

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ СМЕКТИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

А. Ц. САРКИСЯН, Л. С. БЕЖАНОВА, Э. Б. АБРАМЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении

(Поступила в редакцию 13 ноября 1996г.)

Проведено исследование молекулярного механизма смектизации бинарной смеси сильно- и слабополярных нематических жидких кристаллов. Показано, что в указанном процессе основную роль играет равновесная концентрация молекул донора и акцептора в растворе.

В последние двадцать лет в литературе достаточно активно обсуждается молекулярный механизм индуцирования смектика А, иногда и других типов смектиков (С, В, Е и т.д.) при смешивании двух нематиков. Впервые такие бинарные системы рассмотрены в [1-5].

В настоящее время этой проблеме посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ. Из этих исследований следует, что индуцирование смектической фазы при смешивании двух нематиков является результатом сложных межмолекулярных взаимодействий. Причем в одних бинарных системах главным условием смектизации является поляр-неполяр (слабополяр) взаимодействие, в других—донорно-акцепторная связь. В иных системах не работает ни тот, ни другой механизм взаимодействия, а решающим являются стерические факторы. Чаще всего встречаются бинарные системы, индуцирующие смектическую фазу, один из компонентов которых является сильнополярным, а другой—слабополярным соединением с электронно-донорно-акцепторной связью. В сильнополярном нематике большинство его молекул образуют ассоциаты типа димеров с антипараллельным расположением дипольных моментов. Как показывают ЭПР исследования с помощью спинового зонда [6], такие молекулы в растворах образуют, кроме димеров, и ассоциаты более сложной структуры. При добавлении слабополярного компонента к сильнополярному отдельные компоненты оказывают друг на друга деассоциирующее влияние. Анализ ЭПР спектров спинового зонда в бинарных системах сильнополярного (А) и слабополярного (Д) нематиков показывает, что второе вещество, с одной стороны, играет роль детергента для разрушения димеров типа АА и, с другой стороны, само образует димеры типа АД. Другая особенность исследованных бинарных систем заключается в том, что молекулярная подвижность в бинарной системе увеличивается с увеличением концентрации компонента Д [7].

Деассоциация вещества А, согласно [6, 7], приводит к увеличению полярности жидкокристаллической среды. Такое изменение полярности

раствора приводит к изменению электронного распределения в молекулах бинарной системы и к росту их поляризуемости, что облегчает процесс образования комплекса с переносом заряда (КПЗ).

Детально исследуя оптические спектры (УФ и ИК) и сопоставляя полученные результаты с ЭПР данными [6, 7], нам удалось установить, что в бинарных системах, где в качестве сильнополярного компонента выступают цианфениловые эфиры алкилоксибензойных кислот, а в качестве слабополярного—алкилоксиазоксибензола, образуются КПЗ. В этих комплексах акцептором А являются циановые соединения, а донором Д—азоксибензола. В зависимости от концентрации донора С в растворе А+Д могут образоваться комплексы типа ДА и Д₂А [8].

Таким образом, в растворе бинарной системы сильно- и слабополярного нематиков возможно существование следующих типов частиц: 1) мономеры и несколько процентов ассоциат сильнополярного соединения, 2) молекулы слабополярного компонента, 3) КПЗ типа ДА, 4) КПЗ типа Д₂А. При данных постоянных температуре T и давлении P концентрации этих пяти типов частиц в определенном фазовом состоянии находятся в равновесии. Изменение температуры или концентрации исходных компонентов бинарной системы нарушает это равновесие, приводя таким образом к полиморфизму.

В общем виде для описания термодинамического поведения бинарной системы в области фазовых переходов (ФП) и учета специфики строения мезогенных молекул, состава раствора, помимо необходимости введения нескольких параметров ориентационного порядка, связанных с отдельными фрагментами конформационно-неустойчивых молекул, для адекватного описания наблюдаемых молекулярных превращений при ФП нематик-смектик ($N-Sm$) наряду с макроскопическим параметром порядка S , фактически описывающим ориентационное упорядочение жестких молекулярных оставов и особенностей упорядочения гибких цепей, в термодинамическом потенциале бинарной системы необходимо учесть также эффект деассоциации и образования КПЗ.

При таком подходе термодинамический потенциал, характеризующий ФП $N-Sm$, будет сложной функцией стерических параметров молекул бинарной системы, числа и типа частиц, образующихся в этой системе. И поэтому, для понимания роли различных типов межмолекулярных взаимодействий в процессах полиморфизма в бинарных системах нематиков, необходимо провести минимизацию термодинамического потенциала не только по структурным степеням свободы—по параметрам порядка нематической и смектической фаз, но и по молекулярному составу жидкокристаллической среды.

Для дальнейшего анализа бинарную систему рассмотрим как раствор, где акцептор является растворителем, а остальные вещества (донор Д, простые и сложные комплексы ДА и Д₂А)—как компоненты растворенных веществ (рассматриваются случаи, когда исходная

концентрация донора ($C_{до}$) в бинарной системе меньше 40 мольных %). Тогда для плотности термодинамического потенциала такого раствора, согласно [9], имеем:

$$\Phi = N\mu_a + \sum_i n_i T \ln \frac{n_i}{N} + \sum_i n_i \psi_i, \quad (1)$$

где N —число молекул растворителя в растворе, n_i —число молекул i -ого компонента растворенных веществ, μ_a —химический потенциал акцептора в растворе, ψ_i —некоторая функция от температуры и давления, T —температура в энергетических единицах. Так как (см. [9])

$$\mu_a = \mu_0 - T \sum_i C_i,$$

где μ_0 —химический потенциал чистого растворителя, C_i —концентрация частиц i -ого компонента раствора, и учитывая, что, согласно [10], из-за взаимодействия нематического параметра порядка S и смектического параметра порядка η к потенциалу Φ следует добавить член $-\frac{1}{2} C^2 \chi \eta^4$ (C —положительная постоянная, χ —функция отклика, которая велика вблизи точки перехода нематик—изотропная жидкость (I), но которая мала при $T < T_{NI}$) то (1) можно представить в виде

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i T \left(\ln \frac{n_i}{N} - 1 \right) + \sum_i n_i (\psi_i - T) - \frac{1}{2} C^2 \chi \eta^4. \quad (2)$$

Далее, если процесс образования комплексов ДА и Д₂А рассмотреть как химическую реакцию с константами равновесия K_1 и K_2 соответственно, то, используя уравнения материального баланса [11] и выражение

$$\rho(z) = \rho_0 [1 + 2^{-1/2} |\eta| \cos q_s z],$$

где $q_s = 2\pi/d$, d —расстояние между слоями смектика, для волны плотности смектической фазы выражение (2) можно записать в виде

$$\Phi = -\frac{1}{2} \chi C^2 \eta^4 + p \eta^3 + q \eta^2 + m \eta + \xi, \quad (3)$$

где

$$p = T[K_1 K_2 N n_1^2 \delta^3 \ln K_1 K_2 n_1^2 + 2K_1 K_2 N n_1^2 \delta^3 r] + K_1 K_2 N n_1^2 \delta^3 (\psi_3 - T), \quad (4)$$

$$\delta = 2^{-1/2} \cos q_s z; \quad r = \frac{\delta}{1 + \delta S},$$

$$q = T[K_1 N n_1 \delta^3 \ln K_1 n_1 + K_1 N n_1 \delta^3 r + 3K_1 K_2 N n_1^2 \delta^3 \ln K_1 K_2 n_1^2 + 6K_1 K_2 N n_1^2 \delta^3 r] + K_1 N n_1 \delta^3 (\psi_2 - T) + 3K_1 K_2 N n_1^2 \delta^3 (\psi_3 - T), \quad (5)$$

$$m = N \delta \mu_0 + T \left[n_1 \delta \ln \frac{n_1}{N} + 2K_1 N n_1 \delta \ln K_1 n_1 + 2K_1 N n_1 \delta r + \right.$$

$$+3K_1K_2Nn_1^2\delta\ln K_1K_2n_1^2+6K_1K_2Nn_1^2\delta r|+\delta n_1(\psi_1-T)+ \\ +2K_1Nn_1\delta(\psi_2-T)+3K_1K_2Nn_1^2\delta(\psi_2-T), \quad (6)$$

$$\xi = N\mu_0 + T \left[n_1 \ln \frac{n_1}{N} + K_1 N n_1 \ln K_1 n_1 + K_1 N n_1 r + K_1 K_2 N n_1^2 \ln K_1 K_2 n_1^2 + \right. \\ \left. + 2K_1K_2Nn_1^2r \right] + n_1(\psi_1-T) + K_1Nn_1(\psi_2-T) + K_1K_2n_1^2(\psi_2-T). \quad (7)$$

Исключая кубический член в (3), помощью замены $x = \eta - \frac{p}{2\gamma C^2}$ для термодинамического потенциала окончательно получим

$$\Phi(x) = \frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{2}ax^2 + bx + c. \quad (8)$$

С помощью выбора начала отсчета энергии можно положить $C=0$, тогда

$$\Phi(x) = \frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{2}ax^2 + bx, \quad (9)$$

где

$$a = 2\left(q - \frac{3}{2}p^2\right), \quad (10)$$

$$b = 2p^3 - 2pq + m. \quad (11)$$

Как следует из выражений (4—11), величины a , b , следовательно, и управляемый параметр x , являются функциями двух управляющих параметров — начальной концентрации донора $C_{до}$ и температуры T бинарной системы. Тогда термодинамический потенциал (9), согласно [12], соответствует катастрофе сборки Уитни (рис. 1). Критические точки этого потенциала определяются из условия

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0, \quad \text{т.е.} \quad x^3 + ax + b = 0. \quad (12)$$

Как видно из рис. 1, в зависимости от пути изменения параметров a и b в бифуркационной области состояние системы может меняться плавно или скачкообразно.

С другой стороны, как следует из выражений (3)—(7), равновесное состояние смектической фазы в основном определяется равновесными значениями концентраций донора и акцептора. А эти концентрации при данных $C_{до}$ и T в конечном итоге определяются константой равновесия K_1 , т.е. управляя величиной этой константы, можно регулировать процесс полиморфизма в бинарных системах сильно- и слабополярных нематиков.

Работа выполнена в рамках темы 96—711, финансируемой из государственных централизованных источников РА.

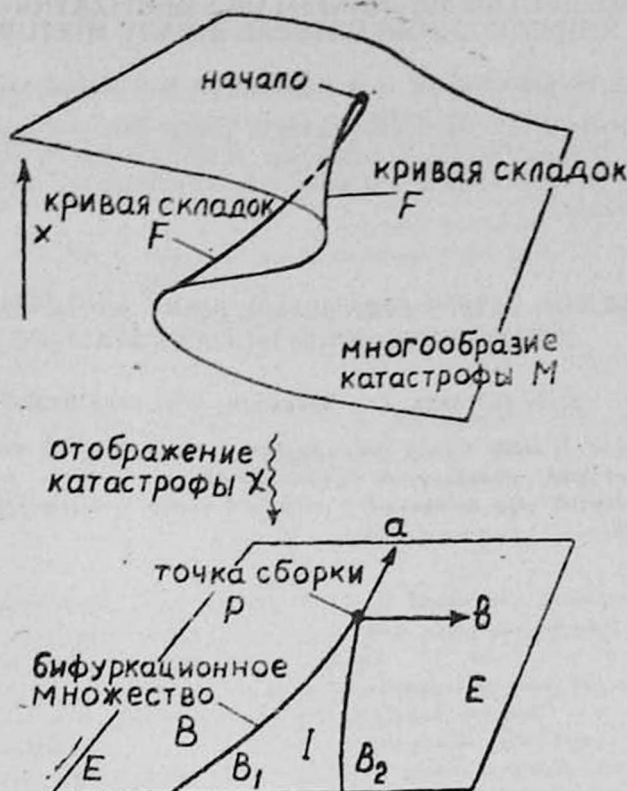


Рис. 1. Поверхность равновесия бинарной системы в пространстве abx и ее отражение на плоскость ab .

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К. Вайнштейн, И. Г. Чистяков, Г. Г. Майдаченко, Л. А. Гусакова, В. Д. Белиловский, В. М. Чайковский, Л. К. Вистинь, С. П. Чумакова. Докл. АН СССР, 220, 1349 (1975).
2. G. W. Gray, D. G. McDonell. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 37, 189 (1976).
3. M. Bock, G. Heppke, E. J. Richter, F. Schneider. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 45, 221 (1978).
4. И. Г. Чистяков, И. И. Горина, М. Ю. Рубцова. Кристаллография, 22, 334 (1977).
5. G. Heppke, E. J. Richter. Naturforsch., 33a, 185 (1978).
6. А. Ц. Саркисян, Л. С. Бежанова. Ж. физ. химии, 63, 2504 (1989).
7. А. Ц. Саркисян, Л. С. Бежанова, С. М. Яйлоян, Г. И. Карпушкина. Химическая физика, 9, 1564 (1990).
8. L. S. Bezhanova. Summer European Liquid Crystals Conference Abstracts, v. 2, p. 112, 1991, Lithuania.
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., Наука, 1976.
10. П. де Жен. Физика жидких кристаллов. М., Мир, 1977.
11. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм. Донорно-акцепторная связь. М., Химия, 1973.
12. Т. Постон и И. Стюарт. Теория катастроф и ее приложения. М., Мир, 1980.

MOLECULAR MECHANISM OF SMECTIZATION OF NEMATIC LIQUID CRYSTAL BINARY MIXTURES

A. TS. SARKISSYAN, L. S. BEZHANOVA, E. B. ABRAHAMYAN

The molecular mechanism of smectization of strong- and weak-polar nematic liquid crystal binary mixtures has been investigated. It is shown that the equilibrium concentration of the molecules of donor and acceptor in the solution has the main meaning in the indicated process.

ՆԵՄԱՏԻԿ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՍՄԵԿՏԻԿԱՑՄԱՆ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ա. Յ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Լ. Ս. ԲԵԺԱՆՈՎԱ, Է. Բ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ

Հետազոտված է ուժեղ և թույլ բևեռայնություն ունեցող նեմատիկ հեղուկ բյուրեղների բինար խառնուրդների սմեկտիկացման մոլեկուլային մեխանիզմը: Ցույց է տրված, որ այդ պրոցեսում հիմնական դերը պատկանում է լուծույթում դոնորի և ակցեպտորի հավասարակշիռ խտություններին: