

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Структурные фазовые переходы в ленгмюровских пленках жидких кристалловН. Л. Левшин^{1,a}, П. А. Форш^{1,b}, С. В. Хлыбов¹, С. Г. Юдин²¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.²Институт кристаллографии Российской академии наук.

Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., д. 59.

E-mail: ^anlevshin@inbox.ru, ^bforsh@vega.phys.msu.ru

Статья поступила 08.07.2010, подписана в печать 13.10.2010

Исследованы изотермы адсорбции молекул воды на сверхтонких ленгмюровских пленках, изготовленных на основе жидких кристаллов. Было обнаружено резкое возрастание адсорбционной способности пленок при температурах 75 °С (пленка толщиной 10 монослоев) и 102 °С (5 монослоев), которое объясняется протеканием структурных фазовых переходов при этих температурах.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт, смектические жидкие кристаллы, адсорбция.

УДК: 539.216.2. PACS: 68.47.Pe.

Введение

В последнее время опубликовано несколько работ, посвященных изучению пленок Ленгмюра–Блоджетт, изготовленных на основе жидких кристаллов [1–3]. В работе [4] указывается на изменение ряда свойств пленок жидких кристаллов при уменьшении их толщины. Поэтому при переходе от «объемных» слоев жидких кристаллов к ленгмюровским пленкам следует ожидать изменения свойств этих веществ. Такое изменение может быть связано в первую очередь с уменьшением подвижности молекул жидкого кристалла в ленгмюровской пленке. Более того, нет полной уверенности, что сверхтонкая пленка обладает мезоморфной фазой.

В качестве объекта исследования был выбран жидкий кристалл паратетрадецилоксисбензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата (ТДОБАМБЦ), «объемные» свойства которого достаточно подробно изучены. В качестве метода регистрации фазовых переходов в ленгмюровских пленках был использован предложенный в предыдущих работах метод, заключающийся в измерении изотерм адсорбции молекул из газовой фазы при различных температурах (см., например, [5]). Прохождение температуры структурного фазового перехода сопровождается резким возрастанием числа адсорбированных молекул на поверхность пленки. Целью настоящей работы является обнаружение фазовых переходов в ленгмюровских пленках жидких кристаллов ТДОБАМБЦ.

Методика измерений

Исследованные образцы представляли собой пленки, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт на основе соединения Шиффа ТДОБАМБЦ. Это соединение является сегнетоэлектрическим жидким кристаллом (смектиком С*) в интервале температур 54–70 °С [1]. Величина спонтанной поляризации составляет $P_s \approx 10^{-9}$ Кл·см⁻². Химическая

формула ТДОБАМБЦ: $C_{14}H_{29}O-C_6H_{14}-CH=N-C_6H_4-CH=C(CN)-COO-CH_2C^*H(CH)_3C_2H_5$. Звездочкой отмечен атом углерода, обеспечивающий хиральную структуру вещества. Дипольный момент, направленный под углом к директору, создается группой CN. Для получения пленок использовался раствор ТДОБАМБЦ в хлороформе с концентрацией $(1 \div 3) \cdot 10^{-2}$ вес.%. Предварительно было исследовано поведение монослоя этого вещества на поверхности воды — измерена зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу (π -А-изотерма) при температурах 21–28.5 °С (рис. 1).

Анализ формы этой зависимости позволяет выделить три участка на π -А-изотерме, которые соответствуют трем фазовым состояниям: «газовому» в области поверхностного давления менее $1 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, «жидкоконденсированному» при $1\text{--}5 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ и состоянию при

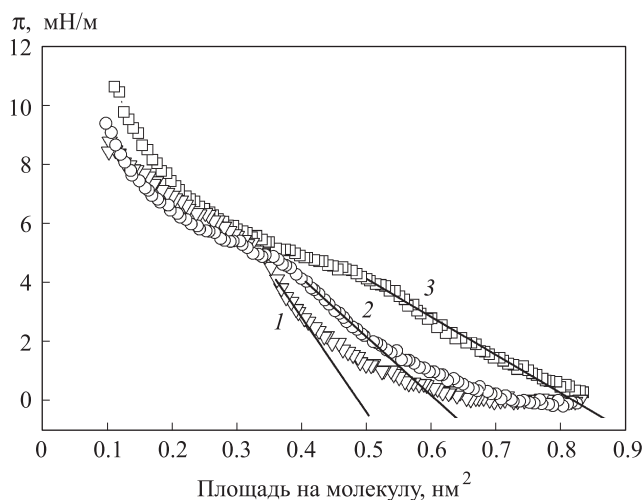


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления π от площади на одну молекулу ТДОБАМБЦ при различных температурах: 1 — 21 °С, 2 — 24.5 °С, 3 — 28.5 °С

поверхностном давлении свыше $5 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, которое связано с агрегацией молекул. Форма π - A -изотерм изменяется при повышении температуры. Уменьшение наклона кривой в области перехода от «жидкоконденсированного» к состоянию, в котором происходит агрегация молекул, соответствует увеличению площади, занимаемой одной молекулой, при росте температуры измерений. Соответствующие касательные к кривым показаны на рис. 1. Пересечение касательных с осью абсцисс позволяет установить, что при увеличении температуры измерений от 21°C до 28.5°C площадь, приходящаяся на одну молекулу, возросла с 0.48 нм^2 до 0.87 нм^2 , т. е. в 1.8 раза.

Пленки ТДОБАМБЦЦ получали методом Ленгмюра–Шефера (горизонтальный лифт). Этот метод позволяет получать пленки с одной стороны подложки. В качестве подложек использовались кварцевые резонаторы частотой 5 МГц, на которые наносились пленки толщиной 5 и 10 монослоев. Измерение количества адсорбированных молекул N_a проводилось методом «пьезорезонансных кварцевых весов» [6]. Рабочая площадь геометрической поверхности ленгмюровской пленки на резонаторе $\sim 30 \text{ мм}^2$. Чувствительность метода при адсорбции составляла $\sim 5 \cdot 10^{12}$ молекул. Погрешность измерений величины N_a определялась точностью регистрации давления паров адсорбата (p) и не превышала 5%. Отклонения температуры во время экспериментов не превышали 0.5 К. В предыдущих работах [5, 7] нами было показано, что адсорбция ряда молекул из газовой фазы на ленгмюровских пленках может приводить к их набуханию, т. е. в процессе адсорбции может изменяться площадь адсорбентов. Поэтому в настоящей работе мы также не нормировали количество адсорбированных молекул на величину площади.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции молекул воды на пленках ТДОБАМБЦЦ толщиной 5 монослоев при нескольких температурах. Напуск адсорбата осуществлялся при комнатной температуре, поэтому с повышением температуры измерений диапазон p/p_s (p_s — давление насыщенных паров) резко снижался. Время установления адсорбционного равновесия, как правило, не превышало 30 мин. Аналогичное время наблюдалось и при адсорбции воды на поверхности пленок PVDF [7] и VDF-TrFE [5].

Перед измерениями образцы вакуумировались в течение суток. Затем пленки выдерживались в вакууме при температуре измерения, и только после этого проводились напуски адсорбата. Все изотермы адсорбции были полностью обратимы. С повышением температуры число адсорбированных молекул N_a вначале уменьшалось (что обычно и наблюдается вдали от температуры перехода), а затем резко возрастало (при одном и том же значении p/p_s) вплоть до температуры 102°C (пленка толщиной 5 монослоев) и 75°C (10 монослоев). При температурах, превышающих максимум N_a , наблюдалось быстрое снижение числа адсорбированных на пленке молекул H_2O . На рис. 3 представлены зависимости $N_a(T)$, полученные из изотерм адсорбции, которые отчетливо иллюстрируют характер изменения

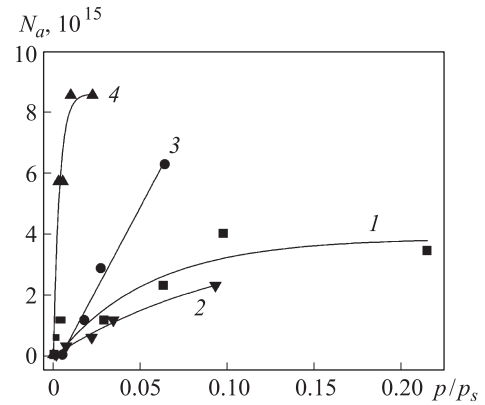


Рис. 2. Изотермы адсорбции молекул воды на пленке ТДОБАМБЦЦ толщиной 5 монослоев. Температура измерений T , $^\circ\text{C}$: 1 — 45, 2 — 65, 3 — 75, 4 — 102

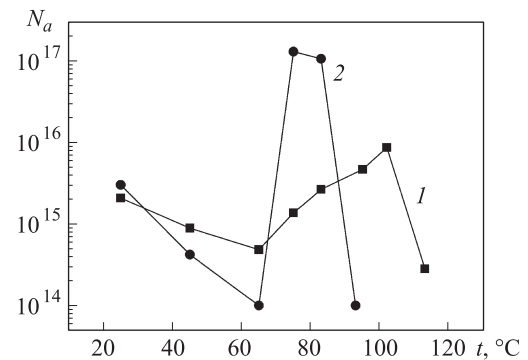


Рис. 3. Зависимости числа адсорбированных молекул от температуры: 1 — пленка 5 монослоев ($p/p_s = 0.02$), 2 — пленка 10 монослоев ($p/p_s = 0.05$)

величины N_a с температурой на пленках различной толщины.

Остановимся на причинах возрастания адсорбционной способности пленок ТДОБАМБЦЦ при увеличении температуры. В настоящее время структура и характер связей в ленгмюровских пленках, изготовленных на основе жидких кристаллов, не ясны. Вместе с тем с достаточной степенью достоверности можно сказать, что молекулы ТДОБАМБЦЦ могут быть связаны между собой слабыми вандерваальсовыми силами. Эти связи могут разрушаться под действием молекул адсорбата. Структурный фазовый переход сопровождается активацией молекул, входящих в состав пленки, что способствует процессу диффузии молекул адсорбата вглубь пленки. После прохождения температуры фазового перехода структура пленки становится менее подвижной и количество адсорбированных молекул уменьшается. Небольшие по размерам молекулы H_2O могут проникать по всему объему пленки. Подобные предположения подтверждаются данными рис. 3, из которого следует, что с ростом толщины пленки увеличивается ее адсорбционная способность. Таким образом, в данном случае мы имеем дело с «объемным» фазовым переходом в отличие от «поверхностных» структурных превращений, исчезающих с увеличением числа слоев [7, 8]. Резкое возрастание числа адсорбированных молекул с увеличением толщины пленки свидетельствует о том, что подвижность молекул ТДОБАМБЦЦ рез-

ко уменьшается при снижении числа слоев пленки. Следует, по-видимому, ожидать, что достаточно толстые ленгмюровские пленки, изготовленные на основе жидких кристаллов, будут приближаться по свойствам к «объемным» образцам жидких кристаллов.

Обсудим факт понижения температуры фазового перехода в пленке при увеличении числа слоев от 5 до 10. Такое изменение температуры фазового перехода является несколько неожиданным. Обычно высокотемпературная фаза обладает более высокой симметрией. Уменьшение числа слоев повышает роль поверхности, обладающей меньшей симметрией, чем трехмерный объем. Поэтому переход в низкотемпературную низкосимметричную фазу облегчается с уменьшением толщины пленки, и температура фазового перехода снижается. По-видимому, дело обстоит в следующем. В интервале температур 40–110°С наблюдается целый ряд превращений в «объемных» пленках ТДОБАМБЦЦ (твердое состояние — смектик С* — смектик А — изотропная фаза) [1]. Поэтому мы можем наблюдать различные фазовые переходы в пленках, имеющих толщину 5 и 10 монослоев. Ограничение подвижности молекул жидкого кристалла, связанное с малым числом слоев, может сделать какие-либо переходы невозможными. Кроме того, ориентироваться на те или иные температуры фазовых превращений в «объемных» пленках ТДОБАМБЦЦ для определения фаз выше или ниже температуры перехода в ленгмюровской пленке вряд ли корректно, так как при уменьшении числа слоев температура фазового перехода может сдвигаться. Резюмируя вышесказанное, отметим, что для выяснения природы обнаруженного фазового перехода требуются дополнительные исследования другими методами.

Заключение

В настоящей работе были обнаружены структурные фазовые переходы в сверхтонких ленгмюровских пленках. Температура фазового перехода зависела от числа слоев в пленке и повышалась при уменьшении толщины пленки. Таким образом, в сверхтонких ленгмюровских пленках наблюдаются структурные превращения, причем число фазовых переходов и температура их протекания не соответствуют критическим температурам, наблюдаемым в «объемных» образцах жидких кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-08-00362-а).

Список литературы

1. Lazarev V.V., Blinov L.M., Palto S.P., Yudin S.G. // *Thin Solid Films*. 2008. **516**. P. 8905.
2. Decher G., MacLennan J., Sohling U., Reibel J. // *Thin Solid Films*. 1992. **2**. P. 504.
3. Bardosova M., Tredgold R.H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. **355**. P. 289.
4. Долганов В.К. // *УФН*. 2005. № 7. С. 779.
5. Левшин Н.Л., Пестова С.А., Юдин С.Г. // *Коллоид. журн.* 2001. **63**, № 2. С. 229.
6. Бажанова А.Е., Савельева З.И. // *Журн. физ. химии*. 1969. № 6. С. 1818.
7. Левшин Н.Л., Юдин С.Г. // *Высокомолекуляр. соед. Сер. Б*. 2004. **46**, № 11. С. 1981.
8. Левшин Н.Л., Юдин С.Г., Крылова Е.А., Златкин А.Т. // *Журн. физ. химии*. 2008. **82**, № 9. С. 1.

Structural phase transitions of the Langmuir liquid crystal films

N. L. Levshin^{1,a}, P. A. Forsh^{1,b}, S. V. Khlybov¹, S. G. Yudin²

¹*Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

²*Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow 119333, Russia.*

E-mail: ^anlevshin@inbox.ru, ^bforsh@vega.phys.msu.ru.

Adsorption isotherms of water molecules on hyperfine Langmuir liquid crystal films were investigated. The sharp increase of adsorption capacity by temperature 75°С (film thickness is 10 monolayers) and 102°С (film thickness is 5 monolayers) was discovered. The behavior of structural phase transitions by these temperatures explains the increase.

Keywords: Langmuir–Blodgett films, smectic liquid crystal, adsorption.

PACS: 68.47.Pe.

Received 8 July 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2011).

Сведения об авторах

1. Левшин Николай Леонидович — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-17-92, e-mail: nlevshin@inbox.ru.
2. Форш Павел Анатольевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: forsh@vega.phys.msu.ru.
3. Хлыбов Сергей Владимирович — аспирант; тел.: (495) 939-17-92, e-mail: floyd2007@mail.ru.
4. Юдин Сергей Георгиевич — докт. техн. наук, вед. науч. сотр.; тел.: (495) 334-24-83, e-mail: lbi@ns.crys.ras.ru.