

ՀԵՂՈՒԿ-ՐՅՈՒՐԵՂ + ՆԻՏՐՈՔՍԻԼ ՌԱԴԻԿԱԼ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ  
ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԳՈՅԱՑՈՒՄԸ

Ա. Է. ԴԻՆԳՅԱՆ, Ա. Ց. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻՎՅԱՆ և Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

ՊՄՌ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ուսումնասիրված է հեղուկ բյուրեղ + նիտրոքսիլ ազդիկալ սիստեմը: Ցույց է տրված, որ հեղուկ բյուրեղի և ազդիկալի մոլեկուլների միջև գոյանում են կոմպլեքսներ, որոնցով էլ պայմանավորված է հեղուկ բյուրեղի դիէլեկտրիկական, առաձգական և մածուցիկ հատկութունների փոփոխությունը, Էրբ նրան սովելացվում է նիտրոքսիլ ազդիկալ:

THE FORMATION OF COMPLEXES IN THE  
"LIQUID CRYSTAL + NITROXYL RADICAL" SYSTEMS

A. E. DINGCHIAN, A. Ts. SARKISSIAN, T. S. KURTUKIAN  
and A. L. MANUKIAN

"Liquid crystal (LC) + nitroxyl radical" systems have been investigated by the methods of NMR and IR spectroscopy. It has been shown that complexes are formed between LC and radical molecules, on which the changes in LC dielectric, viscosity and elastic properties depend when nitroxyl radicals are added.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Капустин, Экспериментальные исследования жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
2. Л. М. Блинов, Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
3. А. Ц. Саркисян, А. Э. Дингчян, В. С. Галстян, ЖФХ, 52, 2030 (1978).
4. А. Ц. Саркисян, С. С. Аракелян, В. К. Мирзоян, А. Э. Дингчян, Жидкие кристаллы, Межвузовский сб., Иваново, 1977, 94.
5. А. Э. Дингчян, Кристаллогр., 23, 1090 (1978).
6. Н. А. Сысоева, А. Ц. Степанянц, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 9, 311 (1968).
7. Н. А. Сысоева, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 13, 42 (1972).
8. Н. А. Сысоева, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 13, 221 (1972).
9. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 12, 2187 (1964).

УДК 536.7+541.10

АТЕРМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕМАТИЧЕСКОГО  
ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

Н. П. ТУМАНЯН и А. Г. ШАХАТУНИ

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Обобщением вероятностного метода Флори—Дж Марцио получено выражение для числа способов размещения частиц с дискретным распределением по ориентациям в кубической решетке. Показано, что результаты находятся в согласии с полученными по приближению полных звезд вириального разложения Рн и Гувера.

Вычислены параметры фазового перехода нематический жидкий кристалл—изотропная жидкость в зависимости от размеров элементарной ячейки решетки и осевого отношения частиц. Найдено, что нематическая фаза становится более стабильной при уменьшении размеров элементарной ячейки.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

При молекулярно-статистическом исследовании термодинамических свойств жидкокристаллических систем с нематическим типом упорядоченности ряд существенных результатов получен с помощью решеточных моделей, где число возможных ориентаций частиц является конечным. Молекулы жидкого кристалла аппроксимируются линейной совокупностью  $r$  последовательных узлов [1—3] или плоскими пластинами, занимающими  $r \times w \times 1$  ячеек кубической решетки [4], где  $r$ —длина, а  $w$ —ширина пластинки. Вычисление конфигурационной свободной энергии системы производится на основе вероятностного метода оценки числа способов размещения ориентированных частиц в квазикристаллической решетке, развитого ранее Флори и Ди Марцио [5, 1].

В настоящей работе указанный метод применен для оценки числа конфигураций для случая, когда частицы, аппроксимируемые параллелепипедами, занимают  $r \times w \times w$  ячеек в кубической решетке.

Предположим, что кубическая решетка состоит из  $M$  ячеек. Допустим, что  $x = \sum_{i=1}^3 x_i$  частиц уже находятся в системе ( $x_i$ —число частиц, ориентированных по оси  $i$ ), и размещается  $x + 1$  частица в направлении  $i$ . Для первого сегмента имеется  $N_0 = M - r w^2 x$  свободных мест. Число способов  $v_i$  размещения  $x + 1$  частицы в направлении  $i$  равно [4]

$$v_i = \frac{g(\{x_i\}, x_i + 1)}{g(\{x_i\})} \approx \exp\left(\frac{\partial \ln g(\{x_i\})}{\partial x_i}\right) \approx N_0 P_i \quad (1)$$

где  $g(\{x_i\})$ —общее число способов размещения  $x$  частиц в решетке при условии, что  $x_1$  ориентировано по оси 1,  $x_2$ —по оси 2,  $x_3$ —по оси 3;  $P_i$ —вероятность того, что  $r w^2 - 1$  соседние ячейки, необходимые для размещения  $x + 1$  частицы в направлении  $i$ , были свободны. Чтобы величины  $v_i$  были самосогласованы, необходимо [4]

$$\frac{\partial \ln v_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \ln v_j}{\partial x_i} \quad (2)$$

Согласно [5], вероятность  $P_j$  того, что ячейка, примыкающая к свободной ячейке решетки, также свободна в выбранном направлении, равна

$$P_j = \frac{N_0}{N_0 + B_j} \quad (3)$$

где  $B_j$ —число сегментов, которые могут занять данную ячейку, при условии, что соседняя ячейка в направлении  $j$  свободна.

Каждая ячейка в решетке имеет 3 типа контактов с соседними ячейками (рис.). Контакты типа а) осуществляются в трех направлениях—1, 2

и 3, соответственно; типа б) — в шести направлениях, по два направления в плоскостях (1, 2), (1, 3) и (2, 3), соответственно; типа в) — возможны в четырех направлениях.

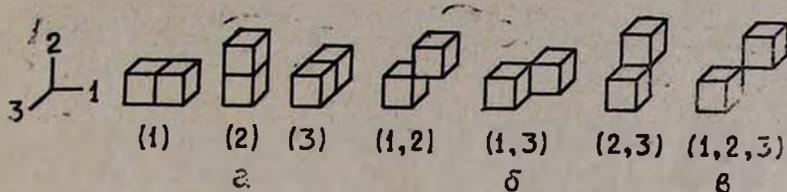


Рис. Возможные типы контактов оседних ячеек, имеющих общие: а — грань, б — ребро, в — вершину.

Величины  $B_j$  для указанных типов контактов будут соответственно равны:

$$\begin{aligned}
 B_1 &= x_1 w^2 + (x_2 + x_3) r w \\
 B_2 &= x_2 w^2 + (x_1 + x_3) r w \\
 B_3 &= x_3 w^2 + (x_1 + x_2) r w \\
 B_{12} &= (x_1 + x_2) w (r + w - 1) + x_3 r (2w - 1) \\
 B_{13} &= (x_1 + x_3) w (r + w - 1) + x_2 r (2w - 1) \\
 B_{23} &= (x_2 + x_3) w (r + w - 1) + x_1 r (2w - 1) \\
 B_{123} &= x [r w^2 - (r - 1) (w - 1)^2]
 \end{aligned} \tag{4}$$

Введение согласно [4] вероятностей  $P_{ij}$  подразумевает предварительное заполнение тех ячеек решетки, которые ограничивают стороны пластины, в то время как величины  $P_{ij}$  в настоящей работе вводятся таким образом, что размещение частицы не зависит от последовательности заполнения (необходимых) узлов по направлениям. К тому же получаемые величины  $\nu_i$  удовлетворяют условию (2). Произведение  $N_0 P_{ij}$  имеет смысл среднего числа свободных ячеек, у которых соседние ячейки в направлении  $(ij)$  свободны. Произведение же  $N_0 P_i P_j$  ( $i \neq j$ ) можно рассматривать как среднее число свободных ячеек, у которых свободны соседние ячейки в направлениях  $i$  и  $(ij)$ . Отношение же этих произведений

$$P_{ij}^* = \frac{N_0 P_i P_j}{N_0 P_{ij}} = \frac{P_i P_j}{P_{ij}} \tag{5}$$

можно идентифицировать как некую среднюю вероятность того, что данная ячейка свободна, при условии, что соседние ячейки в направлениях  $i$  и  $j$  свободны. Аналогичными рассуждениями получаем для  $P_{123}^*$  выражение

$$P_{123}^* = \frac{P_1 P_2 P_3 P_{123}}{P_{12} P_{23} P_{13}} \tag{6}$$

которое представляет собой вероятность того, что данная ячейка свободна, при условии, что соседние ячейки в направлениях 1, 2 и 3 свободны.

Используя уравнения (4—6) для величин  $\nu$  получим:

$$v_1 = N_0 (P_1)^{r-1} (P_2)^{\omega-1} (P_3)^{\omega-1} (P_{12}^*)^{(r-1)(\omega-1)} (P_{13}^*)^{(r-1)(\omega-1)} \times \\ \times (P_{23}^*)^{(\omega-1)^2} (P_{123}^*)^{(r-1)(\omega-1)^2} \quad (7)$$

$$v_1 = \frac{N_0^{r\omega^2} (N_0 + B_{12})^{\omega(r-1)(\omega-1)} (N_0 + B_{13})^{\omega(r-1)(\omega-1)} (N_0 + B_{23})^{r(\omega-1)^2}}{(N_0 + B_1)^{(r-1)\omega^2} (N_0 + B_2)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_3)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_{123})^{(r-1)(\omega-1)^2}}$$

$$v_2 = \frac{N_0^{r\omega^2} (N_0 + B_{12})^{\omega(r-1)(\omega-1)} (N_0 + B_{13})^{(\omega-1)^2 r} (N_0 + B_{23})^{\omega(r-1)(\omega-1)}}{(N_0 + B_1)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_2)^{(r-1)\omega^2} (N_0 + B_3)^{(\omega-1)^2 r} (N_0 + B_{123})^{(r-1)(\omega-1)^2}}$$

$$v_3 = \frac{N_0^{r\omega^2} (N_0 + B_{12})^{(\omega-1)^2 r} (N_0 + B_{13})^{\omega(r-1)(\omega-1)} (N_0 + B_{23})^{\omega(r-1)(\omega-1)}}{(N_0 + B_1)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_2)^{(\omega-1)r\omega} (N_0 + B_3)^{(r-1)\omega^2} (N_0 + B_{123})^{(r-1)(\omega-1)^2}}$$

Для пояснения (7) укажем, что  $N_0 (P_1)^{r-1}$  представляет собой среднее число свободных ячеек, для которых в направлении 1  $r-1$  ячеек свободны.  $N_0 (P_1)^{r-1} (P_2 P_3)^{\omega-1}$  — среднее число свободных ячеек, для которых свободны соседние  $r-1$  ячеек в направлении 1,  $\omega-1$  ячеек в направлениях 2 и 3 и т. д.

Так как величины  $v_i$  удовлетворяют уравнению (2), общее число способов размещения  $Nr\omega^2$ -меров в кубической решетке при условии, что  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  ориентированы по направлениям 1, 2 и 3, соответственно, можно вычислить по формуле

$$\ln g(\{N_i\}) = \int_0^{N_1} \ln [v_1(x_1)] dx_1 + \int_0^{N_2} \ln [v_2(N_1, x_2)] dx_2 + \dots \\ + \int_0^{N_3} \ln [v_3(N_1, N_2, x_3)] dx_3 \quad (8)$$

После подстановки значений  $v_i$  в (8) для  $g(\{N_i\})$  получим:

$$g(\{N_i\}) = \frac{(N_0 + B_1)! (N_0 + B_2)! (N_0 + B_3)! (N_0 + B_{123})!}{N_0! (N_0 + B_{12})! (N_0 + B_{13})! (N_0 + B_{23})!} = \quad (9) \\ = \frac{[M - (r-1)(\omega-1)^2 N]!}{[M - r\omega^2 N]!} \prod_{i=1}^3 \frac{[M - r\omega(\omega-1)N - \omega(r-\omega)N_i]!}{[M - \omega(r-1)(\omega-1)N - (\omega-1)(r-\omega)N_i]!} \quad (10)$$

Выражение (9) имеет весьма общий характер. Выбором соответствующих значений  $B_j$  и  $N_0$  его можно применить для описания многокомпонентных систем, состоящих из прямоугольных параллелепипедов различных размеров. Митра и Аллнэнт [6] в несколько ином виде получили это же выражение, используя приближение полных звезд вириального разложения Ри и Гувера [7]. В случае, когда  $\omega=1$ , выражение (10) переходит в формулу Ди Марцио [1].

С помощью (10) конфигурационная свободная энергия выражается следующим образом:

$$\frac{F_{\text{коиф}}}{KT} = -\ln \left[ \sum_{\{N_i\}} \frac{g(\{N_i\})}{\prod_{i=1}^s N_i!} (\Delta v)^N \right] = -\ln \left[ \sum_{\{N_i\}} G(\{N_i\}) (\Delta v)^N \right] \quad (11)$$

где  $K$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $\Delta v$  — объем элементарной ячейки, а суммирование идет по всевозможным наборам  $\{N_i\}$ , удовлетворяющим условию  $N_1 + N_2 + N_3 = N$ .

$F_{\text{коиф}}$  рассчитывается путем замены суммы в выражении (11) ее максимальным членом

$$F_{\text{коиф}} \cong -KT \ln (G(\{\bar{N}_i\}) (\Delta v)^N) \quad (12)$$

где  $\bar{N}_i$  находят из условия

$$\frac{\partial \ln G(\{N_i\})}{\partial N_i} = 0 \quad (13)$$

При помощи выражений (10—13) вычислены некоторые параметры фазового перехода (ФП) нематический жидкий кристалл—изотропная жидкость (НЖК-ИЖ) в зависимости от размеров элементарной ячейки решетки ( $w$ ) и осевого отношения частиц  $\gamma = r/w$ , приведенных в табл. 1. Из таблицы видно, что уменьшение размеров элементарной ячейки (т. е. увеличение  $w$ ) равносильно увеличению анизотропного отталкивания, т. е. нематическая фаза становится стабильнее.

Таблица 1

Параметры ФП НЖК—ИЖ при различных значениях  $\gamma$  и  $w$ .  
 В таблицах  $S$  — параметр порядка,  $\Phi = P v_0 / kT$  — приведенное давление,  
 $P$  — давление,  $v_0$  — объем одной частицы,  $\Delta S$  — изменение энтропии,  
 $\bar{\rho} = (\rho_{\text{НЖК}} + \rho_{\text{ИЖ}}) / 2$  — приведенная плотность перехода и  $\Delta \rho$  изменение плотности при переходе

$\gamma$	$w$	$S$	$\Phi$	$\frac{\bar{\rho}}{\rho}$	$\frac{\Delta \rho}{\rho} \times 10^2$	$\frac{\Delta S}{NK}$
3	2	0,702	5,79	0,707	2,8	0,233
	3	0,691	4,94	0,597	3,0	0,251
	4	0,686	4,69	0,551	3,0	0,254
	5	0,682	4,58	0,526	2,9	0,254
4	1	0,761	5,48	0,891	2,5	0,156
	2	0,735	2,49	0,520	6,2	0,295
	3	0,723	2,25	0,447	5,8	0,294
	5	0,715	2,13	0,398	5,4	0,291
5	1	0,799	2,43	0,682	8,4	0,301
	2	0,760	1,51	0,411	9,1	0,335
	3	0,748	1,38	0,357	8,4	0,328
	5	0,738	1,31	0,319	7,8	0,319

В табл. 2 приведены параметры ФП для различных значений  $\gamma$  при бесконечном уменьшении размеров элементарной ячейки решетки, что равносильно переходу к непрерывному распределению центра масс частиц. Для сравнения приведены также соответствующие экспериментальные величины для  $n$ -азоксианизола (ПАА) [8].

Таблица 2

Параметры ФП НЖК—ИЖ при непрерывном распределении центра масс частиц в зависимости от осевого отношения  $\gamma$

$\gamma$	S	$\Phi$	$\frac{\Delta S}{NK}$	$\bar{\rho}$	$\frac{\Delta \rho}{\rho} \times 10^2$
0,1	0,635	0,32	0,266	0,126	9,8
0,2	0,524	1,02	0,171	0,249	4,1
0,3	0,463	2,59	0,128	0,369	1,8
0,4	0,429	6,27	0,107	0,485	0,8
0,5	0,414	15,73	0,099	0,593	0,4
5,0	0,730	1,22	0,311	0,276	7,0
4,5	0,719	1,53	0,298	0,304	5,9
5,0	0,705	2,00	0,283	0,339	4,8
3,5	0,690	2,79	0,268	0,383	3,7
3,0	0,673	4,30	0,252	0,439	2,6
2,5	0,653	7,83	0,235	0,514	1,5
2,0	0,629	10,58	0,217	0,617	0,7
ПАА	0,40	0,004	0,17	0,62	0,4

Видно, что для величин  $\Delta S/NK$  и  $\Delta \rho/\bar{\rho}$  получаются близкие к экспериментальным значения. Завышенные значения параметра порядка S являются следствием общего недостатка подобных моделей, связанного с дискретным распределением частиц по ориентациям, а для величины  $\Phi$ —следствием атермичности системы.

В предлагаемой модели при переходе к непрерывному распределению центра масс частиц ФП НЖК-ИЖ происходит при любых значениях  $\gamma \neq 1$ .

Другим преимуществом модели является ее применимость для описания нематического упорядочения частиц, аппроксимируемых пластинами, т. е. при  $\gamma < 1$  (табл. 2).

### ՆԵՄԱՏԻԿ ԼԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԻ ԱԹԵՐՄԻԿ ՄՈՌԵԼ

Ն. Գ. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ և Ա. Գ. ՇԱՀԵԱԹՈՒՆԻ

Ֆլորի-Դի Մարցիոյի մեթոդի ընդհանրացմամբ խորհանարդային ցանցում ստացված է մասնիկների տեղաբաշխման հնարավոր ձևերի թիվը, եթե մասնիկները ունեն ընդհատ բաշխում ըստ ուղղությունների: Ցույց է տրված, որ Ֆլորի-Դի Մարցիոյի մեթոդը համապատասխանում է Ռի և Հուլերի վիրիալ վեբուլոմիթյան լրիվ աստղերի մոտավորությունը:

Հաշվված են նեմատիկ հեղուկ բյուրեղ-իզոտրոպ հեղուկ ֆազային անցման բնութագրերը ցանցի էլեմենտար բջջի շափսերից և մասնիկի առանցքների հարաբերությունից կախված: Ցույց է տրված, որ էլեմենտար բջջի շափսերը փոքրացնելիս նեմատիկ ֆազը դառնում է ավելի կայուն:

An expression for the number of packing ways of particles with a discrete distribution of orientations in the cubic lattice has been obtained by the generalization of the Flory-Di Marzio's method. The parameters of the phase transition of the nematic liquid crystal-isotropic liquid have been evaluated depending on the dimensions of the elementary cells and the ratio of the particle axes. It has been found that the nematic phase becomes more stable as the dimensions of the elementary cell are diminished.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. A. Di Marzio, J. Chem. Phys., 35, 658 (1961).
2. R. Alben, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 13, 193 (1971).
3. M. A. Cotter, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 35, 33 (1976).
4. C. S. Shih, R. Alben, J. Chem. Phys., 57, 3055 (1972).
5. P. J. Flory, Proc. Roy Soc., A234, 73 (1956).
6. S. K. Mitra, A. R. Allant, J. Phys., C12, 2261 (1979).
7. F. H. Ree, W. G. Hoover, J. Chem. Phys., 40 939 (1964).
8. M. A. Cotter, J. Chem. Phys., 66, 1098 (1977).

УДК 547.361 : 546.214 : 628.515 : 531.3

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРБУТЕНОЛА ОЗОНОМ  
В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Т. Ш. СЕВОЯН, Ж. И. АБРАМЯН и Дж. П. АВЕТИСЯН

Научно-производственное объединение «Наирят», Ереван

Поступило 25 XII 1980

Изучена кинетика окисления 3-хлор-2-бутен-1-ола (ХБОЛ) озоном в водной среде. Определены константы скорости реакции при различных температурах и энергия активации. Продуктами окисления являются уксусная и гликолевая кислоты,  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}$ . Расход озона на окисление 1 моля ХБОЛ составляет 1 моль.

Рис. 3, табл.1, библиограф. ссылок 6.

Озонирование является одним из наиболее эффективных методов очистки производственных сточных вод. Несмотря на это в литературе почти отсутствуют данные о кинетике реакции озона с различными органическими соединениями в водных средах.

Настоящее сообщение посвящено изучению кинетики реакции озона с водным раствором ХБОЛ, являющимся одним из основных компонентов загрязнений сточных вод производства дихлорбутадиена—сомономера, при получении хлоропреновых каучуков.

## Экспериментальная часть

Озон получали при помощи генератора ЛГО-15. Хлорбутенол, синтезированный из 1,3-дихлор-2-бутена, использовали непосредственно после перегонки (т. кип. 157—158°/680 мм). Основное содержание 97% (ГЖХ).