

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ В ПАРААЗОКСИАНИЗОЛЕ (ПАА) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

С.М. Стишов, В.А. Иванов, В.Н. Качинский

Впервые с помощью метода поршневого пьезометра исследован фазовый переход нематический жидкий кристалл – изотропная жидкость в параазоксианизоле при высоких давлениях. Показано, что фазовый переход нематика – жидкость является фазовым переходом первого рода во всем интервале исследованных температур и давлений. Приводятся доказательства, благоприятствующие представлению о доминирующей роли межчастичного отталкивания при нематическом упорядочении.

Настоящее исследование предпринято с целью изучения закономерностей поведения термодинамических величин при фазовом переходе первого рода изотропная жидкость – нематический жидкий кристалл при высоких давлениях на примере параазоксианизола (ПАА)¹⁾. Особый интерес здесь представляла возможность обнаружения изолированной критической точки [4].

Метод исследования заключается в измерении объема сосуществующих фаз и координат кривой равновесия с помощью поршневого пьезометра с промежуточной жидкостью [5, 6]. Для определения начального объема пьезометра использовались данные [2]. Погрешности измерения объема V , давления P и температуры T составляли соответственно $\sim 10^{-2}$ см³/моль, ~ 2 кг/см², $\sim 0,01$ К.

Экспериментальные результаты позволяют определить скачок объема при фазовом переходе ΔV и вычислить с использованием уравне-

¹⁾ Ранее этому вопросу была посвящена работа [1]. Однако, приведенный в ней материал не поддается разумной интерпретации. В частности значения скачков объема при переходе нематика – жидкость при давлениях близких к атмосферному, данные в [1], более чем на порядок превосходят соответствующие значения, известные из литературы [2, 3].

ния Клаузиуса – Клайперона соответствующие изменения энтропии ΔS , энтальпии ΔH и внутренней энергии ΔU .

Погрешность определения ΔV вследствие малости этой величины составляла $\sim 5\%$. Эта же величина фактически и определяет погрешности вычисленных значений ΔS , ΔH и ΔU .

В экспериментах использовался многократно перекристаллизованный из бензола параазоксианизол с температурой плавления при атмосферном давлении $118,3^\circ\text{C}$. Область исследованных температур и давлений определялась термической устойчивостью молекулы ПАА. При температурах, превышающих $\sim 185^\circ\text{C}$, наблюдались заметные эффекты, свидетельствующие о разложении вещества.

Результаты измерений и вычислений помещены в таблице и иллюстрируются рис. 1 и рис. 2. Как видно из рис. 1 и рис. 2, фазовый переход нематический жидкий кристалл – изотропная жидкость при всех температурах и давлениях является фазовым переходом первого рода.

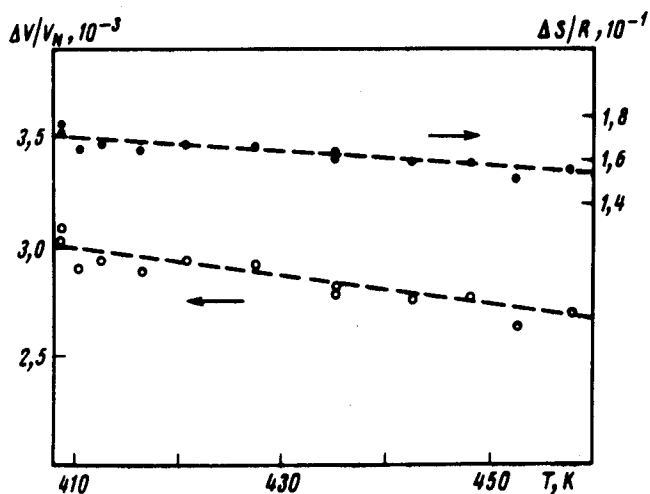


Рис. 1.

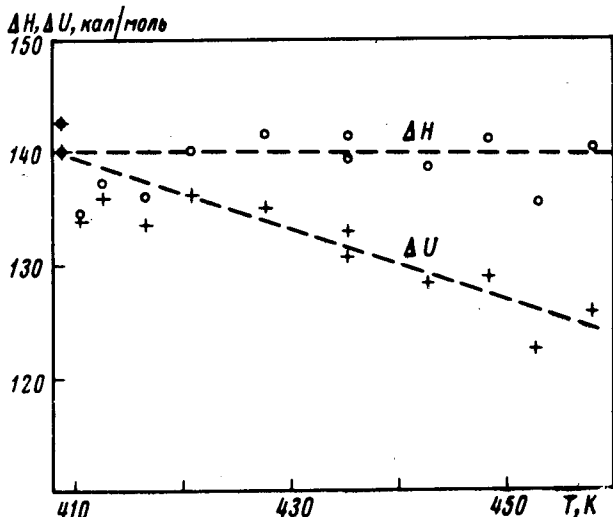


Рис. 2

Весьма малая температурная зависимость термодинамических величин, характеризующих фазовый переход, фактически не оставляет надежды на возможность существования изолированной точки, даже если бы молекула ПАА оказалась более стабильной. Следует также указать, что, по нашим наблюдениям, предпереходная аномалия сжимае-

мости в нематической фазе ПАА становится все менее и менее выраженной по мере повышения давления.

Несколько слов о виде взаимодействия, определяющем упорядочивание нематического типа. Весьма слабая температурная зависимость скачка объема и энтропии при фазовом переходе, практически линейная зависимость температуры перехода от давления могут указывать, что в данном случае мы имеем дело с весьма короткодействующим отталкивательным взаимодействием. В этом случае, если рассматривать Ван-дер-Ваальсово притяжение в духе теории среднего поля и аппроксимировать отталкивание степенной функцией вида $\phi(r) \sim (r^n)^{-1}$, то для зависимости давления перехода и относительного скачка объема от температуры нетрудно получить следующие соотношения [7]

$$P = a T^{1+3/n} + \beta T^{6/n} \quad (1)$$

n — показатель степени в законе межчастичного взаимодействия, определяющем фазовый переход. В случае отталкивания $n > 6$.

$$\Delta V/V_N = (\Delta V/V_N)_0 \exp^{\epsilon/T} \quad (2)$$

ϵ — энергетическая константа, по порядку величины равная глубине потенциальной ямы полной функции межчастичного взаимодействия. Для ПАА $\epsilon \approx 550$ К [8]. Расчеты с использованием экспериментальных данных (см. таблицу) дают для $n = 20$, а для $\epsilon = 450$ К.

T_N	P_N	V_N	ΔV	$\Delta V/V_N$ 10^{-3}	$\Delta S/R$	ΔH	ΔU
408,75	1	225,04	0,68	3,04	0,172	140,0	140,0
408,85	1	225,02	0,69	3,09	0,176	142,6	142,7
410,61	40	224,80	0,65	2,90	0,165	134,6	134,0
412,70	85	224,53	0,66	2,94	0,167	137,2	135,8
416,55	167	223,97	0,65	2,89	0,164	136,0	133,5
420,78	255	223,49	0,66	2,94	0,167	140,0	136,1
427,55	405	222,70	0,65	2,92	0,166	141,4	135,2
435,25	572	221,92	0,64	2,82	0,164	141,4	132,9
435,23	578	221,92	0,63	2,78	0,161	139,3	130,8
442,63	732	221,19	0,61	2,76	0,158	138,7	128,3
448,21	857	220,65	0,61	2,76	0,158	141,1	128,9
452,66	955	220,29	0,58	2,63	0,151	135,6	122,6
457,77	1068	219,83	0,59	2,69	0,154	140,4	125,6

T_N — температура фазового перехода ($^{\circ}$ К), P_N — давление фазового перехода (кг/см^2), V_N — объем нематической фазы ($\text{см}^3/\text{моль}$), ΔV — изменение объема при фазовом переходе ($\text{см}^3/\text{моль}$), ΔS — изменение энтропии, R — универсальная газовая постоянная, ΔH — изменение энтальпии (ккал/моль), ΔU — изменение внутренней энергии (ккал/моль).

Таким образом, хотя слишком узкая область исследованных температур не позволяет утверждать что-либо с полной определенностью, экспериментальные данные поддерживают идею об определяющей роли короткодействующего отталкивания при нематическом упорядочивании. Результаты численных экспериментов [8, 9] дают дополнительные доказательства в пользу этого представления.

Авторы благодарят И.Г.Чистякова за предоставление вещества, И.Н.Макаренко и А.М.Николаенко за помощь в работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
7 июля 1976 г.

Литература

- [1] В.Я.Баскаков, В.К.Семенченко, В.М.Бянкин. ЖЭТФ, 66, 792, 1974.
 - [2] W.Maier, A.Saupe. Z. Naturforsch, 15a, 287, 1960.
 - [3] E.McLaughlin, M.A.Shakespeare, A.R.Ubbelohde. Trans. Faraday Soc., 60, 25, 1964.
 - [4] П.Б.Вигман, А.И.Ларкин, В.М.Филев. ЖЭТФ, 68, 1883, 1975.
 - [5] И.Н.Макаренко, В.А.Иванов, С.М.Стишов. ПТЭ, № 3, 202, 1974.
 - [6] И.Н.Макаренко, А.М.Николаенко, В.А.Иванов, С.М.Стишов. ЖЭТФ, 69, 1723, 1975.
 - [7] С.М.Стишов. УФН, 114, 3, 1974.
 - [8] А.Л.Цыкало, А.Д.Багмет. ЖФХ, 50, 751, 1976.
 - [9] J.Vicillard Baron. J.Chem. Phys., 56, 4729, 1972.
-