

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА НА ЭНЕРГИЮ СЦЕПЛЕНИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

*А. К. Дадиванян<sup>a\*</sup>, Д. Н. Чаусов<sup>a\*\*</sup>, О. В. Ноа<sup>b</sup>,  
В. В. Беляев<sup>a</sup>, В. Г. Чигринов<sup>c</sup>, Ю. М. Пашина<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup> Московский государственный областной университет  
105005, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия*

*<sup>c</sup> Гонконгский университет науки и технологии  
Гонконг, Китай*

Поступила в редакцию 5 мая 2012 г.

Теория полярной и азимутальной энергий сцепления жидких кристаллов (ЖК) на молекулярном уровне не разработана, несмотря на научную и практическую актуальность задачи. Полученные ранее методом атом–атом потенциалов результаты расчетов энергии взаимодействия молекул мезогенов с поверхностью графита и полиэтилена хорошо согласуются с экспериментальными данными, но при этом рассчитанные величины полярной энергии сцепления на порядок больше экспериментальных значений, а азимутальной — на два порядка больше. Для объяснения таких значений было сделано предположение о зависимости энергии сцепления не только от взаимодействия с поверхностью, но и от взаимодействия между молекулами ЖК, расположенными в модели в виде квазислоев. Молекулы мезогенов моделировали стержнями, на которые «наназаны» виртуальные атомы  $C'$  (атомы углерода с присоединенными к ним водородными атомами). Ориентация молекулы задавалась полярными и азимутальными углами  $\theta_i$ ,  $\varphi_i$  и  $\theta_j$ ,  $\varphi_j$  относительно директоров  $i$ -го и  $j$ -го слоев. Полученные значения полярной и азимутальной энергий сцепления, а также их зависимости от параметра порядка оказались близкими к экспериментальным данным.

Теоретические и экспериментальные вопросы по энергии взаимодействия жидких кристаллов с поверхностью были рассмотрены в работах [1–11]. Во всех статистических теориях как в конденсированных состояниях вообще, так и в мезофазах в частности, энергия межмолекулярного взаимодействия считается только на моделях. В настоящее время нет статистической теории, объясняющей не только экспериментальную зависимость азимутальной и полярной энергий сцепления жидких кристаллов (ЖК) с поверхностью от параметра порядка, но и их экспериментально полученные значения. С практической точки зрения этими характеристиками в значительной степени определяются свойства дисплеев, электронной бумаги и других электрооптиче-

ских устройств на жидких кристаллах [12–15].

В качестве попытки построения такой теории ранее мы рассчитали методом атом–атом потенциалов энергию взаимодействия молекул мезогенов с поверхностями графита и полиэтилена [16, 17], которая оказалась на порядок больше полярной энергии сцепления и на два порядка больше азимутальной [18]. Аналогичные результаты были получены и в работе [19].

В связи с этим мы предположили, что величины азимутальной и полярной энергий сцепления определяются не только взаимодействием молекул мезогенов с подложкой, но и взаимодействием между молекулами мезогенов в модельных слоях. Два модельных квазислоя введены для простоты вычислений. Первый слой расположен на поверхности подложки, а второй — непосредственно над первым. В каждом квазислое молекулы располагаются на одинаковых

\*E-mail: dadivank@mail.ru

\*\*E-mail: d.chausov@yandex.ru

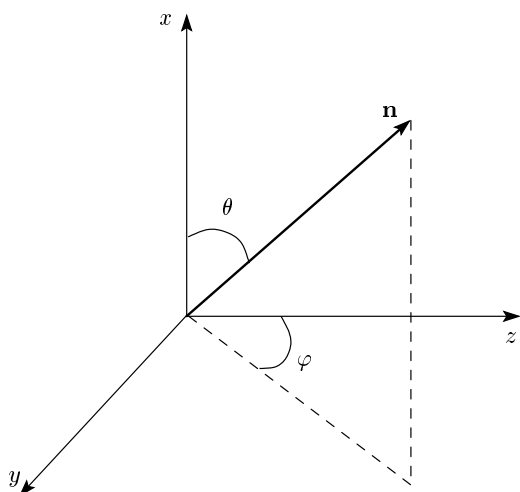


Рис. 1. Система координат для описания взаимодействия молекул мезогенов с подложкой и между различными модельными слоями молекул мезогенов

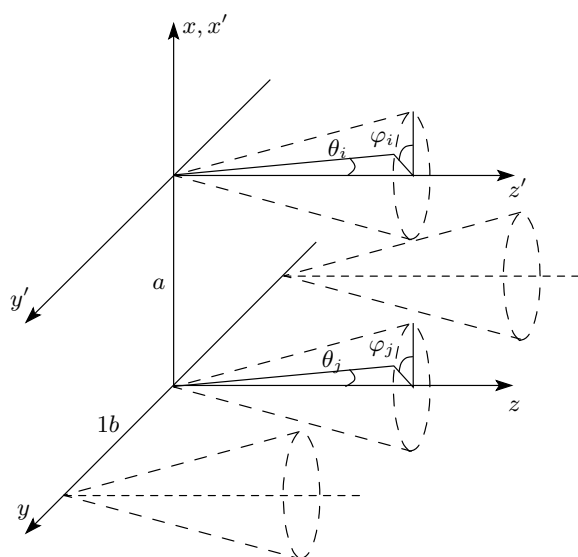


Рис. 2. Взаимное расположение молекул мезогенов в соседних модельных слоях

расстояниях друг от друга. Ориентация молекул в слоях определяется полярным  $\theta$  и азимутальным  $\varphi$  углами (рис. 1). Расположение молекул в модельных слоях показано на рис. 2.

При построении модели системы мезоген–поверхность молекулу мезогена представляли в виде жесткого стержня, на который «нанизаны»  $N$  атомов. При этом атомы С и группы СН, СН<sub>2</sub>, СН<sub>3</sub>, а также атомы N и O были заменены модельными

атомами С' [20]. Адекватность такой замены была показана в работах [20–22]. Расстояние между атомами выбирали таким, что длина модельной молекулы равнялась длине молекулы мезогена, а число атомов и групп равнялось числу этих атомов и групп в молекуле мезогена. Считали, что молекулы мезогенов находятся на поверхности конусов и могут перемещаться по их поверхности (рис. 2). Положение молекул характеризуется углами  $\theta_i, \theta_j, \varphi_i, \varphi_j$ . Такая модель позволяет одновременно учесть как отклонение молекулы от плоскости слоя, так и ее поворот.

Полярная энергия сцепления определяется разностью поверхностных энергий взаимодействия между слоями при  $\theta = 90^\circ, \varphi = 0$  и  $\theta = 0, \varphi = 0$ , а азимутальная — их разностью при значениях  $\theta = 90^\circ, \varphi = 0$  и  $\theta = 90^\circ, \varphi = 90^\circ$ .

Энергию взаимодействия считали методом потенциалов атом–атом, при этом необходимо знать расстояния между атомами при различных взаимных ориентациях слоев  $R_{ijl}$ .

Для величин  $R_{ijl}$  в неподвижной системе координат были получены следующие выражения:

$$R_{ijl}^2 = (r_j \cos \theta_j + r_i \sin \theta_i \sin \varphi_i)^2 + (r_j \sin \theta_j \cos \varphi_j - r_i \sin \theta_i \cos \varphi_i - a)^2 + (r_j \sin \theta_j \sin \varphi_j + lb - r_i \cos \theta_i)^2$$

при  $\theta = 90^\circ, \varphi = 90^\circ$ ;

$$R_{ijl}^2 = (r_j \cos \theta_j - r_i \cos \theta_i)^2 + (r_j \sin \theta_j \cos \varphi_j - r_i \sin \theta_i \cos \varphi_i - a)^2 + (r_j \sin \theta_j \sin \varphi_j + lb - r_i \sin \theta_i \sin \varphi_i)^2$$

при  $\theta = 90^\circ, \varphi = 0$ ;

$$R_{ijl}^2 = (r_j \cos \theta_j + r_i \sin \theta_i \cos \varphi_i)^2 + (r_j \sin \theta_j \cos \varphi_j - r_i \cos \theta_i - a)^2 + (r_j \sin \theta_j \sin \varphi_j + lb - r_i \sin \theta_i \sin \varphi_i)^2$$

при  $\theta = 0, \varphi = 0$ . Здесь  $b$  — расстояние между молекулами одного слоя,  $a$  — расстояние между двумя модельными слоями,  $l$  — число молекул в слое. По значениям  $R_{ijl}$  были рассчитаны величины энергии  $E$ .

Энергия взаимодействия  $E$  молекулы верхнего слоя с молекулами нижнего слоя рассчитывалась методом атом–атом потенциалов и представлялась в виде суммы величин энергии взаимодействия между атомами этой молекулы и атомами молекул нижнего слоя  $E_{ijl}$ :

$$E = \sum_{ijl} E_{ijl}, \tag{1}$$

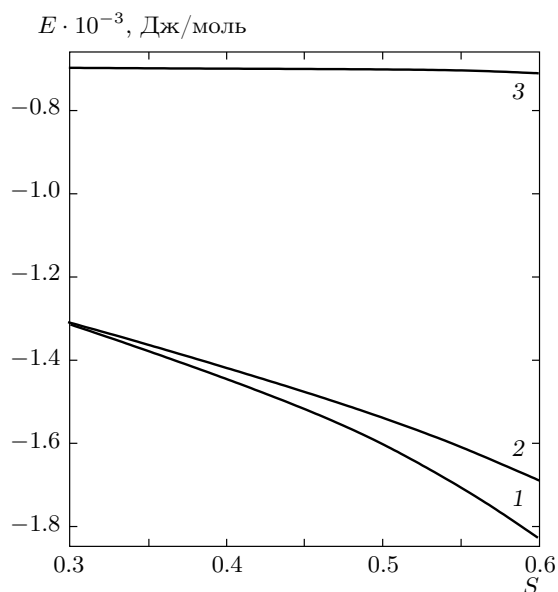


Рис. 3. Зависимости энергии взаимодействия молекулы мезогена со слоем ЖК от параметра порядка  $S$  при  $\theta = 90^\circ, \varphi = 0$  (кривая 1),  $\theta = 90^\circ, \varphi = 90^\circ$  (кривая 2),  $\theta = 0, \varphi = 0$  (кривая 3)

$$E_{ijl} = \frac{A}{R_{ijl}^6} + \frac{B}{R_{ijl}^{12}}, \quad (2)$$

где  $A = -5.31 \cdot 10^6$  Дж·моль $^{-1}$ ·Å $^6$ ,  $B = 1.15 \times 10^{10}$  Дж·моль $^{-1}$ ·Å $^{12}$  [14].

В связи с тем, что значения  $\theta_k$  и  $\varphi_k$  для разных молекул разные, в выражениях для энергии  $E$  надо брать их средние значения. Распределение по  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  мы считали равновероятными и после усреднения величина энергии зависит только от  $\cos \theta_k$  и  $\sin \theta_k$  в разных степенях. При этом предполагали, что

$$\overline{\cos^{m+n} \theta_k \sin^{p+q} \theta_k} = \overline{\cos^m \theta_k} \overline{\cos^n \theta_k} \overline{\sin^p \theta_k} \overline{\sin^q \theta_k}.$$

Такое допущение обоснованно, так как исследования межмолекулярного взаимодействия углеводородов [16, 17, 23] показали, что вероятности реализации наиболее вероятных состояний на порядок превосходят вероятности 90 % остальных реализаций, и можно считать, что практически реализуется лишь небольшое число состояний в интервале отклонений от наиболее вероятного значения  $\theta \pm 10^\circ$ . В выражениях для энергии входят величины  $\overline{\cos^{m+n} \theta_k}$  и  $\overline{\sin^{p+q} \theta_k}$ , где  $m, n, q, p$  менялись от одного до двенадцати.

Величина  $\overline{\cos^2 \theta_k}$  может быть выражена через параметр порядка  $S$  соотношением

$$S = \frac{3}{2} \left( \overline{\cos^2 \theta_k} - \frac{1}{3} \right),$$

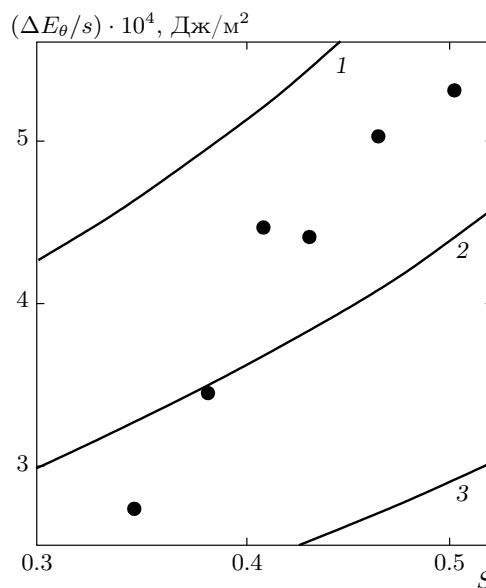


Рис. 4. Зависимости полярной энергии сцепления от параметра порядка  $S$ :  $N = 20$  (1),  $30$  (2),  $40$  (3), где  $N$  — число атомов углерода в молекуле мезогена; точки — экспериментальные данные [7]

где  $k = i, j$ . На рис. 3 представлены зависимости энергии взаимодействия молекул мезогенов от параметра порядка при различных значениях  $\theta, \varphi$ .

Для того чтобы найти энергию сцепления, надо разность величин энергии взаимодействия при различных углах разделить на площадь  $s$  соприкосновения молекулы верхнего слоя с нижним слоем.

Зависимости полярной

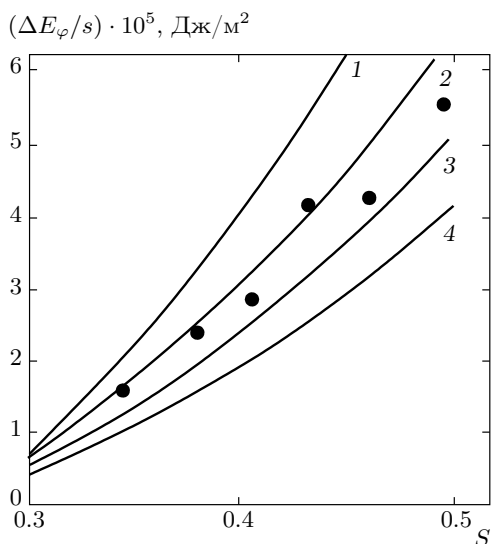
$$E_\theta(S) = \frac{E_{\theta=90^\circ, \varphi=0} - E_{\theta=0, \varphi=0}}{s}$$

и азимутальной

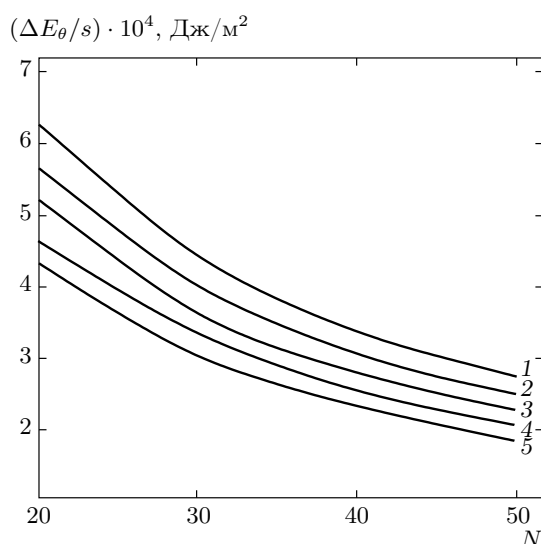
$$E_\varphi(S) = \frac{E_{\theta=0, \varphi=90^\circ} - E_{\theta=0, \varphi=0}}{s}$$

энергий сцепления молекулы мезогена с подложкой от параметра порядка  $S$  представлены на рис. 4, 5. Как видно из рисунков, с увеличением параметра порядка  $S$  абсолютные значения как полярной, так и азимутальной энергии сцепления увеличиваются, при этом величина азимутальной энергии сцепления на порядок меньше полярной.

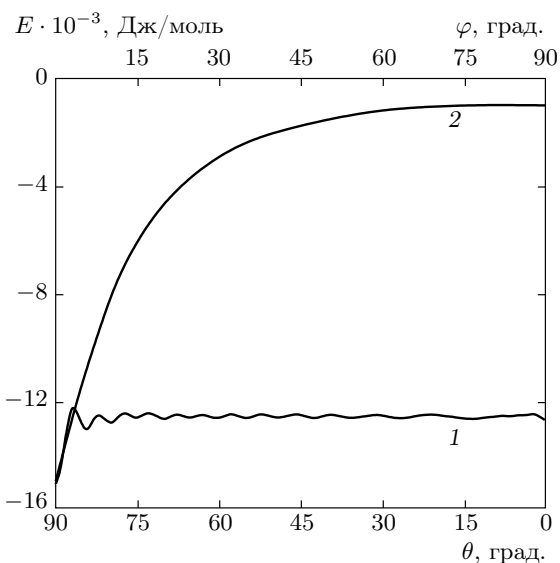
Рассчитанные значения полярной энергии сцепления составляют  $(3-5) \cdot 10^{-4}$  Дж·м $^{-2}$ , а азимутальной —  $(1-5) \cdot 10^{-5}$  Дж·м $^{-2}$ . Значения полярной энергии согласуются с экспериментальными данными [18, 24, 25], а азимутальной — с данными [18, 25-27]. В работе [14] исследованы и температурные зависимости обеих компонент энергии сцепления, кото-



**Рис. 5.** Зависимости азимутальной энергии сцепления от параметра порядка  $S$ :  $N = 20$  (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), где  $N$  — число атомов углерода в молекуле мезогена; точки — экспериментальные данные [7]



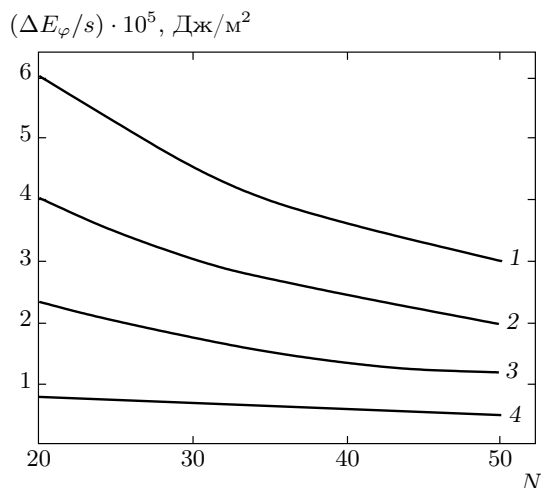
**Рис. 7.** Зависимости полярной энергии сцепления от длины цепи ( $N$  — число атомов в молекуле ЖК) при  $S = 0.5$  (1), 0.45 (2), 0.4 (3), 0.35 (4), 0.3 (5)



**Рис. 6.** Зависимости энергии взаимодействия модельных молекул со слоем ЖК от их взаимной ориентации 1 —  $E(\varphi)$ , 2 —  $E(\theta)$

рые удовлетворительно описываются результатами нашей модели.

Различие полярной и азимутальной энергий сцепления на порядок иллюстрируется рис. 6, на котором приведены зависимости энергии взаимодей-



**Рис. 8.** Зависимости азимутальной энергии сцепления от длины цепи ( $N$  — число атомов в молекуле ЖК) при  $S = 0.45$  (1), 0.4 (2), 0.35 (3), 0.3 (4)

ствия модельных молекул со слоем ЖК при значении параметра порядка  $S = 1$  от  $\theta$  при  $\varphi = 0$  и от  $\varphi$  при  $\theta = 90^\circ$ . Как видно из рисунка, абсолютная величина энергии непрерывно уменьшается с ростом  $\theta$ . С увеличением же величины угла  $\varphi$  абсолютная величина энергии взаимодействия сначала уменьшается, а потом меняется осциллирующим образом в связи с тем, что, начиная с некоторого значения  $\varphi$ , расстояние между атомами разных слоев периодически увеличивается и уменьшается.

Полученные данные позволили также получить зависимость полярной (рис. 7) и азимутальной (рис. 8) энергий сцепления от длины цепи при различных значениях параметра порядка. Как видно из рис. 7, 8, энергия сцепления зависит от длины цепи и, чем больше параметр порядка, тем сильнее зависимость.

Полученные значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [18]. Единственным подгоночным параметром является размер модельного жесткого стержня. При этом удовлетворительное согласие как с экспериментальными данными, так и результатами расчетов других авторов получается для взаимодействия с поверхностями различных типов (графит, полиэтилен, полисилоксан) [17, 20, 23].

Таким образом, в работе получены зависимости полярной и азимутальной энергий сцепления от параметра порядка и объяснено их различие на порядок величины. Показано, что с увеличением параметра порядка значения полярной и азимутальной энергий сцепления увеличиваются. Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-07-00385-а), грантов Президента Российской Федерации (НШ-1495.2012.8, МК-1969.2012.9), а также грантов Гонконга (CERG 612409, CERG 612310).

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. A. Belyakov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **480**, 262 (2008).
2. V. A. Belyakov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **494**, 153 (2008).
3. P. V. Dolganov, V. M. Zhilin, V. K. Dolganov, and E. I. Kats, *Phys. Rev. E* **83**, 061705 (2011).
4. V. A. Benderskii and E. I. Kats, *J. Appl. Funct. Anal.* **6**, 26 (2011).
5. S. A. Pikin, *Structural Transformations in Liquid Crystals*, Gordon and Breach Sci. Publ., New York (1991).
6. V. A. Belyakov, I. W. Stewart, and M. A. Osipov, *Phys. Rev. E* **71**, 051708 (2005).
7. V. A. Belyakov, P. Oswald, and E. I. Kats, *ЖЭТФ* **123**, 1040 (2003).
8. В. А. Беляков, Е. И. Кац, *ЖЭТФ* **120**, 430 (2001).
9. В. А. Беляков, Е. И. Кац, *ЖЭТФ* **118**, 560 (2000).
10. Л. М. Блинов, Е. И. Кац, А. А. Сонин, *УФН* **152**, 449 (1987).
11. Л. М. Блинов, В. М. Фридкин, С. П. Палто, А. В. Буне, П. А. Даубен, С. Дюшарм, *УФН* **170**, 247 (2000).
12. J. E. MacLennan, N. A. Clark, and D. M. Walba, *Phys. Rev. E* **64**, 031706-1 (2001).
13. S. Y. Yeung Fion, Y. L. Jacob Ho, Yuet Wing Li, and Hoi Sing Kwok, *J. Disp. Tech.* **4**, 24 (2008).
14. X. Nie, R. Lu, H. Xianyu, Th. X. Wu, and Shin-Tson Wu, *J. App. Phys.* **101**, 103110-1 (2007).
15. B. Alkhairalla, H. Allinson, N. Boden, S. D. Evans, and J. R. Henderson, *Phys. Rev. E* **59**, 3033 (1999).
16. А. К. Дадиванян, Д. Н. Чаусов, Ю. М. Пашинина, В. В. Беляев, *Жидкие кристаллы и их практ. испол.* **4(34)**, 61 (2010).
17. А. К. Дадиванян, Yu. M. Pashinina, D. N. Chausov, V. V. Belyaev, and A. S. Solomatin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **545**, 159/1383 (2011).
18. A. D. Kiselev, V. G. Chigrinov, and Dan Ding Huang, *Phys. Rev. E* **72**, 061703 (2005).
19. V. Palermo, F. Biscarini, and C. Zannoni, *Phys. Rev. E* **57**, 2519 (1998).
20. L. Katz and S. Levinthal, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **1**, 465 (1972).
21. M. Levitt, *J. Mol. Biol.* **82**, 393 (1974).
22. C. Levinthal, P. C. Kahn, Sh. Wodak, and A. K. Dadivanyan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **72**, 1330 (1975).
23. Ю. М. Пашинина, Д. Н. Чаусов, А. К. Дадиванян, *Вестник МГОУ* **3**, 48 (2010).
24. Ж. Коньяр, *Ориентация НЖК и их смесей*, Изд-во БГУ, Минск (1986).
25. Al. Muravsky, An. Murauski, V. Mazaeva, and V. Belyaev, *J. Soc. Inf. Display* **13**, 349 (2005).
26. О. А. Афонин, В. Ф. Названов, *ПЖТФ* **24(11)**, 87 (1998).
27. А. М. Паршин, В. А. Гуняков, В. Я. Зырянов, В. Ф. Шабанов, *ПЖТФ* **34(13)**, 62 (2008).