

Б. А. Алтоиз*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова***Термодинамическая модель жидкокристаллического состояния немезогена**

В рамках термодинамической модели эпитропной жидкокристаллической фазы получена оценка температуры плавления и температурного интервала существования ориентационно упорядоченной фазы нитробензола. Метастабильное жидкокристаллическое состояние немезогена стабилизируется полем поверхностных сил подложки.

В суспензиях в сверхтонких прослойках жидкости могут возникать полимолекулярные ориентационно упорядоченные эпитропные жидкокристаллические (ЭЖК) слои, способные изменять свойства дисперсной системы и влиять на процессы, протекающие в ней. Сложившиеся представления [1,2] о механизме образования ЭЖК фазы, связывают ее возникновение не только со специфическими анизотропными межмолекулярными взаимодействиями, подобными для мезогенов, но и с одновременным проявлением дальнедействующих и короткодействующих сил лиофильной твердой подложки. В основе этих представлений об эпитропной мезофазе лежат известные теоретические модели, разработанные для традиционных термотропных мезофаз.

В микроскопической теории нематической мезофазы Майера-Зауппе [3], ориентационная упорядоченность в нематике возникает вследствие действия анизотропной диполь-дипольной составляющей дисперсионных молекулярных сил. В приближении самосогласованного поля рассматривается эффективный потенциал молекулы (зависящий от ее ориентации) в поле соседних молекул, который обеспечивает жидкокристаллическое состояние с определенной величиной параметра дальнего ориентационного порядка S .

Наблюдаемые [4] отличия величины параметра S мезогена (в его ЖК состоянии) в поле поверхностных сил подложки (и немезогена [5] в его ЭЖК фазе) от значения S в объеме указывают на изменение межмолекулярного потенциала в этой области, которое может быть связано с образованием вблизи подложки димеров. Об этом свидетельствуют как замеченные [6,7] особенности параметров электронно-колебательных полос в тонких прослойках нематического ЖК (5ЦБ), так и проведенные эксперименты [8] по исследованию зависимости диэлектрической проницаемости прослоек 5ЦБ от их толщины. Из результатов этих экспериментов следует, что вблизи от поверхности подложки концентрация димеров молекул мезогена с антипараллельной ориентацией жестких дипольных моментов повышена.

Анизотропный межмолекулярный потенциал, способствующий организации ориентационной упорядоченности в пристенных слоях и *немезогенных жидкостей*, также имеет свои особенности, связанные с ассоциацией молекул вблизи подложки. Сделать такой вывод позволяют результаты диэлектрических измерений ЭЖК фазы нитробензола [9] и спектральных исследований [10] этой фазы анизола. Последние подтвердили ранее замеченные нами [11] изменения формы спектральных полос при уменьшении толщины слоя этой фазы нитробензола на кварцевой подложке. В серии нормированных спектров ЭЖК фазы исследованных жидкостей авторами [10] были замечены изобестические точки, что свидетельствует о существовании в ЭЖК фазе нескольких типов поглощающих центров. Для определения числа таких центров серия экспериментальных спектров была преобразована (методом Грамма-Шмидта) в серию ортогональных спектров. Это позволило установить, что последние представляют собой суперпозицию двух независимых спектров, один из которых преобладает в тонких слоях ЭЖК, т.е. вблизи у поверхности подложки, а другой — в более толстых, более удаленных от нее. Поглощающие центры, ответственные за эти спектры, были сопоставлены с мономерами и димерами препаратов и расчеты позволили получить зависимость концентрации димеров и мономеров от расстояния до подложки.

Ясно, что такая двухкомпонентная модель [10] ЭЖК фазы усложняет применение молекулярно статистической теории для построения ее строгой микроскопической модели, учитывающей влияние подложки. Кроме того, метод молекулярного поля полностью пренебрегает эффектами ближнего порядка, а эти эффекты четко проявляются в непосредственной близости от фазовых переходов. Упрощенные статистические модели Изинга [12-14] организации ориентационной упорядоченности молекул вблизи ориентирующей подложки позволяют лишь оценить вклады различных взаимодействий в пристенной области.

Заметим, что в соответствии с теорией Майера-Зауппе, при максимальной температуре T^{**} ($T^{**} \sim 1,011 T_c$, T_c температура плавления нематика), выше которой уже не может существовать нематическая мезофаза даже в перегретом состоянии, величина скалярного параметра ориентационной упорядоченности нематик $S^{**} = 0,42$.

Термодинамическая теория фазовых переходов Ландау также описывает основные черты фазового перехода нематик — изотропная жидкость. На основе этой теории де Жен предложил [15] феноменологическое описание предпереходных эффектов в ЖК. По Ландау плотность избыточной (связанной с ориентационной упорядоченностью молекул) свободной энергии упорядоченной системы разлагается в ряд по степеням скалярного параметра порядка:

$$\Delta \mathfrak{F}_s = 1/2 \cdot A(T - T^*) S^2 - 1/3 \cdot B S^3 + 1/4 \cdot C S^4 + \dots, \quad (1)$$

где T^* — температура, ниже которой устойчивой является уже только нематическая фаза. На основе такого выражения также получают семейства температурных зависимостей плотности избыточной свободной энергии $\Delta\mathcal{F}_s = f(S, T)$, подобные таким же кривым в микроскопической теории [3]. Эти зависимости имеют два неравнозначных минимума как в интервале температур метастабильного (“перегретого”) состояния нематической фазы $T^{**} > T > T_c$ (T_c — температура фазового перехода N-I), так и интервале метастабильного (“переохлажденного”) состояния изотропной жидкости $T_c > T > T^*$. Изменение параметра порядка с температурой для нематиков описывается в этой теории степенной зависимостью (с критическим показателем 1/2).

Жидкости, образующие в пристенных слоях ЭЖК фазу, относятся к мезогенам. При плавлении из кристаллического состояния в объеме они становятся изотропной фазой, а при охлаждении сразу переходят в кристаллическое состояние, так как даже при самой низкой температуре существования жидкой фазы — при температуре кристаллизации ориентирующие силы межмолекулярного взаимодействия в них недостаточны для организации стабильной в объеме ориентационно упорядоченной мезофазы. Устойчивое жидкокристаллическое состояние у таких жидкостей может существовать (по крайней мере, теоретически) лишь в переохлажденном состоянии, а при температурах выше температуры плавления мезофазное состояние в них метастабильно.

Однако, в пристенных слоях таких жидкостей, образованных на лиофильных твердых поверхностях, дальнедействующие поверхностные силы могут стабилизировать метастабильное ЖК состояние [1,2].

Пунктиром на рис.1 показано значение ориентационной части свободной энергии $\Delta\mathcal{F}_s^{ms}$, соответствующее метастабильному (не абсолютному) минимуму зависимости $\Delta\mathcal{F}_s = f(S)$ при двух температурах T_2 и T_3 ($T_3 > T_2 > T_c$), а сплошная кривая показывает зависимость от расстояния до поверхности твердой подложки свободной энергии, обусловленной поверхностными силами. На расстояниях $d \leq d_s$ суммарная избыточная часть свободной энергии отрицательна и ЭЖК фаза будет термодинамически устойчивой в этой области расстояний до поверхности подложки. На больших расстояниях $d > d_s$ ЭЖК фаза неустойчива и может существовать только объемная изотропная жидкость.

Такая физическая модель [1] поясняет, во-первых, структурную однородность эпипотропной мезофазы, представляющей собой стабилизированное полем поверхностных сил (а вне этого поля метастабильное) жидкокристаллическое состояние, обладающее одинаковым ориентационным упорядочением (и одновременно однородностью всех физических свойств, определяющих степень ориентационной упорядоченности S) во всем слое $d < d_s$. Во-вторых, поясняется существование резкой фазовой границы (при $d = d_s$), разделяющей ЭЖК фазу от объемной, изотропной жидкости.

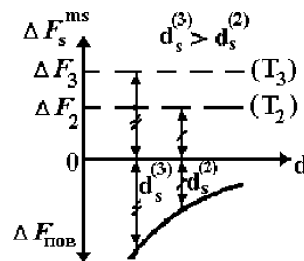


Рис. 1. К энергетической схеме [1,2] стабилизации ЭЖК фазы в пристенном слое. Пунктир: значения ориентационной части (обусловленной поверхностными силами) плотности свободной энергии ΔF_s^{ms} метастабильного состояния жидкости для двух температур T_2 и T_3 ($T_3 > T_2 > T_c$); сплошная линия: зависимость $\Delta F_{пов}(d)$ плотности свободной энергии слоя жидкости от его расстояния до поверхности подложки.

Очевидно, что значение параметра порядка S в эпитропной мезофазе должно быть меньше S_c — минимально допускаемого теорией для объемной ЖК фазы, что и подтверждается экспериментально ($S \approx 0,25 \pm 0,3$). С повышением температуры возрастает и значение ΔF_s^{ms} и, в соответствии с опытом, должны убывать и равновесная толщина ЭЖК фазы d_s и значение параметра порядка S в ней. Заметим, что, в отличие от теории Майера-Заупе, минимально допустимое феноменологической теорией Ландау значение параметра порядка (метастабильного ЖК состояния) меньше и составляет (при T^{**}) $S^{**} = 0,32$, что близко к величине параметра упорядоченности в ЭЖК слоях.

Малое, меньшее, чем минимальное в нематиках, значение S в ЭЖК позволяет, как и для термотропных ЖК, применить к ним модель Ландау. При этом будем полагать слой ЭЖК однородным, игнорируя послойный характер его ориентационного плавления. В рамках такой модели, используя экспериментально установленную температурную зависимость $S(T)$, проведем оценку температуры T_c и величину температурной области стабильности ($T < T_c$) и метастабильности ($T_c < T < T^{**}$) этой фазы.

Для этого необходимо сопоставить результаты структурных и термодинамических исследований ЭЖК нитробензола. Именно такой прием позволил в [16] оценить величину T^* . С одной стороны автором [16] использовались данные [17] по величине теплоемкости весьма тонких прослоек нитробензола, полученные из оригинальных калориметрических измерений (в дисперсной системе нитробензол — порошок кварца). С другой стороны, использовались экспериментальные результаты изучения зависимости параметра порядка в слоях ЭЖК фазы нитробензола от температуры — $S(T)$, полученные в первых опытах применения разработанного метода [18] установления величины параметра S измерением дихроизма собственных интен-

сивных полос поглощения препарата (см. рис.2, прямая 1). Для возможности сопоставления в спектральных опытах, как и в калориметрических экспериментах, кварцевые стекла лиофилизировались хромовой кислотой («стандартная» обработка). Заметим, однако, что не вполне совершенная методика проведения этих опытов (наличие неконтролируемых изменений профиля сканируемой клиновидной прослойки препарата при повышенных температурах), приводила к значительным погрешностям в искомой зависимости $S(T)$, а потому грубой и весьма завышенной оценке T^* , значительно превышающей температуру плавления кристаллического нитробензола в изотропную жидкость ($T_{пл} \sim 279$ К).

Результаты последующих более тщательных измерений [19] степени ориентационной упорядоченности, существующей в таких слоях при различных температурах в интервале 282–323 К, также приведены на рис.2. (экспериментальные точки).

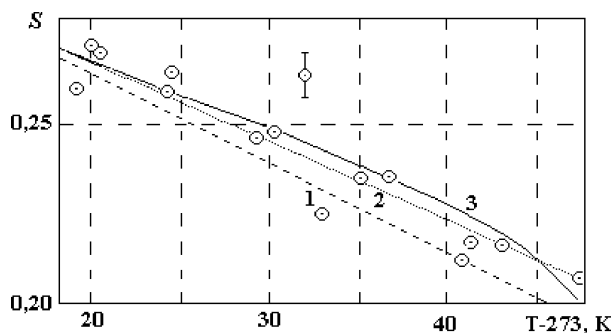


Рис. 2. Температурная зависимость параметра S дальнего ориентационного порядка в ЭЖК фазе нитробензола на кварцевой подложке, лиофилизированной хромовой кислотой. Прямая 1 — линейная аппроксимация экспериментов [18]. Прямая 2 — линейная аппроксимация результатов [19]. Кривая 3 — аппроксимация экспериментальной [19] зависимости $S(T)$ по уравнению (9).

Следуя расчетной схеме [16], проведем оценку T^* (К) по более корректно установленной зависимости $S(T)$. *Линейная аппроксимация* $S(T)=S_0+\tau_s T$ (рис.2, прямая 2) определяется коэффициентами уравнения:

$$S = 2,583 - 2,26 \cdot 10^{-3} T,$$

(коэффициенты корреляции: $\rho=0,864$, Пирсона $F=95,3$), или:

$$S = 1,966 - 2,26 \cdot 10^{-3} (T - 273,1). \quad (10^\circ \leq T - 273 \leq 50^\circ) \quad (2)$$

Экспериментально измеренная в калориметрических опытах [17] температурная зависимость скачка теплоемкости при переходе ЭЖК (по терми-

нологии авторов — “граничной”) фазы нитробензола в изотропную жидкость может быть аппроксимирована квадратичной функцией:

$$\Delta C_v = \alpha T - \beta T^2, \quad (3)$$

при этом коэффициенты аппроксимации имеют [16] значения: $\alpha = 1,88 \cdot 10^3$ (Дж/м³К) и $\beta = 4,95$ (Дж/м³К²).

Плотность свободной энергии f связана при фазовом переходе со скачком теплоемкости соотношением:

$$(\partial^2 f / \partial T^2)_{T,V} = -\Delta C_v / T. \quad (4)$$

Поэтому для второй производной изобарно-изотермического потенциала по температуре $(\partial^2 f / \partial T^2)_{T,V}$ из (4) для ее зависимости от тех же экспериментальных значений параметров α и β получим линейное по температуре выражение:

$$(\partial^2 f / \partial T^2)_{T,V} = -\alpha + \beta T. \quad (5)$$

Нетрудно показать, что аналогичную линейную температурную зависимость для $(\partial^2 f / \partial T^2)_{T,V}$ можно получить, если в (1) положить (для «слабого» перехода первого рода) B (и тем более C) малым.

Для этого ограничимся в (1) лишь первым членом разложения $\Delta \mathfrak{S}_s = f(S, T)$ по степеням порядка S . Затем для этого ряда используем линейную аппроксимацию (2) экспериментальных данных [19] по $S(T)$. Тогда для такого упрощенного разложения $f(S)$ имеем:

$$f = f_0 + 1/2 \cdot A \cdot (T - T^*) \cdot S^2(T). \quad (6)$$

Дифференцируя (6), с учетом линейной аппроксимации (2), получим:

$$(\partial^2 f / \partial T^2)_{T,V} = -(2A \tau_s S_0 + A \tau_s^2 T^*) + 3A \tau_s^2 T. \quad (7)$$

Из (5) и (7) искомая температура T^* как функция параметров α , β , τ_s и S_0 имеет вид:

$$T^* = 3\alpha / T - 2S_0 / \tau_s. \quad (8)$$

Подстановка экспериментальных значений параметров зависимостей (3) и (2) дает для величины T^* уже меньшее значение $T^* \sim 315$ К, но которое также превышает температуру $T_{пл}$ плавления нитробензола.

Такой результат может быть связан не только с принятыми исходными допущениями модели, но и с тем, что линейная аппроксимация (2) экспериментальной температурной зависимости $S(T)$ и упрощенное разложение (6) не вполне корректны. Отметим также, что получить оценку температуры T_c — температуры фазового перехода ЭЖК — изотропная фаза в рамках такого сопоставления не представляется возможным.

Оценить значение температуры T^* обсуждаемой термодинамической

модели ЭЖК можно, не опираясь на данные термодинамических опытов, а применяя к процессу ориентационного плавления ЭЖК теорию фазовых переходов Ландау более последовательно. Для этого используем известную [3,15] температурную зависимость $S(T)$ с критическим показателем $1/2$, следующую из (1), — более полного, чем (6), разложения $f(S)$:

$$S = q \cdot \left[1 + \left(1 - \frac{T - T^*}{T^{**} - T^*} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (9)$$

Видно, что представление функции $S(T)$ *степенной зависимостью* позволяет провести оценку величины не только искомой T^* , а и других параметров (9) модели: q и T^{**} . С этой целью результаты экспериментально установленной зависимости $S(T)$ были аппроксимированы (см. рис.2, кривая 3) уравнением (9). В результате проведенной аппроксимации рассчитанные (корреляция: $\rho=0,88$, $F=51,2$) значения параметров (9) составили: $q=0,147$; $T^* \approx (273,1+3)$ К; $T^{**} \approx (273,1+54)$ К. Такая величина T^* представляется более корректной, чем полученная выше, а величина максимальной температуры существования ЭЖК нитробензола T^{**} в целом согласуется с экспериментом. Таким образом, температурный интервал существования эпитропной мезофазы нитробензола (на поверхности кварца, обработанной хромовой кислотой) составляет $\Delta T = (T^{**} - T^*) \sim 51$ К.

Кроме того, используя такой подход, можно оценить и величину T_c — “условной” температуры плавления ЭЖК фазы. Оценка величины этой температуры фазового перехода ЭЖК — изотропная жидкость T_c может быть проведена по известному [3], следующему из теории Ландау для нематического ЖК, соотношению:

$$T_c = T^* + 8/9 \cdot (T^{**} - T^*), \quad (10)$$

Значение температуры плавления ЭЖК, рассчитанное по (10), составляет величину $T_c \approx (273,1+48)$ К.

С учетом низкой (обусловленной значительным разбросом экспериментальных точек $S(T)$, особенно в области температуры $\sim 50^\circ\text{C}$) корреляции, полученные значения температур T^* , T^{**} и T_c носят, безусловно, лишь оценочный характер. Из этих оценок следует, что нитробензол в объеме — “несостоявшийся” мезоген, для которого максимальная температура возможного существования в объеме (вдали от подложки) стабильного жидкокристаллического (нематического) состояния ниже температуры плавления $T_{пл} = (273,1+5,6)$. Поэтому без внешних стабилизирующих факторов (в данном случае — поля поверхностных сил подложки) мезофазное состояние в объеме нитробензола является метастабильным, и не реализуется. Поле поверхностных сил значительно смещает температуру фазового перехода (до установленной выше T_c) и, кроме того, даже несколько выше этой температуры (до T^{**}) еще возможно метастабильное существование ЭЖК.

Рассмотренное термодинамическое описание ЭЖК фазы не претендует на строгость и является достаточно ограниченным, позволяя проведение лишь оценочных количественных расчетов. В модели игнорируется пространственная неоднородность¹ (по S) слоя ЭЖК, которая определяет условность проведенных оценок T^* , T^{**} и T_c . Можно ожидать, что учет в разложении (1) градиентного члена ($\partial S/\partial z$) [15] позволит более качественно описать такой объект как ЭЖК.

Заметим, что и в термодинамической и в статистических — “цепочечных” [12-14] моделях образование ЭЖК определяется лишь дальнедействующими силами и не рассматривается роль поверхностных близкодействующих, связанных с активными (адсорбционными) центрами поверхности твердой подложки. Наконец, в моделях не учитывается роль второй, смежной фазы, ограничивающей ЭЖК слой с внешней стороны. Все это свидетельствует о том, что изложенные представления об образовании и свойствах эпитропного жидкокристаллического состояния являются далеко не полными и не учитывают всех факторов, определяющих его особенности и свойства. Однако относительно малая изученность ЭЖК фазы пока не позволяет построить более строгую ее модель.

Литература

- 1 Derjaguin B.V., Popovskij and Altoiz B.A. Liquid-Crystal State of Wall-Adjacent Layers of Some Polar Liquids// Journal of Colloid and Interface Science. — 1983. — Vol.96. — N2. — P.492-503.
- 2 Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М. Физика приповерхностных слоев. — Одесса: Астропринт, 1995. — 153 с.
- 3 Чандрасекар С. Жидкие кристаллы М.: Мир, 1980. — 390 с.
- 4 Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М. Исследование пристенной упорядоченности в ЖК у лиофильной твердой подложки// Колл.ж.1987..№3 Т.49. С.419-423.
- 5 Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Поповский А.Ю. The structure of orientationally ordered boundary layers of liquids// Molecular Materials, 1995. Vol.5. P.113-122.
- 6 Popovskij A.Yu. Investigation of the surface substrate influence on the peculiarities of the absorption spectra of 5CB wall-adjacent layers// SPIE. 1995. 2731. P. 119-126.

¹О наличии такой неоднородности, кроме выше упомянутой убывающей с расстоянием от подложки концентрации димеров в слое ЭЖК, свидетельствуют и результаты специально поставленных опытов [2] по измерению дихроизма примесных молекул в сверхтонких (~ 10 — 15 нм) слоях нитробензола, в которых было установлено, что около десяти молекулярных слоев эпитропной мезофазы, примыкающих к твердой подложке, обладают повышенной (по отношению к “объему” этой фазы) упорядоченностью.

- 7 Naroditskaya T.V., Altoiz B.A., Popovskij Yu.M. Spectral researches of molecular association in the mesophase of 5CB// Abstracts of IV International School-Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals». Chernihiv, 2001. P.181.
- 8 Т.В.Народицкая, Б.А.Алтоиз, Ю.М.Поповский. Диэлектрическая проницаемость прослоек нематических жидких кристаллов// ФАС. 2002, вып. 39, С.81-84.
- 9 Popovskij A.Yu., Goryuk A.A. Dielectric susceptibility of wall adjacent layers/ / Advances in Colloid and Interface Science 104 (2003) P.293-297.
- 10 Popovskij A.Yu., Popovskij Yu.M., Mikhailenko V.I. Two component model of orientationally ordered wall adjacent layers// Advances in Colloid and Interface Science 104 (2003) P.285-292.
- 11 Алтоиз Б.А., Михайленко В.И., Поповский Ю.М., Поповский А.Ю. Электронно-колебательные спектры нитробензола в растворах, в жидкой фазе и в ориентационно упорядоченных пристенных слоях// Известия РАН (сер. Химия). 1995. №5. С.1723-1727.
- 12 Алтоиз Б.А., Ляхова Е.С., Поповский Ю.М. Модель Изинга эпитропной жидкокристаллической фазы// Колл.ж. 2000. №3. Т.62. С.299-302.
- 13 Алтоиз Б.А., Даданова Е.Ю., Недеялков Д.Д. Мезоморфность, теплоемкость и плавление ЭЖК слоя в полуограниченной “цепочечной” модели/ / ФАС. 2003, вып. 40. С.82-93.
- 14 Алтоиз Б.А., Народицкая Т.В. Модель Изинга жидкокристаллическости немезогена в пристенном слое и объеме// Колл.ж., 2004, том 66, №3, с.1-6.
- 15 Де Жен П. Физика жидких кристаллов. — М.: Мир, 1977. — 400 с.
- 16 Поповский Ю.М. Тонкие ориентационно-упорядоченные симметричные прослойки и смачивающие пленки жидкости// Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин. Изд. КГУ, 1988. — С.10-21.
- 17 Дерягин Б.В., Поповский Ю.М. Термодинамические характеристики фазового перехода граничная фаза — объемный нитробензол// Докл. АН СССР. — 1967. — Т.175. — №2. — С.385-389.
- 18 Алтоиз Б.А. Методика измерений структуры полимолекулярных слоев жидкости, образованных на твердой подложке// ФАС. 1981, вып. 21. С.35-40; Алтоиз Б.А. Исследование ориентационно упорядоченных полимолекулярных граничных слоев жидкостей оптическим методом: Дис... канд. физ. — мат. наук: 01.04.05. Одесса, 1982. — 167 с.
- 19 Дерягин Б.В., Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Шибанова Е.Ю. Влияние поверхности на образование и свойства граничных мезофаз// ДАН СССР. 1989. Т. 305. №6. С.1392-1395.

Б. А. Алтоіз

Термодинамічна модель рідкокристалічного стану немезогена

АНОТАЦІЯ

У рамках термодинамічної моделі епітропної мезофази отримана оцінка температури плавлення та температурного інтервалу існування орієнтаційно впорядкованої фази нітробензолу. Метастабільний рідкокристалічний стан немезогена стабілізується полем поверхневих сил підкладки.

Altoiz B. A.

Thermodynamics' model of the liquid-crystalline state of nonmesogen

SUMMARY

The estimation of the temperature range of the orientationally ordered nitrobenzene phase existence and the temperature of its melting point was done in the frames of Epitropic mesophase.