

УДК 536.7 + 532.783

Е. П. Соколова, А. Ю. Власов

ДВУХОСНЫЕ НЕМАТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ В ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ТВЕРДЫХ ОДНООСНЫХ ЧАСТИЦ

Санкт-Петербургский государственный университет
Университетский пр., 26, 198504 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: esok@AM7940.spb.edu

Рассмотрено влияние добавляемого компонента, состоящего из длинных частиц (L) стержнеобразной формы, на устойчивость двухосного (N_b) нематика относительно расслаивания на одноосные фазы N_+ и N_- в атермической смеси ($R-P$) стержней и пластин с небольшими значениями осевых отношений ($\gamma_R = 5$, $\gamma_P = 1/5$). Использована модель нематической системы прямоугольных призм с дискретными ориентациями, в которой коллективные взаимодействия частиц учтены в третьем вириальном приближении. Границы переходов II рода N_+-N_b и N_-N_b определялись численно из данных о параметрах фазовой двухосности компонентов вблизи точек бифуркации, где эти параметры становятся исчезающе малыми. Термодинамическая устойчивость двухосных фаз в тройных смесях оценивалась на основании расчетных значений энергии Гиббса для концентрационных интервалов псевдобинарных ($P-R$) смесей при постоянстве мольной доли (y_L) компонента L . Показано, что стабилизация фазы N_b возможна на сечениях $y_L \geq 0,01$, если $\gamma_L \geq 8$. Область устойчивости фазы N_b расширяется, если объем частиц компонента L возрастает при постоянстве γ_L .

Ключевые слова: двухосная нематическая фаза, модель Цванцига, коллоидные жидкие кристаллы, смеси стержней и пластин.

Е. P. Sokolova, A. Yu. Vlasov

BIAXIAL NEMATIC PHASES IN TRIDISPERSE MIXTURES OF HARD UNIAXIAL PARTICLES

Department of Chemistry, St. Petersburg State University,
Universitetsky Pr., 26, 198504 St. Petersburg, Russia
E-mail: esok@AM7940.spb.edu

We consider the effect of doping the system by long rod-shape particles (L) upon stability of a biaxial nematic (N_b) with regard to demixing into uniaxial nematics N_+ and N_- in the athermal system ($R-P$) of rods and plates with small aspect ratios values ($\gamma_R = 5$, $\gamma_P = 1/5$). The restricted orientation (Zwanzig) model of a multi-component system of rectangular parallelepipeds is employed, wherein collective interactions are accounted for on the level of the 3rd virial approximation. The second-order N_+-N_b and N_-N_b phase boundaries were located numerically from the data on biaxiality parameters in the vicinity of bifurcation points, where the said quantities show up as infinitesimal. Thermodynamic stability of biaxial phases in the ternary systems was estimated from the calculated values of the Gibbs energy spanning the concentration intervals of pseudobinary ($P-R$) mixtures given constant mole fraction (y_L) of component L . It is demonstrated that stabilization of the N_b phase is plausible along the sections of the composition triangles with $y_L \geq 0,01$, provided $\gamma_L \geq 8$. The stability domain of the N_b phase expands by increasing L component particle volume while keeping γ_L fixed.

Key words: biaxial nematic phase; the Zwanzig model; colloidal liquid crystals; rod-plate mixtures.

Введение

Двухосные нематические (N_b) фазы привлекают к себе неослабевающее внимание начиная со времени их теоретического предсказания Фрейзером [1] и последующих исследований систем, образованных частицами с точечной группой симметрии D_{2h} [2–4]. Фаза N_b характеризуется дополнительным макроскопическим ориентационным упорядочением длинных осей частиц вдоль второго направления в плоскости, перпендикулярной основному директору (\mathbf{n}), что обуславливает возможность появления второй оптической оси и определяет перспективы технологических приложений в дисплейных технологиях нового поколения [5–7].

Впервые N_b -фаза была экспериментально обнаружена Ю и Заупе в лиотропной мицеллярной системе (лаурат калия/ n -деканол/ D_2O) [8]. Структурными блоками лиотропных мезофаз являются вытянутые и дискообразные мицеллы, форма которых зависит от температуры и состава системы [9].

Значительный объем исследований фазовой двухосности выполнен для термотропных жидких кристаллов различного химического строения [6, 7], геометрическая конфигурация молекул которых в среднем рассматривается как двухосная. Экспериментальная идентификация N_b -фазы представляет собой сложную проблему, и лишь в последнее время энантиотропный переход между одноосным и двухосным нематиками экспериментально установлен для соединения, принадлежащего к классу производных оксадиазола, молекулы которых имеют V-образную форму [10]. Учет особенностей формы реальных мезогенных молекул и межмолекулярных взаимодействий в рамках модельных представлений о свойствах двухосных нематиков осложнен конформационной подвижностью молекулярных остовов и алифатических цепей, которая зависит от температуры, характера и степени упорядоченности молекул в анизотропных средах. Эти факторы существенно увеличивают размерность молекулярно-статистической задачи, в связи с чем в новом подходе к ее решению сочетаются концепции феноменологической теории ориентационных фазовых переходов и теория среднего молекулярного поля [11].

Образование N_b -фазы орторомбической симметрии, устойчивой относительно смекти-

ческой и колончатой фаз, недавно доказано в коллоидной дисперсии минеральных частиц, синтезированных на основе гётита ($\alpha\text{-FeOOH}$) [12]. Для модельной системы, частицы которой имеют форму кубоидов с длинами главных осей $L > W > T$ (с полидисперсностью размеров в 20–25 %), установлено, что двухосный нематик образуется, если $L/W \approx W/T \approx 3$. Этот результат соответствует выводам теории [3, 4] и компьютерного моделирования [13] ориентационного упорядочения в ансамбле стерически взаимодействующих двухосных D_{2h} -частиц, согласно которым для формирования N_b -фазы необходимо выполнение условий $W \approx \sqrt{LT}$ и $L/T > 9$.

Экспериментальные методы стабилизации компонентов коллоидных дисперсий в виде совокупностей частиц определенной эффективной формы [14–17], взаимодействия между которыми можно считать стерическими, находятся во взаимосвязи с исследованиями мезоморфных фазовых превращений в атермических смесях анизотричных частиц [18]. Такие модели позволяют изучать роль энтропийных факторов, определяющих термодинамическую устойчивость N_b -фазы, в зависимости от полидисперсности размеров и формы образующих ее структурных элементов. Так, в рамках атермической модели кубоидов установлено, что стабилизация двухосного нематика относительно ортогональной смектической фазы возможна в бинарных смесях, компоненты которых образованы параллелепипедами, имеющими одинаковое основание, но различающимися размерами длинных ребер [19]. В контексте с результатами эксперимента [12] определенная информация о роли полидисперсности размеров двухосных частиц в стабилизации N_b -фазы получена из анализа относительного расположения полей устойчивости фаз на диаграммах состояния [20]; результаты получены во втором вириальном приближении и в предположении о дискретности ориентационного распределения частиц.

Возможность образования двухосного нематика в атермических смесях одноосных стержней и пластин была впервые предсказана Олбеном с помощью среднеполевого подсчета числа способов их размещения на кубической решетке [21]. В этой фазе главные оси стержней и пластин при определенной плотности предпочтительно ориентируются вдоль взаимно перпендикулярных направлений, а ее образование

обусловлено уменьшением исключенного объема разноименных частиц при их упорядочении в плоскости, перпендикулярной основному директору. Согласно работе [21], переход между одноосным и двухосным нематиками является фазовым переходом второго рода.

В дальнейшем ориентационные превращения с участием двухосной фазы изучались в бинарных дисперсиях одноосных стержней и дисков в рамках подхода [22], обобщающего классическую теорию Онзагера [23]. Последующие работы [24–26] показали, что двухосная фаза в смесях частиц вытянутой и пластинчатой формы может быть неустойчивой относительно расслаивания на одноосные фазы (N_+ – N_-), директор которых формируется длинными осями стержней (N_+) или нормальными к пластинам (N_-). Существенным является то обстоятельство, что разница свободных энергий фаз, определяемая для оценки относительной устойчивости двухосного нематика, является столь малой, что результаты зависят от характера приближений, используемых для вычислений исключенных объемов частиц и для учета стерических корреляций [17, 25, 26].

Фазовые диаграммы смесей, состоящих из частиц стержнеобразной и пластинчатой формы, исследуются и в рамках приближения Цванцига [27], в соответствии с которым вводится приближение о дискретности распределения частиц по ориентациям [20, 28–34]. Такая аппроксимация в определенной степени упрощает процедуру вычислений и аналитические методы исследования термодинамических и ориентационных свойств смесей анизометричных частиц, в том числе, с учетом корреляций в третьем вириальном приближении. Возможность более точного описания стерических взаимодействий важна в связи проблемой сходимости вириального уравнения состояния систем, содержащих частицы пластинчатой формы [29–35].

В настоящей работе продолжается изучение ориентационных фазовых переходов в атермических тридисперсных смесях прямоугольных призм в аппроксимации Цванцига. Для этой цели применяется модель многокомпонентной смеси прямоугольных призм, распределение центров масс которых является непрерывным [33]. Уравнение состояния такого флюида, как показано в этой работе на примере бинарной смеси пластин, идентично уравнению, полученному методами теории функционала плотности [35, 36],

применяемой для однородных и неоднородных смесей частиц различной геометрии.

Ранее для диаграмм состояния смесей двухосных частиц было установлено, что учет трехчастичных корреляций влияет на область расположения двухосного нематика относительно эквимолекулярного состава [32]. Модель атермической смеси прямоугольных призм была также использована для интерпретации характерных особенностей фазовых равновесий в смесях каламитных и дискотических нематиков, которые входят в область исследований жидкокристаллических материалов, направленных на реализацию двухосных фаз [6, 7, 37, 38]. Согласно данным эксперимента, такие компоненты обычно не смешиваются в нематической фазе, однако область расслоения может уменьшаться при добавлении третьего компонента – гомогенизатора, образованного молекулами несимметричного строения [37]. На примере смесей одноосных частиц разной формы, взаимодействие которых сводится к стерическому отталкиванию, в работе [34] было показано, что поле устойчивости одноосной нематической фазы может быть значительно расширено при добавлении компонента, образованного двухосными частицами определенных размеров.

В данной работе рассматривается возможность малых добавок третьего компонента, образованного длинными стержнями, на устойчивость двухосного нематика, образующегося в смеси осесимметричных стержней и пластин, относительно расслаивания на одноосные фазы. С этой целью на примерах атермических тридисперсных смесей частиц анализируются факторы, определяемые соотношением объемов частиц и анизометричностью их формы.

Статистико-термодинамическая модель.

Методы вычислений

Для изучения ориентационных фазовых превращений будем использовать модель n -компонентной системы частиц, имеющих форму прямоугольных параллелепипедов, с непрерывным распределением центров масс и дискретным распределением ориентаций [33]. Компонент k состоит из N_k частиц объема v_k , главные оси (xuz) частиц параллельны осям XYZ неподвижной системы.

Каждая частица может принимать m различных ориентаций, $m = 6$ для двухосных и $m = 3$ для одноосных частиц [2, 4, 39]. Для k -го компонента $s_{ak} = N_{ak} / N_k$ – доля частиц с ориентацией α ; $\sum_{\alpha=1}^m s_{ak} = 1$ – условие нормировки.

Выражение для конфигурационной составляющей энергии Гельмгольца флюида N прямоугольных призм имеет вид [33]:

$$\frac{\beta F_{conf}}{N} = -1 + \ln \rho + \sum_k y_k \left[\ln y_k + \sum_{\alpha=1}^m s_{ak} \ln s_{ak} \right] + \frac{\beta F_{ex}}{N}, \quad (1)$$

где $\beta \equiv 1/k_B T$, $\rho = N/V$ – частичная плотность, V – объем системы, $y_k = N_k / N$ – мольная доля компонента k . Функция F_{conf} включает идеальную составляющую, вклады, пропорциональные энтропии смешения и ориентационной энтропии, а также избыточную свободную энергию, F_{ex} , учитывающую стерические взаимодействия:

$$\frac{\beta F_{ex}}{N} = -\ln(1-\eta) + \sum_k y_k v_k \left[\left(Y \sum_{i=1}^3 a_i b_i + Y^2 \prod_{i=1}^3 a_i \right) \right]. \quad (2)$$

Здесь $\eta = \sum_k N_k v_k / V$ – относительная плотность, $Y = \eta / (1-\eta)$, $a_i = \sum_k \Phi_k \sum_{\alpha} s_{ak} / f_{ak}^{(i)}$, $b_i = \sum_k \Phi_k \sum_{\alpha} s_{ak} f_{ak}^{(i)} / v_k$, $f_{ak}^{(i)}$ – длина ребра частицы сорта k с ориентацией α , параллельного направлению i лабораторной системы координат, $\Phi_k = N_k v_k / \sum_k N_k v_k$ – объемная доля компонента k .

Конфигурационная энергия Гиббса, G_{conf} и давление определяются соотношениями:

$$\frac{\beta G_{conf}}{N} = \frac{\beta F_{conf}}{N} + \beta P \frac{\sum_k v_k y_k}{\eta}, \quad (3)$$

$$\beta P = \frac{\rho}{1-\eta} + Y^2 \sum_{i=1}^3 a_i b_i + 2Y^3 \prod_{i=1}^3 a_i. \quad (4)$$

Как следует из выражения (4), стерические взаимодействия учитываются в третьем вириальном приближении в рамках Y -разложения [33]. Согласно теории флюидов твердых частиц [39], уравнение состояния, представленное в виде

ряда по переменной Y , сходится быстрее, чем разложение по плотности.

Для идентификации двухосных нематиков, образующихся в смесях одноосных частиц, каждый компонент k характеризуется двумя параметрами ориентационного порядка, S_k и T_k [22, 40, 41]:

$$S_k = \frac{1}{2} \langle 3l_{z,z}^2 - 1 \rangle_k = \frac{3}{2} \bar{s}_{1k} - \frac{1}{2}, \quad (5)$$

$$T_k = \frac{3}{2} \langle (l_{x,z}^2)_k - (l_{y,z}^2)_k \rangle = \frac{3}{2} (\bar{s}_{2k} - \bar{s}_{3k}). \quad (6)$$

Здесь $l_{i,z}$ – проекция единичного вектора, направленного вдоль оси z частицы (здесь вдоль длинной оси стержня или нормали к плоскости пластины), на ось i лабораторной системы координат. Угловые скобки означают усреднение по всему ансамблю частиц. Предполагается, что в двухосной фазе второй директор направлен вдоль оси Y . Параметр S_k – мера средней упорядоченности главных осей частицы сорта k относительно директора \mathbf{n} , параметр T_k характеризует различие в вероятности ориентаций частиц вдоль осей X и Y , т. е., определяет фазовую двухосность компонента; $T_k = 0$ в одноосных нематиках.

Составы и плотности сосуществующих фаз (N_+-N_- , N_+-I , N_-I) в смесях рассчитываются из системы уравнений для определения гетерогенного равновесия совместно с условиями равновесного распределения частиц по ориентациям; процедура вычислений описана ранее [32–34]. Фазовые превращения рассматриваются при постоянстве значений параметра $t^* = T^* / (T_1^*)_{NI} = (\Phi_1)_{NI} / \Phi_1$, где $T^* \equiv k_B T / P v_0$ – приведенная температура в единицах $P v_0 / k_B$, $\Phi_1 = P v_1 / k T$ – приведенное давление «реперного» компонента (1); нижний индекс (NI) указывает, что характеристики относятся к нематико-изотропному переходу.

Границы переходов II рода N_+-N_b и N_-N_b находились на основе расчетных значений параметров фазовой двухосности вблизи точек бифуркации экстраполяцией T_k на нулевые значения. Приведенные характеристики энергии

Гиббса (3), $\tilde{g} = \beta G_{conf} / N$ для заданного состава тройной смеси рассчитывались при постоянстве значений параметра t^* из системы семи нелинейных уравнений для определения минимума функционала $\tilde{g}(\eta, \{s_{ak}\})$.

Выбор начальных приближений для плотности η и для значений $\{s_{ak}\}$ ($a = 1, 2; k = 1 - 3$) производился методом деформируемых симплексов [42]. Результаты уточнялись итерационным методом Ньютона – Рафсона.

Термодинамическая устойчивость двухосных фаз в тройных смесях оценивалась на основании значений энергии Гиббса, $\tilde{g}(\eta, \{s_{ak}\})$ определяемых на интервале составов псевдобинарных смесей при постоянстве мольной доли третьего компонента. В качестве критерия устойчивости функции \tilde{g} на интервалах, соответствующих псевдобинарным системам $P-R$, использовалось неравенство Йенсена [43] для выпуклых (вниз) функций.

Результаты и их обсуждение

В этом разделе будут рассмотрены результаты статистико-термодинамических вычис-

лений ориентационных фазовых переходов в тройных смесях, состоящих из пластин (P), а также стержнеобразных частиц (R и L), имеющих разные объемы ($v_k = l_k d_k^2$) и осевые отношения $\gamma_k = l_k / d_k$. Бинарная составляющая $P-R$ тройной смеси состоит из частиц одинакового объема и с небольшими факторами анизотричности: $v_P = v_R, \gamma_R = 5, \gamma_P = 1/5$. Согласно результатам молекулярных моделей и компьютерного эксперимента [24, 25, 28, 30, 34], фаза N_b в атермических системах такого типа неустойчива относительно гетерогенного комплекса $N_+ - N_-$, состоящего из одноосных фаз. Возможность стабилизации фазы N_b в смеси $P-R$ далее будет обсуждаться на примерах тридисперсных систем, включающих малые добавки компонента L на сечениях, соответствующих постоянным значениям его мольной доли (y_L). Компонент L образован стержнями с $\gamma_L = 7; 10, v_L = v_R, v_L = 0,5v_R, v_L = 1,5v_R$.

Диаграмма состояний бинарной системы $P-R$, рассчитанная согласно модели [33], представлена на рис. 1.

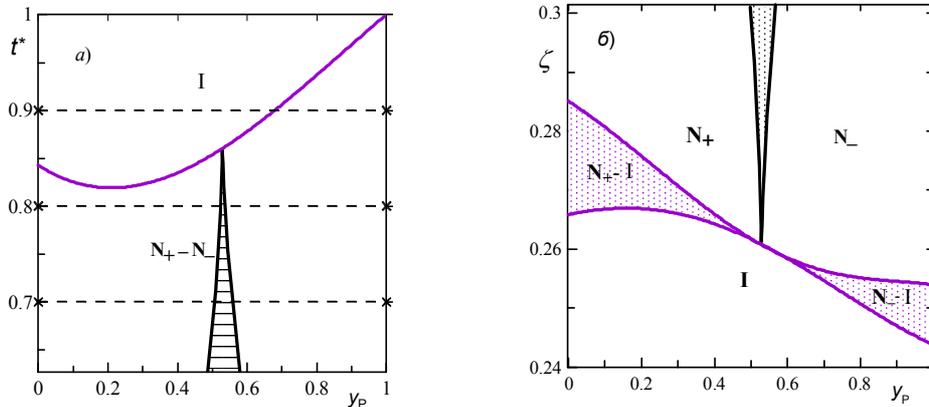


Рис. 1. Ориентационные фазовые переходы в смеси $P-R$:
 а – в координатах $t^* - y_P$, (y_P – мольная доля компонента P , который рассматривается в качестве «реперного» при задании шкалы t^*); б – в координатах $\eta - y_P$
 Области сосуществования изотропной и одноосных нематических фаз являются узкими и на рис. 1, а показаны сплошными линиями.
 Штрихпунктирные линии – значения параметра t^* , при которых устойчивость фазы N_b исследуется в смеси $P-R-L$ на сечениях $y_L = const$

В этой системе компоненты не смешиваются в нематической фазе и область гетерогенности отделена от изотропной фазы тетракритической точкой. Это свойство рассматриваемых систем, по-видимому, может быть специфической особенностью применяемой здесь модели Цванцига. Концентрационные зависимости плотности η для линий ориентационных фазовых переходов I рода, представленные на рис. 1, б, находятся в хорошем

соответствии с результатами, полученными в работе [30] для аналогичной смеси стержней и пластин методами теории функционала плотности. На рисунке 2 также представлены результаты, иллюстрирующие для исследуемых бинарных смесей расположение спинодалей N_+-N_b , N_b-N_- , и бинодалей, относящихся к границам гетерогенной области N_+-N_- .

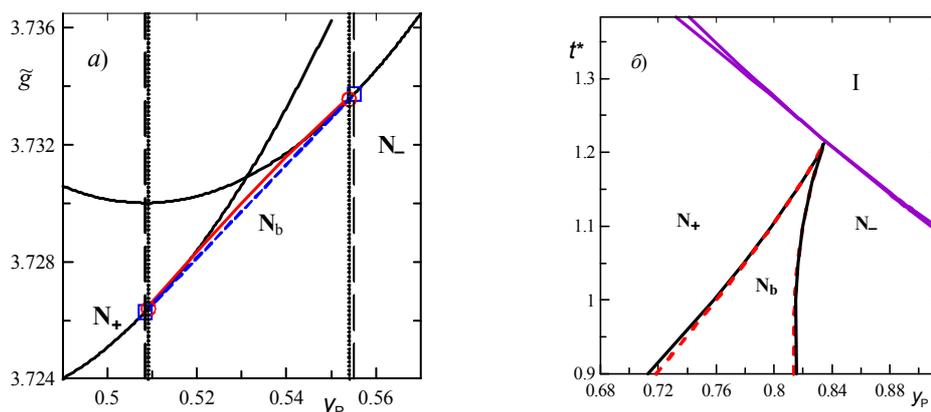


Рис. 2. Двухосная фаза N_b в смесях $P-R$ и $P-L$:

a – концентрационная зависимость энергии Гиббса, \tilde{g} , одноосных и двухосной фаз для $t^* = 0,7$. Символы \circ , \square на пунктирных и штрихпунктирных линиях относятся к точкам бифуркации N_+-N_b , N_b-N_- , символы \square относятся к границам гетерогенного комплекса N_+-N_- , b – фрагмент диаграммы системы $P-L$ ($\gamma_L = 10$, $\nu_L = \nu_P$); пунктирные линии – спинодали, ограничивающие поле N_b -фазы, метастабильной относительно области N_+-N_- .

Как следует из рисунка 2, a , функция \tilde{g} в области двухосного нематика выпукла вверх, что показывает его неустойчивость относительно расслаивания. Величина кривизны функции \tilde{g} очень мала, и это подтверждает отмечавшийся выше факт, что представления об устойчивости фазы в сильной степени зависят от аналитических аппроксимаций исключенных объемов частиц и от метода анализа стерических взаимодействий. Для системы $P-L$ (рис. 2, b), являющейся бинарной составляющей одной из рассматриваемых далее тройных смесей, по сравнению с системой $P-R$ характерна выраженная асимметрия расположения поля двухосного нематика относительно эквимолекулярного состава. Расширение области устойчивости смешанной фазы обусловлено увеличением осевого отношения стержня L и возрастанием приведенной относительной «температуры» t^* нематико-изотропного перехода. Относительное расположение бинодалей и спинодалей указывает на метастабильность двухосного нематика.

Согласно оценкам, выполненным с помощью методов теории фундаментальной меры [31] для смесей стержней и пластин с одинаковыми объемами и факторами ацентричности ($\gamma_R = 1/\gamma_P$), двухосный нематик образуется, если $\gamma_R \geq 6,9$. Возможный механизм, объясняющий особенности таких диаграмм состояния, связан с конкуренцией вклада энтропии смешения и конфигурационного вклада в свободную энергию. Образование фазы N_b может сопровождаться выигрышем в энтропии из-за увеличения свободного объема, обусловленного возрастанием упорядоченности фазы. Этот вклад зависит от состава и плотности; если он уравнивает вклад энтропии смешения, то возрастает тенденция к образованию гетерогенного комплекса N_+-N_- . В смесях частиц малой анизотричности, аналогичных рассмотренным выше, двухосная фаза метастабильна относительно распада на две одноосные фазы во всем интервале значений t^* и плотности.

Рассмотрим далее влияние добавок третьего компонента (L) на свойства двухосного нематика в подсистеме $P-R$ на сечениях, соответствующих постоянным значениям его мольной доли. Решения, соответствующие фазовой двухосности, находились минимизацией $\tilde{g}(\eta, \{s_{ak}\})$ при постоянстве значений приведенных температур t^* . Все характеристики рассмотрены при значениях t^* , равных 0.7, 0.8, 0.9 и выбранных в соответствии с расположением фазовых полей на диаграмме смеси $P-R$ (рис. 1, а).

Для определения параметров порядка компонентов, образованных стержнеобразными и пластинчатыми частицами, использовались две координатные системы [22]. Если длинные оси

стержней в среднем ориентированы вдоль оси Z , то $0 < S_R \leq 1$, $0 < S_L \leq 1$, и $-0,5 \leq S_P < 0$. В двухосной фазе, если второе направление преимущественного ориентирования определяется нормальными к пластинам, $T_R > 0$, $T_L > 0$, $T_P < 0$. Во втором случае, если директор \mathbf{n} формируется нормальными к пластинам, а стержни преимущественно расположены планарно, то $S_P > 0$, а $S_R < 0$, $S_L < 0$; при возникновении второго директора $T_R < 0$, $T_L < 0$, $T_P > 0$. На рисунке 3, а-г показаны примеры концентрационных зависимостей ориентационных характеристик компонентов тройных смесей в окрестностях спинодалей, ограничивающих двухосный нематик.

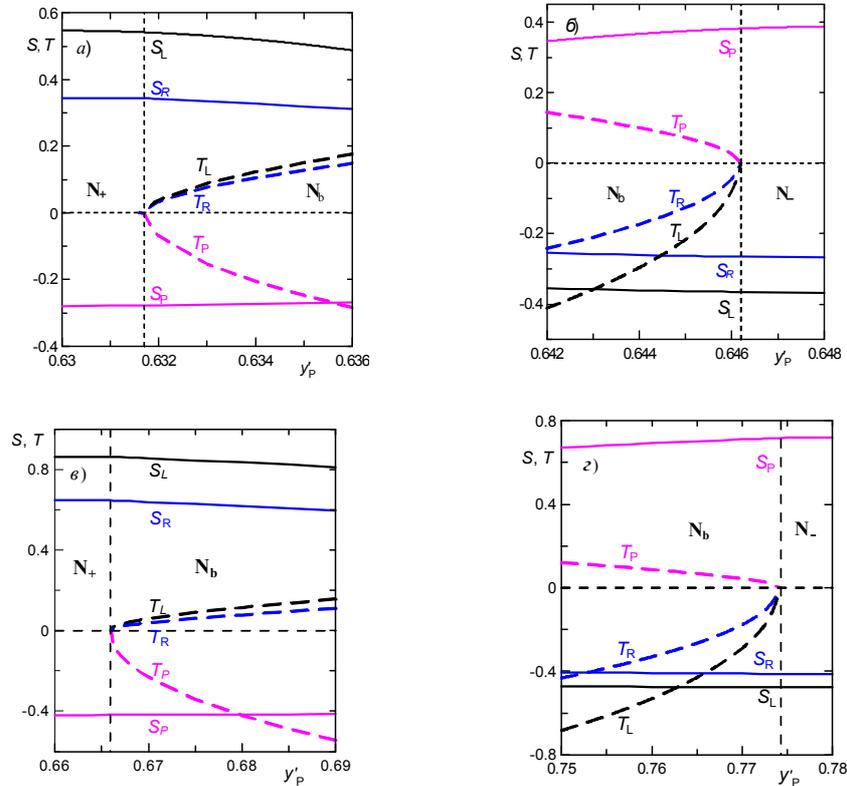


Рис. 3. Параметры ориентационного порядка S_k и параметры фазовой двухосности T_k компонентов тройных смесей $P-R-L$ ($\gamma_L = 10$, $v_L = v_p$) в окрестностях переходов N_+-N_b , N_b-N_- ; y'_p – мольная доля пластин в псевдобинарной смеси $P-R$: а, б – $t^* = 0,9$; $y_L = 0,05$; в, г – $t^* = 0,8$; $y_L = 0,1$

Зависимости $T_k(y'_p)$ характерны для поведения этих параметров в окрестностях фазовых переходов II рода. На рисунке 3, а, в эти зависимости показаны в окрестности N_+-N_b . В этом случае директор \mathbf{n} формируется длинными осями стержней R и добавленного компонента L ,

вторая ось предпочтительного ориентирования в фазе N_b образуется нормальными к пластинам P , направленными вдоль оси Y . Знаки параметров T_L , T_R , T_P соответствуют их определению согласно (6). Для окрестности перехода N_b-N_- (рис. 3, б, г) наблюдается обратная ситуация.

Следует отметить, что добавление малых количеств компонента L , соответствующих сечению $y_L = 0,05$ (рис. 3, *a, б*), приводит к появлению двухосной упорядоченности в бинарной подсистеме $P-R$ при $t^* = 0,9$; при этом значении параметра t^* , как следует из диаграммы состояний двойной смеси (рис. 1, *a*), устойчива только изотропная фаза.

Приведем результаты вычислений, направленных на исследование стабилизации N_b -фазы. Предварительно отметим, что рассматриваются области диаграмм состояний со сравнительно

малыми значениями плотности ($\eta < 0,3$), что позволяет ограничиться ориентационными фазовыми превращениями и не анализировать те аспекты, которые являются важными в связи с возможной метастабильностью двухосного нематика относительно мезофаз с частичным трансляционным порядком (смектикам A и колончатым фазам) [19, 20, 30, 31].

Информация о двумерных изотермических проекциях областей двухосных фаз в смесях, содержащих добавки компонента L , представлена на рис. 4, *a, б*.

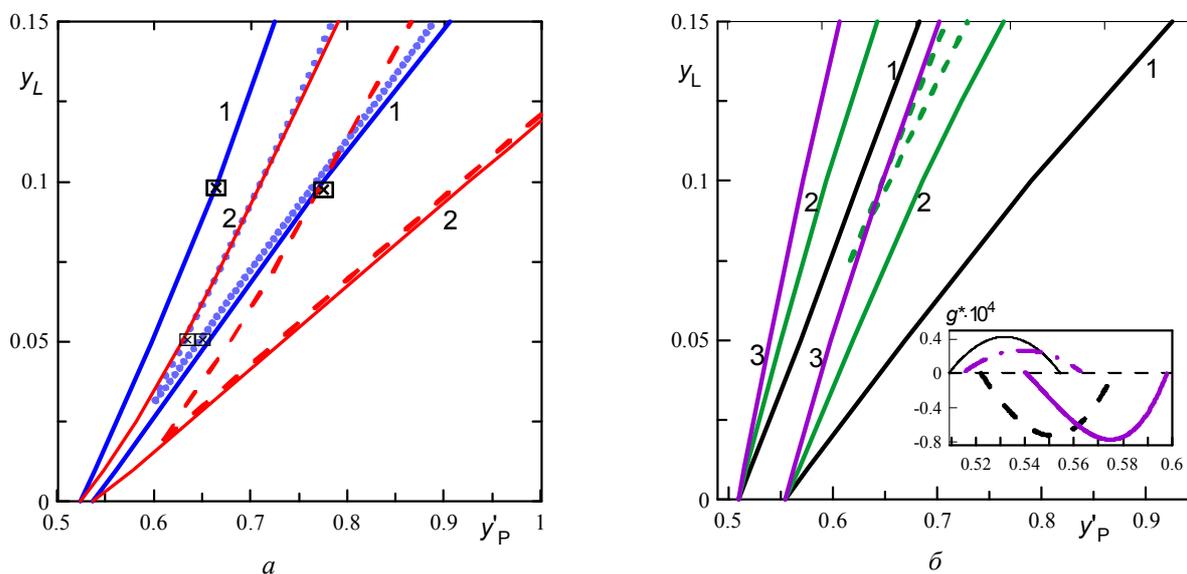


Рис. 4. Спинодали (в координатах $y_L - y'_P$), ограничивающие области двухосных нематических фаз в тройных смесях: *a* – $\gamma_L = 10$; $\nu_L = 1$, $t^* = 0,8$ – (сплошные линии 1), $t^* = 0,9$ – пунктир; крестиками обозначены смеси, для которых на рис. 3, *a, б* представлены параметры фазовой двухосности; $\gamma_L = 10$; $\nu_L = 1,5$; $t^* = 0,8$ – (сплошные линии 2), $t^* = 0,9$ – штрих-пунктир; *б* – $\gamma_L = 10$, $\nu_L = 1$, $t^* = 0,7$ – (сплошные линии 1); $\gamma_L = 7$, $\nu_L = 1$, $t^* = 0,7$ – (сплошные линии 2); $\gamma_L = 10$, $\nu_L = 0,5$; $t^* = 0,7$ – (сплошные линии 3), $t^* = 0,9$ – штрих-пунктир. На вставке: концентрационные зависимости энергии Гиббса, отсчитанные от прямой, соединяющей границы спинодалей $N_+ - N_b$, $N_b - N_-$; вогнутые функции: $t^* = 0,7$; $y_L = 0$, (сплошная линия), $\nu_L = 0,5$; $y_L = 0,01$ (штрих-пунктир); выпуклые (вниз) функции: $\nu_L = 0,5$; $y_L = 0,05$ (сплошные линии), $\gamma_L = 10$; $\nu_L = 1$, $y_L = 0,01$ (штрих-пунктир)

Основным результатом выполненных вычислений, как следует из представленных здесь данных, является тот факт, что область устойчивости двухосного нематика может быть значительно расширена при добавлении компонента, состоящего из длинных осесимметричных частиц. Эти данные подтверждены расчетами конфигурационной энергии Гиббса. Наблюдается тенденция возрастания устойчивости N_b -фазы при увеличении осевого отношения добавляемых стержней (L) и объема таких частиц. Такие

эффекты обусловлены балансом энтропийных вкладов в свободную энергию, определяемых энтропией смешения и конфигурационной составляющей. Первый вклад не зависит от характеристик добавляемой частицы, и основным вкладом, определяющим устойчивость упорядоченного состояния, может быть баланс исключенного объема одинаковых и разноименных частиц, который и способствует большей стабилизации двухосной фазы при добавлении длинной частицы и при увеличении ее объема.

Имеется определенная аналогия с результатами работы [19], полученными для флюида двухосных молекул методом вариации кластеров и численным экспериментом. В такой системе образуются двуосный нематик, а также одноосная и двухосная ортогональная смектические фазы. Согласно этой работе, область устойчивости двухосной фазы может быть существенно расширена в бинарных смесях молекул, имеющих одинаковое сечение, но различающимися размерами длинных осей.

Заключение

В рамках модели трехкомпонентного флюида, состоящего из пластин и стержней разного объема и с разными осевыми отношениями, рассмотрен ряд вопросов, связанных с устойчивостью двухосных нематических фаз в смесях аксиально симметричных частиц разной формы. На ряде примеров показано, что при добавлении третьего компонента, образованного достаточно длинными стержнеобразными частицами, расширяется область термодинамически устойчивого двухосного нематика. Дальнейшие исследования диаграмм состояния смесей стерически взаимодействующих частиц разной формы представляют интерес для анализа полидисперсности, а также в связи с практической важностью вопросов о влиянии примесей на свойства таких фаз. Кроме того, такие системы продолжают изучаться в качестве идеализированных моделей смесей каламитных и дискотических мезогенов [44, 45], на основе которых рассматриваются как стерическое отталкивание, так и межчастичное притяжение, что необходимо для развития представлений о возможности стабилизации двухосных нематических фаз с заданными физико-химическими параметрами.

Работа выполнена при поддержке темы НИР «Физико-химические свойства и надмолекулярная организация сложных флюидных систем», шифр 12.38.76.2012.

Список литературы / References

1. Freiser M. J. Ordered states of a nematic liquid // *Phys. Rev. Lett.* 1970. Vol. 24, № 19. P. 1041–1044.
2. Shih C.-S., Alben R. Lattice model for biaxial liquid crystals // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 57, № 8. P. 3055–3061.
3. Alben R. Phase transitions in a fluid of biaxial particles // *Phys. Rev. Lett.* 1973. Vol. 30, № 17. P. 778–781.
4. Straley J. P. Ordered phases of a liquid of biaxial particles // *Phys. Rev. A.* 1974. Vol. 10, № 5. P. 1881–1887.
5. Luckhurst G. R. Liquid crystals: a missing phase found at last? // *Nature.* 2004. Vol. 430. P. 413–414.
6. Tschierske C., Photinos D. J. Biaxial nematic phases // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 4263–4294.
7. Lehmann M. Biaxial nematics from their prediction to the materials and the vicious circle of molecular design // *Liq. Cryst.* 2011. Vol. 38, № 11–12. P. 1389–1405.
8. Yu L. J., Saupe A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate–1-decanol–water mixtures // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 45, № 12. P. 1000–1003.
9. Amaral L. Q. Micelles forming biaxial lyotropic nematic phases // *Liq. Cryst.* 2010. Vol. 37, № 6–7. P. 627–640.
10. Picken S. J., Dingemans T. J., Madsen L. A., Francescangeli O., Samulski E. T. Uniaxial to biaxial nematic phase transition in a bent-core thermotropic liquid crystal by polarising microscopy // *Liq. Cryst.* 2012. Vol. 39, № 1. P. 19–23.
11. Luckhurst G. R., Naemura S., Sluckin T. J., Thomas K. S., Turzi S. S. Molecular-field-theory approach to the Landau theory of liquid crystals: Uniaxial and biaxial nematics // *Phys. Rev. E.* 2012. Vol. 85. P. 031705(21).
12. Van den Pol E., Petukhov A. V., Thies-Weesie D. M. E., Belov D. V., Vroege G. J. Experimental realization of biaxial liquid crystal phases in colloidal dispersions of boardlike particles // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103. P. 258301(4).
13. Peroukidis S. D., Vanakaras A. G. Phase diagram of hard board like colloids from computer simulations // *Soft Matter.* 2013. Vol. 9. P. 7419–7428.
14. Sonin A. S. Inorganic lyotropic liquid crystals // *J. Mater. Chem.* 1998. Vol. 8. P. 2557–2574.
15. Davidson P., Gabriel J. C. P. Mineral liquid crystals. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 9. P. 377–383.
16. Lekkerkerker H. N. W., Vroege G. J. Liquid crystal phase transitions in suspensions of mineral colloids: new life from old roots // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2013. Vol. 371. P. 29129263.
17. Vroege G. J. Biaxial phases in mineral liquid crystals // *Liq. Cryst.* 2013. Vol. 41, № 3. P. 342–352.
18. Peroukidis S. D., Vanakaras A. G., Photinos D. J. Liquid crystalline phases and demixing in binary mixtures of shape-anisometric colloids // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, № 46. P. 10495–10502.
19. Vanakaras A. G., Bates M. A., Photinos D. J. Theory and simulations of biaxial nematic and orthogonal smectic phases formed by mixtures of board-like molecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. Vol. 5. P. 3700–3706.

20. *Belli S., Patti A., Dijkstra M., van Roij R.* Polydispersity stabilizes biaxial nematic liquid crystals // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107. P. 148303(4).
21. *Alben R.* Liquid crystal phase transitions in mixtures of rodlike and platelike molecules // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 59, № 8. P. 4299–4304.
22. *Stroobants A., Lekkerkerker H. N. W.* Liquid crystal phase transitions in a solution of rodlike and disklike particles // *J. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88, № 16. P. 3669–3674.
23. *Onsager L.* The effects of shape on the interaction of colloidal particles // *Ann. N.-Y. Acad. Sci.* 1949. Vol. 51. P. 627–659.
24. *Camp P. J., Allen M. P., Bolhuis P. G., Frenkel D.* Demixing in hard ellipsoid rod-plate mixtures // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, № 22. P. 9270–9275.
25. *Varga S., Galindo A., Jackson G.* Phase behavior of symmetric rod-plate mixtures revisited: Biaxiality versus demixing // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117, № 22. P. 10412–10424.
26. *Wensink H. H., Vroege G. J., Lekkerkerker H. N. W.* Biaxial versus uniaxial nematic stability in asymmetric rod-plate mixtures // *Phys. Rev. E.* 2002. Vol. 66. P. 041704(13).
27. *Zwanzig R.* First-order phase transition in a gas of long thin rods // *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 39, № 7. P. 1714–1721.
28. *Van Roij R., Mulder B.* Demixing in a hard rod-plate mixture // *J. Phys. II (France)*. 1994. Vol. 4, № 10. P. 1763–1769.
29. *Cuesta J. A., Sear J. P.* Phase transitions in simple models of rod-like and disk-like micelles // *Eur. Phys. J. B.* 1999. Vol. 8. P. 233–243.
30. *Martínez-Ratón Y., Cuesta J. A.* Enhancement by polydispersity of the biaxial nematic phase in a mixture of hard rods and plates // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 89. P. 185701(4).
31. *Martínez-Ratón Y., Cuesta J. A.* Phase diagrams of Zwanzig models: The effect of polydispersity // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118, № 22. P. 10164–10173.
32. *Соколова Е. П., Тохадзе И. К., Смирнова Н. А.* Фазовые равновесия в атермической нематической смеси двухосных молекул // *Журн. физич. хим.* 2001. Т. 75, № 8. С. 1448–1453 [*Sokolova E. P., Tokhadze I. K., Smirnova N. A.* Phase equilibria in an athermal nematic mixture of biaxial molecules // *Russ. J. Phys. Chem.* 2001. Vol. 75, № 8. P. 1319–1324].
33. *Sokolova E. P., Tumanyan N. P., Vlasov A. Yu., Masters A. J.* Zwanzig model of multi-component mixtures of biaxial particles: y^3 theory revisited // *Mol. Phys.* 2006. Vol. 104, № 18. P. 2901–2917.
34. *Соколова Е. П.* Фазовые равновесия в нематических смесях твердых одноосных и двухосных частиц // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2011. Вып. 2. С. 7–17 [*Sokolova E. P.* Fazovye ravnesiya v nematicheskikh smesyakh tverdykh jednoosnykh i dvukhosnykh chastits (Phase equilibria in nematic mixtures of hard uniaxial and biaxial particles) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.)*. 2011. Iss. 2. P. 7–17 (in Russian)].
35. *Harnau L., Rowan D., Hansen J.-P.* Thermodynamics and phase behavior of the lamellar Zwanzig model // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117, № 24. P. 11359–11365.
36. *Rosenfeld Y., Schmidt M., Loewen H., Tarazona P.* Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing // *Phys. Rev. E.* 1997. Vol. 55, № 4. P. 4245–4263.
37. *Kouwer P. H. J., Mehl G. H.* // Full miscibility of disk- and rod-shaped mesogens in the nematic phase // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, № 37. P. 11172–11173.
38. *Berardi R., Zannoni C.* Low-temperature biaxial nematic from rod and disk mesogen mixture // *Soft Matter.* 2012. Vol. 8, № 6. P. 2017–2025.
39. *Barbooy B., Gelbart W. M.* Hard-Particle Fluids. II. General y -expansion-like descriptions // *J. Stat. Phys.* 1980. Vol. 22, № 6. P. 709–743.
40. *Kocot A., Vij J. K.* Study of the biaxiality in the nematic phase of liquid crystals in terms of orientational order parameters by infrared spectroscopy // *Liq. Cryst.* 2010. Vol. 37, № 6–7. P. 653–667.
41. *Rosso R.* Orientational order parameters in biaxial nematics: Polymorphic notation // *Liq. Cryst.* 2007. Vol. 34, № 6. P. 737–748.
42. *Nelder J. A., Mead R.* A simplex method for function minimization // *Computer J.* 1965. Vol. 8. P. 308–313.
43. *Hardy G. H., Littlewood J. E., Pólya G.* Inequalities. 2-nd ed. Cambridge : University Press, 1988. 323 p.
44. *Vanakaras A. G., Terzis A. F., Photinos D. J.* On the molecular requirements for the stabilisation of thermotropic biaxial ordering in rod-plate nematics // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. Vol. 362. P. 67–78.
45. *Cuetos A., Galindo A., Jackson G.* Thermotropic biaxial liquid crystalline phases in a mixture of attractive uniaxial rod and disk particles // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101, № 23. P. 237802-1–237802-4.

Поступила в редакцию 1.12.2014 г.