

## КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В МИКРОПОРАХ

Ф.М.Алиев, К.С.Поживилко

Из измерений температурной зависимости инварианта Порода в эксперименте по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей обнаружено существование межфазного переходного слоя жидкого кристалла в микропорах и критическое поведение толщины этого слоя. Соответствующий критический показатель равен 0,25.

Вопросы о величине плотности жидкого кристалла (ЖК) в поверхностном слое и характере зависимости толщины межфазного переходного слоя от температуры являются принципиальными. Неясно, является ли эта зависимость критической, и если да, то чему равен описывающий ее критический показатель. Если толщина межфазного слоя на границе раздела ЖК – твердое тело соизмерима с длиной молекулы, то возможны отклонения от предсказаний теорий, справедливых для трехмерного пространства (3D).

Для решения поставленной задачи в настоящей работе методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей была исследована система: пентилцианобифенил (5ЦБ) – микропористая матрица из кварцевого стекла. Матрица имела следующие характеристики: объемные доли твердой фазы и пор  $\omega_1 = 0,74$ ,  $\omega_2 = 0,26$ , средний радиус пор  $R = 90$  Å, удельная поверхность пор  $S/V = 1,08 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>, плотность материала каркаса матрицы  $d_1 = 2,26$  г/см<sup>3</sup>. Температуры фазовых переходов 5ЦБ в свободном состоянии были равны  $T_{CN} = 295$  К (кристалл–ЖК) и  $T_{NI} = 308$  К (ЖК–изотропная фаза).

Рентгеновские измерения проведены на малоугловой камере Кратки фирмы Anton Paar (Австрия) в интервале углов от 10 до 250'. Порог накопления сигнала в каждой точке был равен  $2,5 \cdot 10^4$  импульсов. Образцами являлись пластины из пористого стекла толщиной 0,2 мм, пропитанные 5 ЦБ, которые помещались в термостатируемую плоскую ячейку толщиной 0,23 мм, заполненную ЖК, что предотвращало его вытекание из пор.

Структурное описание такой двухфазной системы может быть получено из исследований малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием теории Порода<sup>1</sup>.

Из эксперимента определяется величина, называемая инвариантом Порода, который при щелевой коллимации пучка равен

$$Q = \int_0^{\infty} I(h)h dh,$$

где  $I$  – интенсивность рассеянного излучения,  $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ ,  $\theta$  – угол рассеяния и  $\lambda = 1,54$  Å.

Если  $I$  определена в абсолютных единицах, то есть по отношению к интенсивности первичного пучка, значение  $Q$  связано с характеристиками исследуемой системы соотношением:

$$Q = 2\pi \lambda_i^e N (\rho_1 - \rho_2)^2 \omega_1 \omega_2, \quad (1)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – электронные плотности твердой фазы матрицы и ЖК,  $i_e$  – сечение рассеяния электрона,  $N$  – толщина рассеивающего слоя. Соотношение (1) справедливо, если электронная плотность постоянна в пределах каждой фазы и меняется скачком на границе раздела. Температурная зависимость  $Q$  в такой двухфазной системе будет определяться только зависимостью  $\rho_2(T)$ , так как плотность каркаса матрицы в интервале температур 0–100 °С практически постоянна. Очевидно, что с ростом  $T$  плотность ЖК уменьшается,  $\Delta\rho$  растет и, следовательно, должно расти  $Q$ . На рис. 1 приведена зависимость  $Q(T)$ . Видно, что она не может быть объяснена температурной зависимостью плотности ЖК, без привлечения представлений о межфазном поверхностном слое.

Если на границе раздела фаз в ЖК возникает межфазный слой с плотностью отличной от  $\rho_2$  (рис. 1, вставка), то соотношение (1) принимает вид:

$$Q = 2\pi\lambda_e H(\rho_1 - \rho_2)^2(\omega_1\omega_2 - \omega_3),$$

где  $\omega_3$  — объемная доля этого слоя.

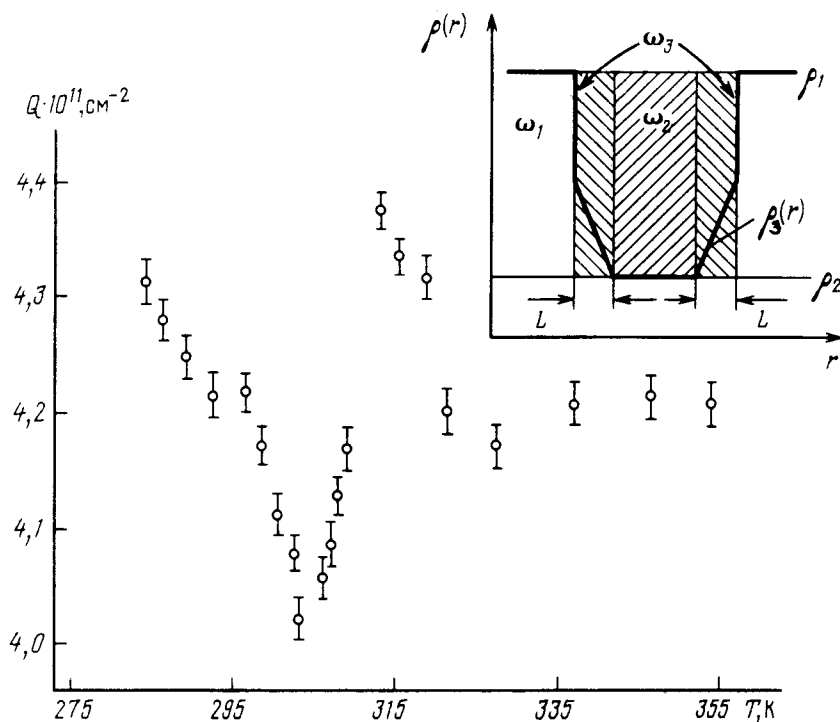


Рис. 1. Зависимость инварианта Порода  $Q$  от температуры. На вставке — модель псевдодвухфазной системы

Естественно считать, что условия образования слоя во всех порах одинаковые и тогда можно ввести толщину переходного межфазного слоя  $L$  (рис. 1, вставка). Для такой псевдодвухфазной системы, с учетом того, что электронная и массовая плотности связаны соотношением  $\dot{\rho} = N_e N_A d/M$ , где  $N_e$  — число электронов в одной молекуле,  $M$  — молекулярная масса,  $N_A$  — число Авогадро, а отношение  $N_e/M$  близко к 0,5 моль/г, справедлива формула <sup>2</sup>:

$$Q = 2\pi\lambda_e H(N_e^2 N_A^2 / M^2)(d_1 - d_2)^2(\omega_1\omega_2 - LS/6V). \quad (2)$$

Зависимость  $L(T)$ , рассчитанная из формулы (2) имеет критический характер — рис. 2. Естественно считать, что всегда существует слой с толщиной не меньшей, чем длина молекулы  $L_0 \approx 18 \text{ \AA}$  и  $L$  можно представить как сумму  $L_0$  и сингулярной части. На рис. 3 приведена зависимость  $\lg(L - L_0)$  от  $\lg \tau$ , где  $\tau = (T_c - T)/T_c$  при  $T < T_c$  и  $\tau = (T - T_c)/T_c$  при  $T > T_c$ . Прямая линия соответствует  $T_c = 304,5 \text{ K}$  и критическому показателю  $0,25 \pm 0,03$ . На рис. 2 сплошные линии проведены в соответствии с формулой, следующей из данных рис. 3:  $L = L_0 + A\tau^{-0,25}$ , где  $A = 3,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$ .

Для теоретического описания  $L(T)$  существуют два подхода: скейлинг и теория капиллярных волн, которые в случае двумерного пространства (2D) дают резко отличающиеся результаты (см. <sup>3</sup> и цитированную там литературу) и совпадают при  $D \geq 3$ . Соглас-

но скейлинговому подходу, для **любой** размерности пространства  $L \sim (T_c - T)^\nu$ , где  $\nu$  – критический показатель радиуса корреляции и для  $2D$ -пространства  $\nu = 1$ . Из теории капиллярных волн, примененной к двумерному пространству следует <sup>3</sup>:

$$L \sim (T_c - T)^{-(\mu + \beta)/4}, \quad (3)$$

где  $\mu$  и  $\beta$  – критические показатели коэффициента поверхностного натяжения и параметра порядка. Для  $2D$ -пространства точные значения  $\mu$  и  $\beta$  равны 1 и  $1/8$  (плоская модель Изинга), и критический показатель в (3) равен  $9/32$  <sup>3</sup>. В исследованной нами системе слой ЖК, заключенный в пору, ограничен, не плоский и не является двумерным. В лучшем случае, вследствие малости толщины переходного слоя, он может рассматриваться как квазидвухмерный. Тем не менее, полученное экспериментальное значение критического показателя близко к величине, предсказываемой теорией капиллярных волн в  $2D$ -пространстве. Отметим, что в экспериментальных исследованиях пленок жидких бинарных смесей толщиной около  $5000 \text{ \AA}$  связь между сдвигом критической температуры и толщиной пленки описывалась <sup>4</sup> критическим показателем  $\beta = 1/8$  в полном соответствии с  $2D$  моделью Изинга.

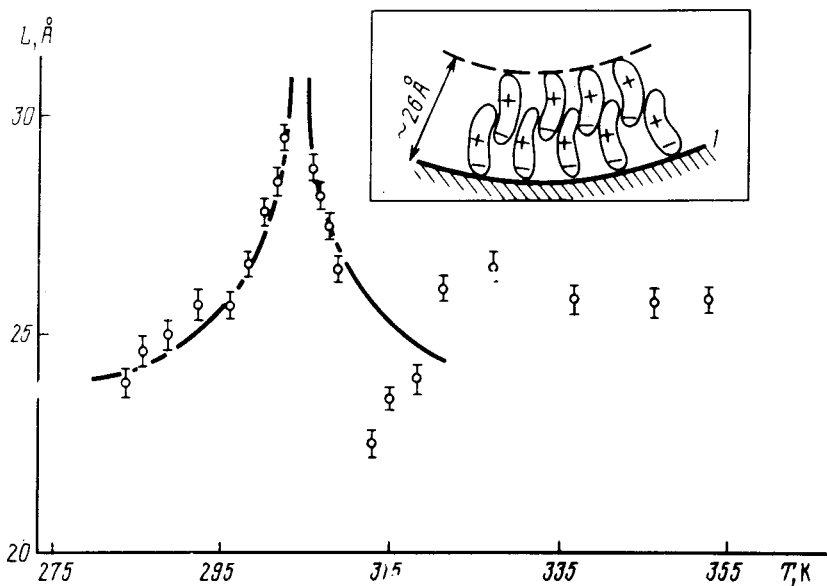


Рис. 2. Зависимость толщины переходного межфазного слоя от температуры. На вставке модель полярного бислоя: 1 – граница раздела фаз ЖК-стекло

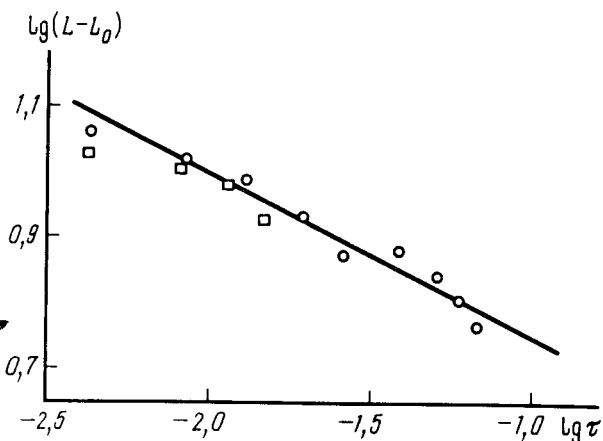


Рис. 3. Зависимость сингулярной части толщины поверхностного слоя от приведенной температуры в двойном логарифмическом масштабе:  $\circ$  –  $T < T_c$ ,  $\square$  –  $T > T_c$

В области  $T > 312$  К экспериментальные точки на рис. 2 резко отклоняются от расчетной кривой, что связано с началом размытого по температуре перехода в изотропную фазу, который завершается при  $T \approx 332$  К. В этой же области температур происходит формирование пристеночного межфазного слоя, с толщиной  $\sim 26$  Å (рис. 2, вставка) не зависящей от  $T$ . Основными причинами приводящими к формированию такого полярного бислоя являются дипольная структура молекул 5ЦБ, свойства адсорбирующей поверхности и пространственные ограничения, навязанные твердой подложкой. Взаимодействие, ответственное за жидкокристаллический порядок способствует поверхностной упорядоченности. Измерения  $Q$  при  $T$ , соответствующей твердой фазе 5ЦБ в порах и, следовательно  $L = 0$ , дали значение  $Q = 1,024 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ , что приводит к величине плотности  $d_2 = 1,02$  г/см $^3$ . Это означает, что плотность жидкокристаллического вещества в порах не превышает плотности ЖК в свободном состоянии и близка к этому значению.

Следует отметить, что кварцевое пористое стекло может быть использовано как идеальная матрица для исследования влияния температуры на поверхностные эффекты, имеющие место на границе раздела стекло — второй компонент. Структурные характеристики кварцевой матрицы очень слабо зависят от температуры, что позволяет связывать все наблюдаемые эффекты с изменением физических свойств второго компонента.

Авторы выражают благодарность Е.И.Кацу за обсуждение работы на всех этапах ее выполнения и В.В.Лебедеву за внимание к работе.

#### Литература

1. *Porod G.* Kolloid Z., 1951, 124, 83.
2. *Vonk C.G.* J. Appl. Cryst., 1973, 6, 81.
3. *Robert M.* Phys. Rev. A., 1984, 30, 2785.
4. *Scheibner B.A., Meadows M.R., Mockler R.C., O' Sullivan W.J.* Phys. Rev. Lett., 1979, 43, 590.