

Б. А. Алтоиз

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

ЦЕПОЧЕЧНАЯ МОДЕЛЬ НЕОДНОРОДНЫХ ПРОСЛОЕК МЕЗО- И НЕМЕЗОГЕНА

Прошарок немезогену, якій містить епітропні рідкокристалічні шари, моделюється симетрично обмеженим підкладками ансамблем ланцюжків Ізінга. Отримано просторовий розподіл орієнтаційної впорядкованості елементів, яка виникає в орієнтаційному полі підкладок. Обговорюється залежність термодинамічних властивостей моделі від її параметрів та температури.

Прослойка немезогена, включающая эпитропные жидкокристаллические слои, моделируется симметрично ограниченным подложками ансамблем цепочек Изинга. Получено пространственное распределение возникающей в ориентирующем поле подложек ориентационной упорядоченности элементов. Обсуждается зависимость термодинамических свойств модели от ее параметров и температуры.

The Nonmesogen interlayer involving Epitropic liquid-crystal layers is described in terms of the ensemble of Ising chains bounded symmetrically by substrates. The spatial distribution of orientation ordering of the elements in an orienting field of the substrates is obtained. Dependence of the model thermodynamic properties on its parameters and temperature is considered.

Введение. В ряде случаев на лиофильной твердой поверхности подложки в немезогенной жидкости возможно образование пристенных ориентационно упорядоченных «граничных» слоев [1, 2]. Высказанная гипотеза о мезофазности последних была подтверждена результатами экспериментальных исследований этих объектов оригинальными термодинамическими и оптическими методиками. В измерениях методом адиабатной калориметрии теплоемкости субмикронных прослоек жидкости (между твердыми подложками) было установлено различие в теплоемкости граничных слоев и жидкости в объеме, а также возможность при повышении температуры превращения граничных слоев в изотропную – «объемную» жидкость. Структурные свойства «граничных» слоев в прослойках немезогенов изучались [3] спектральными методами: щелевого световода переменной толщины, дихроизма собственных и примесных интенсивных полос поглощения, нарушенного полного внутреннего отражения и др. В результате таких исследований были установлены: тип и степень ориентации в слоях, их равновесная толщина, влияние на эти свойства молекулярного строения жидкости, температуры, свойств подложки (ее материала, обработки и микрорельефа) и т.п. Структурные особенности полимолекулярных ориентационно упорядоченных приповерхностных слоев, их гомогенность и наличие фазовой границы с «объемной» жидкостью позволили выделить [2] такое фазовое состояние в эпитропно-жидкокристаллическое (ЭЖК).

Структурированность ЭЖК-слоев приводит к появлению в неоднородных (с ЭЖК слоями) прослойках расклинивающего давления [4], изменению их вязкости [5], что отражается на особенностях граничного трения [6]. В проведенных (щелевым капиллярным и ротационным вискозиметрами оригинальных конструкций) измерениях вязкости микронных прослоек моторных масел определены реологические свойства ЭЖК слоев. Такие исследования актуальны и для решения прикладных вопросов, в частности, задач, связанных с эксплуатацией узлов трения. Так, установлено, что наличие в прослойке смазки ориентационно упорядоченных ЭЖК слоев в триаде трения определяет не только реологические особенности прослойки, но и антифрикционные качества смазочного материала. Этим качеством моторных масел

можно управлять легированием смазочного материала ПАВ, способствующего образованию ЭЖК-слоя и влияющего на его свойства.

В теоретическом отношении ЭЖК-состояние изучено в меньшей степени. Сложившиеся представления о механизме образования ЭЖК-фазы связывают ее возникновение не только со специфическими, подобными для мезогенов анизотропными межмолекулярными взаимодействиями, но и с одновременным проявлением дальнедействующих и короткодействующих сил лиофильной твердой подложки. В основе этих представлений об эпитропной мезофазе лежат известные теоретические модели, разработанные для традиционных термотропных мезофаз. В феноменологической модели [7] таких объектов предполагалось, что в жидкостях с анизотропным межмолекулярным взаимодействием, интенсивность которого недостаточна для организации мезофазы, ориентационное жидкокристаллическое метастабильное в объеме, реализуется в силовой поле подложки. Это представление позволило качественно объяснить такие особенности ЭЖК-фазы, как ее структурную однородность, существование границы раздела фаз, отделяющей ЭЖК-слой от объемной жидкой фазы, зависимость равновесной толщины ЭЖК-слоя от температуры. В рамках термодинамической модели [8] эпитропной жидкокристаллической фазы получена оценка температуры плавления и температурного интервала существования метастабильного ЭЖК-состояния (нитробензола).

Простая микроскопическая модель стабилизированного подложкой ЭЖК-состояния была построена [9, 10] на базе «цепочечной» модели Изинга. В ней, благодаря ориентирующему полю подложки у элементов – «молекул» жидкости с малоинтенсивным анизотропным взаимодействием, возникало ориентационное упорядочение. Даже в такой простой полуограниченной модели проявлялись основные структурные и термодинамические свойства ЭЖК-слоя. Более корректно описывались эти свойства и их зависимость от температуры в последующей модели [11] с «межцепочечным» взаимодействием. Приближение учитывало ориентирующее действие предшествующего мономолекулярного слоя на последующий и тем самым реализацию "эстафетного" (по терминологии Б.В.Дерягина, одного из авторов [1]) механизма трансляции ориентационной упорядоченности от высокоупорядоченных «цепочек» (расположенных вблизи у подложки) к последующим, более от нее удаленным. В рамках такой модели было установлено [11] существование пороговой интенсивности "внутреннего поля", выше которой система становится мезогеном. В [12, 13] более детально проанализировано влияние интенсивностей взаимодействия элементов, поля подложки и температуры на такие структурно чувствительные свойства полуограниченного «подложкой» ансамбля «цепочек» как распределение упорядоченности в нем, толщину ЭЖК-слоя и теплоемкость. Неоднородность высокоупорядоченной (вблизи у подложки) области цепочек элементов, моделирующей ЭЖК-слой, отсутствие резкой границы раздела, отделяющей этот слой от системы неориентированных цепочек – «объемной» жидкости, являлись существенными недостатками моделей.

Недостатком являлось и то, что рассматривался ансамбль элементов, находящийся в ориентирующем поле лишь одной подложки. В тоже время все выводы о свойствах ЭЖК, кроме измерений расклинивающего давления в смачивающих пленках [4], были сделаны на основе экспериментов с прослойками жидкости. Поэтому представляется интересным рассмотрение свойств цепочечной модели ЭЖК в системе цепочек, симметрично ограниченной двумя ориентирующими стенками.

1. Модель симметрично ограниченной системы цепочек Изинга

Для решения этой задачи рассматривается, как и в выше описанных моделях, одномерная система взаимодействующих цепочек из структурных элементов с дискретной спиновой переменной ($\sigma_k = \pm 1$) и энергией взаимодействия соседних $J\sigma_p\sigma_{p+1}$.

Во внешнем поле плоских подложек, нормальном к ним, потенциальная энергия элемента (в принятой модели – анизометричной «молекулы») имеет два минимума, соответствующих ее ориентации параллельно или перпендикулярно полю. «Изо-

тропной» системе цепочек из неориентированных элементов – «объемной» жидкости соответствует равенство общего числа каждого из состояний. Ориентационно упорядоченный (со скалярным параметром дальнего порядка Q) пристенный слой рассматривается как система i_Q равноудаленных от подложки совокупностей замкнутых (периодические граничные условия: $\sigma_1 = \sigma_N$, N – число элементов) цепочек преимущественно ориентированных элементов. Цепочки параллельны друг другу и подложке и эквидистантно располагаются над ней (рис.1).

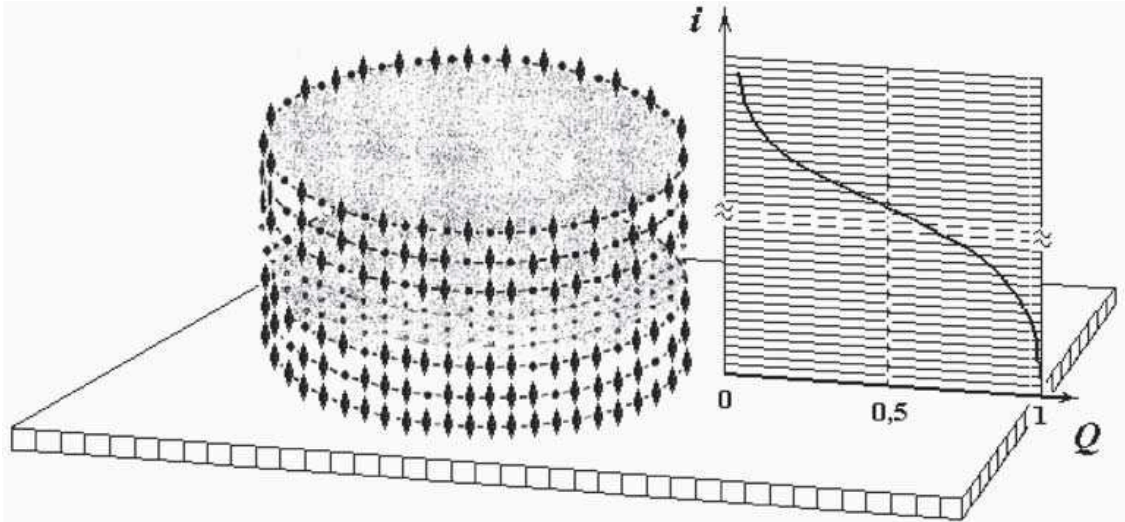


Рис. 1. Система Изинговых «цепочек» у поверхности одной из ориентирующих подложек, и изменение параметра порядка $Q(i)$ с их номером i

Потенциал h_i поля поверхностных сил, убывающий с расстоянием (номером цепочки i) от поверхности подложки $h_i \sim i^{-3}$, в пределах каждой i -той цепочки считается, как и ранее, постоянным. В дальнейшем используем безразмерные параметры, характеризующие интенсивность межмолекулярного взаимодействия ξ и потенциал поля η_i , в котором находится i -тая цепочка. Они определяются, соответственно, как $\xi = J/kT$ и $\eta_i = \eta/i^3$, где $\eta = h_1/3kT$ (η_1 – относительный потенциал поля, в котором находится первая цепочка, расположенная непосредственно на подложке, рис.1). В принятом приближении ближайших по цепочке соседей статистическая сумма, найденная методом трансфер-матрицы [14], имеет вид:

$$Z_i = \exp(0,5\xi) \cdot \text{ch}(\eta_i) + \sqrt{\exp(\xi) \cdot [\text{sh}(\eta_i)]^2 + \exp(-\xi)}. \quad (1)$$

Знание статсуммы позволяет рассчитывать среднее значение локального, как усредненного значения σ в пределах i -той цепочки, ее параметра дальнего ориентационного порядка:

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

В прослойке «толщиной n » – ансамбле из n цепочек, симметрично ограниченном двумя подложками, потенциал поля поверхностных сил примет вид $\eta_{i,n} = \eta_i[1/i^3 + 1/(n-i)^3]$. Учтем, как в [11], и межцепочечное взаимодействие, при котором каждая цепочка находится не только в поле подложек, но и во «внутреннем» поле соседних цепочек (пропорциональном их среднему параметру порядка). В такой модели с изменением расположения цепочки в прослойке ее состояние изменяется не только за счет изменения суммарного потенциала поверхностных сил, но и в силу изменения состояния (упорядоченности) цепочек, соседних с ней.

Полагая этот потенциал поля, действующего на элементы (i,n) -той цепочки, пропорциональным ее упорядоченности $\langle Q_{i,n} \rangle$ (рассчитанной в 1-ом приближении

невозмущенных цепочек), потенциал эффективного поля, в котором она находится, будет определяться выражением:

$$\langle \eta_{eff} \rangle_{i,n} = \frac{\eta_1}{g} \cdot \left[\frac{1}{i^3} + \frac{1}{(n-i)^3} \right] + \gamma \cdot Q_{i,n}, \quad (2)$$

где γ – безразмерный (относительный к kT) потенциал поля, создаваемого полностью упорядоченной цепочкой (со скалярным параметром порядка $Q=1$); $Q_{i,n}$ – параметр порядка (i,n) -той цепочки в 1-ом приближении. В дальнейшем, для анализа температурной зависимости структурных и термодинамических свойств модели, будем оперировать безразмерной температурой $\theta = T/T_0$. Тогда в выражение статсуммы (1) вместо η_i войдет $\langle \eta_{eff} \rangle_{i,n}$, а усредненный по элементам (i,n) -той цепочке параметр упорядоченности в ней находится численно из решения самосогласованного трансцендентного уравнения

$$Q(g, i, n, \gamma) = \frac{\left\{ \sinh \left(\frac{\eta_1}{g} \cdot \left[\frac{1}{i^3} + \frac{1}{(n-i)^3} \right] + \gamma \cdot Q \right) \right\}}{\sqrt{\left\{ \sinh \left(\frac{\eta_1}{g} \cdot \left[\frac{1}{i^3} + \frac{1}{(n-i)^3} \right] + \gamma \cdot Q \right) \right\}^2 + \exp \left(-\frac{4\xi}{g} \right)}}. \quad (3)$$

2. Структурные свойства модели

Зависимость $Q(\theta, i)$ цепочки от ее положения (i) в ограниченной подложками системе из n цепочек при фиксированных параметрах (η_1, ξ, γ) модели определяет изменение пространственного распределения упорядоченности – профиля $Q(i)$ в прослойке с температурой. Рассчитанные по (3) такие распределения (в интервале температуры $0,8 < \theta < 1,2$) представлены в виде поверхностей $Q(\theta, i)$ на рис. 2.

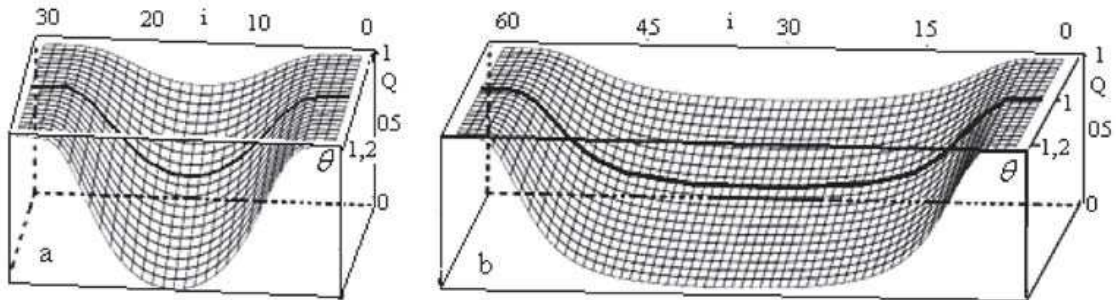


Рис. 2. Пространственное распределение параметра порядка $Q(i)$ в прослойках двух толщин и его изменение с температурой θ ($0,8 \div 1,2$). Число цепочек в прослойках: а ($n = 30$), б ($n = 60$). Параметры модели: $\eta_1 = 100$, $\xi = 1$, $\gamma = 0,135$

Для иллюстрации влияния на профиль $Q(i)$ толщины прослойки на рис. 2. показаны поверхности $Q(\theta, i)$ для двух прослоек с различным числом цепочек в них: а ($n = 30$), б ($n = 60$). Параметры модели были выбраны такие же, как и в полуограниченной задаче [11]: $\eta_1/\xi = 100^1$, а $\gamma = 0,135$. Выбор величины последнего связан с тем, что в середине интервала изменения температуры ($\theta = 1$) значение $\gamma = 0,135$ соответствует

¹Как ранее [11,12], в при выборе параметров ξ и η_1 руководствовались величиной теплоты мезоморфных превращений и энергий связи молекул с подложкой, соответствующих "химической" связи.

(при указанных η_l и ξ) «пороговой»² интенсивности межцепочечного взаимодействия ($\gamma^* = 0,135$).

Как видно на рис. 2, профиль $Q(i)$ симметричен относительно середины прослойки ($i = n/2$). К подложкам ($i = 1$) и ($i = n-1$) прилегают «слои» - области (из ~ 10 -ти цепочек) с весьма высокой ($Q \approx 1 \div 0,5$) упорядоченностью, которая к середине прослойки плавно спадает до минимума (при высокой температуре – до нуля). Крутизна этого спада выше в «тонкой» ($n = 30$) прослойке, и при высоких температурах ($\theta > 1$) заметно больше, чем при низких ($\theta < 1$). Упорядоченность цепочки определяется конкурирующими факторами: разрушающим (kT) и способствующим ей межэлементным и межцепочечным взаимодействиями и полем подложки. Уменьшение последнего с удалением цепочки от подложек ($i \rightarrow n/2$) приводит к большему проявлению разрушения упорядоченности с повышением температуры.

На рисунках 2а и 2б выделен профиль $Q(i)$ – сечение поверхности $Q(\theta, i)$ при температуре $\theta = 1$. Как отмечено выше, при этой температуре принятая величина модельного параметра $\gamma = 0,135$ определяет пороговую интенсивность межцепочечного взаимодействия ($\gamma = \gamma^*$). С температурой пороговое значение γ^* повышается, поэтому при $\theta > 1$ величина $\gamma = 0,135$ уже меньше пороговой, и в этой области температур система – немезоген. Вследствие этого в достаточно толстых прослойках упорядоченность в их центральной части отсутствует, и область разупорядоченных цепочек – «изотропной» жидкости велика.

Очевидно, что вид профиля $Q(i)$ зависит и от величины каждого из параметров (η_l , ξ , γ) модели. Для примера рассмотрим влияние на структурные свойства модели интенсивности межцепочечного взаимодействия – величины параметра γ , определяющего мезогенность системы. Наглядно отличие в характере пространственной упорядоченности цепочек в прослойке «немезогена» (при интенсивности межцепочечного взаимодействия меньше пороговой, $\gamma < \gamma^*$) и «мезогена» ($\gamma > \gamma^*$) видно на рис. 3. На нем представлены рассчитанные (при температуре $\theta = 1$ значения $\gamma = 0,12 < \gamma^*$ и $\gamma = 0,15 > \gamma^*$) поверхности $Q(n, i)$ для системы цепочек в клиновидном зазоре.

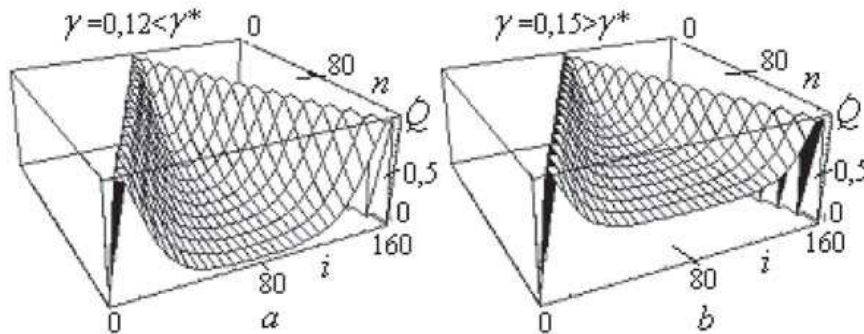


Рис. 3. Пространственное распределение параметра порядка $Q(i)$ в клиновидной (с переменным числом $n = 1 \div 160$ цепочек) прослойке ($\theta = 1$) при интенсивности межцепочечного взаимодействия меньше и больше пороговой $\gamma^* = 0,135$. а) $\gamma = 0,12$, б) $\gamma = 0,15$. Параметры модели: $\eta_l = 100$, $\xi = 1$

Эта форма представления выбрана в связи с тем, что именно в клиновидных прослойках немезогенных (и мезогенных) жидкостей проводились измерения (методом [15] сканирования прослойки оптическим зондом по толщине) дихроизма интен-

² Интенсивность межцепочечного взаимодействия (характеризуемого параметром γ), выше которой ($\gamma > \gamma^*$) «цепочечная» модель, приобретая способность к сохранению ориентационной упорядоченности в объеме, становится мезогеном [11].

сивных полос поглощения. Собственно, в таких экспериментах и были получены основные результаты [16] по структурным свойствам ЭЖК ароматических и алифатических соединений, а также приповерхностных слоев (с повышенной упорядоченностью) нематиков. На рис. 3 показано, как с утолщением «клиновидной» модельной прослойки изменяется (в ее сечении n) профиль $Q(i)$.

Вид этого профиля и характер его изменения с толщиной, в целом, подобны установленным экспериментально (методом оптического зондирования клиновидной прослойки препарата по толщине) для мезогенных и немезогенных жидкостей. Так, мезоген (5ЦБ) в области клиновидной прослойки, удаленной от подложек, – нематик (с соответствующей температуре величиной ориентационной упорядоченности), а к поверхности подложек прилегают слои жидкости с повышенной – смектической упорядоченностью [17]. Клиновидные прослойки немезогенных алифатиков и ароматиков в широкой части клина (в которой поля поверхностных сил подложек не перекрываются) также двухфазны. Центральную часть прослойки занимает изотропная жидкость, а на периферии у каждой из подложек существует ЭЖК-слой, толщина которого не зависит от ширины прослойки.

Существенное отличие от модели в том, что реальные ЭЖК-слои больше по толщине ($d_s \sim 100$ молекулярных слоев) и сравнительно однородны по упорядоченности ($Q \sim 0,3$). Заметим, однако, что в экспериментах со сверхтонкими (толщиной $d \approx 10\div 30$ нм) прослойками немезогенной жидкости (нитробензола) была установлена определенная неоднородность его ЭЖК-слоя – несколько (~ 10) первых монослоев молекул имели упорядоченность $Q \sim 0,8$, что предполагало их смектоподобность.

Основное отличие свойств ранее рассматривавшейся полуограниченной модели от обсуждаемой – симметрично ограниченной, заключается в том, что в последней (при тех же значениях ξ , η_1 , γ) упорядоченность Q за счет действия силового поля второй подложки выше как пристенном ансамбле цепочек, так и во всей области достаточно тонких прослоек. Кроме того, в отличие от случая с одной "стенкой" поле двух подложек и качественно изменяет вид поверхности $Q_i(\eta_1, \xi)$. Особенно это проявляется в характере изменений поверхности $Q_i(\eta_1, \xi)$ с ростом интенсивности межмолекулярного взаимодействия (величины параметра ξ).

За такой структурный параметр модели ЭЖК-слоя как его толщина примем, как и в работе [11], число высоко ориентированных Изинговых цепочек у поверхности подложки. Здесь, в обсуждаемой модели, для определенности за эту «толщину» слоя примем такое число цепочек k_s , при котором усредненное по их ансамблю значение параметра порядка не меньше 0,3: $\langle Q \rangle k_s \geq 0,3$. Исходя из этого определения, «толщина» k_s структурно измененного слоя рассчитывается из соотношения

$$\sum_{i=1}^{k_s} Q_i(\vartheta, n, \gamma) = k_s \cdot 0,3. \quad (4)$$

Рассчитанная по (4) зависимость толщины модельного ЭЖК- слоя $k_s(\theta)$ в прослойке из $n = 130$ цепочек от безразмерной температуры θ представлена на рис. 4.

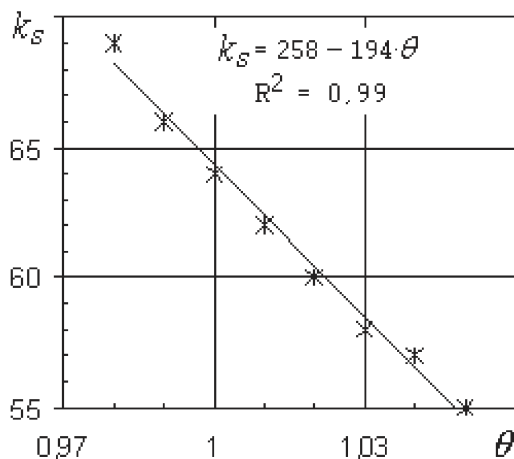


Рис.4. Зависимость $k_s(\theta)$ (4) «толщины» модельного ЭЖК слоя в симметрично ограниченной прослойке из $n = 130$ цепочек от температуры θ . Параметры модели: $\eta = 100$, $\gamma = 0,11$, $\xi = 1$. Линия и ее уравнение – линейная аппроксимация расчетной зависимости

В интервале температур $\theta(0,98 \div 1,05)$ линейная аппроксимация графика зависимости $k_s(\theta)$ имеет вид:

$$k_s = 258 - 194 \cdot \theta; \quad (0,98 \leq \theta \leq 1,05). \quad (5)$$

Изменение толщины ЭЖК-слоя с повышением температуры связано с процессом его послойного плавления. Закономерности его экспериментально изучались в измерениях при различных температурах равновесной толщины ЭЖК слоя нитробензола, молекулярная упорядоченность в котором составляет $\langle Q \rangle \sim 0,27$ ($T = 295$ К). В результате таких измерений было получено [16] уравнение, описывающее плавление ЭЖК-слоя этого немезогена – изменение толщины ds (нм) слоя с ростом температуры T (К):

$$ds = 354 - 1,0 \cdot T; \quad (290 \leq T \leq 320). \quad (6)$$

Для сравнения теоретического результата (5) с результатом по плавлению реального ЭЖК слоя эту же (6) экспериментальную зависимость $ds(T)$ представим в масштабе молекулярных длин ($\sim 0,7$ нм) нитробензола:

$$n_s = 505 - 429 \cdot (T/300); \quad (0,97 \leq (T/300) \leq 1,07). \quad (7)$$

Сопоставление (6) и (7) позволяет сделать вывод об удовлетворительном соответствии экспериментального и теоретического результатов.

3. Особенности теплоемкости модели

Для рассмотрения распределения локальной теплоемкости в прослойке - величины теплоемкости i -ой цепочки в зависимости от ее расположения рассчитывалась свободная энергия цепочки ($f_i = -RT \ln Z_i$):

$$f(\vartheta, n, i, \gamma) = -RT \cdot \ln \left\{ \begin{aligned} & \left[\exp\left(\frac{\xi}{2\vartheta}\right) \cdot \cosh\left(\frac{\eta_1}{\vartheta} \cdot \left[\frac{1}{i^3} + \frac{1}{(n-i)^3}\right]\right) + \gamma \cdot Q \right] + \\ & \sqrt{\exp\left(\frac{\xi}{\vartheta}\right) \left\{ \sinh\left(\frac{\eta_1}{\vartheta} \cdot \left[\frac{1}{i^3} + \frac{1}{(n-i)^3}\right] + \gamma \cdot Q \right) \right\}^2 + \exp\left(-\frac{\xi}{\vartheta}\right)} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Затем для каждой i -той цепочки по известному термодинамическому соотношению ($c_i = -T[\partial^2 f / \partial T^2]$) были определены численные значения ее "локальной" изохорной теплоемкости $c_i(i)$. В дальнейшем для описания локальной теплоемкости в прослойке будем оперировать безразмерной теплоемкостью i -той цепочки $c^* = c_i/c_o$, где c_o – теплоемкость цепочки в центре ($i = 100$) достаточно толстой ($n = 200$) прослойки. В области высоких температур (при которых принятая интенсивность межцепочечного взаимодействия меньше пороговой – параметр $\gamma < \gamma^*$) упорядоченность элементов в этой цепочке отсутствует ($Q = 0$, $c_o = c_{izo}$) – она «изотропна» ($c_i^* = c_i/c_{izo}$). Система таких изотропных цепочек моделирует изотропную – «объемную» жидкость. В области низких температур, при которых $\gamma > \gamma^*$, эта цепочка упорядочена с параметром порядка Q , соответствующим упорядоченности объемной мезофазы³.

Представление об искомом характере распределения локальной теплоемкости цепочек в прослойке (мезо- и немезогена) – «профиле $c^*(i)$ » и изменении этого профиля с температурой – дает рис. 5. На нем показана поверхность $c^*(i, \theta)$ в прослойке толщиной в 40 цепочек в интервале изменения относительной температуры ($0,5 < \theta < 1$). Расчет проведен для модели с параметрами $\eta = 100$, $\xi = 1$ и $\gamma = 0,135$. Жирной линией выделено сечение поверхности при температуре $\theta = 1$. Выше этой температуры

³ При низких температурах (при которых $\gamma > \gamma^*$) «центральные» цепочки упорядочены, но в меньшей степени, чем вблизи стенок. Поэтому в этой области таких температур зависимость $c^*(i)$ иллюстрирует различие теплоемкости пристенных слоев и теплоемкости «объемной» мезофазы.

($\theta > 1$) принятая величина параметра $\gamma < \gamma^*$ и прослойка находится в состоянии немезогенной жидкости, ниже ($\theta < 1$) – в состоянии мезофазы.

В области немезогена (при температуре $\theta > 1$) для вида зависимости $c^*(i)$ характерным является (см. рис. 5) ее не монотонность: весьма малая теплоемкость высоко упорядоченных цепочек непосредственно у поверхности, возрастание c^* при удалении цепочки от подложки до максимальной величины, большей, чем теплоемкость объемной фазы c_o , а затем спад до ее минимального значения в середине прослойки. С ростом температуры такая особенность в характере зависимости $c^*(i)$ заметнее.

Усредненная (по цепочкам в области от подложек до максимума) теплоемкость $\langle c^*(i) \rangle$ цепочек меньше, чем теплоемкость цепочек изотропной. Эту область со средней по слою более низкой теплоемкостью, чем изотропная жидкость, можно также интерпретировать как слой ЭЖК. Для выбранных параметров взаимодействия его протяженность составляет ~ 10 цепочек. Границе этого слоя с «изотропной» жидкостью соответствует начало спада $c^*(i)$. С возрастанием температуры, как и следует ожидать, граница ЭЖК слоя с изотропной жидкостью (где $c^* \approx 1$) приближается – за счет ориентационного плавления, к подложке.

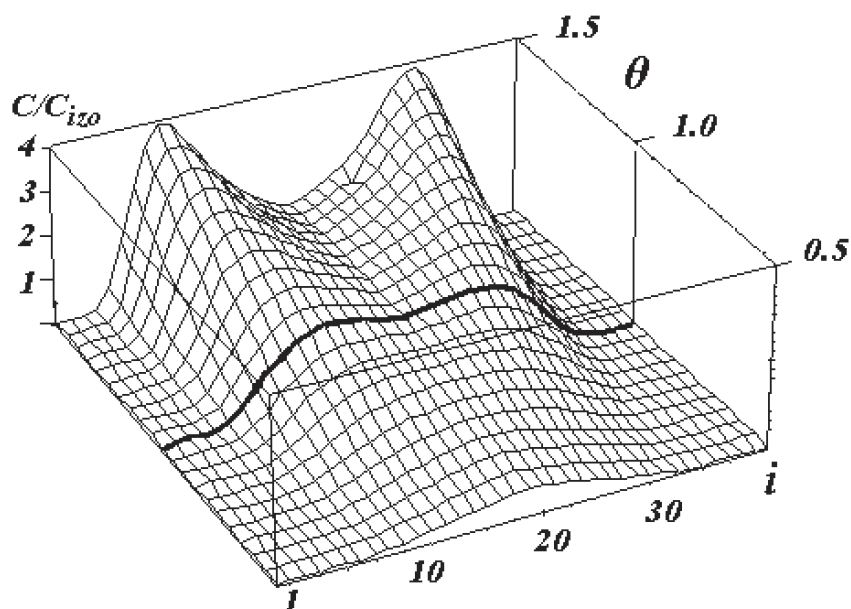


Рис. 5. Вид поверхности $c^*(i, \theta)$ – зависимости относительной теплоемкости i -той цепочки c^* от ее положения в прослойке ($n=40$) и относительной температуры $\theta=0,5 \div 1,5$. Параметры модели: $\eta_l = 100$, $\xi = 1$, $\gamma = 0,135$

При низких температурах, начиная с температуры $\theta = 1$ и ниже ее, величина параметра межцепочечного взаимодействия больше его порогового значения γ^* , и наблюдается только монотонное повышение величины теплоемкости цепочки с ее удалением от подложек до значения теплоемкости объемной мезофазы ($c^* = 1$). В этой температурной области моделируется прослойка мезогенной жидкости в состоянии мезофазы. В ней у подложек также находятся слои с повышенной, в сравнении с центральной частью прослойки, теплоемкостью, но эти слои плавно, без скачка, переходят к объемной мезофазе с меньшей упорядоченностью. Таким образом, граница, разделяющая эти области, отсутствует.

Для анализа влияния толщины прослойки (в ее модели немезогена) на распределение локальной теплоемкости рассмотрим сечения поверхности $c^*(i, \theta)$ для двух прослоек различной толщины при фиксированных температурах θ_1 и θ_2 . Соответствующие зависимости $c^*(i, \theta_1)$ и $c^*(i, \theta_2)$ относительной теплоемкости цепочки от ее положения в модели ($\eta_l = 100$, $\xi = 1$, $\gamma = 0,12$) в тонкой прослойке (с числом цепочек $n = 20$) показаны на рис. 6а, а в прослойке вдвое более толстой ($n = 40$) – на рис. 6б. Так как выбранный параметр межцепочечного взаимодействия меньше величины

порогового ($\gamma < \gamma^*$) не только при температуре $\theta_1 = 1,5$ (пунктир), но и при температуре $\theta_2 = 1$ (сплошная линия), то графики на обоих рисунках представляют профили относительной теплоемкости $c(i)/c_{izo}$ в прослойках немезогенной жидкости.

Из рис. 6 видно, что непосредственно у подложки величина теплоемкости высоко структурированных цепочек весьма мала. С удалением от подложки она скачкообразно возрастает, а затем уменьшается до минимума к центру прослойки. Эта минимальная величина теплоемкости в тонкой прослойке (а, $n = 20$) все же выше теплоемкости изотропной жидкости в силу еще сохранившейся под действием полей обеих подложек упорядоченности. В такой прослойке находится только перекрывающиеся ЭЖК-слои, она - однофазна. В широкой прослойке (б, $n = 40$) теплоемкость уменьшается до $c^* = 1$, величины теплоемкости изотропной жидкости. Последняя занимает центральную область (от $i \approx 10$ до $i \approx 30$), а на периферии, у стенок находятся ЭЖК-слои, такая прослойка - двухфазна. При повышенной температуре (пунктир) скачок теплоемкости выражен сильнее, а толщина ЭЖК-слоя с повышенной по отношению к теплоемкости изотропной жидкости меньше.

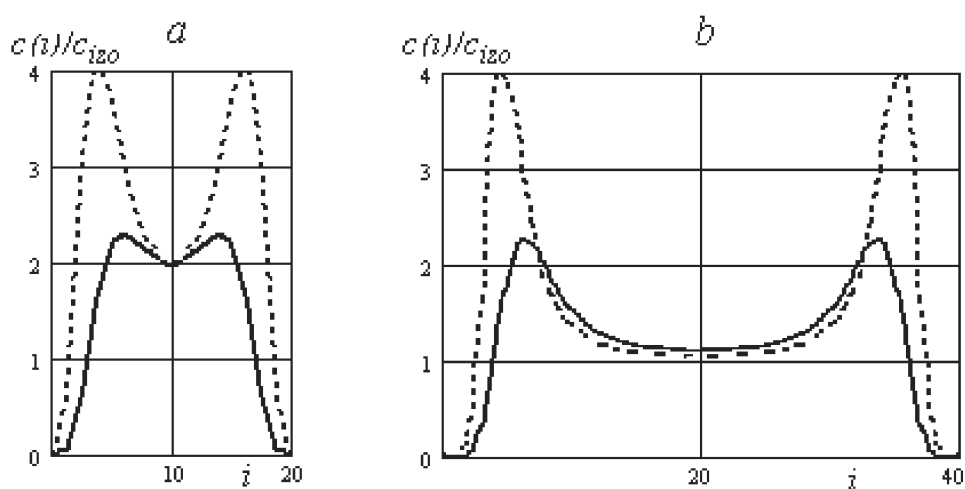


Рис. 6. Зависимость относительной теплоемкости цепочки $c^*(i)$ от ее положения в модели ($\eta_l = 100$, $\xi = 1$, $\gamma = 0,12$) однофазной а и двухфазной б прослойки немезогена ($\gamma < \gamma^*$) при температуре $\theta = 1$ (сплошная линия) и $\theta = 1,5$ (пунктир). Толщина прослойки: а ($n = 20$), б ($n = 40$)

Такой характер поведения теплоемкости модели неоднородной прослойки качественно вполне соответствует экспериментально наблюдаемым в калориметрических опытах [18] особенностям поведения удельной изохорной теплоемкости немезогенной жидкости в ее субмикронных неоднородных (с ЭЖК-слоями) прослойках между твердыми лиофильными подложками (в дисперсной системе нитробензол – кварцевый порошок) при изменении температуры и толщины прослоек.

Выводы. Симметрично ограниченная система взаимодействующих цепочек Изинга моделирует прослойки жидкости, описывая появление в них структурной неоднородности. В немезогенах эта неоднородность связана с организацией у поверхности ориентирующей подложки ансамбля из высоко упорядоченных цепочек, моделирующих ЭЖК-слои. Изменения пространственного распределения упорядоченности цепочек в модельной прослойке с ее толщиной и температурой подобны установленным экспериментально для мезогенных и немезогенных жидкостей. Модель удовлетворительно описывает изменение равновесной толщины ЭЖК-слоя при повышении температуры – процесс его послойного плавления. Установленные особенности теплоемкости модели качественно соответствует экспериментально наблюдаемым в калориметрических опытах.

- 1 **Derjaguin B. V., Altoiz B. A. and Nikitenko I. I.** Epitropic Liquid Crystal layers of Non-mesogens on Quartz Substrate // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1991. – V. 145, № 2. – P. 441-446.
- 2 **Дерягин Б. В., Поповский Ю. М., Алтоиз Б. А.** Открытие СССР “Явление образования гомогенной граничной жидкокристаллической фазы немезогенной жидкости”. Диплом № 388 // *Открытия и изобретения*. – 1991. – № 12. – С. 1.
- 3 **Алтоиз Б. А., Поповский Ю. М.** Физика приповерхностных слоев жидкости. – Одесса: Астропринт, 1996. – 153 с.
- 4 **Derjaguin B. V., Popovskij Yu. M., Goryuk A. A.** Structural component of disjoining pressure in wettings films of nitrobenzene formed on the lyophilic surface of quartz // *Langmuir*. – 1987. – V. 3. – P. 628-631.
- 5 **Алтоиз Б. А. Асланов С. К.** Моделирование структурированного приповерхностного слоя в динамике вязкой жидкости // *Доповіді національної академії наук України*. – 2003. – Т. 9. – С. 76-79.
- 6 **Алтоиз Б. А., Пыжов Е. В., Народицкая Т. В., Ханмамедов С. А.** Трибологические особенности граничных смазочных слоев судовых топлив и масел // *Судовые машины и механизмы*. – 2003. – № 8. – С. 45-49.
- 7 **Derjaguin B. V., Popovskij Yu. M. and Altoiz B. A.** Liquid-Crystal State of Wall-Adjacent Layers of Some Polar Liquids // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1983. – V. 96, № 2. – P. 492-503.
- 8 **Алтоиз Б. А.** Термодинамическая модель жидкокристаллического состояния немезогена // *Физика аэродисперсных систем*. – 2004. – Вып. 41. – С. 137-146.
- 9 **Б.А. Алтоиз, Ю.М.Поповский, Е.С.Ляхова.** Модель Изинга эпитропной жидкокристаллической фазы // *Коллоидный журнал*. – 2000. – Т. 62, № 3. – С. 299-302.
- 10 **Lyakhova E.** Izing model of Epitropic liquid crystalline phase // *Journal of Molecular Liquids*. – 2001. – № 93. – P. 203.
- 11 **Алтоиз Б. А., Народицкая Т. В.** Модель Изинга жидкокристаллическости немезогена в пристенном слое и объеме // *Коллоидный журнал*. – 2004. – Т. 66, № 3. – С. 1-6.
- 12 **Алтоиз Б. А., Недялков Д. Д., Даданова Е. Ю.** Мезоморфность, теплоемкость и плавление эпитропного жидкокристаллического слоя в полуограниченной "цепочечной" модели // *Физика аэродисперсных систем*. – 2003. – Вып. 40. – С. 82-93.
- 13 **Недялков Д. Д.** Параметр "поляризації" в моделі Ізінга і його вплив на термодинамічні властивості епітропної рідкокристалічної системи // *Український фізичний журнал*. – 2005. – Т. 50, № 7. – С. 662-668.
- 14 **Хуанг К.** Статистическая механика. – М.: Мир, 1966. – 520 с.
- 15 **Алтоиз Б. А.** Методика измерений структуры полимолекулярных слоев жидкости, образованных на твердой подложке // *Физика аэродисперсных систем*. – 1981. – Вып. 21. – С. 35-40.
- 16 **Алтоиз Б. А.** Орієнтаційна впорядкованість у приповерхневих полімолекулярних шарах немезогенів. Дис... докт. фіз.-мат. наук: 01.04.14. – Одеса, 2000. – 315 с.
- 17 **Алтоиз Б. А., Поповский А. Ю.** Исследование пристенной упорядоченности в жидких кристаллах у лиофильной твердой подложки // *Коллоидный журнал*. – 1987. – Т. 49, № 3. – С. 419-423.
- 18 **Поповский Ю. М.** Исследование перехода граничной фазы с объемную жидкость // *Исследования в области поверхностных сил*. – М.: Наука, 1967. – С. 145-153.