
Х И М И Я

ОРИЕНТАЦИЯ ДИРЕКТОРА НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ НЕМАТИЧЕСКИХ п,п'-ДИ-Н-АЛКОКСИАЗОКСИБЕНЗОЛОВ И п,п'-Н-АЛКОКСИЦИАНОБИФЕНИЛОВ

Л.А. Онучак, С.П. Котова¹, Е.В. Котов¹

На основании исследования температурной зависимости поверхностного натяжения нематических жидких кристаллов (НЖК) ряда п,п'-алкоксиазоксибензолов и п,п'-алкоксицианобифенилов и температурной зависимости относительной анизотропии коэффициента отражения поляризованного излучения гелий-неонового лазера установлен характер ориентации молекул НЖК относительно свободной поверхности. Найдено, что для НЖК ряда п,п'-н-азоксицианобифенилов ориентация длинных осей молекул перпендикулярна к поверхности во всем температурном интервале существования мезофазы. Для НЖК ряда п,п'-н-алкоксиазоксибензолов температурная зависимость ориентации индивидуальна для каждого гомолога. Параллельная к поверхности или близкая к параллельной ориентация молекул НЖК этого ряда наблюдается при низких температурах мезофазы.

Практическое использование нематических жидких кристаллов (жидкокристаллические дисплеи, жидкокристаллическая термография, жидкокристаллические неподвижные фазы в газовой хроматографии и др.) чаще всего связано с нанесением тонких пленок с заданной ориентацией молекул на различные твердые поверхности [1,2]. В зависимости от величины поверхностного натяжения нематического жидкого кристалла (НЖК) и его соотношения с величиной поверхностного натяжения твердой подложки, а также ее специальной обработки, длинные оси молекул НЖК могут ориентироваться перпендикулярно (гомеотропная ориентация), параллельно (планарная ориентация) и наклонно по отношению к поверхности подложки [3]. В работах [3,4] показано, что особые свойства хроматографических колонок с НЖК, связанные с их высокой селективностью при разделении изомеров органических соединений, различаются для двух предельных случаев ориентации директора относительно стенок капилляров твердого носителя – гомеотропной и планарной. Наилучшие разделительные свойства колонок наблюдаются при планарной ориентации молекул НЖК как относительно поверхности твердого носителя, так и по отношению к свободной поверхности НЖК-газовая фаза. Роль поверхности жидкость-газ в хроматографическом процессе в случае колонок с жидкокристаллическими неподвижными фазами весьма существенна, т.к. вследствие особой структуры НЖК разделяемые вещества плохо растворяются в жидкой пленке и концентрируются у этой межфазной границы. Очевидно, что селективная адсорбция разделяемых веществ на этой поверхности зависит от ориентации длинных осей молекул

¹Физический институт им.П.Н.Лебедева, Самарский филиал

НЖК в поверхностных слоях. Известно, что направление оси легкой ориентации на свободной поверхности НЖК зависит от химической природы жидкокристаллического соединения и может меняться с температурой. Однако сведения о характере ориентации директора на свободной поверхности НЖК крайне ограничены [6,7].

Целью данной работы являлось сопоставление вида температурной зависимости поверхностного натяжения НЖК $\gamma(t)$ с характером ориентации длинных осей молекул на свободной поверхности НЖК-газовая фаза.

Объектами исследования были выбраны широко применяемые в технике и в газовой хроматографии НЖК из гомологических рядов п,п'-ди-н-алкоксиазоксибензолов и п,п'-алкоксицианобифенилов (табл.1)

Таблица 1. Температура фазовых переходов исследованных НЖК

Жидкий кристалл	t_{nI}, C^0	t_{SN}, C^0	t_{NI}, C^0	Растворитель для перекристаллизации
п,п'-Азоксизанол (ПАЗ) $CH_3O - \langle o \rangle - N = N - \langle o \rangle - OH_3C$ $\downarrow$ O	118	—	135,5	гексан
п,п'-Азоксифенетол (ПДФ) $C_2H_5O - \langle o \rangle - N = N - \langle o \rangle - OH_5C_2$ $\downarrow$ O	137,5	—	167	смесь гексана и этилфцетата (5:2)
п,п'-Метоксиэтоксизоксизбензол (МЭАБ) $CH_3O - \langle o \rangle - N = N - \langle o \rangle - OH_5C_2$ $\downarrow$ O	91	—	150	гексан
п,п'-Дигексизоксизоксизбензол (ДГАБ) $C_6H_{13}O - \langle o \rangle - N = N - \langle o \rangle - OH_{13}C_6$ $\downarrow$ O	77	80,5	127	гексан
п,п'- Гептилоксицианобифенил (7 ОЦБ) $C_7H_{15}O - \langle o \rangle - \langle o \rangle - CN$	52	—	74	гексан
п,п'5,0-Октилоксицианобифенил (8 ОЦБ) $C_8H_{17}O - \langle o \rangle - \langle o \rangle - CN$	54	68	82	гексан

1 Экспериментальная часть

Используемые в работе НЖК были очищены методом многократной перекристаллизации из растворителя. Чистоту жидкого кристалла проверяли по температурам фазовых переходов, которые совпадали с литературными [8,9]. Температуры плавления t_{nI} и перехода из нематической в изотропную фазу t_{NI} определяли капиллярным методом на приборе ПТП. Для измерения γ применяли метод "подвешенной капли" [10,11]. Преимуществами этого метода для НЖК, по сравнению с другими известными статическими методами измерения γ ,

Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения анизотропии отраженного света: He-Ne – гелий-неоновый лазер, Л₁, Л₂, Л₃ – линзы, З – зеркало, П – поляризатор, ФП – фотоприемник, М – постоянный магнит, К – кювета с жидким кристаллом, Т – термостат, БП – блок питания, БР – блок регистрации

являются малый расход вещества и отсутствие ориентирующего влияния твердой подложки. Точность измерения $\gamma - \pm 0,1 мН/м$. Эксперименты проводились в высокотемпературной оптической установке в среде газообразного азота (в режиме нагрева). Температуру в камере поддерживали с точностью $\pm 1 C^0$. Перед измерением каплю НЖК выдерживали в течение 10-15 мин. для установления равновесной формы, определяемой действием гравитационной силы (пропорциональной объему капли) и силы межфазного натяжения (пропорциональной поверхности капли).

Для определения ориентации директора на свободной поверхности использовали методику измерения анизотропии отражения поляризованного света [12-15]. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1.

Луч He-Ne лазера ЛГН-107, пройдя через систему линз Л₁Л₂, поляризатор П и отразившись от зеркала З, попадал на поверхность жидкого кристалла под малым углом ($\sim 1^0$) к нормали. Интенсивность отраженного света измеряли с помощью фотоприемника ФД-24К. Кювету с жидким кристаллом помещали в термостат, температуру которого регулировали пропусканием электрического тока через обмотку на стенках термостата.

Для свободной поверхности направление легкого ориентирования директора $\vec{U}$ меняется от параллельного к поверхности до перпендикулярного [10]. Случаи, когда направление легкого ориентирования параллельно к поверхности или составляет некоторый угол с поверхностью, являются вырожденными, т.е. существует непрерывное множество направлений легкого ориентирования. Для получения однородного образца обычно прикладывают магнитное поле $\vec{H}$ под небольшим углом к поверхности. Тогда вырождение снимается путем ориентации длинных осей молекул жидкого кристалла в плоскости, параллельной вектору магнитного поля.

Величина магнитного поля должна быть такой, чтобы магнитная длина когерентности ξ , определяющая толщину переходного слоя, превышала более чем в пять раз длину волны

света [13] :

$$\xi(H) = \sqrt{\frac{K}{\chi_a}} \frac{1}{H} \quad (1)$$

$$\frac{\xi}{\lambda} > 5, \quad (2)$$

где $\chi_a = \chi_{||} - \chi_{\perp}$ – анизотропия магнитной восприимчивости, K – константа упругости. Тогда влиянием магнитного поля на анизотропию отражения поляризованного света можно пренебречь. В данной работе кювету с жидким кристаллом располагали между полюсами постоянного магнита, обеспечивающего поле величиной 1600 Гаусс. В этом случае условие (2) удовлетворялось. Угол наклона магнитного поля к поверхности составлял $2,5^\circ$. Направление магнитного поля изменяли путем поворота магнита вокруг центральной оси.

Экспериментально измеряли интенсивность отраженного света для случаев, когда направление электрического вектора падающего света было параллельно и перпендикулярно направлению магнитного поля. Из этих значений определяли величину относительной анизотропии коэффициента отражения:

$$R = \frac{\rho_{||} - \rho_{\perp}}{\rho_{\perp}}, \quad (3)$$

где $\rho_{\perp}$ и $\rho_{||}$ – коэффициенты отражения света для обыкновенной и необыкновенной волн:

$$\rho_{\perp} = \left(\frac{n_{\perp} - 1}{n_{\perp} + 1} \right)^2, \quad (4)$$

$$\rho_{||} = \left(\frac{n(\theta) - 1}{n(\theta) + 1} \right)^2, \quad (5)$$

$n_{\perp}$ и $n(\theta)$ – показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн, θ – угол между нормалью к поверхности и направлением директора $\vec{U}$.

2 Обсуждение результатов

Температурные зависимости $\gamma(t)$, представленные на рис.2 и 3 для НЖК из ряда п,п'-алкоксицианобифенилов и п,п'-алкоксиазоксибензолов, имеют максимумы, связанные с фазовыми переходами. Такие кривые с экстремумами типичны для НЖК и предсказываются, в частности, молекулярно-статистической теорией поверхностного натяжения Крокстона-Чандрасекара [6]. В соответствии с этой теорией вид функции $\gamma(t)$ существенно различается для двух предельных случаев ориентации длинных осей молекул НЖК по отношению к поверхности. Если не принимать во внимание первый максимум на кривой 2 рис.2 (8 ОЦБ), связанный с переходом смектик-нематик, то зависимости $\gamma(t)$ с резким максимумом (в виде пика) в точке фазового перехода нематик-изотропная фаза t_{NI} , представленные на рис.2 для 7 ОЦБ и 8 ОЦБ, типичны для НЖК с перпендикулярной ориентацией молекул относительно поверхности.

Действительно, эксперименты по измерению коэффициента отражения поляризованного света показали отсутствие анизотропии во всем диапазоне существования мезофазы 7 ОЦБ и 8 ОЦБ, что свидетельствует о перпендикулярной ориентации директора относительно поверхности жидкий кристалл-газ. Такая ориентация сохраняется и в смектической фазе 8

Рис.2. Температурная зависимость поверхностного натяжения γ жидких кристаллов ряда п,п'-алкоксицианобифенилов: 1 - 7 ОЦБ; 2 - 8 ОЦБ

ОЦБ. Переход смектик-нематик для 8 ОЦБ приводил к увеличению абсолютного коэффициента отражения лазерного луча в 1,1 раза. Следует отметить, что согласно литературным данным, близкие к исследованным по своей химической структуре нематические п,п'-алкилцианобифенилы (например, 5ЦБ) ориентируются перпендикулярно поверхности во всем температурном интервале мезофазы [6,7].

Зависимости $\gamma(t)$ для гомологов ряда п,п'-алкоксиазоксибензолов заметно отличаются друг от друга (рис.3). На начальных участках кривых для них наблюдается либо уменьшение наклона $\left|\frac{d\gamma}{dt}\right|$ (ПАА, ПАФ, ДГАБ), либо слабо выраженный максимум (МЭАБ, кривая 4, $t_{np} = -50C^0$). Такое усиление поверхностной упорядоченности при низких температурах нематической фазы характерно для нематиков с параллельной ориентацией молекул на поверхности. Это подтверждают высокие значения относительной анизотропии коэффициента отражения R при низких температурах мезофазы, полученные для НЖК этого гомологического ряда (рис.4).

Для нематиков с параллельной ориентацией молекул на поверхности, не изменяющейся с ростом температуры мезофазы, теория Крокстона-Чандрасекара предсказывает наличие максимума функции $\gamma(t)$ в изотропной фазе. Положительный наклон за точкой перехода t_{NI} в соответствии с этой теорией связан с тем, что при резком падении объемного параметра порядка до нуля в точке перехода t_{NI} и за точкой перехода в поверхностных слоях сохраняется небольшое остаточное значение параметра порядка [6]. Такая зависимость найдена нами только для первого члена ряда – ПАА (кривая 1, рис.3). Для второго члена ряда ПАФ вид функции $\gamma(t)$ близок аналогичной для ПАА, однако максимум функции наблюдается в точке перехода t_{NI} . По-видимому, для ПАФ параллельная ориентация молекул в мезофазе с ростом температуры нарушается, что подтверждается данными по измерению температурной зависимости анизотропии коэффициента отражения (кривая 1, рис.4). Нематический п,п'-метоксиэтоксизазоксибензол (МЭАБ) является первым асимметричным членом гомологического ряда п,п'-алкоксиазоксибензолов. Этот НЖК обладает очень большим температурным диапазоном существования нематической мезофазы (91-150 C^0). Температурная зависимость $\gamma(t)$ МЭАБ в области низких температур мезофазы имеет вид, характерный для нематиков с параллельной ориентацией длинных осей молекул в плоскости поверхности, тогда как в переходной области профиль функции $\gamma(t)$, с резким скачкообразным максимумом в точке перехода t_{NI} более типичен для НЖК с перпендикулярной ориентацией. Действительно, анизотропия коэффициента отражения для МЭАБ заметно падает с ростом температуры и достигает нулевого значения при 135 C^0 ($t_{np} = -15C^0$), что свидетельствует о перпендикулярной ориентации молекул МЭАБ на поверхности в узкой предпереходной области мезофазы (135-150 C^0).

Так как последний из исследованных нами гомологов ДГАБ в узком температурном интервале вблизи точки плавления обладает смектической фазой, то скачкообразное изменение γ в области перехода смектик-нематик характеризует температурную зависимость этого жидкого кристалла. На основании температурной зависимости анизотропии коэффициента отражения для ДГАБ (кривая 3, рис.4) можно сделать вывод о том, что угол наклона директора этого НЖК практически не меняется с температурой.

В заключении следует отметить, что по измеренной зависимости анизотропии коэффициента отражения света R при известных значениях показателей преломления для исследованных НЖК возможно точное определение угла ориентации директора на свободной поверхности и его изменения с температурой.

Рис.3. Температурная зависимость поверхностного натяжения жидких кристаллов ряда п,п'-алкоксиазоксибензолов: 1-ПАА; 2-ДГАБ; 3-ПАФ; 4-МЭАБ

Рис.4. Зависимость относительной анизотропии коэффициента отражения R от приведенной температуры t_{np} для жидких кристаллов ряда п,п'-алкоксиазоксибензолов: 1-ПАФ; 2-МЭАБ; 3-ДГАБ

Работа осуществлена при финансовой поддержке гранта NRY 300 Международного научного фонда и Правительства Российской Федерации.

Литература

- [1] Е.С.Лукьянченко, В.А.Козунов, В.Н.Григос, Успехи химии (1985) 54/2 214.
- [2] Ш.Коньяр, Ориентация нематических жидких кристаллов. Минск: Изд. Университетское, 1986, 101.
- [3] L.T.Greagh, A.R.Kmetz, Mol.Cryst.a.Lig.Cryst. 24 (1973) 59.
- [4] Л.А.Онучак, Г.В.Суржикова, Н.Е.Маслова, Журн.физ.химии. 68/1 (1994) 127.
- [5] Л.А.Онучак, М.С.Вигдергауз, Е.В.Федосова, Журн.физ.химии. 67/4 (1993) 843.
- [6] С.Чандрасекар, Жидкие кристаллы, М.:Мир, 1980. 101.
- [7] В.Н.Матвеев, Е.А.Кирсанов, Успехи химии. 55/8 (1986) 1319.
- [8] D.Demus, H.Demus, H.Zaschke, Flussige Kristalle in Tabellen, Leipzig, 1976.
- [9] Жидкие кристаллы, под ред. С.И.Жданова, М.:Химия, 1979. 317.
- [10] А.Адамсон, Физическая химия поверхностей, М.:Мир, 9-38.
- [11] А.И.Русанов, В.А.Прохоров, Межфазная тензиометрия. Спб.:Химия, 1994.
- [12] M.A.Bouchiat, D.Langevin-Crushon, Physics Letters. 34/6 (1971) 331-332.
- [13] P.Chiarelli, S.Faetti, L.J.Fronzoni, Physique. 44 (1983) 1061-1067.
- [14] P.Chiarelli, S.Faetti, L.Fronzoni, Lettere al Nuovo Cimento. 36/3 (1983) 60-64.
- [15] П.де Жен, Физика жидких кристаллов.М.:Мир, 1977.
- [16] В.Н.Матвеев, Е.А.Кирсанов, Поверхностные явления в жидких кристаллах.М.: Из-во МГУ.1991.

Поступила в редакцию

11.10.95