

Существование двух нематических фаз, обусловленных рекомбинацией димеров

Н. В. Калинин^a, А. В. Емельяненко

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^a kalinin@polly.phys.msu.ru, ^b emel@polly.phys.msu.ru

Статья поступила 21.06.2013, подписана в печать 09.09.2013.

Исследуется смесь мономеров А и В, не обладающих анизотропией формы, но способных образовывать мезогенные димеры трех типов — АА, ВВ и АВ. Показывается возможность температурного перехода из одной нематической фазы, состоящей в основном из димеров АВ, образованных мономерами разного сорта, в другую нематическую фазу, состоящую в основном из димеров АА и ВВ, образованных мономерами одного сорта.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, нематики, димеры.

УДК: 532.783. PACS: 61.30.Cz.

Введение

Существование димеров в нематических жидких кристаллах подтверждено экспериментально, например, рентгеновским рассеянием [1–3] и измерениями диэлектрической проницаемости [4, 5]. Для многих димеров было предсказано существование различных конформаций [6, 7] и было показано, что материалы, состоящие из таких димеров, могут находиться в различных нематических фазах [8]. Во многих случаях димеры следует рассматривать не как стабильные частицы, а как пары мономеров, имеющих повышенную вероятность связи. Эта связь возникает из-за специфических взаимодействий определенных атомов или атомных групп одной молекулы с атомами или атомными группами соседней молекулы. Например, в работах [9–11] рассматривались димеры, возникающие за счет сильных диполь-дипольных взаимодействий. Было показано, что баланс между димерами (молекулярными парами) и мономерами (отдельными молекулами) может существенно влиять на температуру перехода из нематической фазы в фазу изотропной жидкости.

Известно, что молекулы, которые сами по себе не являются анизотропными, могут формировать анизотропные димеры и образовывать жидкокристаллические фазы. Например, отдельные молекулы органических кислот могут формировать димеры вытянутой формы за счет водородных связей [12]. Рентгеновское рассеяние показывает существование нескольких кристаллических фаз в алкоксибензойных кислотах [13, 14]. Кроме того, в кристаллических фазах алкоксибензойных кислот наблюдается ярко выраженный эффект

«запоминания» хиральной текстуры, зарождающейся в нематической фазе [15].

В работе [16] были опубликованы результаты измерения диэлектрической проницаемости для смеси алкоксибензойных кислот БОВАС и 7ОВАС. В частности, для смесей этих веществ с неравными долями компонентов было показано существование перехода между двумя нематическими фазами при изменении температуры. Анизотропия диэлектрической проницаемости в точке перехода претерпевает разрыв, а ее знак меняется на противоположный. Этот переход не наблюдается для чистых веществ БОВАС и 7ОВАС, а также для их смеси с равной долей компонентов и, таким образом, должен отличаться от текстурных переходов, рассмотренных в литературе [17–22].

В настоящей работе для объяснения перехода между двумя нематическими фазами в смесях алкоксибензойных кислот мы используем молекулярно-статистический подход, в рамках которого показываем возможность рекомбинации димеров (рис. 1), которая приводит к указанному фазовому переходу. Мы рассматриваем два типа мономеров, А и В, способных формировать три типа димеров, АА, ВВ или АВ, с возможностью их рекомбинации при изменении температуры. Мы существенным образом используем то обстоятельство, что соотношение между долями димеров различных типов зависит от относительной силы взаимодействия между ними и от соотношений энергий связи всех типов димеров.

1. Молекулярно-статистическая теория

Рассмотрим смесь анизотропных димеров АА, ВВ и АВ, подразумевая, что каждая пара димеров может

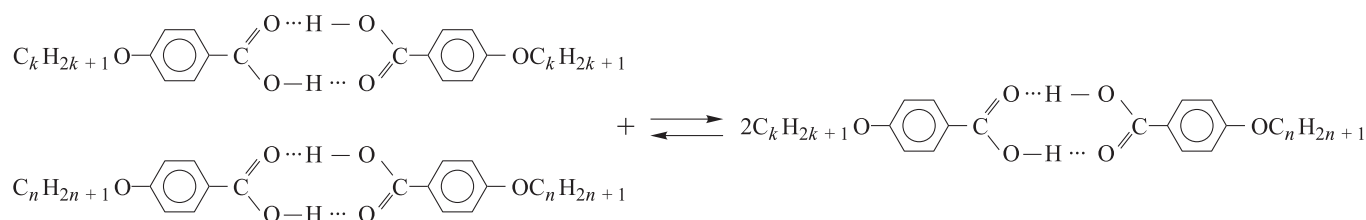


Рис. 1. Механизм рекомбинации димеров АА, ВВ и АВ [16]

рекомбинировать в другую пару димеров. Для простоты предположим, что все мономеры А и В всегда образуют димеры какого-либо типа и не встречаются в виде отдельных мономеров. Мы ожидаем, что доля димеров каждого типа зависит от температуры из-за того, что энергии связи димеров каждого типа и взаимодействия между димерами разных типов различаются между собой. Пронумеруем все типы димеров индексом i , равным 1 для димеров АА, 2 для димеров ВВ и 3 для димеров АВ. Плотность свободной энергии смеси может быть записана в следующем виде:

$$F = \rho k_B T \sum_{i=1}^3 p_i \int d^2 \mathbf{a}_1 f_i(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \ln [p_i f_i(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})] + \frac{1}{2} \rho^2 \sum_{i,j=1}^3 p_i p_j \int d^2 \mathbf{a}_1 \int d^2 \mathbf{a}_2 \int d^3 \mathbf{r}_{12} f_i(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f_j(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \times U_{ij}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) - \rho \sum_{i=1}^3 p_i E_i, \quad (1)$$

где ρ — средняя концентрация димеров; k_B — постоянная Больцмана; p_i — доля димеров типа i ; $f_i(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$ — ориентационная функция распределения длинных осей \mathbf{a} димеров типа i относительно директора \mathbf{n} ; \mathbf{r}_{12} — вектор, соединяющий димер 1 с димером 2; $U_{ij}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$ — эффективный потенциал взаимодействия димера 1 типа i с димером 2 типа j ; E_i — абсолютное значение энергии связи димеров типа i . Первое слагаемое в формуле (1) есть ориентационная энтропия, второе слагаемое — внутренняя энергия, третье слагаемое — сумма энергий связи всех димеров в расчете на единицу объема. Минимизируя свободную энергию (1) по каждой из функций распределения $f_i(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$ при условии нормировки $\int d^2 \mathbf{a} f_i(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) = 1$, аппроксимируя усредненные по вектору \mathbf{r}_{12} потенциалы взаимодействия полиномами Лежандра

$$- \int d^3 \mathbf{r}_{12} U_{ij}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) \approx J_{ij}^{(0)} + J_{ij}^{(2)} P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) \quad (2)$$

и вводя параметр порядка для каждого типа димеров $S_i \equiv \int d^2 \mathbf{a} P_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) f_i(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$, можно получить следующие рекуррентные соотношения для параметров порядка:

$$S_i = \frac{1}{I_i^{(2)}} \int_{-1}^1 dt P_2(t) \exp \left[\frac{\rho P_2(t)}{k_B T} \sum_{j=1}^3 p_j J_{ij}^{(2)} S_j \right], \quad (3)$$

где $t \equiv (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$, а нормировочные интегралы $I_i^{(2)}$ определяются следующим образом:

$$I_i^{(2)} \equiv \int_{-1}^1 dt \exp \left[\frac{\rho P_2(t)}{k_B T} \sum_{j=1}^3 p_j J_{ij}^{(2)} S_j \right]. \quad (4)$$

Используя решение (3), можно исключить все функции распределения из формулы (1) и переписать выражение для плотности свободной энергии смеси димеров в следующем виде:

$$F = \rho k_B T \sum_{i=1}^3 p_i \ln \frac{p_i}{I_i} + \frac{1}{2} \rho^2 \sum_{i,j=1}^3 p_i p_j \left[J_{ij}^{(0)} + J_{ij}^{(2)} S_i S_j \right], \quad (5)$$

где

$$I_i \equiv I_i^{(2)} \exp \left\{ \frac{\rho}{k_B T} \left[E_i + \sum_{j=1}^3 p_j J_{ij}^{(0)} \right] \right\}. \quad (6)$$

Поскольку число мономеров А и В, участвующих в образовании различных димеров, фиксировано, доли димеров связаны друг с другом:

$$p_{AA} + p_{AB}/2 = \phi_A, \quad p_{BB} + p_{AB}/2 = \phi_B, \quad (7)$$

где ϕ_A и $\phi_B = 1 - \phi_A$ — доли мономеров А и В соответственно, участвующие в образовании различных димеров. Минимизируя свободную энергию (5) по переменным p_{AA} , p_{BB} и p_{AB} при двух уравнениях связи (7) и используя уравнения (3), получаем следующее рекуррентное соотношение:

$$\frac{p_{AB}^2}{p_{AA} p_{BB}} = \frac{I_3^2}{I_1 I_2}. \quad (8)$$

Уравнение (8) вместе с двумя условиями связи (7) и тремя уравнениями (3) определяет температурные зависимости трех параметров порядка S_{AA} , S_{BB} , S_{AB} и трех долей димеров p_{AA} , p_{BB} , p_{AB} . Систему уравнений (3), (7) и (8) можно решить численно для каждой конкретной температуры T . Полученные температурные зависимости параметров порядка и долей димеров оказываются существенно различными для разных долей мономеров А и В в смеси. В предельном случае чистого вещества А ($\phi_A = 1$, $\phi_B = 0$) или чистого вещества В ($\phi_A = 0$, $\phi_B = 1$) возможен только один тип димеров (либо АА, либо ВВ соответственно), параметр нематического порядка которых определяется обычным уравнением Майера–Заупе, а соотношения между изотропными взаимодействиями $J_{ij}^{(0)}$ ($i, j = 1, 2, 3$), анизотропными взаимодействиями $J_{ij}^{(2)}$ и энергиями связи E_i димеров разного типа не играют никакой роли в этих двух случаях. Аналогичные результаты для каждого параметра порядка следуют из уравнений (3), (7) и (8) в предельном случае неразличимых димеров, т. е. когда все коэффициенты изотропного взаимодействия $J_{ij}^{(0)}$ равны друг другу, все коэффициенты анизотропного взаимодействия $J_{ij}^{(2)}$ равны друг другу и все энергии связи E_i равны друг другу.

2. Рекомбинация димеров как результат конкуренции между неравенством энергий связи различных димеров и неравенством их взаимодействий между собой

Проанализируем, как влияет различие между димерами на температурные зависимости долей димеров разного типа. Сначала рассмотрим случай изотропной смеси димеров ($S_{AA} = S_{BB} = S_{AB} = 0$). В этом случае свободную энергию (5) можно переписать в следующем простом виде:

$$\frac{F}{\rho k_B T} = \sum_{i=1}^3 p_i \ln p_i - \frac{\alpha}{4T} \rho_s^2 - \frac{\gamma}{2T} \rho_s, \quad (9)$$

где $p_s \equiv p_1 + p_2 = p_{AA} + p_{BB}$ — доля симметричных димеров AA и BB, а коэффициенты

$$\begin{aligned}\alpha &\equiv \frac{2\rho}{k_B} [\Delta J_{ss,sa}^{(0)} + \Delta J_{aa,sa}^{(0)}], \\ \gamma &\equiv \frac{2\rho}{k_B} [-\Delta E_{a,s} + \Delta J_{ss,sa}^{(0)} + \Delta\phi_{AB}\tilde{\Delta J}^{(0)}]\end{aligned}\quad (10)$$

являются параметрами системы, зависящими от избытка $\Delta\phi_{AB} \equiv \phi_B - \phi_A$ мономеров B по отношению к мономерам A и в случае изотропной смеси от четырех неравенств, полностью определяющих соотношение между изотропными свойствами димеров всех типов, в соответствии со следующими определениями:

$$\begin{aligned}\Delta J_{ss,sa}^{(k)} &\equiv \overline{J_{ij}^{(k)}} - \overline{J_{i3}^{(k)}}, \\ \Delta J_{aa,sa}^{(k)} &\equiv \overline{J_{33}^{(k)}} - \overline{J_{i3}^{(k)}}, \\ \tilde{\Delta J}^{(k)} &\equiv \frac{1}{2} (J_{22}^{(k)} - J_{11}^{(k)}) - (J_{23}^{(k)} - J_{13}^{(k)}), \\ \Delta E_{a,s} &\equiv E_3 - \overline{E_i}, \quad i, j = 1, 2,\end{aligned}\quad (11)$$

где коэффициенты изотропного взаимодействия $J_{ij}^{(0)}$ и коэффициенты анизотропного взаимодействия $J_{ij}^{(2)}$ соответствуют аппроксимации (2) для потенциалов взаимодействия димеров типа i с димерами типа j , а усреднения по симметричным (s) типам димеров (AA и BB) задаются следующими формулами:

$$\begin{aligned}\overline{J_{ij}^{(k)}} &\equiv \frac{1}{4} [J_{11}^{(k)} + J_{22}^{(k)}] + \frac{1}{2} J_{12}^{(k)}, \\ \overline{J_{i3}^{(k)}} &\equiv \frac{1}{2} [J_{13}^{(k)} + J_{23}^{(k)}], \\ \overline{E_i} &\equiv \frac{1}{2} (E_1 + E_2).\end{aligned}\quad (12)$$

Заметим, что только в изотропном случае описание упрощается до двух независимых параметров α и γ , определяемых формулой (10). Оба параметра, α и γ , отличны от нуля в случае различия между собой димеров. Минимизируя свободную энергию (9) относительно p_s при условии (7), получаем следующее простое уравнение:

$$\frac{p_s^2 - \Delta\phi_{AB}^2}{4(1-p_s)^2} = \exp\left(\frac{\alpha}{T}p_s + \frac{\gamma}{T}\right), \quad (13)$$

определяющее температурную зависимость p_s в изотропной фазе. Если температура стремится к бесконечности, правая часть уравнения (13) стремится к единице, и в результате

$$\lim_{T \rightarrow \infty} p_s = \frac{2}{3} (2 - \sqrt{4 - 3(1 + \Delta\phi^2/4)}). \quad (14)$$

Предел (14) равен единице при $|\Delta\phi| = 1$ (все мономеры входят в состав либо димеров AA, либо димеров BB), равен $2/3$ при $\Delta\phi = 0$ (доли димеров AA, BB и AB равны друг другу и равны $1/3$) и находится в интервале между единицей и $2/3$ при других соотношениях компонентов A и B.

Из представления (9) для свободной энергии следует, что возможен фазовый переход от малых p_s к большим p_s , если коэффициенты α и γ имеют противоположные знаки. Поскольку асимметричные димеры AB

могут обладать продольными диполями, то естественно предположить, что энергия связи димеров AB больше, чем у симметричных димеров AA и BB, и, таким образом, $\Delta E_{a,s} > 0$ (согласно формуле (11)). В то же время взаимодействие симметричных димеров между собой (AA с AA, BB с BB и AA с BB) должно быть в среднем сильнее, чем взаимодействие каждого из них с асимметричным димером AB, благодаря более выгодной их упаковке, и тогда $\Delta J_{ss,sa}^{(0)} > 0$. По той же причине взаимодействие между двумя асимметричными димерами AB должно быть в среднем сильнее, чем их взаимодействие с любым симметричным димером (AA или BB), и тогда $\Delta J_{aa,sa}^{(0)} > 0$. В этом случае, согласно формуле (10), мы однозначно получаем положительное значение α , в то время как значение γ может быть отрицательным при определенном соотношении между параметрами $\Delta E_{a,s}$ и $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$. Мы также предполагаем, что неравенство $\tilde{\Delta J}^{(0)}$ (согласно определению (11)) должно быть незначительным, поскольку оно отражает только разницу между однотипными парами димеров (двумя парами симметричных димеров и двумя парами, обе из которых содержат один симметричный димер и один асимметричный димер). При положительном α и отрицательном γ можно ввести безразмерную температуру T/α , и решение уравнения (13) в терминах T/α зависит только от отношения γ/α .

Сначала абстрагируемся полностью от влияния слабого неравенства $\tilde{\Delta J}^{(0)}$ и рассмотрим равные доли мономеров A и B (формула (10)). При $\gamma/\alpha \approx 0$ (диспропорция $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$ сравнима с диспропорцией $\Delta E_{a,s}$) доля димеров AB, $p_{AB} \equiv 1 - p_s$, возрастает, начиная с очень маленьких значений при низких температурах, и стремится к $1/3$ при больших температурах (рис. 2, а). Если диспропорция $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$ меньше диспропорции $\Delta E_{a,s}$, возможно несколько разных типов решений. В диапазоне $-2/3 < \gamma/\alpha < 0$ (рис. 2, б, в) в некоторой области температур существуют три решения p_{AB} (два соответствуют минимумам свободной энергии и одно — максимуму между ними). Диспропорция энергий связи $\Delta E_{a,s}$ способствует большим значениям p_{AB} (верхняя линия на рис. 2, б, в), в то время как диспропорция энергий взаимодействия $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$ способствует малым значениям p_{AB} (нижняя линия на рис. 2, б, в). Решение, соответствующее глобальному минимуму свободной энергии, показано сплошной линией, и при некоторой температуре происходит переход первого рода из фазы с большим значением p_{AB} в фазу с малым значением p_{AB} . Причина этого перехода в энтропии (первое слагаемое в формуле (9)), которая способствует существованию двух различных типов димеров (AA и BB) вместо димеров одного типа (AB) и таким образом сдвигает баланс между двумя минимумами свободной энергии с ростом температуры. Температура перехода возрастает с уменьшением отношения γ/α , что видно из сравнения рис. 2, б, в. При больших температурах p_{AB} стремится к $1/3$ аналогично случаю, представленному на рис. 2, а, так как равные доли димеров AA, BB и AB соответствуют наиболее выгодному состоянию с точки зрения энтропии (когда оба конкурирующих энергетических слагаемых, второе и третье, в формуле (9) малы по сравнению с первым слагаемым).

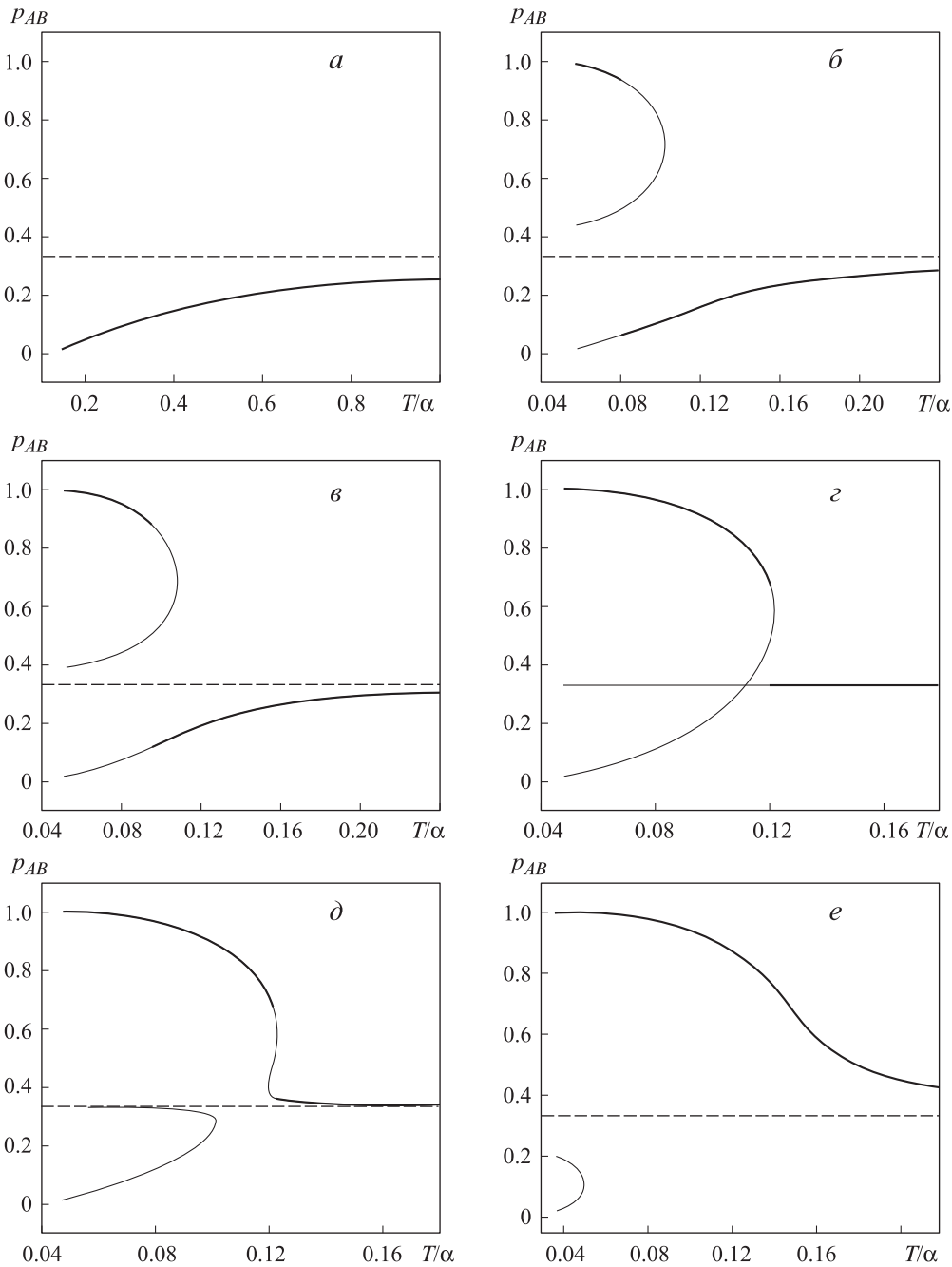


Рис. 2. Температурная зависимость доли димеров АВ в изотропной смеси веществ А и В при $\gamma/\alpha = 0$ (а), -0.61 (б), -0.63 (в), $-2/3$ (г), -0.67 (д) и -0.75 (е). Толстая линия соответствует глобальному минимуму свободной энергии; тонкие линии соответствуют максимуму или вторичному минимуму свободной энергии; горизонтальные пунктирные линии показывают предел $p_{AB} = 1/3$, к которому p_{AB} стремится при высокой температуре

При критическом соотношении $\gamma/\alpha = -2/3$ существует уникальный баланс между всеми энергиями, при котором доли всех димеров становятся равными ($p_{AB} = 1/3$) уже при конечных температурах (сразу после температуры перехода, рис. 2, г). При $\gamma/\alpha < -2/3$ (диспропорция $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}$ существенно меньше диспропорции $\Delta E_{a,s}$) тип решения изменяется (рис. 2, д, е) и значение p_{AB} , соответствующее глобальному минимуму свободной энергии, превышает $1/3$ при любой температуре. В очень узком диапазоне значений отношений $-0.672 < \gamma/\alpha < -2/3$ происходит фазовый переход первого рода от больших значений p_{AB} к малым p_{AB} ,

но все же бóльшим $1/3$ (рис. 2, д). Наконец, при $\gamma/\alpha < -0.672$ фазовый переход уже не происходит (рис. 2, е), а доля димеров АВ монотонно падает с увеличением температуры и стремится к $1/3$ при высоких температурах, как в предыдущих случаях. Решения, соответствующие максимумам свободной энергии, приведены для общности результатов, хотя они и не соответствуют наблюдаемым величинам.

Важно заметить, однако, что разность долей мономеров $\Delta \phi_{AB}$ сильно влияет на температуру перехода. В общем случае доля p_{AB} может изменяться от нуля до величины, вдвое превышающей наименьшую

из долей двух мономеров (ϕ_A при $\Delta\phi_{AB} > 0$ или ϕ_B при $\Delta\phi_{AB} < 0$). Несколько решений для различных значений $\Delta\phi_{AB}$ при конкретном выборе констант взаимодействий представлено на рис. 3, из которого следует, что самая высокая температура перехода наблюдается при $\Delta\phi_{AB} = 0$, становится меньше при $\Delta\phi_{AB} \neq 0$ (когда избыток определенной фракции А или В увеличивает долю димеров АА или ВВ и уменьшает долю димеров АВ) и, наконец, температура перехода стремится к нулю при $\Delta\phi_{AB} = \pm 1$ (когда могут существовать только димеры АА или ВВ).

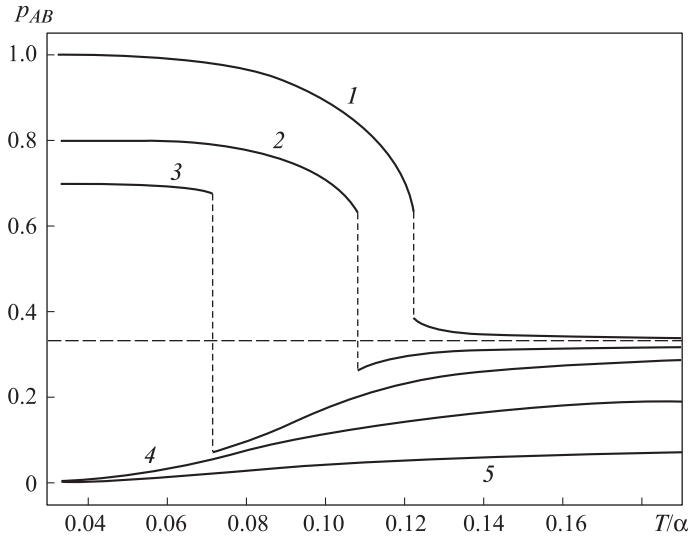


Рис. 3. Температурная зависимость доли димеров АВ в изотропной смеси веществ А и В при весовых отношениях 50/50 (1), 40/60 (2), 65/35 (3), 20/80 (4), 94/6 (5). Здесь $\Delta\tilde{J}^{(0)} = 0$ и $\gamma/\alpha = -0.67$

Учтем вклад анизотропной части взаимодействия $J_{ij}^{(2)}$ для каждой пары димеров ($i = 1, 2, 3$). Аргументы в пользу определенного выбора неравенства изотропных взаимодействий $J_{ij}^{(0)}$, рассмотренные выше, также применимы для анизотропных взаимодействий $J_{ij}^{(2)}$. Действительно, вполне естественно предположить, что как $\Delta J_{ss,sa}^{(2)}$, так и $\Delta J_{aa,sa}^{(2)}$ положительны (анизотропная часть взаимодействия симметричных димеров друг с другом (АА с АА, ВВ с ВВ и АА с ВВ) больше, чем анизотропная часть взаимодействия каждого из них с асимметричным димером АВ, и аналогично анизотропная часть взаимодействия асимметричных димеров АВ друг с другом больше, чем анизотропная часть их взаимодействия с любым симметричным димером (АА или ВВ)). Можно сказать, что изотропные и анизотропные взаимодействия дополняют друг друга, и единственная проблема с анизотропными взаимодействиями заключается в том, что температурные зависимости долей димеров p_i нельзя проанализировать простым аналитическим способом. Поэтому для простоты мы рассматриваем те же соотношения диспропорций между анизотропными коэффициентами, что и между изотропными коэффициентами. При этом важность анизотропии смеси димеров АА, ВВ и АВ состоит в том, что она позволяет с помощью измерения диэлектрической проницаемости в разных направлениях

обнаружить переход при изменении температуры из одной нематической фазы N_{AB} , состоящей в основном из димеров АВ, в другую нематическую фазу $N_{AA,VB}$, состоящую в основном из димеров АА и ВВ. Соответствующие температурные зависимости доли p_{AB} для различных взаимных концентраций компонентов А и В, а также параметров порядка каждой фракции димеров, полученные при численном решении системы уравнений (3), (7) и (8), представлены на рис. 4, а, б соответственно.

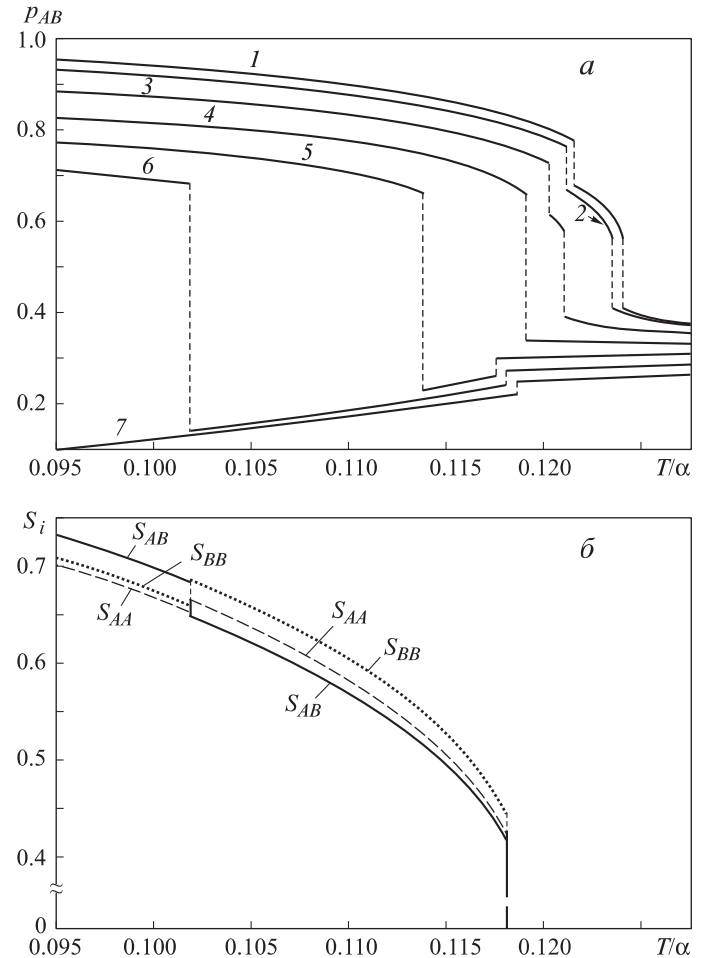


Рис. 4. Температурная зависимость доли димеров АВ в анизотропной смеси веществ А и В (а) при $\Delta\phi_{AB} = 0$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.15 (4), 0.2 (5), 0.25 (6), 0.3 (7) и параметров нематического порядка димеров АА, ВВ и АВ (б) при $\Delta\phi_{AB} = 0.25$. Здесь $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}/\alpha' = 0.85$, $\Delta J_{aa,sa}^{(0)}/\alpha' = 0.15$, $\Delta\tilde{J}^{(0)}/\alpha' = -4.2 \cdot 10^{-2}$, $\Delta E_{a,s}/\alpha' = 1.5$, $\overline{J_{ij}^{(2)}}/\alpha' = 2$, $\overline{J_{i3}^{(2)}}/\alpha' = 1.7$ ($i, j = 1, 2$), $\Delta J_{ss,sa}^{(2)}/\alpha' = 0.3$, $\Delta J_{aa,sa}^{(2)}/\alpha' = 0.05$, $\Delta\tilde{J}^{(2)}/\alpha' = -10^{-2}$; $\alpha' \equiv k_B\alpha/(2\rho)$

Несколько кривых на рис. 4, а имеют два разрыва: первый соответствует рекомбинации димеров АВ в димеры АА и ВВ (имеет ту же природу, что и фазовый переход представленный на рис. 2, 3), а второй соответствует переходу из нематической фазы в изотропную (как в классической теории Майера–Заупе). Математически фазовый переход между нематиком и изотропной жидкостью можно сдвинуть до любой температуры, пропорционально уменьшая или увеличивая

все анизотропные коэффициенты $J_{ij}^{(2)}$ по сравнению с изотропными коэффициентами $J_{ij}^{(0)}$. Следовательно, рекомбинация димеров может произойти как в нематической, так и в изотропной фазе. В частности, при надлежащем выборе коэффициентов рекомбинация может произойти в изотропной фазе при малом избытке $|\Delta\phi_{AB}|$ одних мономеров по сравнению с другими (кривые 1–3 на рис. 4, а, где низкотемпературный разрыв является переходом из нематической фазы в изотропную, а высокотемпературный разрыв соответствует рекомбинации), или вместе с переходом из нематической фазы в изотропную при умеренном $|\Delta\phi_{AB}|$ (кривая 4, на которой присутствует всего один разрыв), или в нематической фазе при большом $|\Delta\phi_{AB}|$ (кривые 5 и 6, где низкотемпературный разрыв соответствует рекомбинации, а высокотемпературный разрыв является переходом из нематической фазы в изотропную). Также температура, при которой происходит рекомбинация, может быть ниже исследуемой области температур (кривая 7), в частности ниже области температур, в которой наблюдается нематическая фаза. Кроме того, максимально достижимое значение ρ_{AB} уменьшается, когда $|\Delta\phi_{AB}|$ возрастает, поскольку избыток $|\Delta\phi_{AB}|$ мономеров большей фракции не может участвовать в формировании димеров АВ.

При температуре рекомбинации параметр порядка димеров АВ падает (рис. 4, б), поскольку ниже этой температуры большое число димеров АВ взаимодействует в основном друг с другом (взаимодействие $J_{33}^{(2)}$ в соответствии с определением (12) доминирует в уравнении (3) для S_3], тогда как выше этой температуры малое число димеров АВ в основном взаимодействует с димерами АА и ВВ (взаимодействие $J_{i3}^{(2)}$ в соответствии с определением (12) доминирует в уравнении (3) для S_3), и последнее меньше, так как $\Delta J_{aa,sa}^{(2)} > 0$ в соответствии с определением (11). Напротив, параметр порядка димеров АА и ВВ возрастает при температуре рекомбинации, потому что ниже этой температуры малое число димеров АА и ВВ взаимодействует в основном с димерами АВ (взаимодействие $J_{i3}^{(2)}$ преобладает в уравнении (3) для S_1 и S_2), тогда как выше этой температуры большое число димеров АА и ВВ взаимодействует в основном друг с другом (взаимодействие $J_{ij}^{(2)}$ преобладает в уравнении (3) для S_1 и S_2), и последнее больше, так как $\Delta J_{ss,sa}^{(2)} > 0$.

На фазовой диаграмме, представленной на рис. 5, присутствуют две нематические и две изотропные фазы. В одной нематической фазе, N_{AB} , почти все мономеров образуют димеры АВ, тогда как в другой нематической фазе, $N_{AA,VB}$, почти все мономеров образуют либо димеры АА, либо димеры ВВ. По аналогии в одной изотропной фазе, I_{AB} , почти все мономеров образуют димеры АВ, тогда как в другой изотропной фазе, $I_{AA,VB,AB}$, все три типа димеров представлены примерно в равных пропорциях. Выбор коэффициентов на рис. 4, 5 соответствует ситуации, когда неравенство взаимодействий $\Delta J_{ss,sa}^{(k)} > 0$ недостаточно велико по сравнению с неравенством энергий связи $\Delta E_{a,s}$, чтобы переход между фазами N_{AB} и $N_{AA,VB}$ происходил при равных долях мономеров. В этом случае возникает

только N_{AB} , также как и в эксперименте [16]. Однако если доли мономеров не равны друг другу, переход между фазами N_{AB} и $N_{AA,VB}$ становится возможен, так как избыток мономеров большей фракции (скажем В) всегда должен частично входить в состав димеров ВВ, взаимодействие которых с димерами АА и ВВ сильнее, чем взаимодействие последних с димерами АВ. Когда неравенство между долями мономеров возрастает, остается только одна фракция (скажем В) и переход между фазами N_{AB} и $N_{AA,VB}$ опять становится невозможным. Качественно тенденция, представленная на рис. 4, 5, согласуется с результатами эксперимента [16]. Поэтому мы предполагаем, что алкоксибензойные кислоты 6ОВАС и 7ОВАС обладают параметрами взаимодействий и энергиями связей, близкими к использованным нами, а две нематические фазы, наблюдаемые для неравных фракций 6ОВАС и 7ОВАС, могут быть фазами N_{AB} и $N_{AA,VB}$.

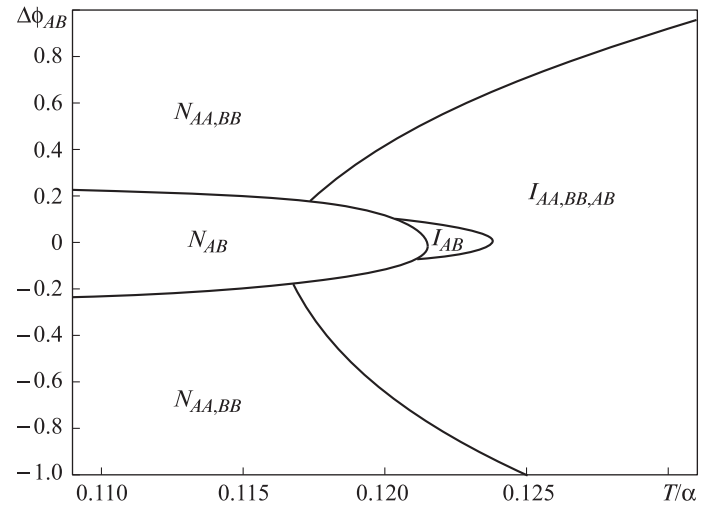


Рис. 5. Фазовая диаграмма, содержащая две нематические и две изотропные фазы при $\Delta J_{ss,sa}^{(0)}/\alpha' = 0.85$, $\Delta J_{aa,sa}^{(0)}/\alpha' = 0.15$, $\Delta \tilde{J}^{(0)}/\alpha' = -4.2 \cdot 10^{-2}$, $\Delta E_{a,s}/\alpha' = 1.5$, $\bar{J}_{ij}^{(2)}/\alpha' = 2$, $\bar{J}_{i3}^{(2)}/\alpha' = 1.7$ ($i, j = 1, 2$), $\Delta J_{ss,sa}^{(2)}/\alpha' = 0.3$, $\Delta J_{aa,sa}^{(2)}/\alpha' = 0.05$, $\Delta \tilde{J}^{(2)}/\alpha' = -10^{-2}$; $\alpha' \equiv k_B \alpha / (2\rho)$

Заключение

В представленной работе мы развили молекулярно-статистическую теорию нематического упорядочения в тройных смесях мезогенных димеров АА, ВВ и АВ, состоящих из мономеров А и В, которые сами по себе не обладают анизотропией формы. Мы предполагаем, что каждый димер обладает конечной энергией связи, и поэтому каждая пара димеров может рекомбинировать в другую пару димеров при изменении температуры. Известно, что энтропия может вызвать переход из нематической фазы в изотропную в мезогенных материалах. В смеси, описанной выше, мы обнаружили другой эффект, который может быть обусловлен энтропией, — переход из одной нематической фазы, N_{AB} , где большая доля мономеров образует димеры АВ, в другую нематическую фазу, $N_{AA,VB}$, где почти все мономеров образуют либо димеры АА, либо димеры ВВ.

Пример такой смеси — смесь алкоксибензойных кислот БОВАС и 7ОВАС, в которой на самом деле экспериментально наблюдается температурный фазовый переход между двумя нематическими фазами при неравных долях компонентов. Алкоксибензойные кислоты БОВАС (вещество А) и 7ОВАС (вещество В) имеют очень похожие химические структуры. Тем не менее небольшая разница между ними может играть решающую роль. Например, энергия связи у димеров АВ может быть больше, чем у димеров АА и ВВ из-за смещения электронных облаков между мономерами А и В. Кроме того, благодаря неплотной упаковке асимметричные димеры АВ должны в среднем более слабо взаимодействовать с димерами АА и ВВ, чем симметричные димеры друг с другом (АА с АА, ВВ с ВВ или АА с ВВ). Наоборот, асимметричные димеры АВ должны в среднем более сильно взаимодействовать друг с другом, чем с симметричными димерами АА и ВВ по тем же причинам. В этом случае энергетически выгодно создание либо чистой фракции из димеров АВ, либо смеси, в которой совсем нет димеров АВ, а есть только димеры АА и ВВ. В таком случае при изменении температуры энтропия может вызвать переход из фазы N_{AB} в фазу $N_{AA,VB}$, поскольку сама она способствует существованию двух различных типов димеров, АА и ВВ, вместо одного типа димеров, АВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-92109 и 12-03-90021).

Список литературы

1. *Brownsey G.J., Leadbetter A.J.* // Phys. Rev. Lett. 1980. **44**. P. 1608.
2. *Зейналов Р.А., Блинов Л.М., Гребенкин М.Ф.* и др. // Кристаллография. 1988. **33**, № 1. С. 185.
3. *Петров В.Ф., Гребенкин М.Ф., Островский Б.И.* // Кристаллография. **33**, № 5. С. 1194.
4. *Penchev I.I., Dozov I.N.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. **73**, N 3–4. P. 267. <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108072339>.
5. *Indekeu J.O., Berker A.N.* // J. Phys. (France). 1988. **49**, N 2. P. 353. <http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01988004902035300>.
6. *Dunmur D.A., Luckhurst G.R., Fuente M.R. de la et al.* // J. Chem. Phys. 2001. **115**. P. 8681. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1409365>.
7. *Stoccher M., Ferrarini A., Moro G.J. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. **121**. P. 8079. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1794071>.
8. *Cestari M., Diez-Berart S., Dunmur D.A. et al.* // Phys. Rev. E. 2011. **84**. P. 031704. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.84.031704>.
9. *Emelyanenko A.V., Osipov M.A.* // Liq. Cryst. 1999. **26**, N 2. P. 187. <http://dx.doi.org/10.1080/026782999205326>.
10. *Емельяненко А.В., Осипов М.А.* // Кристаллография. 2000. **45**, № 3. С. 549. <http://dx.doi.org/10.1134/1.171225>.
11. *Емельяненко А.В., Осипов М.А.* // Кристаллография. 2000. **45**, № 3. С. 558. <http://dx.doi.org/10.1134/1.171226>.
12. *Kang S.K., Samulski E.T.* // Liq. Cryst. 2000. **27**. P. 371. <http://dx.doi.org/10.1080/026782900202822>.
13. *Bryan R.F., Hartley P.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. **62**. P. 259. <http://dx.doi.org/10.1080/00268948008084026>.
14. *Bryan R.F., Hartley P., Miller R.W.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. **62**. P. 311. <http://dx.doi.org/10.1080/00268948008084028>.
15. *Torgova S.I., Petrov M.P., Strigazzi A.* // Liq. Cryst. 2001. **28**. P. 1439. <http://dx.doi.org/10.1080/02678290010007215>.
16. *Носикова Л.А., Кудряшова З.А., Исхакова Л.Д., Сырбу С.А.* // Журн. физ. химии. 2008. **82**. С. 2292.
17. *Simova P., Petrov M.* // Phys. Stat. Sol. A. 1983. **80**. P. K153. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210800246>.
18. *Petrov M., Simova P.* // J. Phys. D. 1985. **18**. P. 239. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/18/2/011>.
19. *Montrucchio B., Sparavigna A., Strigazzi A.* // Liq. Cryst. 1998. **24**. P. 841. <http://dx.doi.org/10.1080/026782998206669>.
20. *Montrucchio B., Sparavigna A., Torgova S.I., Strigazzi A.* // Liq. Cryst. 1998. **25**. P. 613. <http://dx.doi.org/10.1080/026782998205903>.
21. *Sparavigna A., Mello A., Montrucchio B.* // Phase Transit. 2006. **79**. P. 293. <http://dx.doi.org/10.1080/01411590600748132>.
22. *Sparavigna A., Mello A., Montrucchio B.* // Phase Transit. 2007. **80**. P. 191. <http://dx.doi.org/10.1080/01411590601007603>.

The existence of two nematic phases due to the recombination of dimers

N. V. Kalinin^a, A. V. Emelyanenko^b

Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^a kalinin@polly.phys.msu.ru, ^b emel@polly.phys.msu.ru.

A mixture of monomers A and B that do not have shape anisotropy but are capable of forming three types of mesogenic dimers AA, BB, and AB is investigated. The possibility of a temperature transition from one nematic phase consisting mainly of dimers AB to other nematic phase consisting mainly of dimers AA and BB formed by monomers of one kind is shown.

Keywords: liquid crystal, nematics, dimers.

PACS: 61.30.Cz.

Received 21 June 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2013).

Сведения об авторах

1. Калинин Никита Вадимович — аспирант; тел.: (495) 939-39-10, e-mail: kalinin@polly.phys.msu.ru.
2. Емельяненко Александр Вячеславович — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-39-10, e-mail: emel@polly.phys.msu.ru.