

Фізика полімерних дисперсних і напівпровідникових сполук

Гриценко М.І., Кучеев С.І., Пустовий О.М.

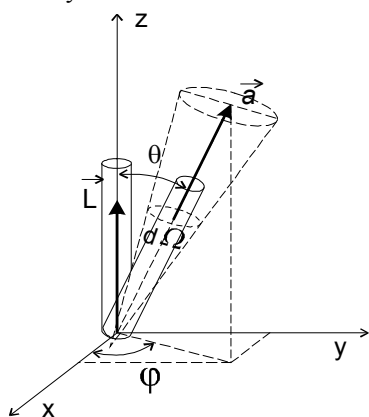
Чернігівський державний педагогічний університет імені Т.Г.Шевченка,
м. Чернігів

Дослідження перебігу фазових переходів у рідких кристалах за зміною їх текстур

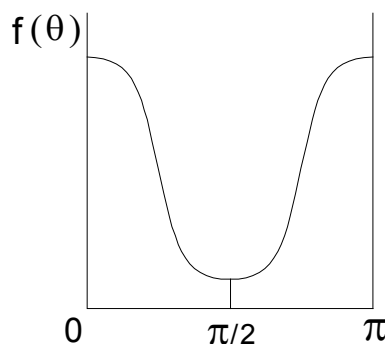
Молекулярну та надмолекулярну структуру рідких кристалів, їх класифікацію, в'язко-пружні властивості та фазові перетворення в мезофазах найдоцільніше вивчати в розділі «Термодинаміка та молекулярна фізика» курсу загальної фізики. Молекулярна фізика вивчає широке коло явищ в макроскопічних тілах з точки зору молекулярної будови. Але одними з найважливіших питань цього розділу загальної фізики є поняття фази, рівноваги фаз та фазові переходи першого та другого роду. Майже у всіх підручниках вищої школи при вивченні цих питань наводяться приклади фазових перетворень першого (плавлення, випаровування, сублімація, кристалізація), та другого (ферромагнетик–парамагнетик, сегнетоелектрик–діелектрик, переходи у надпровідний та надтекучий стани речовини) роду. І якщо поняття фазового переходу першого роду для студентів добре зрозуміле, то уявлення про фазові переходи другого роду викликає певні труднощі. В лабораторних роботах та в лекційних демонстраціях з фазових переходів другого роду використовуються саме переходи сегнетоелектрик—діелектрик та ферромагнетик—парамагнетик, бо вони з багатьох причин є простішими у фізичному експерименті ніж переходи у надпровідний та надтекучий стан. Але і ці експерименти потребують, як правило, високих температур. Тому саме фізика рідких кристалів дає можливість просто і наочно продемонструвати ці перетворення, причому тут фазові переходи і першого, і другого роду органічно пов'язані між собою. В більшості підручників з термодинаміки та молекулярної фізики (навіть останніх видань) взагалі не згадується про рідкі кристали. В той же час лабораторні роботи з рідких кристалів не потребують складного обладнання, є більш простими і наочними ніж такі роботи, як наприклад: «Визначення точки Кюрі сегнетоелектрика», чи «Визначення точки Кюрі ферромагнітних сплавів металів». Актуальність вивчення рідких кристалів в курсі загальної фізики зумовлена також їх широким застосуванням в різних галузях науки і техніки.

В рідкокристалічній фазі існує тільки переважний напрям орієнтації молекул, але вісь кожної окремої молекули відхилена від цього напрямку в середньому тим більше, чим вища температура. Одиничний вектор, який вказує на переважний напрям орієнтації молекул називають директором. Від ступеню орієнтації молекул залежить величина анізотропії властивостей середовища. В ізотропній рідині всі молекули орієнтовані хаотично — ймовірність розташування осей в кожному напрямі однакова. У кристалі молекули орієнтовані майже однаково. Тому має сенс ввести кількісну величину, що набирала б різні значення в залежності від ступеню орієнтації. Ця величина називається параметром порядку.

Для опису фазових переходів в рідких кристалах використовують ідеї теорії фазових переходів Ландау [1]. При цьому слід зважати на два основних припущення цієї теорії: 1) Можливість описати стан системи параметром порядку. 2) Аналітичність вільної енергії в околі фазового переходу. Обидві ці умови в рідких кристалах виконуються.



мал. 1



мал. 2

Параметр орієнтаційного порядку для рідких кристалів вперше ввів професор Санкт-Петербурзького університету В.М. Цветков. Рідкий кристал можна уявити собі як систему відповідним чином орієнтаційно впорядкованих твердих стержнів. Виберемо прямокутну систему координат так, щоб директор нематика L співпадав з віссю Z (мал.1). Орієнтацію окремої молекули задамо одиничним вектором a , направленим вздовж довгої осі стержня. Компоненти директора будуть $(0,0,L_z)$. Компоненти вектора a виразимо через полярні координати θ та φ :

$$a_x = \sin \theta \cos \varphi,$$

$$a_y = \sin \theta \sin \varphi,$$

$$a_z = \cos \theta.$$

Ступінь орієнтації довгих осей стержнів можна описати функцією розподілу $f(\theta, \varphi) d\Omega$, яка характеризує ймовірність знаходження стержня в малому тілесному куті $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ біля напрямку (θ, φ) .

В нематичку фаза має повну симетрію обертання відносно L, тоді $f(\theta, \varphi)$ не буде залежати від азимутального кута φ . Крім того напрямки L та -L еквівалентні, тобто $f(\theta) \equiv f(\pi - \theta)$. Тоді якісно функцію розподілу можна уявити у вигляді зображеному на мал. 2.

Але впорядкованість молекул зручніше описувати не самою функцією розподілу, а тільки одним числовим параметром, зв'язаним з нею. Було б найпростіше використати середнє значення $\cos \theta$:

$$\langle \cos \theta \rangle = \int f(\theta) \cos \theta d\Omega$$

але ця величина тотожно дорівнює нулю, внаслідок того, що $f(\theta) \equiv f(\pi - \theta)$. Якщо переходити до вищих мультиполів, то найперший з них є квадруполь середнє значення якого визначається так:

$$S = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d\Omega$$

Тоді параметр орієнтаційного порядку визначається так:

$$S = 1/2 \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$$

Тут дужки $\langle \rangle$ означають усереднення по всіх молекулах зразка.

У випадку твердого кристалу всі молекули орієнтовані однаково: $\theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_n$, то $\cos \theta_1 = \cos \theta_2 = \dots = \cos \theta_n = 1$, а отже і $S = 1$. Коли ж ми маємо ізотропну рідину, в якій θ змінюється від 0 до 360° з однаковою імовірністю для всіх молекул, то $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$, а $S = 0$. Отже саме S є мірою орієнтаційної впорядкованості молекул і цю величину називають параметром порядку. Приведеною вище формулою для S можна користуватись, якщо маємо справу з нематичними рідкими кристалами, або іншими об'єктами циліндричної симетрії. У загальному випадку параметр орієнтаційного порядку — величина тензора:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \Theta_i \cos \Theta_j - \sigma_{ij} \rangle$$

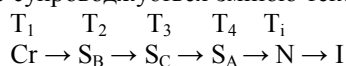
Якщо базуватись на ідеї теорії континуума, то можна стверджувати, що при температурах, не дуже близьких до температур фазового переходу, параметр порядку є слабо змінною функцією температури і ця функція є неперервною. Теоретично S можна підрахувати, якщо відома потенціальна енергія міжмолекулярної взаємодії $W = W(S, V_m, \Theta)$ де V_m - молярний об'єм, а інтегрування ведеться по всьому зразку:

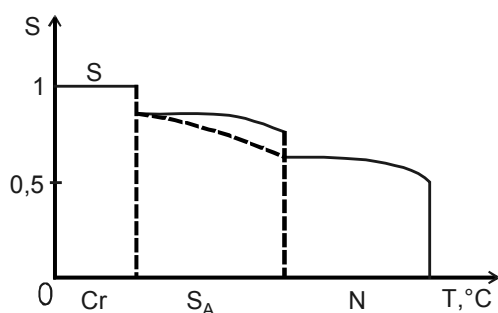
$$S = \left(3 \int \cos \Theta \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) d\tau \right) / \left(2 \int \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \right) - \frac{1}{2}$$

Але тому що в W входить S , розв'язок такого рівняння виявляється складним. Іноді його вдається розв'язати, враховуючи ступінь впорядкованості, виміряний експериментально.

Є цілий ряд експериментальних методів, що дозволяють визначити S : з порівняння дімагнітної анізотропії твердого та рідкого кристалів, з порівняння анізотропій електричної поляризованості, за даними інфрачервоного та ультрафіолетового дихроїзму в смугах поглинання рідкого кристалу, а також методами ЯМР, ЕПР, рентгеноструктурного та люмінесцентного аналізів. Зазвичай у рідких кристалах значення S змінюється від 0,4 до 0,6 а максимальне значення для нематиків — 0,6-0,8. Для смектиків S близьке до 0,9 і мало змінюється з температурою. Якщо уявити собі таку гіпотетичну речовину, яка має тверду кристалічну, смектичну (A), нематичну та ізотропну фази, то характерна залежність S від температури буде такою, як показано на малюнку 3, де на відрізьку S_a суцільною лінією зображено фазовий перехід першого роду, а пунктиром — другого.

З відомих експериментальних методів вивчення фазових станів та фазових переходів в рідких кристалах [2] найбільш наочним і достатньо інформативним є поляризаційно-мікроскопічний метод спостереження характерних текстур. Переходи між різними мезофазами можна розглядати як постадійне плавлення мезогена, яке супроводжується зміною текстур в областях фазових переходів. Типова схема фазових переходів має вигляд:





мал.3

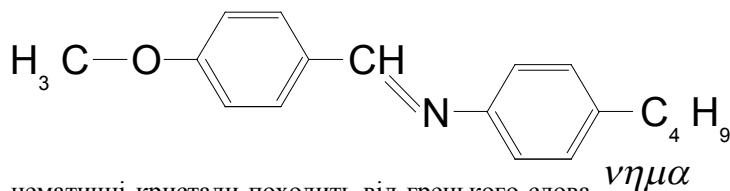
Особливістю деяких рідких кристалів є те, що в ланцюгу фазових переходів послідовно з фазовими переходами першого роду можуть спостерігатись фазові переходи другого роду.

Відмінності між фазовими станами фіксуються текстурами, які є характерними для кожної окремої мезофази. Запропонована нами лабораторна робота дозволяє вивчати характерні текстури різних типів мезофаз, визначати температури фазових переходів, прослідкувати перебіг окремих фазових переходів. Відзначимо, що спостереження за текстурами рідких кристалів само по собі є естетично красивим видовищем.

Головним приладом для проведення лабораторної роботи є поляризаційний мікроскоп. До нього прилагоджується невеличкий електричний нагрівник з отвором для спостереження комірок з рідкими кристалами. Є ще один мікроскоп для спостереження зразків при охолодженні. Завчасно викладачем готуються декілька зразків. В цій роботі проводять спостереження послідовно за чотирма зразками. Контроль температури відбувається за допомогою термопари з контролем температури другого спаю (у нашому випадку термопара мідь-константан). Один спай її знаходиться у посудині з льодом що тане, а другий у безпосередньому контакті з коміркою, що містить досліджуваний рідкий кристал. Термопара проградуєвана і графік додається до роботи.

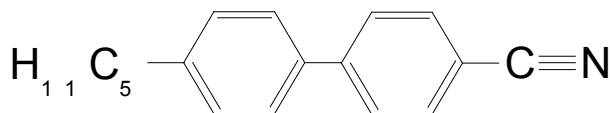
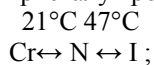
Комірки, в яких знаходяться зразки рідких кристалів, мають ряд особливостей. Наприклад комірки, які використовувались у [3,4] - це дві скляні пластинки, між якими знаходився рідкий кристал і товщина шару цього кристалу не контролювалась, бо залежала від коефіцієнту поверхневого натягу, який в свою чергу залежав від температури. При цьому всі явища, які вивчались у таких комірках, носили характер скоріше поверхневих явищ, внаслідок дуже малої товщини рідкого кристалу. У нашому випадку між скельцями розташовується фторопластова плівка товщиною 20 мкм, яка задає саме таку товщину рідкокристалічному зразку, що дає можливість вивчати об'ємні властивості рідких кристалів. До того ж, у цій лабораторній роботі комірки з зразками було змонтовано у металевому затискачі, який має товщину 10 мм, що збільшує теплоємність всього зразка і дозволяє проводити його нагрівання та охолодження «більш квазістаціонарно». Це забезпечує наявність градієнта температури у площині зразка, що дає можливість спостерігати за рухом межі між фазами при нагріванні або охолодженні в області температур фазових переходів.

Першим зразком є нематичний рідкий кристал 4-метоксибензиден — 4-бутиланілін (МББА). Його структурна формула :



Сама назва — нематичні кристали походить від грецького слова *νημα* — нитка. Нематики мають високу ступінь дальнього орієнтаційного порядку, але не мають дальнього трансляційного порядку, тобто центри мас молекул вільно рухаються у просторі, а також вільно (або утруднено) повертаються навколо своїх довгих (а інколи і коротких) осей. Вони ведуть себе як оптично одновісні системи, що мають оптичну вісь паралельну директору. У нематичній фазі, яку ми спостерігаємо в мікроскоп добре видно тонкі рухомі нитки — дисклінації (мал. 4). Насправді, якщо препарат НРК заздалегідь не орієнтовано, то його структура буде аналогічна полікристалам: він складається з окремих кристалітів, кожен з яких має певним чином направлену оптичну вісь, що співпадає з переважною орієнтацією молекул в даному кристаліті. Ми можемо трішечки деформувати комірку з кристалом і тоді побачимо, що дисклінації рухаються.

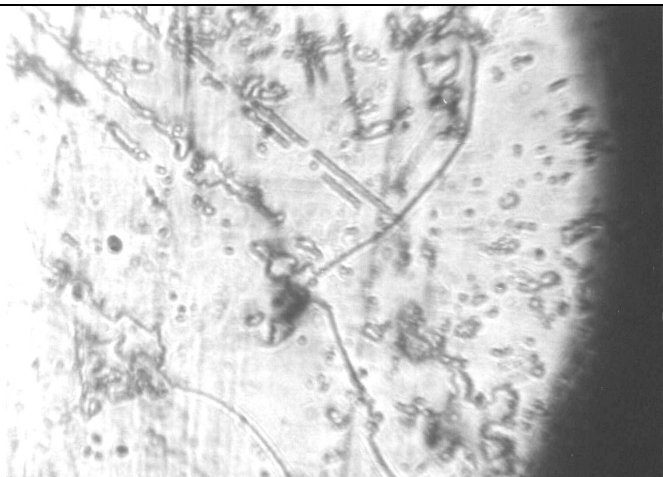
Нагриваючи комірку з НРК, спостерігаємо, як нематик переходить у фазу ізотропної рідини. І хоч нагрівання проходить доволі повільно, добре видно, як рухається межа ізотроп — нематик від більш нагрітих країв комірки, до менше нагрітої її середини. Це відбувається внаслідок своєїрідної конструкції комірки, яка затиснута у металевому затискачі з круглим отвором для спостереження у мікроскоп, і відповідного розташування нагрівника. Фазові переходи цього кристалу проходять за схемою:



Контролюючи термопарою температуру зразка, ми спостерігатимемо фазові переходи поблизу вказаних у схемі температур, як при нагріванні, так і при охолодженні. Обидва переходи кристал — нематик та нематик — ізотропна рідина є переходами першого роду. Так звана «прихована теплота» переходів першого роду, наприклад плавлення або випаровування, по суті є не що інше, як зміна ентальпії, що супроводжує ці процеси. Ентальпія H системи (що раніше називалась тепловмістом) зв'язана з внутрішньою енергією співвідношенням $H = U + pV$.

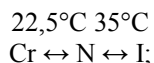
Енергетика переходів нематик — ізотропна рідина звичайно характеризується ентальпією: 0,02 — 2,30 ккал/моль [5]. Це переходи першого роду.

Другий зразок це також нематик — 4-ентил-ціанобифеніл (5ЦБ).



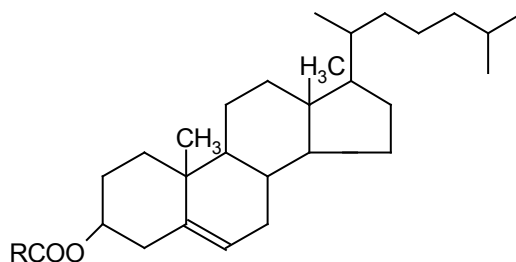
Мал.4. Текстура нематика з дисклінаціями.

Схема фазових переходів для нього :



У другому зразку також спостерігаємо фазові переходи та визначаємо їх температуру.

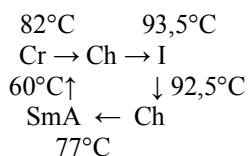
Третій зразок — це холестериний ефір пеларгонової (нонанової) кислоти. Ця речовина має холестеричну та монотропну смектичну - А фазу. Її структурна формула :

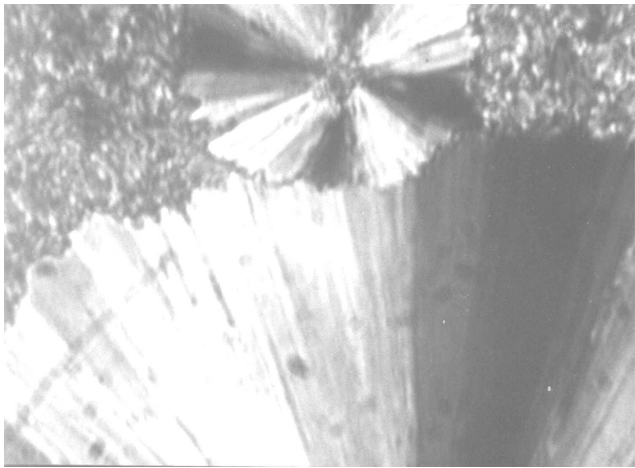


Як відомо, холестеричні рідкі кристали (ХРК) на молекулярному рівні мають таку ж структуру, що й нематика, тому їх часто вважають різновидом нематиків. Багато з них є похідними холестеролу, звідки і склалася їх назва. Основна різниця між ХРК та НРК полягає в закрученості структури холестерика. Орієнтація директора в ньому регулярно змінюється при переміщенні вздовж осі холестеричної спіралі. Ступінь закрученості характеризується кроком спіралі, що відповідає повороту директора на кут 2π . Саме така структура зумовлює дуже велику оптичну активність ХРК. Вона на декілька порядків перевищує активність відомих оптично активних речовин. Наслідком просторової закрученості структури є його властивість селективно відбивати світло, що проявляється в зміні кольору при незначних змінах температури. При спостереженні третього зразка ми спочатку бачимо красиві, яскраво забарвлені, різнокольорові тверді кристали. При нагріванні вони поступово втрачають своє забарвлення і близько $80,5^{\circ}\text{C}$ переходять у холестеричний рідкий кристал, а при температурі 92°C в ізотропну рідину. При охолодженні знову отримуємо спочатку холестерик, потім смектик — А, а біля $77,5^{\circ}\text{C}$ смектик переходить в твердий кристал (мал. 5). Смектик-А — різновид смектичного рідкого кристалу (СРК), молекули якого перпендикулярні до площини кожного шару, але центри мас цих молекул розташовані нерегулярно.

Відзначимо, що у цьому зразку при охолодженні з ізотропного розплаву є можливість спостерігати так звану голубу фазу. Голуба фаза існує звичайно в дуже вузькому температурному інтервалі (близько $1,5^{\circ}\text{C}$), що дуже утруднює її дослідження. Звичайно в поляризованому світлі препарат погашений.

Схема фазових переходів у третьому зразку така:





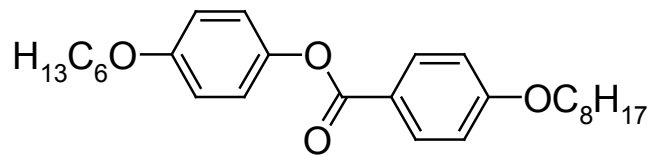
Мал.5. Ріст твердого кристалу із смектичної фази.

Смектичні рідкі кристали (СРК) були виявлені в багатьох милоподібних речовинах, за що і отримали свою назву від грецького слова *σμημα* — мило. Смектик має шарувату структуру, в якій шари можуть легко ковзати один відносно одного. Для нього є характерним трьохвимірний орієнтаційний та одновимірний трансляційний дальній порядок. В СРК можливі різні типи упаковок молекул в шарах, яким відповідають відповідні поліморфні смектичні мезофази: А, В, С та інші. Фазу А ми згадували вище, а у фазі В молекули нормальні до площини шару, але утворюють в шарі гексагональну упаковку. В смектику С молекули нахилені до площини шару під кутом не рівним 90° , але в шарі упаковка їх безладна.

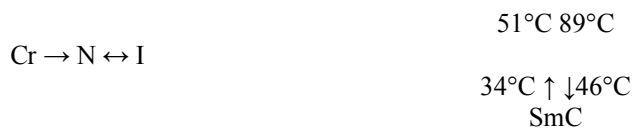
Існує три різновиди цього смектика: у першому кут нахилу не залежить від температури, у другому — залежить, а третій — це структура з віссю кручення, нормальною до шарів.

Згідно з теорією фазових переходів переходи із смектичної А фази в нематичну (ентальпія 0,05 — 1,10 ккал/моль) [2] можуть бути лише першого роду. А переходи між смектичними мезофазами можуть бути як першого так і другого роду.

У четвертому зразку досліджується речовина з структурною формулою:



Це нехиральна сполука з серії похідних фенілбензоату. Вона утворює монотропну смектичну С фазу, тобто при нагріванні плавиться в нематик при 51°C , далі перетворюється в ізотропну рідину при 89°C , потім при повільному охолодженні переходить в смектик С (з переохолодженням), та кристалізується також з переохолодженням (34°C). Схема переходів така:



При виконанні роботи студентам пропонується визначити за експериментальними даними температури фазових переходів, порівняти експериментальні дані з теоретичними, проаналізувати причини, які приводять до розбіжності у температурі фазових переходів між експериментальними та теоретичними даними, обґрунтовано класифікувати типи фазових переходів.

На закінчення потрібно додати, що запропонована лабораторна робота нескладна у виконанні, з пізнавальної точки зору є цікавою, дозволяє більш глибоко зрозуміти поняття фазових переходів першого та другого роду, дуже вдало унаочнює саме переходи другого роду, що в свою чергу дає змогу проаналізувати наприклад класифікацію фазових переходів за Еренфестом і зрозуміти, що ця класифікація, та заснована на ній термодинамічна теорія мають обмежену область застосування.

Література

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц Теоретическая физика, т. 2, Теория поля, стр. 130—133, «Наука», Москва, 1967.
2. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов: Учеб. пособие для студентов вузов. — М.: Наука, 1982. — 320 с.
3. Гриценко М.І., Ситников О.П. Вивчення рідких кристалів в курсі загальної фізики // Наукові записки Національного педагогічного університету імені М.П.Драгоманова. — К., 2001. — С.149—156.
4. Гриценко М.І., Ситников О.П. Лабораторний практикум «Фізика рідких кристалів» для фізичних спеціальностей педагогічних вузів // Матеріали IV Всеукраїнської конференції «Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики. — Миколаїв: МДПУ, 1999. — С.22-26.
5. D.Marzotko, D. Demus. Pramana, 1, 189 (1995).