

ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЗОГЕНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

Д.Н. Чаусов, к.ф.-м.н., доц.

Московский государственный областной университет

В.В. Беляев, д.т.н., проф.

Московский государственный областной университет

О.В. Чаусова, к.ф.-м.н., доц.

Технологический университет, г. Королев

М.А. Осипов, д.ф.-м.н., проф.

Университет Стречклайд, Великобритания

А.К. Дадиванян, д.ф.-м.н., проф.

Московский государственный областной университет

Получено аналитическое выражение для энергии взаимодействия палочкообразных молекул, моделирующих мезогены в зависимости от параметра порядка. Потенциал Рапини-Популара для свободной поверхностной энергии жидких кристаллов совпадает с предельным случаем полученного выражения.

Ориентация жидких кристаллов (ЖК) относительно поверхности раздела фаз представляет большой интерес как с теоретической, так и практической точек зрения [1–9]. Наиболее актуальным представляется взаимодействие молекул разных веществ, находящихся в различных фазовых состояниях, а также применение данного процесса в технологии производства дисплеев, электрооптических устройств, органических полевых транзисторов и других устройств органической электроники [10].

Ранее методом атом-атом потенциалов нами были исследованы межмолекулярные взаимодействия алканов и мезогенов с поверхностью различных кристаллов и определена зависимость энергии взаимодействия молекул от углов, характеризующих их ориентацию относительно поверхности кристаллов графита, полиэтилена, полиорганосилоксанов, что позволило объяснить тип ориентации ЖК относительно исследованных поверхностей [11–15]. В работах [11–13, 16] была построена модель, объясняющая как экспериментальную зависимость азимутальной и полярной энергии сцепления слоев ЖК от параметра порядка, так и значения этих величин [17].

Взаимная ориентация молекул мезогенов рассматривается в различных молекулярно-статистических теориях ЖК [18–21]. Их детальное изложение приведено в [21–23]. В то же время до последнего времени не было аналитического выражения для энергии взаимодействия молекул мезогенов от угла ориентации между ними.

Рассмотрено взаимодействие двух молекул терефтал-бис-(*n*-бутиланилина) (ТББА) при сдвиге относительно друг друга (рисунок 1а). Были вычислены энергия взаимодействия между ними методом атом-атом

потенциалов (рисунок 1b кривая 2) и взаимодействие дипольных моментов молекул (рисунок 1b кривая 1).

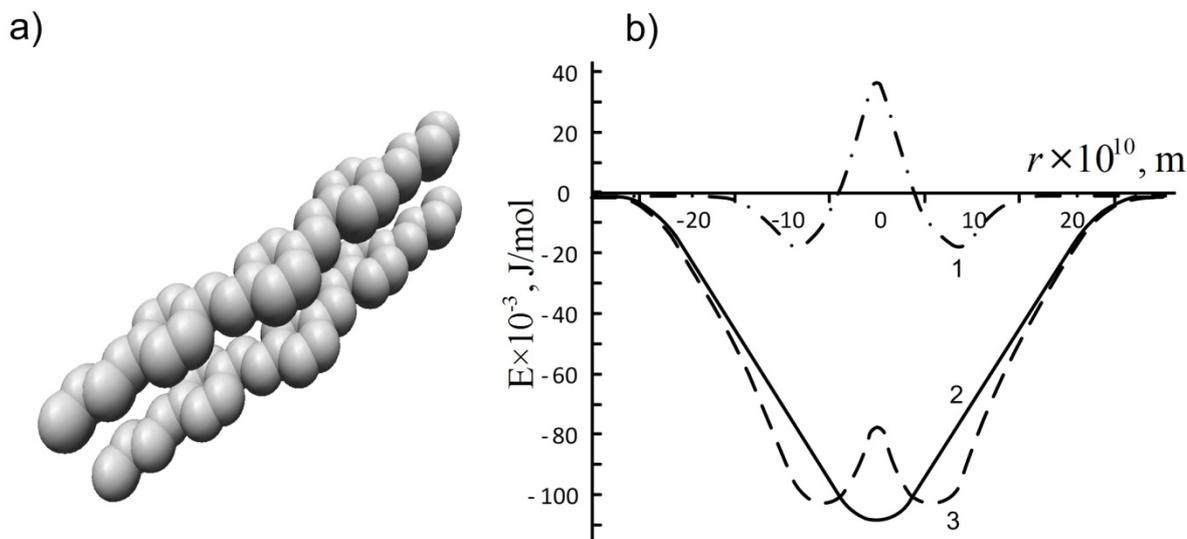


Рисунок 1 – Взаимное расположение молекул ТББА относительно друг друга (а). Зависимости энергий взаимодействия молекул ТББА при сдвиге (б). Кривые: 1 – диполь-дипольное взаимодействие, 2 – взаимодействие, полученное методом атом-атом потенциалов, 3 – суммарная энергия взаимодействия

В случае расчета по атом-атом потенциалам решение проводилось по соотношениям

$$E = \sum_{i,j} E_{i,j}, \quad (1)$$

$$E_{i,j} = \frac{A}{R_{i,j}^{12}} - \frac{B}{R_{i,j}^6} \quad (2)$$

Для диполь-дипольных взаимодействий использовано выражение:

$$E_{i,j} = [\vec{p}_i \vec{p}_j r_{ij}^2 - 3(\vec{r}_{ij} \vec{p}_i)(\vec{r}_{ij} \vec{p}_j)] / r_{ij}^5 \quad (3)$$

где значения A и B взяты из работы [24], p_i, p_j дипольные моменты i и j молекул находящихся в точках с координатами r_i, r_j .

Оказалось, что энергия диполь-дипольного взаимодействия на порядок меньше общей энергии взаимодействия (рисунок 1б кривая 3), поэтому в модели не рассматривается диполь-дипольное взаимодействие. В модели все атомы C и группы CH, CH_2, CH_3 были заменены модельными атомами C' . Адекватность такой замены была показана в работах [17, 24]. 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.

Ориентация молекул определяется полярным углом θ и азимутальным $-\varphi$ (рисунок 2).

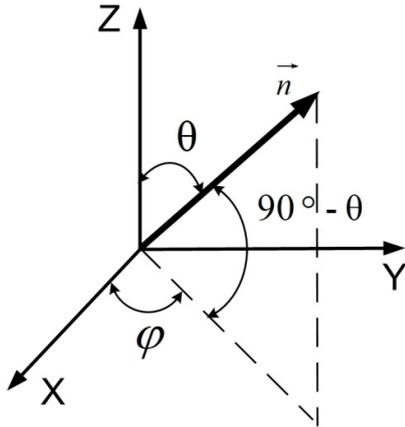


Рисунок 2 – Система координат для описания взаимодействием молекул мезогенов

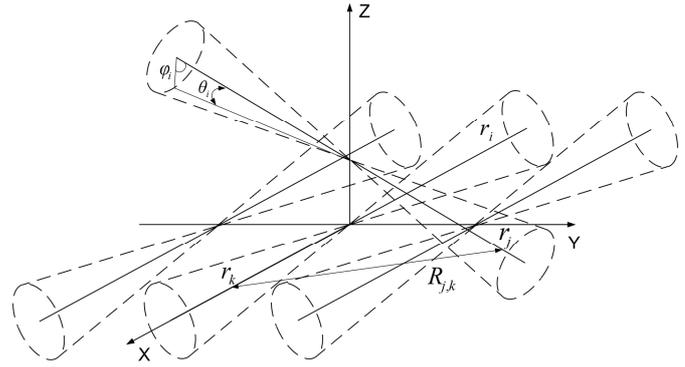


Рисунок 3 – Взаимное расположение молекул мезогенов

При построении модели молекулу представляли в виде жесткого стержня, на который "нанизаны" атомы. Энергию взаимодействия молекул E рассчитывали методом атом-атом потенциалов (2) и записывали в виде суммы (1) величин энергии взаимодействия между атомами молекул.

Энергия парного взаимодействия частиц описывалась потенциалом Леннарда-Джонса. С учетом (1) было получено

$$E = 2 \sum_{i,j,k} \left(A \left(\frac{1}{R_{i,j}^{12}} + \frac{1}{R_{j,k}^{12}} \right) - B \left(\frac{1}{R_{i,j}^6} + \frac{1}{R_{j,k}^6} \right) \right). \quad (4)$$

Для нахождения общего случая зависимости энергии взаимодействия между молекулами в ЖК от параметра порядка, будем считать, что молекулы мезогенов находятся на поверхности конусов и могут перемещаться по этой поверхности (рисунок 3). Ось координат совпадает с направлением директора ячейки ЖК в которой находится молекула. Положение молекул характеризуется радиус-векторами r_i и r_j и углами $\theta_i, \theta_j, \phi_i, \phi_j$. Такая модель позволяет одновременно учесть как отклонение молекулы относительно друг друга, так и ее поворот.

Для квадратов расстояний $R_{i,j}$ и $R_{j,k}$ двух произвольно выбранных атомом в неподвижной системе координат можно записать следующие выражения

$$\bar{R}_{i,j}^2 = \vec{r}_i^2 + \vec{r}_j^2 + D^2 + n^2 - 2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (5)$$

$$\bar{R}_{j,k}^2 = \vec{r}_j^2 + \vec{r}_k^2 + D^2 + n^2 + 2(\vec{r}_j, \vec{r}_k) \quad (6)$$

Координаты $x_i = -x_k, y_i = -y_k, z_i = -z_k, x_j, y_j, z_j$ радиус-векторов задаются соотношениями

$$\begin{cases} x_i = r \cdot i \sin \theta_j \cos \varphi_j, x_j = r \cdot j \cdot \sin \theta_j \cos \varphi_j, \\ y_i = r \cdot i \sin \theta_j \sin \varphi_j, y_j = r \cdot j \cdot \sin \theta_j \sin \varphi_j, \\ z_i = r \cdot i \cos \theta_j, z_j = r \cdot j \cdot \cos \theta_j. \end{cases} \quad (7)$$

где r – расстояние между соседними атомами, θ_i, θ_j и φ_i, φ_j – соответственно полярные и азимутальные углы, определяющие положение атомов, n – число молекул в слое.

Параметр порядка S равен:

$$S = \frac{3}{2} \left(\overline{\cos \theta_l} - \frac{1}{3} \right) \quad (8)$$

где $l = i, j$.

В связи с тем, что значения θ_l, φ_l для разных молекул разные, то в выражениях для энергии E необходимо брать их средние значения. Распределение по φ_i и φ_j мы считали равновероятными. Величина энергии зависит только от среднего значения $\overline{\cos^b \theta}$ и $\overline{\sin^b \theta}$ в разных степенях ($b=1,2,\dots,12$). В выражения для энергии входят величины $\overline{\cos^{m+b} \theta_l}$ и $\overline{\sin^{p+q} \theta_l}$, где величины m, b, q, p менялись от единицы до двенадцати. Предполагали, что $\overline{\cos^{m+b} \theta_l \sin^{p+q} \theta_l}$ можно представить в виде $\overline{\cos^m \theta_l} \overline{\cos^b \theta_l} \overline{\sin^p \theta_l} \overline{\sin^q \theta_l}$. Такое допущение обосновано, т.к. исследования межмолекулярного взаимодействия углеводородов [13, 17] показали, что вероятности реализации наиболее вероятных состояний на порядок превосходят вероятности 90% остальных состояний, и можно считать, что практически реализуется лишь небольшое число состояний в интервале отклонений от наиболее вероятного значения $\theta \pm 10^\circ$.

После преобразования (2) с учетом (5) – (7) получается выражение энергии межмолекулярного взаимодействия мезогенов от углов ориентации в зависимости от параметра порядка

$$E = 2 \sum_{i,j,n} \left(A \left(\frac{A_{i,j,n}(S) \cos^2 \alpha + b(i,j,n)}{C_{i,j,n}(S) \cos^6 \alpha + F_{i,j,n}(S) \cos^4 \alpha + G_{i,j,n}(S) \cos^2 \alpha + h(i,j,n)} \right)^2 - B \left(\frac{A_{i,j,n}(S) \cos^2 \alpha + b(i,j,n)}{C_{i,j,n}(S) \cos^6 \alpha + F_{i,j,n}(S) \cos^4 \alpha + G_{i,j,n}(S) \cos^2 \alpha + h(i,j,n)} \right) \right) \quad (9)$$

где

$$A_{i,j,n}(S) = \sum_{k=0}^2 a_k(i,j,n) \cdot S^k, \quad G_{i,j,n}(S) = \sum_{k=0}^2 g_k(i,j,n) \cdot S^k,$$

$$F_{i,j,n}(S) = \sum_{k=0}^4 f_k(i,j,n) \cdot S^k, \quad C_{i,j,n}(S) = \sum_{k=0}^6 c_k(i,j,n) \cdot S^k,$$

$a_k(i,j,n), b_k(i,j,n), c_k(i,j,n), f_k(i,j,n), g_k(i,j,n), h_k(i,j,n)$ – функции, характеризующие число контактов взаимодействия молекул нижнего и верхнего слоя.

На рисунке 4 представлена зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия мезогенов (12) от угла между ними при различных значениях параметра порядка.

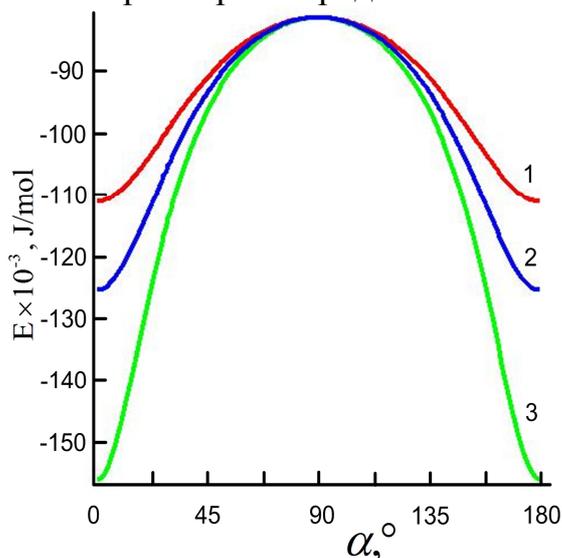


Рисунок 4 – Энергия межмолекулярного взаимодействия мезогенов в зависимости от параметра порядка 1 – $S=0.7$; 2 – $S=0.8$; 3 – $S=0.9$

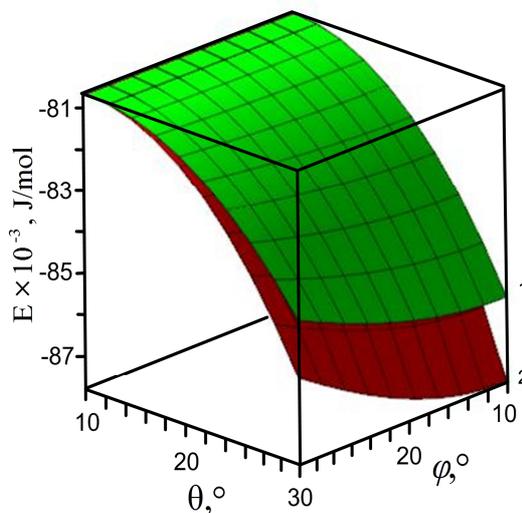


Рисунок 5 – Энергия межмолекулярного взаимодействия мезогенов от их взаимной ориентации в зависимости от параметра порядка 1 - $S=0.8$; 2 - $S=0.9$

Переход от угла α к углам θ и φ осуществлен через формулы перехода Эйлера [18].

Выражение (9) при значениях α , близких к 90° , в первом приближении дает следующий результат

$$E = 4 \sum_{i,j} \left(\frac{A}{a_{i,j}^6} \left(1 + 12 \frac{b_{i,j}^2}{a_{i,j}^2} \cos^2 \alpha \right) - \frac{B}{a_{i,j}^3} \left(1 + 6 \frac{b_{i,j}^2}{a_{i,j}^2} \cos^2 \alpha \right) \right) \quad (10)$$

После суммирования выражение (10) переходит в следующее $E = C_1 + C_2 \cos^2 \alpha$, где C_1, C_2 – константы.

Если заменить угол α на угол θ между молекулой и перпендикуляром к плоскости XOY относительно значения при $\theta = 0$, то зависимость энергии относительно направления перпендикуляра равна $E = w_1' + w_2' \sin^2 \theta$, что совпадает с выражением поверхностной энергии, полученной Рапини и Популаром.

На рисунке 6 представлена зависимость энергии E взаимодействия молекул от угла между молекулой мезогена и слоем молекул мезогенов. Количество атомов в молекуле равно 20, число молекул в слое 10. Для сравнения с результатами, полученными в работах [25-26] мы представили на рисунке 7 зависимость $(E - w_1')/w_2'$ на единицу поверхности от угла θ между молекулой и слоем молекул.

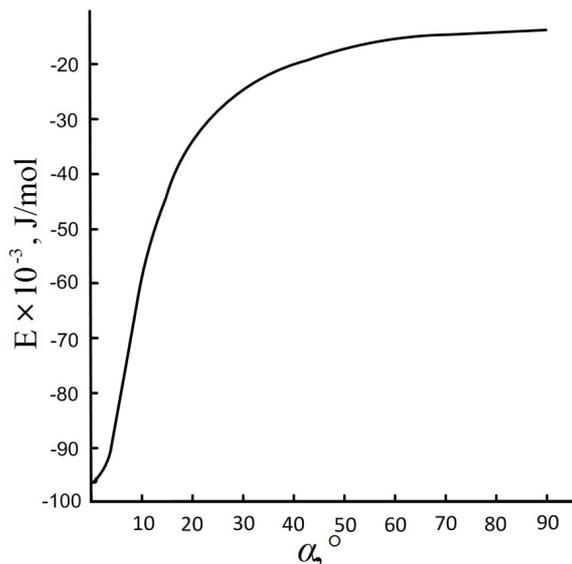


Рисунок 6 – Зависимость энергии взаимодействия между палочкообразными молекулами от угла между ними

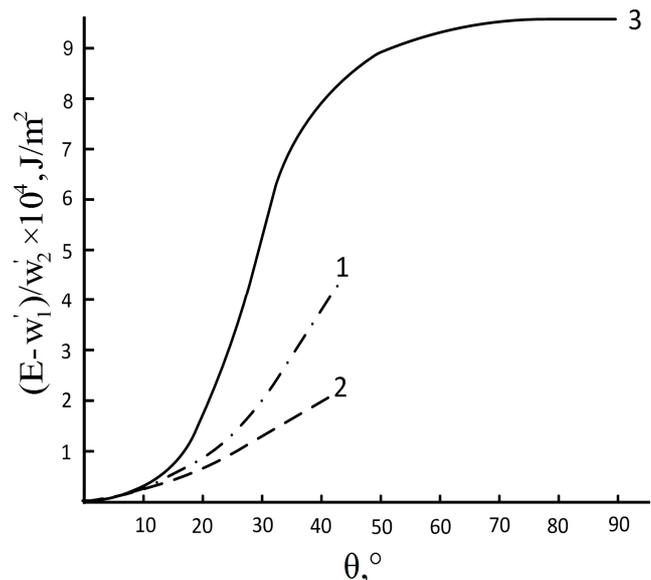


Рисунок 7 – Зависимость величины $(E - w_1')/w_2'$ от угла между молекулой и нормалью к поверхности.

Кривые:

- 1 – согласно работе [25],
- 2 – согласно работе [26],
- 3 – по разработанной модели

Как видно из рисунка 7, при малых углах кривые 1, 2 и 3 совпадают. Отметим, что в работах [25–26] поверхностная энергия, а у нас внутренняя энергия системы. Это означает, что изменение поверхностной энергии от угла в значительной мере определяется внутренней энергией.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №15-37-20441 мол_a_вед и гранта Президента Российской Федерации МК-7359.2016.9.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Belyakov, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 494, 153 (2008).
2. P.V. Dolganov, V.M. Zhilin, V.K. Dolganov, E.I. Kats, Phys. Rev. E., 83, 061705 (2011).
3. V.A. Benderskii, E.I. Kats, J. Appl. Funct. Anal., 6(1), 26 (2011).
4. S.A. Pikin, Structural Transformations in Liquid Crystals, Gordon and Breach Science Publishers, NY (1991).
5. V.A. Belyakov, I.W. Stewart, M.A. Osipov, Phys. Rev. E 71, 051708 (2005).
6. В.А. Беляков, Е.И. Кац, ЖЭТФ, 120(2), 430-444 (2001).
7. Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С. УФН 170 247–262 (2000).

8. В.В. Беляев, А.С. Соломатин, Д.Н. Чаусов Оптические свойства ЖК ячеек с произвольным краевым углом наклона директора // Вестник МГОУ. Сер. «Физика-Математика» 2013. №1. с.32-40.
9. Д.Н. Чаусов, М.В. Светлов, В.В. Беляев, А.К. Дадиванян, Взаимодействие алканов с поверхностью олигодиметилсилоксана // Вестник МГОУ. Сер. «Физика-Математика» 2012. №2. с.162-169.
10. C. Zannoni Atomistic simulations of the order and molecular organizations of liquid crystals. Predictions and reality // 25th International Liquid Crystal Conference, Trinity College Dublin, Ireland, 29 June – 4 July 2014. Abstracts TM-I2.001
11. А.К. Дадиванян, Д.Н. Чаусов, Ю.М. Пашина, В.В. Беляев. Жидкие кристаллы и их практ. испол. 4(34), 61 (2010).
12. А.К. Dadivanyan, Yu.M. Pashinina, D.N. Chausov, V.V. Belyaev, A.S. Solomatin, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 545, 159/1383 (2011).
13. V. Palermo, F. Biscarini, C. Zannoni, Phys. Rev. E. 57, 2519 (1998).
14. Al. Muravsky, An. Murauski, V. Mazaeva, V. Belyaev, J. Soc. Inf. Display 13, 349 (2005).
15. А.К. Дадиванян, Д.Н. Чаусов, О.В. Ноа, В.В. Беляев, В.Г. Чигринов, Ю.М. Пашина, ЖЭТФ, 2012, Т.142, Вып.6(12), с.1253-1257.
16. A.D. Kiselev, V.G. Chigrinov, Dan Ding Huang, Phys. Rev. E., 72, 061703 (2005)
17. Maier W., Saupé A. Eine einfache molecular-statistische theorie des nematischen kristallinflussigen phase. // Teil 1., Z. Naturforsch, 1959, 14a, № 10, p. 882-889.
18. Maier W., Saupé A. Eine einfache molecular-statistische theorie des nematischen kristallinflussigen phase. // Teil 2., Z. Naturforsch, 1960, 15a, № 4, p. 287-292.
19. G. Lasher, Nematic ordering of hard rods derived from a scaled particle treatment // J. Chem. Phys., 53 (1970), pp. 4141–4146.
20. C. Zannoni, Results of generic model simulations, in Physical Properties of Liquid Crystals, Vol. 1: Nematics, D. A. Dunmur, A. Fukuda and G. R. Luckhurst eds., EMIS, IEE, London, 624-634 (2001).
21. Чандрасекар. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
22. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М.: Книжный дом. «ЛИБРОКОМ», 2013. – 480 с.
23. L. Katz, S. Levinthal, Ann. Rev. of Biophys. and Bioeng. 1, 465 (1972).
24. C. Levinthal, P.C. Kahn, Sh. Wodak, A.K. Dadivanian, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 72, 1330 (1975).
25. A. Rapini and M. Papoular, J. Phys. Colloques, 1969, 30, C4-54-C4-56.
26. Л.М. Блинов, Д.З. Раджабов, Д.Б. Судахнос, С.В. Яблонский, Письма ЖЭТФ, Т.53, вып. 4, с.223-227.