением η_l упорядоченность в “цепочках” убывает с удалением от подложки быстрее (см. рис.9).

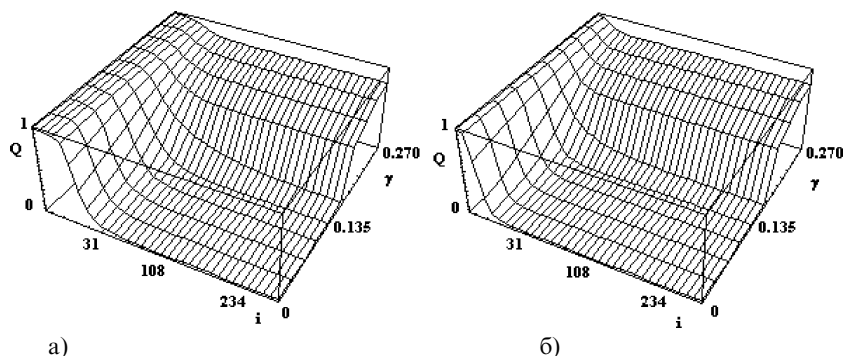


Рис. 9. Вид изотермических ($Q=1$) поверхностей $Q(i, \gamma)$ – расчетной зависимости упорядоченности “цепочек” от расстояния до подложки (номера i) и интенсивности межцепочечного взаимодействия (величины параметра γ). Параметры поверхностного потенциала поля подложки а) $\eta_l=100$, б) $\eta_l=10$. Параметр $\xi=1$.

Уменьшение с температурой и интенсивностью поля подложки “толщины ЭЖК слоя” — протяженности высоко ориентированного пристенного слоя (определяемого, для количественной оценки, как число “цепочек” i_0 с упорядоченностью $Q \geq 0,3$) показано на рис.10. Слой сформирован из взаимодействующих ($\gamma=0,135$) “цепочек” при интенсивности “межмолекулярного” взаимодействия, характеризуемой его параметром $\xi=1$. При указанных параметрах модели (γ и ξ) “межцепочечное” взаимодействие в ней является пороговым ($\gamma=\gamma^*$) при температуре $\theta=\theta^*=1$. Поэтому при температуре θ ниже этой “пороговой” ($\theta < \theta^*$) система находится в состоянии мезофазы. Этим объясняется то, что при понижении температуры ниже $\theta^*=1$ толщина упорядоченного слоя i_0 резко возрастает (рис.10). Напротив, в области температур $\theta > \theta^*$ в системе существует слой ЭЖК, который с ростом температуры плавится и скорость его “плавления” (di_0/dT) тем выше, чем больше η_l . Объясняется это тем, что при больших η_l слой толще (см. изотермы $i_0(\eta_l, T)$ на рис.10), плавящиеся на его границе “цепочки” более удалены от подложки и их структура в большей степени чувствительна к температуре.

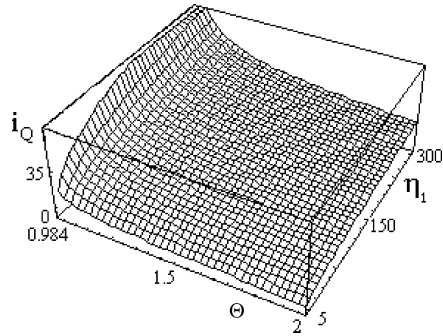


Рис. 10. Зависимость “толщины ЭЖК слоя” — числа “цепочек” i_Q с упорядоченностью $Q \geq 0,3$ от относительной температуры системы θ и параметра η_i . Параметры модели: $\gamma=0,135$; $\xi=1$

Рассмотрим влияние введенного “межцепочечного” взаимодействия на характер изменения локальной теплоемкости — теплоемкости “цепочки” с ее удалением от подложки.

С этой целью свободная энергия $F=-RT \ln Z$ как функция температуры рассчитывалась (с учетом “межцепочечного” взаимодействия) по формуле:

$$F_i = -RT \ln \left[\exp \left(\frac{\xi}{2} \frac{T}{T_0} \right) \operatorname{ch} \left(\frac{\eta_i}{i^3} \frac{T}{T_0} + Q_i \cdot \gamma \cdot \frac{T}{T_0} \right) + \sqrt{\exp \left(\frac{\xi}{2} \frac{T}{T_0} \right) \left[\operatorname{sh} \left(\frac{\eta_i}{i^3} \frac{T}{T_0} + Q_i \cdot \gamma \cdot \frac{T}{T_0} \right) \right]^2 + \exp \left(-\xi \frac{T}{T_0} \right)} \right]. \quad (8)$$

Затем для каждой i -той “цепочки” по известному термодинамическому соотношению:

$$C_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v \quad (9)$$

были определены численные значения ее “локальной” изохорной теплоемкости $C_v(T)$. Для удобства рассчитывалась величина ее относительной безразмерной теплоемкости C_v/C_{iso} (по отношению к C_{iso} — теплоемкости “цепочки” в изотропной, “объемной” жидкости, т.е. “цепочки” отстоящей далеко от подложки, $i=500$). На рисунках 11а и 11б представлен вид поверх-

ностей $C_v/C_{iso}(i, T)$ в области $i = (1+40)$ и в интервале изменения $T=(0,5 \div 1,5) \cdot T_0$. Поверхность на рис.11а рассчитана без учета “внутреннего” поля ($\gamma=0$), а на рис.11б — с его учетом ($\gamma=0,14$).

Для вида пространственной зависимости теплоемкости $C_v/C_{iso}(i)$ в упрощенной “цепочечной” модели (рис.11а) характерным является “всплеск”: нарастание C_v/C_{iso} с ростом i до величины большей, чем теплоемкость объемной фазы C_{iso} , а затем спад до ее значения теплоемкости C_{iso} . С ростом температуры это “всплеск” (его амплитуда) проявляется заметнее. На рис.11б в приближении взаимодействующих “цепочек” такой же “всплеск” теплоемкости $C_v/C_{iso}(i)$, но меньшей амплитуды, наблюдается лишь при повышенных температурах. При температурах ниже Θ^* , при которой величина “межцепочечного” взаимодействия ($\gamma=0,14$) является для выбранного “межмолекулярного” ($\xi=1$) пороговой ($\gamma=\gamma^*$), наблюдается только монотонный рост теплоемкости “цепочки” с удалением ее от подложки до значения теплоемкости в объемной фазе C_{iso} ($C_v/C_{iso}=1$). В области таких пониженных температур система находится в “мезофазном” состоянии, и граница ЭЖК слоя с объемной “изотропной” жидкостью отсутствуют.

ЭЖК слой, отделенный от изотропной жидкости, существует при любых температурах (рис.11а) в ансамбле невзаимодействующих “цепочек” и при температурах $\Theta > \Theta^*$ — взаимодействующих (рис.11б). Наблюдаемый в этих случаях “всплеск” теплоемкости по i соответствует области начала спада пристенной высокой ($Q \sim 1$) упорядоченности ЭЖК слоя (см. рис.2) и предшествует его “фазовой” границе с изотропной жидкостью. С возрастанием температуры, как и следует ожидать, “всплеск” и граница ЭЖК слоя с изотропной жидкостью (где $C_v/C_{iso} \approx 1$) приближаются — за счет ориентационно-го плавления, к подложке.

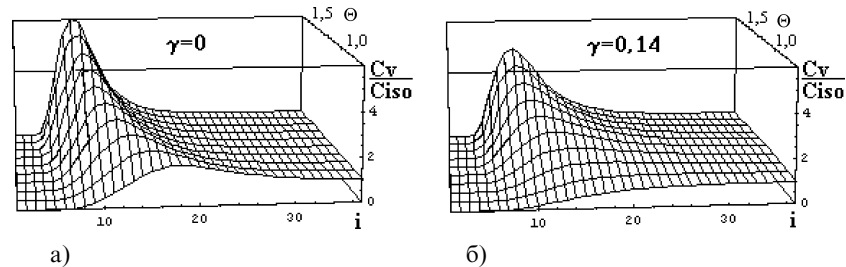


Рис. 11. Вид поверхности $C_v/C_{iso}(i, T)$ — зависимости относительной изоэнтальной теплоемкости “цепочки” C_v/C_{iso} от ее номера i и температуры системы T . а) $\gamma=0$ и б) $\gamma=0,14$. C_{iso} — теплоемкость 500-той “цепочки”; $\eta_j=100$; $\xi=1$.

Видно также, что этот “всплеск” для ансамбля взаимодействующих “цепочек” становится менее резко выраженным. Кроме того, как видно из

рис.11б, появление “межцепочечного” взаимодействия приводит к существенному (~25%) уменьшению локальной относительной теплоемкости C_v/C_{iso} в области “ориентированной” фазы.

Следует заметить, что установленный характер поведения теплоемкости модели качественно вполне соответствует (и в большей степени — для модели взаимодействующих “цепочек”) экспериментально наблюдаемому “скачку” изохорной теплоемкости в калориметрических опытах [8] с ЭЖК слоями немезогенной жидкости в ее тонких прослойках между твердыми лиофильными подложками (в дисперсной системе нитробензол — кварцевый порошок).

На рис.12 показано, как изменяется обсуждаемая пространственная зависимость $C_v/C_{iso}(i)$ с возрастанием потенциала поверхностных сил подложки — величины параметра η_j . Представленная поверхность $C_v/C_{iso}(i, \eta_j)$ рассчитана при таких значениях параметров модели ($\gamma=0,13$, $\xi=1$) и ее температуры ($\Theta=1$), при которых система не находится в мезофазе ($\gamma < \gamma^*$). Из рис.12 видно, что изменение поля поверхностных сил (величины параметра η_j) сказывается не на “амплитуде”, а лишь на координате “всплеска” i .

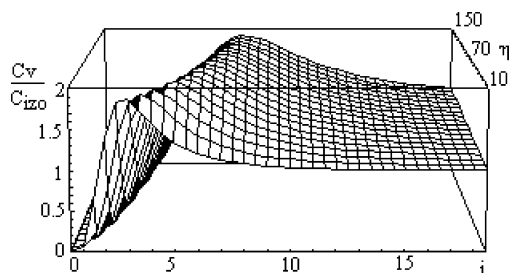


Рис. 12. Вид поверхности $C_v/C_{iso}(i, \eta_j)$ — зависимость относительной изохорной теплоемкости “цепочки” C_v/C_{iso} от ее номера i и потенциала поверхностных сил подложки — параметра η_j . Температура системы $\Theta=1$; $\gamma=0,13$; $\xi=1$. C_{iso} — теплоемкость 500-той “цепочки”.

Объясняется такой вид поверхности $C_v/C_{iso}(i, \eta_j)$ тем, что возрастание потенциала поверхностных сил подложки (параметра η_j), не изменяя систему качественно (не приближая ее состояние к мезогенному, поскольку пороговая величина γ^* от величины η_j не зависит), приводит лишь к увеличению толщины ЭЖК слоя.

Литература

1. Derjaguin B.V., Altoiz B.A., Nikitenko I.I. Epitropic Liquid Crystal layers of Nonmesogens on Quartz Substrate// Journal of Colloid and Interface Science. — 1991. — Vol. 145, №2. — P. 441-446; Дерягин Б.В., Алтоиз Б.А., Попов

- ский Ю.М., Шибалева Е.Ю. Влияние поверхности на образование и свойства граничных мезофаз // ДАН СССР. — 1989. — Т. 305, №6. — С. 1392.
2. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966. — 520 с.
 3. Дайсон Ф., Монрол Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. — М.: Мир, 1973. — 373 с.
 4. Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Ляхова Е.С. Модель Изинга эпипропной жидкокристаллической фазы // Коллоид. журн. — 2000. — Т.62, №3. — С. 299-302.
 5. Lyakhova E. Ising model of Epitropic liquid crystalline phase // Journal of Molecular Liquids. — 2001. — № 93. — P. 203-206.
 6. Алтоиз Б.А., Дадонова Е.Ю., Небялков Д.Д., Макуха Е.В. Свойства Изинговой модели эпипропной мезофазы в симметрично ограниченной прослойке // Межд. период. сб. “Обработка дисперсных материалов и сред”, Вып. 13. — Одесса: НПО “Вотум”, 2003. — С. 42-48.
 7. Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М. Физика приповерхностных слоев. — Одесса: Астропринт, 1995. — 153 с.
 8. Дерягин Б.В., Поповский Ю.М. Термодинамические характеристики фазового перехода граничная фаза — объемный нитробензол // Докл. АН СССР. — 1967. — Т.175, №2. — С.385-389.
 9. Бекстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.
 10. Алтоиз Б.А., Народицкая Т.В. Модель Изинга жидкокристаллической немезогена в пристенном слое и объеме // Коллоид. журн. — 2004. — Т. 66, №3. — С. 1-6.
 11. Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А. Явление образования гомогенной граничной жидкокристаллической фазы немезогенной жидкости // Открытия и изобретения. — 1991. — № 12. — С.1.
 12. Алтоиз Б.А., Поповский А.Ю. Исследование пристенной упорядоченности в ЖК у лиофильной твердой подложки // Коллоид. журн. — 1987. — Т. 49, №3. — С.419-423.

Б. А. Алтоїз, Д. Д. Недялков, Є. Ю. Дадонова

Мезоморфність, теплоємність та плавлення епітропно-рідкокристалічного шару у напівобмеженій “ланцюжкової” моделі

АНОТАЦІЯ

У рамках “ланцюжкової” моделі Ізінга проведено опис епітропно рідкокристалічного стану речовини. Розглянуто дві моделі: спрощена і модель зі взаємодіючими “ланцюжками”. Досліджено просторовий розподіл впорядкованості у епітропному нематичному шарі, який моделювався напівобмеженим “обкладкою” ансамблем “ланцюжків”. Одержана функціональна залежність цього розподілу від температури і величини параметрів взаємодії. Встановлена незалежність граничного рівня параметру “між ланцюжкової” взаємодії γ^* від інтенсивності поля підкладки. Вивчена залежність параметру γ^* від температури та величини міжмолекулярної взаємодії. Проаналізована зміна з температурою і інтенсивністю поля підкладки структурно чутливих параметрів моделі: рівноважної товщини орієнтаційно впорядкованого шару і його теплоємності.

Altoiz B. A., Nedyalkov D. D., Dadonova E. J.

Mesomorphic, heat capacity and melting of an epitropic liquid crystalline layer in the semi-confined chain model

ABSTRACT

The description of an epitropic liquid crystalline state of matter was carried out in the framework of the chain Ising model. Two models — the simplified model and the model that take into account the interaction of chains — were suggested. The spatial distribution of ordering in the epitropic nematic layer modeled by semi-infinite chain ensemble was studied. The functional dependence of this distribution on the value of interaction parameters and on the temperature was obtained. The independence of the threshold level of interchain interaction parameter γ^* on the surface field intensity was established. The dependence of γ^* parameter on temperature and on the value of intermolecular interaction was studied. The alteration of structurally sensitive parameters of model (such as equilibrium thickness of orientationally ordered layer and its heat capacity) with the temperature and the surface field intensity was analyzed.