

УДК 539.2, 535.37, 541.18.

Поповский А.Ю., Михайленко В.И.

*Одесская национальная морская академия
E-mail: vim1939@rambler.ru*

Определение теплоты перехода ЭЖК фазы нитробензола в объёмную жидкость

В данной работе в рамках двухкомпонентной феноменологической модели ЭЖК, учитывающей диполь-дипольное взаимодействие между мономерами, дисперсионное взаимодействие между парами мономер-мономер, мономер-димер и димер-димер, а также дисперсионное взаимодействие мономеров и димеров с твёрдой подложкой, проведен расчёт температурной зависимости теплоты фазового перехода из ЭЖК в изотропную жидкость. Результаты расчёта сопоставлены с экспериментальными данными для пристенных слоёв нитробензола вблизи лиофильной подложки.

Ранее в работах авторов [1, 2] была предложена двухкомпонентная модель, описывающая эффекты надмолекулярного упорядочения в пристенных слоях немезогенных жидкостей вблизи поверхности твёрдой подложки. В основу ее положена гипотеза о динамическом равновесии в таких слоях (эпитропных жидких кристаллах –ЭЖК) мономеров (М) и димеров (Д) типа «сэндвичевой пары», в которых дипольные моменты молекул антипараллельны, а связь между молекулами в димере осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, поэтому при комнатных температурах такие димеры могут разрушаться. В предложенной модели учитываются следующие типы взаимодействий: диполь-дипольное взаимодействие между мономерами; ориентационное взаимодействие между парами М-М, М-Д и Д-Д; ориентационное взаимодействие между частицами жидкости и твёрдой подложкой.

В [3] в рамках численных расчетов по рекуррентным формулам рассчитывались зависимости таких характеристик жидкой прослойки, как параметры порядка мономеров S_1 и димеров S_2 , а также относительная концентрация мономеров p от расстояния до поверхности твердой подложки и температуры. При этом расчет приводит к двум принципиально отличающимся наборам решений, – одно из которых ($S_1 = 0, S_2 = 0, p = 1$) соответствует изотропной объемной фазе, а другое ($S_1 \neq 0, S_2 \neq 0, p = 0$) – ориентационно упорядоченной ЭЖК фазе. В рамках рассматриваемой модели свободная энергия системы представлялась в виде функции от параметров порядка S_1, S_2 и доли мономеров p : [4]

$$F_0(S_1, S_2, p) = \frac{F}{NkT} = \frac{p^2}{2} \left(A_{11}^0 + A_{11}^{(2)} S_1^2 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1-p}{2} \right)^2 \left(A_{22}^0 + A_{22}^{(2)} S_2^2 \right) + \frac{p(1-p)}{2} \left(A_{12}^0 + A_{12}^{(2)} S_1 S_2 \right) - \frac{1+p}{2} + C; \quad C = const. \quad (1)$$

Объемной фазе (решение $F(0,0,1)$) соответствует значение свободной энергии

$$F_0(0,0,1) = \frac{1}{2} A_{11}^0 - 1 + C,$$

а ориентационно упорядоченной фазе, соответственно:

$$F_0(S_1, S_2, 0) = \frac{1}{8} \left(A_{22}^0 + A_{22}^{(2)} S_2^2 \right) - \frac{1}{2} + C,$$

где C – некоторая постоянная.

Фазовый переход между двумя состояниями происходит, когда свободная энергия $F_0(S_1, S_2, 0)$ становится меньше, чем $F(0,0,1)$.

Эффективные потенциалы дисперсионного и диполь-дипольного взаимодействия $A_{ij}^{0,2}$ в формуле (1) можно выразить через соответствующие коэффициенты в разложении потенциалов в ряд по полиномам Лежандра [5, 6] следующим образом:

$$\begin{aligned} A_{11}^0 &= J_{11}^0 / T + J_{es}^0 & A_{11}^{(2)} &= J_{11}^{(2)} / T + J_{es}^{(2)} \\ A_{12}^0 &= J_{12}^0 / T & A_{12}^{(2)} &= J_{12}^{(2)} / T \\ A_{22}^0 &= J_{22}^0 / T & A_{22}^{(2)} &= J_{22}^{(2)} / T \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $J_{es}^{0,2}$ – коэффициенты, связанные с электростатическим (диполь-дипольным) взаимодействием между мономерами, а коэффициенты $A_{ij}^{0,2}$ ($i, j = 1, 2$) описывают дисперсионное взаимодействие между парами М-М, М-Д и Д-Д.

С помощью соотношений (2) выражения для свободной энергии можно представить в виде:

$$\begin{aligned} F(0,0,1) &= f(0,0,1)/T + g(0,0,1); \\ F(S_1, S_2, 0) &= f(S_1, S_2, 0)/T + g(S_1, S_2, 0), \end{aligned} \quad (3)$$

где:

$$\begin{aligned} f(0,0,1) &= \frac{1}{2} J_{11}^0; & g(0,0,1) &= J_{es}^0 - 1 + \lambda^* \\ f(S_1, S_2, 0) &= \frac{1}{8} \left(J_{22}^0 + J_{22}^{(2)} S_2^2 \right); & g(S_1, S_2, 0) &= -\frac{1}{2} + \lambda^*. \end{aligned} \quad (4)$$

Следует отметить, что параметр $g(0,0,1)$ полностью определяется диполь-дипольным взаимодействием между мономерами, в то время как остальные параметры – дисперсионным взаимодействием между частицами жидкости.

Соотношения (3) и (4) позволяют записать выражение для скачка свободной энергии при фазовом переходе 1 рода:

$$\Delta F_0 = F_0(0,0,1) - F_0(S_1, S_2, 0) = \frac{1}{2} A_{11}^0 - \frac{1}{8} A_{22}^0 - \frac{1}{8} A_{22}^{(2)} S_2^2 - \frac{1}{2}.$$

Перейдём теперь к вычислению теплоты перехода из ЭЖК слоя немезогенной жидкости в изотропную (объёмную) фазу. Для этого воспользуемся известным соотношением Кирхгофа:

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_s - C_0, \quad (5)$$

где C_0 и C_s – молярные теплоёмкости изотропной объёмной и ориентационно упорядоченной ЭЖК фаз, а λ – молярная теплота плавления ЭЖК фазы.

Запишем выражение для свободной энергии в виде:

$$F = qTF_0, \quad (6)$$

где F_0 определяется формулой (1), а q является размерным множителем.

Поскольку энтропия Σ системы связана со свободной энергией известным соотношением – $\Sigma = \partial F / \partial T$, то выражение для внутренней энергии системы можно записать в виде:

$$U = F + T \cdot (\partial F / \partial T), \quad (7)$$

или с учетом (6):

$$U = 2qTF_0 + qT^2 \cdot (\partial F_0 / \partial T). \quad (8)$$

Соотношение (8) определяет значение внутренней энергии бесконечно тонкого слоя жидкости, удаленного от подложки на заданном расстоянии h . В то же время, очевидно, что на опыте может идти речь об определении величины различных характеристик пристенного слоя (и в т.ч. значения внутренней энергии) для определенной толщины. Этот слой является двухфазным. Одна часть его, непосредственно примыкающая к твёрдой подложке, является ориентационно упорядоченным ЭЖК состоянием, имеет толщину h и характеризуется значением свободной энергии $F_0(S_1, S_2, 0)$, а за ним следует слой изотропной жидкости со значением свободной энергии $F_0(0,0,1)$, как это схематически изображено на рис.1.

Для расчёта теплоты фазового перехода ЭЖК → изотропная жидкость выделим вблизи поверхности твёрдой подложки два слоя одинаковой толщины h : один из них, состоящий преимущественно из димеров, представляет собой ОУПС (ориентационно упорядоченный слой), а второй – изотропную жидкость, состоящую из мономеров. Исходя из этих соображений, объёмное значение внутренней энергии системы можно записать в виде

$$U = U(S_1, S_2, 0) + U(0,0,1), \quad (9)$$

где:

$$U(S_1, S_2, 0) = 2qT \int_0^h F_0(S_1, S_2, 0) dz + qT^2 \int_0^h \frac{\partial F_0(S_1, S_2, 0)}{\partial T} dz, \quad (10)$$

$$U(0,0,1) = 2qT \int_h^{2h} F_0(0,0,1) dz + qT^2 \int_h^{2h} \frac{\partial F_0(0,0,1)}{\partial T} dz.$$

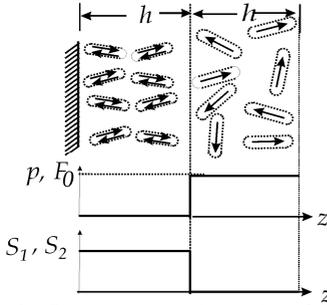


Рис.1. Расчётная модель двухфазного приповерхностного слоя немезогенной жидкости. Показаны зависимости $p(z)$, $S_1(z)$ и $S_2(z)$, $F_0(z)$.

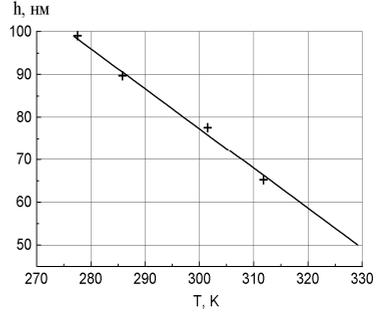


Рис.2. Зависимость равновесной толщины ЭЖК слоя нитробензола от температуры [7].

Характеристики пристенного слоя (S_1 , S_2 , F_0 , p) описываются ступенчатыми функциями Хевисайда, т.е. на интервале $[0, h]$ $F(S_1, S_2, 0) = const$, а на интервале $[h, 2h]$ $F(0, 0, 1) = const$, поэтому

$$\begin{cases} U(S_1, S_2, 0) = 2qThF_0(S_1, S_2, 0), \\ U(0, 0, 1) = 2qThF_0(0, 0, 1). \end{cases} \quad (11)$$

С повышением температуры происходит постепенное послойное «плавление» ЭЖК. При этом, однако, основные характеристики его (параметры порядка, относительная концентрация мономеров) остаются неизменными. Для нитробензола толщина ОУПС уменьшается по линейному закону [7], как показано на рис. 2.

$$h = a - bT, \quad (a = -0.935, b = 358). \quad (12)$$

С учётом (10) выражения (11) можно переписать в виде:

$$\left. \begin{aligned} U(S_1, S_2, 0) &= 2qT(a - bT)F_0(S_1, S_2, 0) \\ U(0, 0, 1) &= 2qT(a - bT)F_0(0, 0, 1) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Теперь с помощью (13) можно записать соотношения для молярных теплоёмкостей изотропной и ориентационно упорядоченной фаз:

$$C(0, 0, 1) = \frac{\partial U(0, 0, 1)}{\partial T}; \quad C(S_1, S_2, 0) = \frac{\partial U(S_1, S_2, 0)}{\partial T}. \quad (14)$$

Используя уравнение Кирхгофа (5), получим

$$\frac{d\lambda}{dT} = C(S_1, S_2, 0) - C(0, 0, 1) = \frac{\partial U(S_1, S_2, 0)}{\partial T} - \frac{\partial U(0, 0, 1)}{\partial T}, \quad (15)$$

$$\lambda(T) = U(S_1, S_2, 0) - U(0, 0, 1).$$

С учетом (14) после интегрирования получаем:

$$\lambda = -2qb[F_0(S_1, S_2, 0) + F_0(0, 0, 1)]T^2 + 2qa[F_0(S_1, S_2, 0) - F_0(0, 0, 1)]T. \quad (16)$$

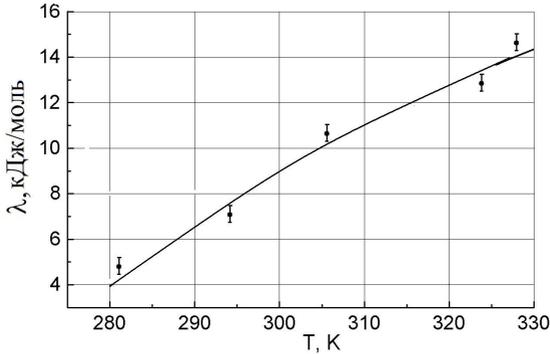


Рис.3. Зависимость теплоты перехода ЭЖК фазы нитробензола в объёмную жидкость от температуры. Сплошная линия – расчёт по формуле (20), точки – эксперимент [8].

Подставив значения $F_0(S_1, S_2, 0)$ и $F_0(0, 0, 1)$ из (4), получим окончательно

$$\lambda = d_2 T^2 + d_1 T + d_0, \quad (17)$$

где коэффициенты d_0 , d_1 и d_2 находятся из выражений (4).

Легко видеть, что квадратичная зависимость молярной теплоты перехода от температуры полностью определяется диполь-дипольным взаимодействием между мономерами. В то же время линейный член учитывает совместное действие диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействий между частицами жидкости, а свободный член полностью определяется дисперсионным взаимодействием. Как отмечено в [5] величина дипольного момента молекул играет важную роль в изменении температуры фазового перехода НЖК→изотропная фаза. Это определяется изменением эффективного ориентационного взаимодействия между мономерами, что происходит благодаря изменению силы диполь-дипольного взаимодействия между ними.

Значения коэффициентов d_0 , d_1 и d_2 зависят от многих факторов и, в первую очередь, от значений коэффициентов разложения эффективных потенциалов дисперсионного и диполь-дипольного взаимодействий в ряд по полиномам Лежандра. Кроме того, свободная энергия определяется с точностью до произвольной постоянной, поэтому целесообразно рассматривать коэффициенты в выражении (18) как свободные параметры. Путём варьирования этих коэффициентов для пристенных слоёв нитробензола было найдено

$$\lambda(T) = -1.3 \cdot 10^{-2} T^2 + 0.99T - 173. \quad (18)$$

Как видно из рис. 3 расчёты по формуле (18) находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Заметим, что частицы жидкости находятся в существенно неоднородном ван-дер-ваальсовом поле, которое убывает по мере удаления от поверхности твёрдой подложки как $1/r^3$. Монотонное возрастание λ с ростом температуры можно объяснить тем, что при повышении температуры толщина ЭЖК слоя постепенно уменьшается. Это означает, что энергия взаимодействия димеров с

твёрдой подложкой возрастает и для их разрушения и последующего разупорядочения требуется всё большая и большая энергия.

Литература:

1. Кузнецова А.А., Михайленко В.И., Поповский А.Ю. Ориентационная упорядоченность приповерхностных слоёв нитробензола // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т.73. – С.596-600.
2. Михайленко В.И., Поповский А.Ю., Кузнецова А.А. Влияние твёрдой подложки на ориентационную упорядоченность и процесс ассоциатообразования в тонких прослойках растворов некоторых органических соединений // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73. – Вып. 4. – С. 443-446.
3. Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I. Properties of Wall- adjacent Epitropic Liquid Crystalline layers // Ukrainian Journal of Physics. – 2012. – Vol. 57, № 2. – P. 224-229.
4. Поповский А.Ю., Михайленко В.И. Особенности димерообразования в тонких пристенных слоях нитробензола. // Физика аэродисперсных систем. – 2012. – Вып. 49. – С.5-13.
5. Емельяненко А.В., Осипов М.А. Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. I. Статистическая теория // Кристаллография. – 2000.– Т.45.– С.549-557.
6. Емельяненко А.В., Осипов М.А. Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. II. Роль дисперсионного взаимодействия // Кристаллография. – 2000.– Т.45.– С.558-572.
7. Дерягин Б.В., Поповский Ю.М. Термодинамическая характеристика фазового перехода: граничная фаза – объёмный нитробензол // Доклады Академии наук СССР. – 1967. – Т.175. – № 2. – С.385-386.
8. Popovskii Yu. M., Altoiz B.A. and Popovskii A.Yu. The structure of orientationally ordered boundary layers of liquids // Molecular Materials. – 1995. – V.95. – P.113-122.

Поповський О.Ю., Михайленко В.І.

Визначення теплоти переходу ЕРК-ї фази нітробензолу в об'ємну рідину

АНОТАЦІЯ

В рамках двохкомпонентної теорії пристінних шарів немезогенної рідини проведено розрахунок температурної залежності теплоти фазового переходу ЕРК→ізоτροпна рідина. Ця залежність носить квадратичний характер завдяки суттєвій ролі диполь-дипольної взаємодії між мономерами. На прикладі пристінних шарів нітробензолу поблизу ліофільної підкладки досягнуто добре узгодження теоретичних розрахунків з експериментом.

Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.

Determination of heat of transition ELC – isotropic bulk liquid

SUMMARY

The temperature dependence of transition heat value ELC – isotropic bulk liquid was calculated in the framework of two-component theory of wall-adjacent layers of nonmesogenic liquids. This dependence is described by quadratic law because of dipole-dipole interaction between monomers. The experimental data for nitrobenzene layers near lyophilic substrate are in satisfactory agreement with the calculation results.