

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

М.Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ, С.М. БРАТУХИН, В.В. ПОЛИКАРПОВ

ПОВЕДЕНИЕ МЕЗОГЕННОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ НА ГОФРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Представлены результаты компьютерного моделирования поведения бинарной смеси мезогенных арилпропаргиловых эфиров фенолов при различных профилях подложки. Установлены особенности динамики поведения ее при изменении угла между плоскостями подложки.

Создание оптоэлектронных устройств на основе жидкокристаллических материалов связано с подготовкой поверхности ячейки, в которой размещается само соединение. Основная цель такой работы – ориентация вещества вдоль выбранных на поверхности направлений. Одним из простых и часто используемых методов является механическое натирание поверхности, в результате которого образуются канавки [1-2]. Вдоль этих образований укладывается планарным образом жидкокристаллический материал, который обычно представляет собой смесь из мезогенных соединений.

В настоящей статье представлены результаты моделирования бинарной смеси на основе фенилпропаргилового эфира о-нитро фенола ($\Phi\mathcal{E}\phi$) и фенилпропаргилового эфира п-фтор фенола ($\Phi\mathcal{E}\Phi$), находящиеся в равном соотношении 1:1 и ориентированных планарным образом на гофрированной подложке. Сами подложки имеют волнообразную форму, состоящую из пластин, находящихся под различными углами по отношению друг другу (см. табл. 1).

Исследуемая система подвергалась последовательному отжигу. Продольные оси молекул

в исходном кластере располагались параллельно друг другу. Направление директора исходного кластера совпадало с осью OY, а молекулы располагались в плоскостях, параллельных XOY.

Исходный кластер представлял собой параллелограмм $14 \times 14 \times 16$ молекул. После его формирования плоскости молекул подложки разворачивались относительно своих центров. Поэтому между краями соседних плоскостей возникал максимальный и минимальный зазор, как это представлено в таблице.

Методики приготовления и проведения эксперимента описаны в [3-4]. Эксперименты проводились в присутствии электрического поля с напряженностью $1,0 \times 10^7$ В/м, за исключением случая (WE, см. рисунки). Направление вектора напряженности совпадала с нормалью подложки. В процессе моделирования кластер подвергался последовательному температурному отжигу в течение 10 пс.

На рисунках 1-6 представлены результаты сравнительного анализа поведения бинарной смеси в случае плоской (p-180) и гофрированных поверхностей.

Таблица 1. Значения углов между плоскостями гофрированной поверхности, минимальных, максимальных расстояний между ними (X_{\min} , X_{\max}) и расстояний между ближайшими атомами молекул подложки и кластера (Z), а также знаков давления в кластере

№	Угол, градус	X_{\min} , нм	X_{\max} , нм	Z($\Phi\mathcal{E}\Phi$), нм	Z($\Phi\mathcal{E}\phi$), нм	P_{xx}	P_{yy}	P_{zz}
1	30	0,777	0,991	0,244	0,160	-	-	+
2	60	0,671	1,084	0,284	0,207	+	-	+
3	90	0,556	1,139	0,129	0,185	+	+	+
4	120	0,500	1,213	0,225	0,156	+	-	-
5	150	0,449	1,242	0,318	0,209	+	-	-
6	180			0,400	0,400	+	+	+
7	90+	0,556	1,139	0,246	0,270	+	+	+
8	30+	0,486	0,619	0,244	0,160	+	+	+

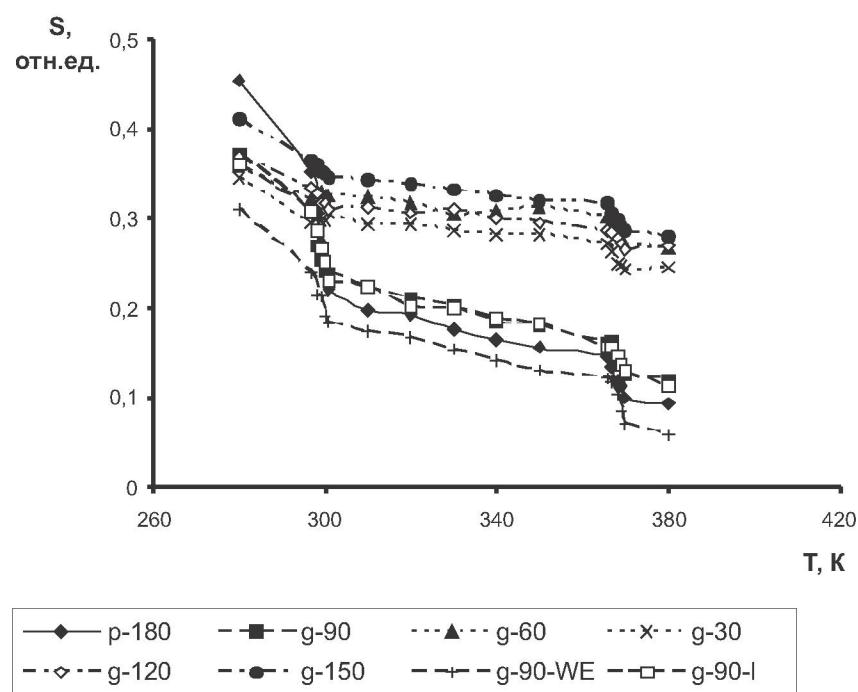


Рис. 1. Температурные зависимости степени упорядоченности смеси при плоской (p—180) и гофрированных (g) подложках

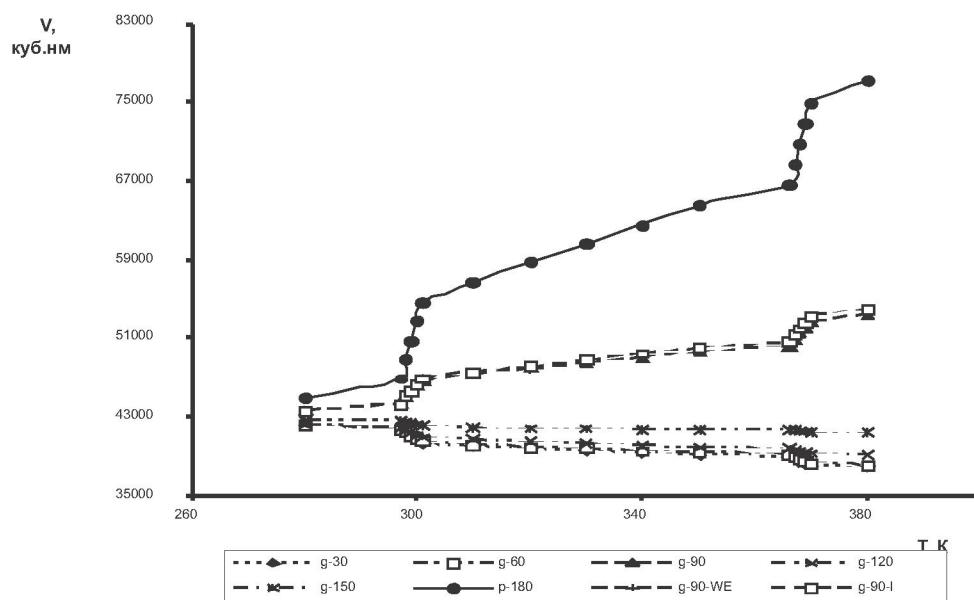


Рис. 2. Температурные зависимости объемов ячеек, в которых располагались исследуемые кластеры с подложкой

Как видно на рис. 1, степень упорядоченности максимальна при 150° , а минимальна в случае отсутствия поля (g-90-WE). В целом же волнообразный профиль подложки приводит к росту этой величины, за исключением случая при 90° (g-90). Анализ данных таблицы показывает, что для этого случая расстояние между ближайши-

ми атомами молекул ФЭФ подложки и кластера минимально. Можно предположить, что это затруднило процессы отклика при температурных воздействиях и могло привести к появлению дополнительных напряжений, способствуя уменьшению степени упорядоченности. Однако увеличение этого расстояния не привело к заметному

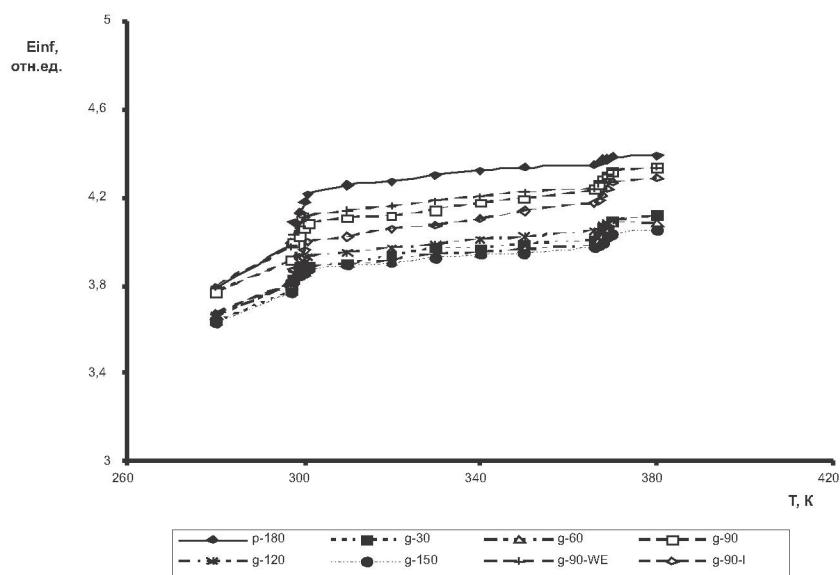


Рис. 3. Температурные зависимости информационной энтропии при различных подложках

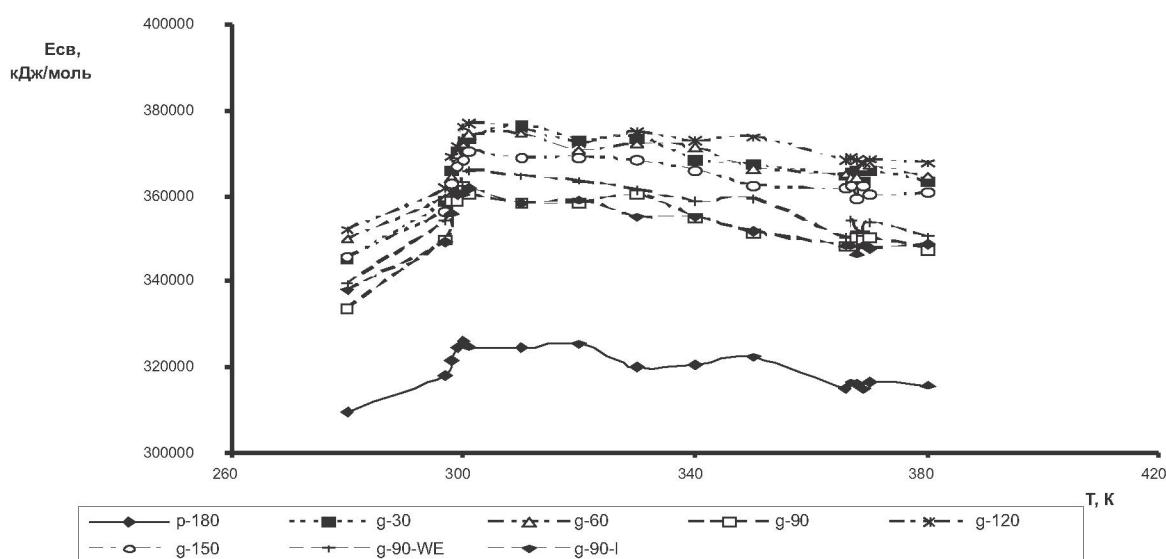


Рис. 4. Температурные зависимости энергии связи при различных подложках

ее росту (кривая g-90-I на рис. 1 и значения 90+ в таблице). Как видно на рис. 1, строгая корреляция между величинами степени упорядоченности и угла между плоскостями в гофрированной подложке отсутствует. Волнообразная форма подложки обычно способствует лучшему сцеплению молекул с ее поверхностью. Очевидно, что определяющим фактором, определяющим наблюдаемые изменения, является межмолекулярное взаимодействие между молекулами подложки и симулируемого кластера.

Как видно на рис. 2, кривые температурных зависимостей объемов ячеек имеют характерные перегибы в точках экспериментально определенных значений температур фазовых переходов [5]. Однако при углах в 30, 60, 120 и 150 градусов происходит уменьшение этой величины. Анализ знака значений давления в кластере по всем направлениям (см. табл. 1) показывает, что для этих случаев характерны отрицательные знаки вдоль директора (OY). Учитывая, что молекулы отжигаемого кластера располагались вдоль

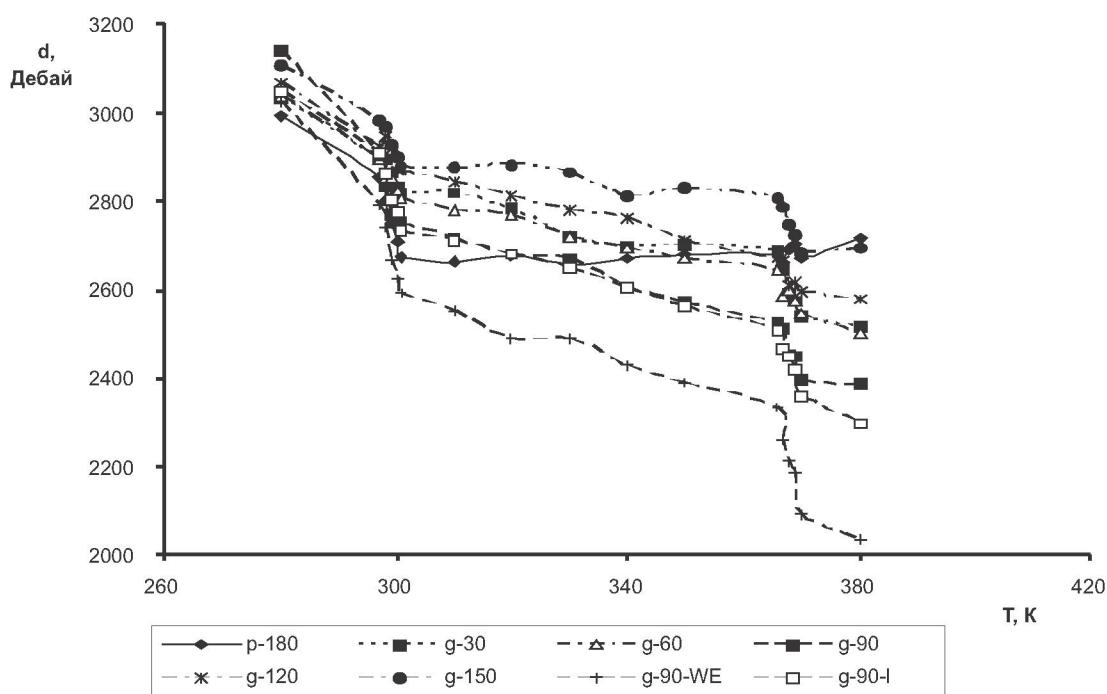


Рис. 5. Температурные зависимости суммарного дипольного момента молекул кластера при различных подложках

канавок гофрированной подложки, можно предположить «проникновение» молекул сквозь имеющиеся зазоры между плоскостями подложки. Действительно, дополнительные исследования, проведенные для случая угла в 30° , (см. в таблице 1 строку 8(30+)), показывают изменения знака давления при уменьшении расстояния между соседними молекулами подложки. В этом случае расстояние между центрами молекул подложки по X составляла 0,5 нм. Уменьшение расстояния привело к необходимости добавления 4 рядов молекул подложки (28 молекул ФЭФ и 28 молекул ФЭо). При этом наблюдается увеличение объема ячейки с ростом температуры.

Температурные зависимости информационной энтропии для всех рассмотренных случаев хорошо согласуются с соответствующими изменениями степени упорядоченности. Хотелось бы отметить наличие перегибов в области температур фазовых переходов, что еще раз подтверждает корректность выбранных условий моделирования.

Как видно на рис. 4, в случае гофрированных подложек энергия связи молекул в кластере существенно возрастает. Различная динамика

при волнообразном профиле позволяет, по-видимому, молекулам приобрести большее сцепление с молекулами подложки, а значит, иметь более плотную упаковку (см. рис. 2). Специфическое межмолекулярное взаимодействие между молекулами подложки и ближайшего слоя кластера при 90° , по всей видимости, является причиной наименьших значений энергии связи для случаев гофрированных подложек.

Изменение суммарного дипольного момента кластера при различных профилях подложек с ростом температуры отжига (рис. 5) хорошо согласуются с ранее рассмотренными зависимостями. Наиболее резко изменяются кривые в случае гофрированных подложек, чего нельзя сказать о случае плоской подложки. Можно предположить, что волнообразный профиль способствует большой подвижности молекул смеси, для которых характерна высокая степень ассоциативности за счет нитро-группы в орто- положении в молекуле ФЭо [5].

Как видно на рис. 6, температурные зависимости распределения пар молекул [3-4] представляют собой асимметричные, хорошо разрешенные кривые. Левая часть кривых практически

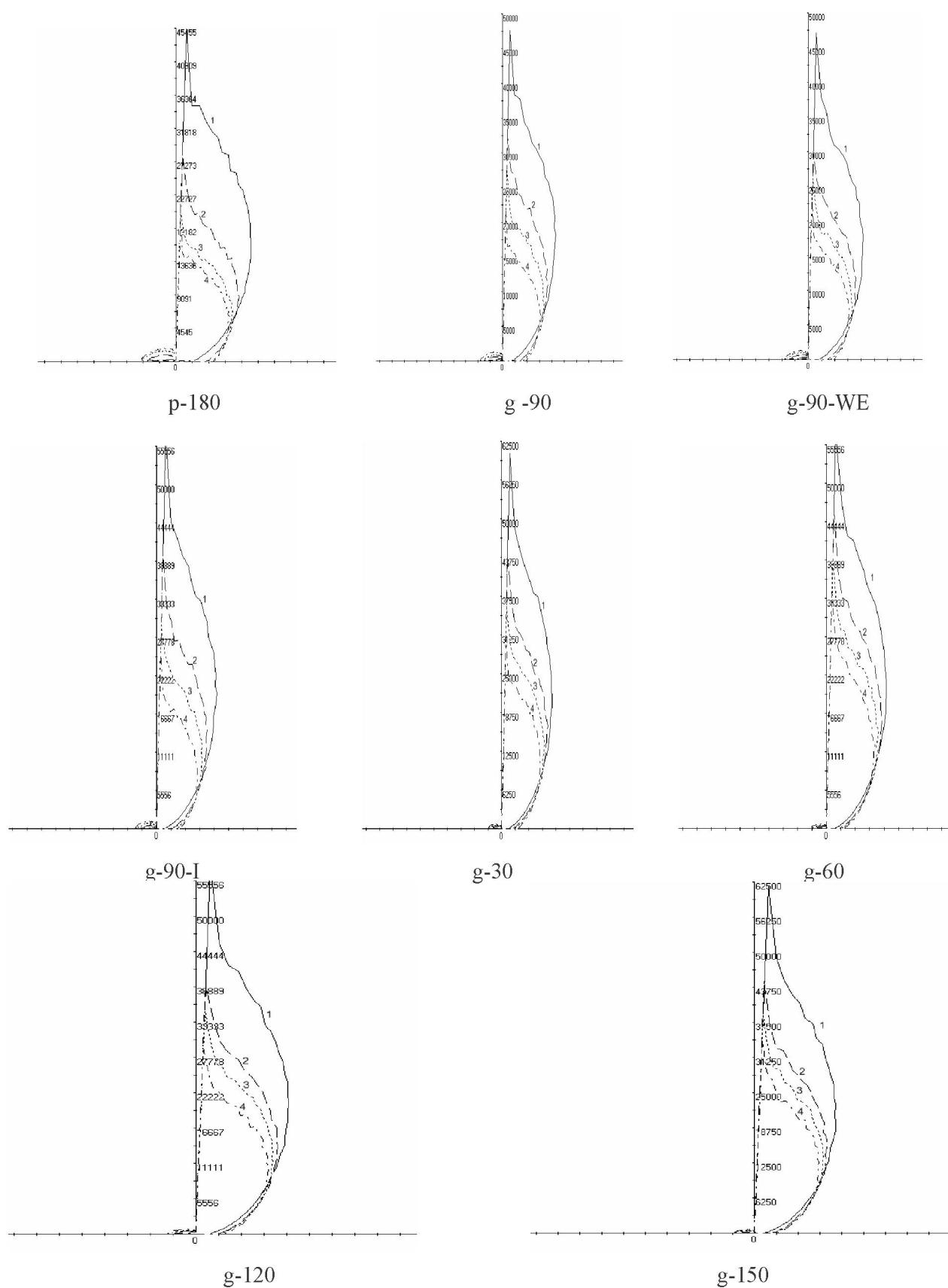


Рис. 6. Функции распределения D пар молекул в кристаллическом состоянии (1), плавлении (2), мезофазе (3) и просветлении (4) при различных подложках

отсутствует, что свидетельствует о высокой упорядоченности [6]. Все тенденции изменения упорядоченности от профиля поверхности, установленные на других характеристиках, имеют хорошее согласие с изменениями максимальных значений этой функции. Увеличение степени упорядоченности хорошо согласуется с ростом ее максимальных значений. Общая точка пересечения кривых в правой части лежит в области 54° .

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что волнообразный рельеф поверхности подложки при планарной ориентации приводит к усилению упорядоченности. Показано, что уменьшение давления вдоль направления директора приводит к более плотной упаковке кластера. Волнообразный профиль способствует увеличению энергии связи в кластере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жак Коньяр. Ориентация нематических жидкких кристаллов и их смесей // Пер. с англ. В.И. Науменко, А.З. Абдулина. Под ред. Г.П. Некрасова. Минск: Университетское, 1986. 104 с.
2. Лукьянченко Е.С., Козунов В.А., Григоров В.И. // Успехи химии, 1985, Т. 54, №2. С.214-238.

3. Agelmenov M.E., Muldakmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. // Molecular Crystals and Liquid Crystals- 2008-Vol. 494-p. 339–352.

4. Агельменев М.Е., Мұлдахметов З.М., Братухин С.М., Пак В.Г., Поликарпов В.В., Яковлева О.А. // Жур. физ. хим., 2008, Т. 82, №5, с. 902-907.

5. Агельменев М.Е. // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2002. – №6. – С.61-67.

6. Мұлдахметов З.М., Агельменев М.Е., Братухин С.М., Поликарпов В.В. // Доклады НАН РК, 2009, №6. С.46-51.

Резюме

Төсөніштің әртүрлі пішіндердегі мезогенді фенолдардың арилпропоргил эфирлері бинарлы қосылыстың іс-әрекетінің компьютерлік модельдеуінің нәтижелері ұсынылған. Төсөніштің жазықтықтары арасындағы бұрыштың өзгеруі кезіндегі оның іс-әрекеті динамикасының ерекшеліктері анықталған.

Summary

The results of the computer modelling of the behaviour of the mezogen arylproporgyl ether of phenols at the different substrate profiles were obtained. The features of its behaviour dynamics at the change of the angle between substrate planes were determined.

Институт органического
синтеза и углехимии,
г. Караганда

Поступила 08.01.09 г.