

Корреляции ориентации частиц в монослойных пленках

© И.В. Кушева, А.В. Максимов

Череповецкий государственный университет,
Череповец, Россия

E-mail: Jarinka111@yandex.ru, a_v_maximov@mail.ru

Для описания упорядоченности в монослойных пленках используются двумерная и трехмерная модели протяженного слоя, состоящего из ориентационно-упорядоченных частиц. В обеих моделях при увеличении расстояния между частицами слоя корреляционная функция убывает до нуля (при значениях параметра „сцепления“ с подложкой $a = 0$) или остается постоянной (при $a \neq 0$, т.е. при учете энергии взаимодействия частиц с подложкой). В последнем случае это означает наличие дальнего ориентационного порядка в слоях. Предложенные модели протяженного монослоя можно использовать для интерпретации данных, полученных с помощью метода светорассеяния и метода молекулярной динамики для пленок Ленгмюра–Блоджетт, если выбрать значение $a = 0.05$, а параметр межчастичного взаимодействия $b = 0.6$ (в трехмерной модели) и $b = 1$ (в двумерной модели). Меньшее значение величины b в модели трехмерного слоя можно объяснить большим эффектом кооперативности межчастичных взаимодействий, чем в двумерном слое.

PACS: 61.30.Vx, 63.22.Ej, 68.18.-g

Пленки представляют большой научный и технологический интерес, связанный с их широким применением. В современных технологиях, например, они служат для защиты поверхностей, используются как покрытия, мембраны, применяются в литографической промышленности. Тонкие пленки проявляют свойства, отличные от свойств трехмерных систем, и поэтому находятся в поле зрения многих экспериментальных и теоретических исследований. Одной из центральных идей при изучении и интерпретации свойств тонких пленок является предположение о большей упорядоченности фрагментов молекул или частиц вблизи поверхности [1].

В физике пленками называют как слоистые структуры толщиной в сотни микрон, так и мономолекулярные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [1]. Промежуточное (по толщине) положение занимают трехмерные полислои, состоящие из нескольких мономолекулярных слоев (порядка 10), способных образовывать при определенных условиях структуры смектического типа. Трехмерные упорядоченные слоистые структуры наблюдаются в биомембранах, *n*-парафинах, сегментированных полиуретанах [1,2].

В работе [3] описаны экспериментальные результаты по оптическому рассеянию света в монослоях ЛБ, образованных на поверхности воды, а в работе [4] на модели сфероцилиндров с помощью метода молекулярной динамики (МД) были изучены их равновесные и динамические свойства.

Целью настоящей работы является расчет и исследование зависимостей межчастичной ориентационной корреляционной функции от параметров взаимодействия между частицами и частиц с подложкой для двумерной и трехмерной моделей протяженного слоя. Другая задача работы заключается в сравнении результатов расчета с данными, полученными методом МД и в экспериментах по оптическому рассеянию света [3,4].

Рассмотрим двумерную (2d) и трехмерную (3d) модели протяженного слоя, состоящего из ориентационно

упорядоченных частиц (рис. 1). При достаточно большой упорядоченности частиц в слое эффективная потенциальная энергия ориентационных взаимодействий между частицами может быть представлена в гармоническом приближении

$$V_{\text{eff}}(\varphi_{n,m,l}) = \frac{1}{2} K_1 \sum_{n,m,l} (\varphi_{n+1,m,l} - \varphi_{n,m,l})^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_{n,m,l} (\varphi_{n,m+1,l} - \varphi_{n,m,l})^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_{n,m,l} (\varphi_{n,m,l+1} - \varphi_{n,m,l})^2, \quad (1)$$

где угол $\varphi_{n,m,l}$ определяет ориентацию частиц в узле квазирешетки (n, m, l) относительно оси порядка, перпендикулярной к поверхности подложки (рис. 1). Константа K_2 характеризует энергию ориентационных взаимодействий

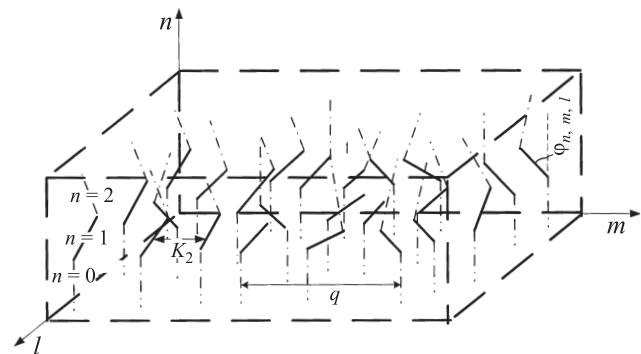


Рис. 1. Модель протяженного монослоя, состоящего из частиц с константой ориентационного взаимодействия K_2 . Величина q характеризует расстояние между частицами, $\varphi_{n,m,l}$ — угол, определяющий ориентацию частиц в узле квазирешетки (n, m, l) относительно оси порядка, перпендикулярной поверхности подложки.

между частицами слоя (в направлениях m, l квазирешетки), а константа K_1 описывает взаимодействие частиц с подложкой (например, с поверхностью воды для пленок ЛБ), т. е. характеризует энергию „сцепления“ с поверхностью слоя [5].

При расчете равновесных и динамических характеристик систем конечных размеров (слоев, доменов и др.) кроме энергии „сцепления“ необходимо учитывать граничные условия. Для моделирования упорядочения в слое, состоящем из частиц ($N = 1$), ориентированных на подложке, будут использованы граничные условия „полусвободные концы“ (или „полужесткие“ [5] граничные условия), учитывающие в рамках используемых моделей [6] эффект дополнительной ориентации частиц за счет взаимодействия их с подложкой: $\varphi_{1, \dots, n_d} = \varphi_{2, \dots, n_d}$ и $\varphi_{0, \dots, n_d} = 0$ ($d = 2, 3$).

Корреляционная функция характеризует средний косинус угла между частицами, находящимися в узлах (m, l) и $(m + q, l)$ квазирешетки, т. е. отстоящими друг от друга на некоторое расстояние q (в числах частиц) вдоль направлений m и l слоя (рис. 1)

$$G_{n,m} = \langle \cos(\varphi_n - \varphi_m) \rangle. \quad (2)$$

При стандартном переходе к нормальным координатам в выражениях (1) и (2) корреляционная функция для моделей протяженного слоя зависит от расстояния между частицами q слоя (выраженного в числах частиц) и приводится к окончательному виду

$$G(q) = \exp \left[-\frac{1}{\pi^{d-1}} \times \int_0^\pi dx_1 \dots \int_0^\pi dx_{d-1} \frac{(1 - \cos qx_1)}{\frac{1}{2}a + b \sum_{i=1}^{d-1} (1 - \cos x_i)} \right], \quad (3)$$

где $d = 2, 3$ и $b = 2K_2/k_B T$, $a = 2K_1/k_B T$ — безразмерные параметры взаимодействия между частицами и частиц с подложкой соответственно.

На рис. 2 приведено сопоставление зависимостей ориентационной корреляционной функции $G(q)$ от расстояния между частицами q , полученных из экспериментальных данных по оптическому рассеянию света [3] и результатов моделирования методом МД [4], а также результатов расчета этой функции для двумерной и трехмерной моделей протяженных монослоев ($N = 1$), состоящих из частиц с „полусвободными концами“ [6,7], и для бесконечно протяженной двумерной системы ($N = \infty$). Видно, что в обеих моделях при увеличении расстояния между частицами слоя корреляционная функция убывает до нуля (при значении параметра „сцепления“ с подложкой $a = 0$) или остается постоянной (при $a \neq 0$, т. е. при учете энергии взаимодействия частиц с подложкой). В последнем случае это означает наличие дальнего ориентационного порядка в слоях [6,7]. Результаты расчета асимптотических значений (при $q \geq 10$) корреляционной функции $G(q)$ на-

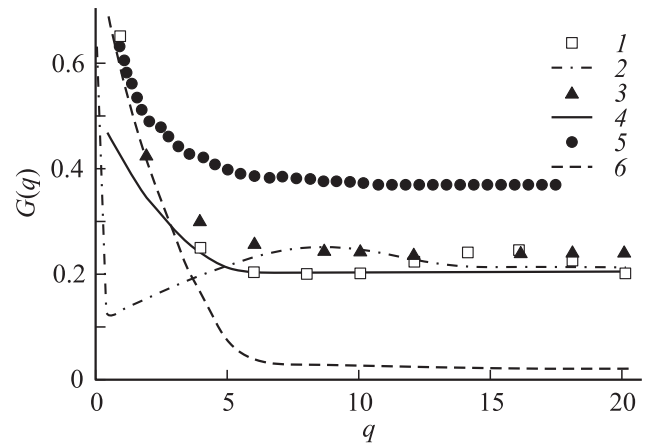


Рис. 2. Зависимости ориентационной корреляционной функции $G(q)$ для протяженных слоев частиц ($N = 1$) от расстояния между частицами q (за единицу принято расстояние между ближайшими частицами). 1 — значения, полученные методом МД для пленок ЛБ в работе [4] (модель сфероцилиндров), 2 — экспериментальные результаты по оптическому рассеянию света [3]. Рассчитанные значения (при полусвободных граничных условиях и значении параметра „сцепления“ с подложкой $a = 2K_1/k_B T = 0.05$): 3 — для модели $2d$ -слоя ($b = 2K_2/k_B T = 1$) [6], 4 — для модели $3d$ -слоя ($b = 0.6$), 5 — для модели $3d$ -слоя ($b = 1$), 6 — для бесконечно протяженной $2d$ -системы ($N = \infty, b = 1$).

ходятся в достаточно хорошем количественном соответствии с данными, полученными с помощью метода молекулярной динамики для модели сфероцилиндров и экспериментальными результатами по оптическому рассеянию света в пленках Ленгмюра–Блоджетт, если выбрать значение параметра „сцепления“ с подложкой $a = 0.05$, а параметр межчастичного взаимодействия $b = 0.6$ (в трехмерной модели) и $b = 1$ (в двумерной модели). Для достижения одного и того же значения параметра дальнего порядка в трехмерных слоях меньшее значение параметра межчастичного взаимодействия b в $3d$ -случае можно объяснить бóльшим эффектом кооперативности в этих слоях.

Список литературы

- [1] А.В. Максимов, Г.М. Павлов. Высокомолекуляр. соединения А **49**, 1239 (2007).
- [2] Н.А. Платэ, В.П. Шибяев. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. Химия, М. (1980). 304 с.
- [3] Y. Tabe, N. Shen, E. Mazur. Phys. Rev. Lett. **82**, 759 (1992).
- [4] M.A. Keiko, T. Yuka, Y. Takahiro, Y. Makoto, Y. Hiroshi. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **413**, 151 (2004).
- [5] М. Клеман, О.Д. Лаврентович. Основы физики частично упорядоченных систем. Физматлит, М. (2007). 679 с.
- [6] A.V. Maximov, S.S. Shevchenko, I.V. Kusheva. The Abstracts of Conf. „Nano Tech. Insight“. Luxor, Egypt (2007). P. 244.
- [7] Г.М. Павлов, А.В. Максимов, С.С. Шевченко, И.В. Кушева. Тез. устн. и стенд. докл. IV Всерос. Каргинской конф. „Наука о полимерах 21 веку“. МГУ, М. (2007). Т. 3. С. 344.