

УДК 536.7+532.783

Е. П. Соколова

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕМАТИЧЕСКИХ СМЕСЯХ
ТВЁРДЫХ ОДНООСНЫХ И ДВУОСНЫХ ЧАСТИЦ**

**PHASE EQUILIBRIA IN NEMATIC MIXTURES
OF HARD UNIAXIAL AND BIAxIAL PARTICLES**

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

В рамках модели смеси прямоугольных параллелепипедов симметрии D_{2h} с дискретным распределением ориентаций исследованы нематическое упорядочение и расслаивание в смесях стержнеобразных и пластинчатых частиц. Показано, что область однородной нематической фазы в подобных смесях может быть значительно расширена при добавлении компонента-гомогенизатора с частицами определённых размеров и формы. Результаты сопоставлены с выводами других молекулярно-статистических моделей, а также обсуждены во взаимосвязи с экспериментальными данными о фазовых равновесиях в мезоморфной системе.

Ключевые слова: модель Цванцига, смеси стержней и пластин, расслаивание, двуосная нематическая фаза.

Nematic and demixing behaviour of binary and ternary mixtures of rod- and platelike hard particles is studied using the off-lattice restricted-orientation model of rectangular parallelepipeds with the D_{2h} symmetry. It is shown that the region of a miscible nematic phase formed in rod/plate mixtures can be considerably broadened due to adding a cosolvent with particles of the appropriate shape and size. The results are compared with those of other molecular-statistical models. The phase equilibria of an experimental system are also reported which exhibits a behaviour close to the systems studied by model calculations.

Key words: the Zwanzig model, rod-plate mixtures, demixing, biaxial nematic phase.

Смеси анизометричных твёрдых частиц разной формы находят широкое применение для изучения структурных превращений в термотропных жидких кристаллах и коллоидных дисперсиях методами статистической термодинамики и компьютерного эксперимента. Значительное внимание уделяется смесям частиц вытянутой и пластинчатой (дискообразной) формы, взаимодействие между которыми сводится к стерическому отталкиванию [1 – 8]. Причиной разнообразия форм макроскопической упорядоченности здесь является тонкий баланс энтропийных вкладов в свободную энергию, обусловленных смешением разнородных частиц, их дальнейшей ориентационной упорядоченностью, двухчастичными (исключённый объём) и коллективными взаимодействиями.

Отличительной особенностью систем такого типа является возможность образования двух одноосных (N_+ и N_-) и двуосной (N_b) нематических мезофаз. В фазе N_+ вдоль оси преимущественного ориентирования (директора) в среднем направлены длинные оси стержней; директор фазы N_- формируется векторами, перпендикулярными

ми плоскостям симметрии пластин. В фазе N_b оси симметрии стержней и пластин ориентируются вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений. В однокомпонентной системе возникновение фазы N_b может быть обусловлено двусосностью молекулярной формы; для прямоугольных призм с точечной группой симметрии D_{2h} это было теоретически предсказано около 40 лет назад [9, 10]. В настоящее время существование двусосного нематика экспериментально доказано в коллоидной дисперсии гётита (α -FeOОН), частицы которого имеют форму параллелепипедов $L > B > W$ ($L/W \approx 10$) с узким распределением по размерам [11]. Согласно этой работе, фаза N_b стабильна при $B \approx \sqrt{L \cdot W}$, что соответствует теории ориентационного упорядочения ансамбля двусосных частиц [9, 10, 12].

Возможность образования двусосной фазы при смешении одноосных нематиков с несовпадающими направлениями директора была впервые установлена при исследовании смесей аксиально симметричных стержней и пластин на кубической решётке [1]. В последующих работах обсуждается устойчивость фазы N_b по отношению к мезофазам с частичным трансляционным порядком, а также к разделению на одноосные фазы N_+ и N_- [2, 5 – 8]. Системы стержней и пластин небольшой анизотричности (для стержней $4 \leq L/W \leq 5$) изучаются в качестве идеализированных моделей смесей каламитных и дискотических мезогенов. Как показывают результаты молекулярных моделей и компьютерного эксперимента, фазы N_+ и N_- в таких системах разделены гетерогенной областью $N_+ - N_-$, относительно которой двусосная фаза неустойчива [2, 5 – 7, 13].

Фазовые диаграммы смесей каламитных и дискотических нематиков входят в область исследований жидкокристаллических материалов, необходимых для реализации двусосных фаз [14]. Согласно данным эксперимента [15 – 17] эти компоненты обычно не смешиваются в нематической фазе. Однако область расслоения может исчезать при добавлении третьего компонента – так называемого «структурного амфифила» (shape amphiphile) [17]. Компоненты смесей, исследованные в работе [17], показаны на рис. 1. Молекула соединения **3** содержит дискотический фрагмент в виде латерального заместителя, соединённого с фрагментом молекулы каламитного нематика гибкой связкой.

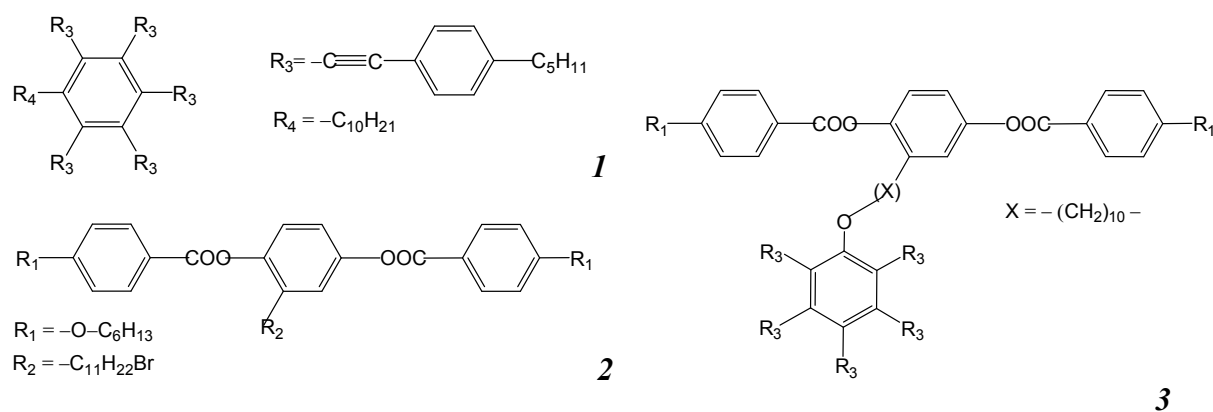


Рис. 1. Структуры молекул дискотического, каламитного мезогенов и структурного амфифила (**1**, **2**, **3**) [17]

Мезогены **1** и **2** смешиваются с образованием граничных нематических фаз: N_+ в области $0 \div 35$ мол. % компонента **1** и фазы N_- в области $0 \div 7$ мол. % компонента **2**; температура просветления на границе устойчивости смешанных фаз понижается на $\sim 20^\circ$. Эквимолекулярная смесь нематиков **1** – **2** является гетерогенной, но при добавлении мезогена **3**, если его содержание превышает 20 мол. %, тройной нематический раствор становится гомогенным [17].

В настоящей работе рассматривается влияние третьего компонента на фазовые равновесия в бинарной смеси, состоящей из аксиально симметричных частиц стержнеобразной (**R**) и пластинчатой (**P**) формы. Двуосные молекулы добавляемого компонента (**B**) аппроксимируются прямоугольными призмами симметрии D_{2h} , причём для общности рассматриваются как вытянутые, так и плоские частицы. Параметрами модели являются отношения длин рёбер и соотношения объёмов молекул. Постановка задачи находится во взаимосвязи с представлениями, согласно которым многие закономерности диаграмм состояния смесей, в которых образуются ортогональные мезоморфные фазы, определяются силами отталкивания анизометричных частиц [6, 7, 13, 18, 19]. При таком идеализированном представлении реальных молекул не учитываются анизотропные силы межмолекулярного притяжения, а также конформационная подвижность фрагментов молекул, зависящая от агрегатного состояния фазы.

Для вычисления фазовых равновесий и ориентационной упорядоченности компонентов используется термодинамически самосогласованная модель n -компонентной системы прямоугольных призм с непрерывным распределением центров масс и дискретным распределением ориентаций [19]; в литературе дискретные модели носят название моделей Цванцига [20]. Система находится в объёме V . Частица сорта k имеет объём v_k и размер $L_k \times B_k \times W_k$. Рёбра призм, вдоль которых направлены молекулярные оси координат (x, y, z) , параллельны осям (X, Y, Z) неподвижной системы. Распределение частиц по ориентациям представляется набором $\{s_{\alpha k}\}$, где $s_{\alpha k} = N_{\alpha k} / N_k$ – доля частиц сорта k с ориентацией α ; условие нормировки $\sum_{\alpha=1}^m s_{\alpha k} = 1$. В двуосной фазе $m = 6$ ($m = 3$) для частиц симметрии D_{2h} (D_{4h}) [8 – 10], в одноосной фазе $m = 3$. Конфигурационный вклад в энергию Гельмгольца, F_{conf} , а термической системы частиц симметрии D_{2h} имеет вид [19]:

$$\begin{aligned} \frac{F_{conf}}{Nk_B T} &\equiv \tilde{F}(\{s_{\alpha k}\}, \{v_k\}, \eta) = \\ &= -1 + \ln m + \sum_{k=1}^n y_k \left\{ \sum_{\alpha} s_{\alpha k} \ln s_{\alpha k} + \ln \frac{\varphi_k / v_k}{\bar{V} - 1} + f_k \left[\frac{1}{(\bar{V} - 1)^2} \sum_{i=1}^3 a_i b_i + \frac{1}{(\bar{V} - 1)^3} \prod_{i=1}^3 a_i \right] \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $N = \sum_k N_k$, $\bar{V} = V / \sum_l N_l v_l = 1 / \eta$, η – плотность, $y_k = N_k / N$, $\varphi_k = N_k v_k / \sum_l N_l v_l$ – мольная и объёмная доли частиц сорта k , $a_i \equiv \sum_k \varphi_k \sum_{\alpha} s_{\alpha k} / f_{\alpha k}^{(i)}$, $b_i \equiv \sum_k \varphi_k \sum_{\alpha} s_{\alpha k} f_{\alpha k}^{(i)} / f_k$, $f_{\alpha k}^{(i)}$ – длина (в единицах длины d) ребра частицы сорта k с ориентацией α , направленного вдоль оси i неподвижной системы; $f_k = v_k / v_0$ ($v_0 = d^3$) – приведённый объём.

В двуосных фазах $s_{1k} \neq s_{2k} \neq \dots \neq s_{mk}$. Равновесные значения $\{s_{\alpha k}\}$ можно получить из системы уравнений [19]

$$\left(\frac{\partial F_{conf}}{\partial N_{\alpha k}} \right)_{\{N_k\}} = \mu_{\alpha k} - \mu_{mk} = 0, \quad (2)$$

где $\mu_{\alpha k} = (\partial F_{conf} / \partial N_{\alpha k})_{V, \{N_{\beta l \neq \alpha k}\}}$. При равновесии $\mu_k = \mu_{\alpha k}$, ($\alpha = 1, \dots, m$),
 $\mu_k = (\partial F_{conf} / \partial N_k)_{T, V, N_{l \neq k}}$ – химический потенциал на молекулу сорта k .

Взаимосвязь данного подхода с другими молекулярно-статистическими моделями нематических систем твёрдых частиц, применяемыми в приближении дискретных ориентаций, рассмотрена в [19, 21]. Показано, что стерические взаимодействия учитываются в третьем вириальном приближении в рамках Y -разложения ($Y = \eta / (1 - \eta)$) [22]; уравнение состояния, представленное в виде ряда по переменной Y , сходится быстрее, чем разложение по плотности. Если ограничиться вторым вириальным приближением (двухчастичными взаимодействиями), то соотношение (1) – в частном случае бинарной системы – приводится к следующему виду [21]:

$$\tilde{F} = -1 + \ln 3 + \ln \frac{\rho}{1-\eta} + \sum_{k=1}^2 y_k \left[\sum_{\alpha=1}^3 s_{\alpha k} \ln s_{\alpha k} + \ln y_k \right] + \frac{1}{2(v_1 y_1 + v_2 y_2)} \left[y_1^2 \langle v_{excl}^{(11)} \rangle + 2 y_1 y_2 \langle v_{excl}^{(12)} \rangle + y_2^2 \langle v_{excl}^{(22)} \rangle \right] \cdot Y \quad (3)$$

Из выражения (2) видно, что слагаемые в первой квадратной скобке являются вкладом от ориентационной энтропии и энтропии смешения. Слагаемые во второй скобке содержат усреднённые по ориентациям исключённые объёмы одноимённых и разноимённых частиц:

$$\langle v_{excl}^{(kl)} \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} s_{\alpha k} s_{\beta l} v_{excl}^{(kl)}(\alpha, \beta), \quad (4)$$

где $v_{excl}^{(kl)}(\alpha, \beta) = - \int (\exp(-u_{kl}^*(\alpha, \beta)) - 1) d\vec{r}_{kl} = - \int_{overlap} (-1) d\vec{r}_{kl}$;

потенциал межмолекулярного взаимодействия $u_{kl}^* = \infty$ ($u_{kl}^* = 0$), если частицы перекрываются (не перекрываются); интеграл рассчитывается по области перекрытия (\vec{r}_{kl} – радиус-вектор, соединяющий центры масс). Для ансамбля прямоугольных призм значения $v_{excl}^{(kl)}(\alpha, \beta)$ (а также учитываемые в (1) исключённые объёмы для конфигураций из трёх частиц) представлены простыми выражениями [21, 22]; их роль, как это в явном виде следует из (3), возрастает с ростом плотности.

Фазовые равновесия в смесях пластин и стержней рассмотрим на примере двух систем частиц с размерами $L_k \times B_k \times B_k$, $\gamma_k = L_k / B_k$ – фактор анизотричности («the aspect ratio»). Система P_1 – R_1 состоит из пластин с $\gamma_{P_1} = 1/4$ и стержней с $\gamma_{R_1} = 5$; для этой смеси исследуется влияние гомогенизатора. Добавляемые мезогены (\mathbf{B}_1 , \mathbf{B}_2) образованы двусосными частицами $L \times B \times W$. Компонент \mathbf{B}_1 состоит из пластин с размерами $L_1 / B_1 = 4/2.9$, $B_1 / W_1 = 2.9$; директор мезофазы \mathbf{N}_- формируется направлением их коротких осей. Компонент \mathbf{B}_2 , образующий фазу \mathbf{N}_+ , состоит из стержней: $L_2 / B_2 = 4/1.5$, $B_2 / W_2 = 1.5$. Согласно феноменологической теории [23], молекулярным моделям [9, 10], компьютерному эксперименту [12] фазы \mathbf{N}_+ и \mathbf{N}_- во флюиде двусосных частиц разделены двусосной фазой; переход \mathbf{N}_b – \mathbf{I} является непрерывным в бикри-

тической точке. Эта точка соответствует условию $B/W \approx \sqrt{L/W}$ [9, 10, 12], в рассматриваемом случае $B/W \approx 2$.

Вторая система, P_2-R_2 , образованная более тонкими пластинами ($\gamma_{P_2} = 1/15$) и вытянутыми стержнями ($\gamma_{R_2} = 15$), рассматривается для сопоставления устойчивости двусосных фаз в смесях частиц с разными факторами анизотричности.

В таблице приведены характеристики нематико-изотропного перехода индивидуальных компонентов ($\Phi_{NI} = (Pv/kT)_{NI}$, P – давление, $\bar{\eta} = (\eta^{(N)} + \eta^{(I)})/2$).

Характеристики N – I перехода компонентов, образованных одноосными (P, R) и двусосными (B) частицами

Компонент	Φ_{NI}	$\bar{\eta}$	$\Delta\eta/\bar{\eta} \cdot 10^2$	S	D
P_1	1,6477	0,3095	2,742	0,4894	0
R_1	1,2239	0,2756	7,005	0,7304	0
B_1	2,3585	0,3553	1,385	0,3868	0,0801
B_2	3,0043	0,3881	1,942	0,5040	0,1456
P_2	0,1870	0,0851	14,54	0,6878	0
R_2	0,2107	0,0974	21,01	0,9172	0

Параметр ориентационного порядка, S , и параметр молекулярной двусосности, D , определяются выражениями [24]:

$$S_k = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle_k = \frac{1}{2} \langle (3 s_1 - 1) \rangle_k$$

$$D_k = \frac{3}{2} \langle (\sin^2 \theta \cos 2\psi) \rangle_k = \frac{3}{2} \langle (s_2 - s_3) \rangle_k \quad (5)$$

Здесь θ – угол между директором и молекулярной осью z , направленной вдоль длинной оси стержня, или нормали к большей плоскости пластины, ψ – эйлеров угол, характеризующий вращение частицы вокруг главной оси симметрии. Параметр D определяет различие в распределении поперечных осей частиц на ось Z ; $D = 0$ для призм симметрии D_{4h} . Угловые скобки означают усреднение по молекулярному ансамблю. В правой части (5) приведены соотношения для дискретной модели; нумерация ориентаций выбирается так, что при $S > 0$ параметр $D > 0$.

Значения характеристик перехода для P_2 и R_2 (табл.) различны вследствие учёта трёхчастичных корреляций [19].

Фазовые диаграммы смесей рассмотрены в переменных t^* -у, где «приведённая» температура t^* определяется соотношением [1, 19]:

$$t^* = T^* / (T_{NI}^*)_1 = (\Phi_{NI})_1 / \Phi_1 \quad (6)$$

Здесь $T^* = kT/Pv_0$ – безразмерная температура в единицах Pv_0/k , $\Phi_1 = Pv_1/kT$ – приведённое давление «реперного» компонента 1.

Для пластин и стержней смеси P_1-R_1 предполагается, что $v_{R1} = (2/3)v_{P1}$, поскольку вандерваальсов объём молекулы каламитного мезогена в среднем меньше, чем молекулы дискотического. Тогда, согласно определению (6) и данным таблицы, при постоянстве давления $(T_{NI}^*)_{R1} / (T_{NI}^*)_{P1} = (2/3)(\Phi_{NI})_{P1} / (\Phi_{NI})_{R1} = 0,917$. Эта величина близка к отношению температур просветления компонентов 1 и 2, которые равны

378,7 и 347,2 К [17] (для каламитного нематика **2** переход N – I является монотропным). Для компонентов смеси P₂–R₂ принято, что $(T_{NI}^*)_{R2} / (T_{NI}^*)_{P2} = 1$, поэтому $v_{R2} / v_{P2} = 1,127$.

Линии сосуществования фаз в бинарных системах рассчитывались из уравнений гетерогенного равновесия совместно с условиями (2). Для нахождения областей двухосных фаз при заданных значениях t^* и состава смеси определялись значения η и характеристики распределения $\{s_{ak}\}$, которые реализуют минимум приведённой энергии Гиббса

$$\tilde{G} = \tilde{F} + \frac{PV}{Nk_B T} = \tilde{F} + \frac{\Phi_1}{v_1} \sum \frac{v_k y_k}{\eta} \tag{7}$$

Диаграммы состояний систем P₁–R₁ и P₂–R₂ представлены на рис. 2, а, б.

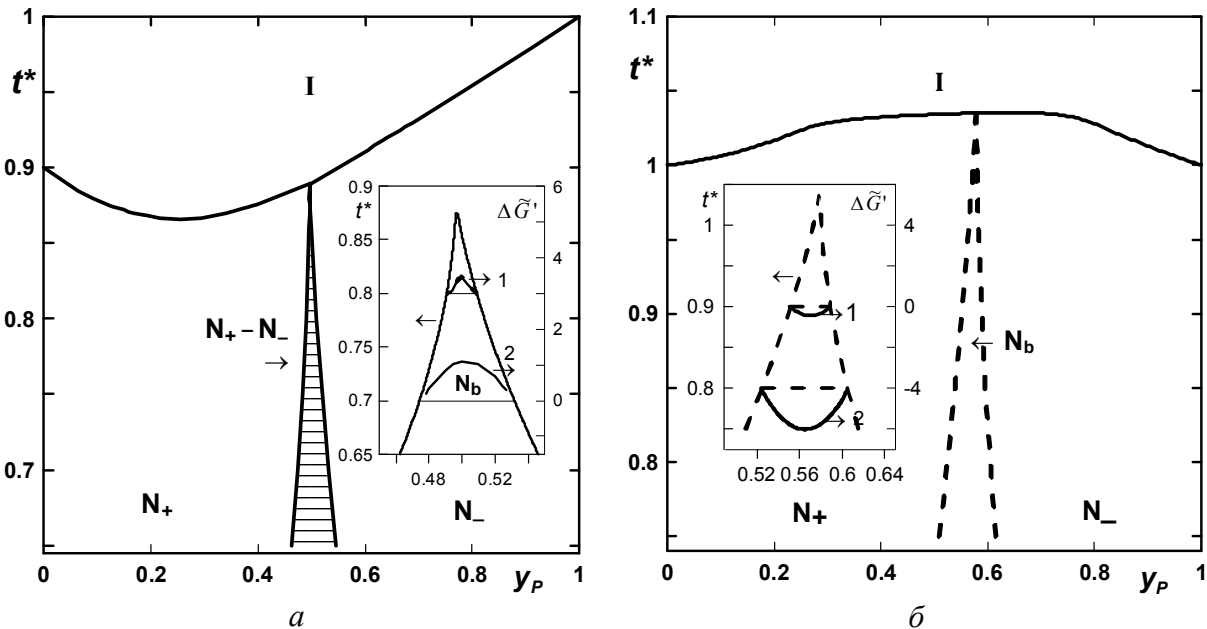


Рис. 2. Диаграммы состояний систем P₁–R₁ (а) и P₂–R₂ (б).

Прерывистые линии – бинодали комплекса N₊–N₋, неустойчивого относительно фазы N_b.

Вставки: Разность значений приведённой энергии Гиббса фазы N_b и смеси N₊–N₋.

$a - 1 - t^*=0,8; \Delta\tilde{G} \cdot 10^5 + 3; 2 - t^*=0,7; \Delta\tilde{G} \cdot 10^4$ $b - 1 - t^*=0,9; \Delta\tilde{G} \cdot 10^4;$
 $2 - t^*=0,8; \Delta\tilde{G} \cdot 10^4 - 4$

Гетерогенные области N₊–I и N₋–I для обеих смесей являются очень узкими и показаны сплошными линиями; различие в составах сосуществующих фаз не превышает 0,4 мол. %. Возрастание t^* в окрестности точек чистых компонентов, наблюдаемое для смеси P₂–R₂, объясняется особенностями локальных корреляций частиц с сильно выраженной анизотричностью формы. В таких системах значительна тенденция пластин ориентироваться параллельно длинным осям стержней; понижение энтропии вследствие такого упорядочения может компенсироваться выигрышем свободного объёма для разноимённых частиц. Для коротких стержней и не очень тонких пластин роль этого

вклада не столь значительна, поэтому в смеси P₁-R₁ наблюдается понижение t^* в окрестности каждого компонента, обусловленное добавлением примеси. Аналогичное поведение наблюдается в реальных смесях каламитных и дискотических жидких кристаллов: в смесях мезогенов 1 и 2 (рис. 1) [17] и на диаграммах состояний [15, 16].

В обеих системах фазы N₊ и N₋ разделены областью, где обнаруживается двуосный нематик. Для нахождения этой области нужно определить параметры двуосности, T_k , [4, 6] компонентов смеси:

$$T_k = \frac{3}{2} \langle (l_{X,z}^2 - l_{Y,z}^2) \rangle_k = \frac{3}{2} \langle (\sin^2 \theta \cos 2\varphi) \rangle_k, \quad (8)$$

где φ – азимутальный угол, характеризующий ориентацию оси симметрии (z) частицы в плоскости XY, перпендикулярной директору. В фазах N₊, N₋ параметры $T_k = 0$.

Границы фазы N_b, которая отделена от N₊ и N₋ линиями переходов II рода, находились экстраполяцией T_k на нулевые значения. Для системы P₂-R₂ зависимости T_{P2} и T_{R2} вблизи границы устойчивости двуосного нематика показаны на рис. 3.

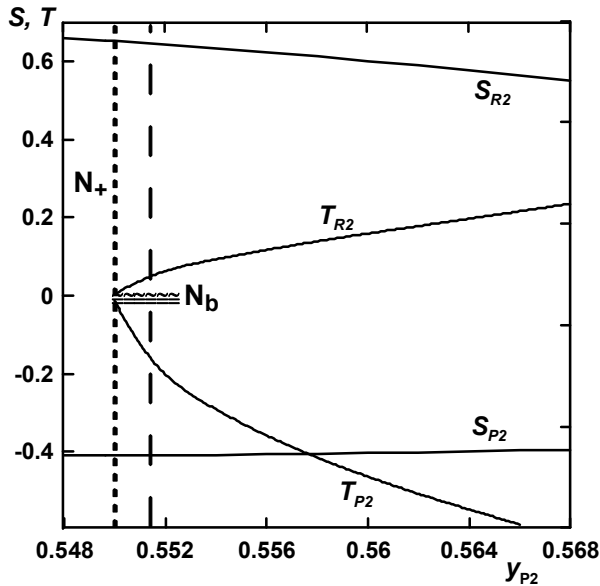


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров порядка стержней (S_{R2} , T_{R2}) и пластин (S_{P2} , T_{P2}) в смеси P₂-R₂ при $t^* = 0,9$.

Прерывистая линия отмечает точку состава на ветви бинальной кривой (для фазы N₊) гетерогенного комплекса N₊-N₋, метастабильного относительно фазы N_b. Пунктирная линия проведена через состав смеси на линии непрерывного перехода N₊-N_b.

При вычислении параметров S_k и T_k предполагалось, что стержни преимущественно ориентированы вдоль оси Z лабораторной системы, а нормали к пластинам ориентированы вдоль X, Y; в этом случае $0 < S_R \leq 1$, $-0,5 \leq S_P < 0$. Если директор мезофазы формируется нормальными к пластинам, а оси стержней преимущественно направлены вдоль X, Y, то $0 < S_P \leq 1$, $-0,5 \leq S_R < 0$.

Для анализа устойчивости двуосной фазы относительно расслоения рассчитывалась энергия Гиббса, \tilde{G}_{N_b} , этой фазы и разность $\Delta \tilde{G} = \tilde{G}_{N_b} - \tilde{G}_{N-N}$, где $\tilde{G}_{N-N}(y)$ – прямая, проведённая через составы сосуществующих фаз N₊-N₋ (рис. 2, а, б). Как следует из этих данных, фаза N_b неустойчива по отношению к расслаиванию в смеси P₁-R₁, состоящей из частиц малой анизотричности, применяемых в моделях термотропных мезогенов. В системе P₂-R₂, в исследованных интервалах значений t^* и плотности, двуосный нематик является стабильным; согласно оценкам, фаза N_b становится неустойчивой относительно расслоения на одноосные фазы при $t^* < 0,7$. Эти результаты соответствуют теоретическим оценкам, выполненным в [5] для смесей стержней и пластин (при условии $v_P = v_R$, $\gamma_P = 1/\gamma_R$) во втором вириальном приближении теории

Онзагера [25]. Оказывается, что фаза N_b устойчива относительно расслаивания на N_+ и N_- (в узком интервале составов в окрестности перехода в изотропную фазу) только для систем частиц с большими факторами анизотричности (при $\gamma_R > 8,8$). При учёте стерических корреляций частиц в рамках модели Цванцига $\gamma_R > 6,9$ [26].

Величина $\Delta \tilde{G}$, как это видно из данных, представленных на рис. 2, является очень малой. Так, например, в системе P_2-R_2 при $t^* = 0,8$ для состава $y_P = 0,56$ отношение величины $\Delta \tilde{G}$ к вкладам, обусловленным смешением компонентов ($-0,6859$) и ориентационной энтропией ($-0,6330$ для двуосной фазы), составляет около 0,03 %; (в скобках приведены приведённые значения). Разность $\Delta \tilde{G}$ незначительна и в моделях, в основу которых положена теория Онзагера. Как отмечается в [6, 27], представления об устойчивости двуосной фазы существенно зависят от аналитических аппроксимаций исключённых объёмов частиц и от метода учёта межчастичных корреляций.

Появление неоднородностей по составу в смесях частиц, взаимодействие которых сводится к стерическому отталкиванию, может иметь разные физические причины. Если частицы существенно различаются по размерам, расслаивание однородной фазы возможно вследствие «эффекта вытеснения» («the depletion effect»): из-за образования кластеров между большими частицами увеличивается свободный объём частиц меньших размеров, и обусловленный этим выигрыш энтропии превышает вклад от уменьшения энтропии вследствие расслоения [5 – 7, 18]. В обсуждаемых здесь системах частицы близки по объёму; расслаивание, как и образование двуосной фазы, происходят при смешении частиц разной анизотричности [5, 13, 27]. Возможный механизм, объясняющий особенности таких диаграмм состояния, связан с балансом между энтропией смешения и энтропийным вкладом, зависящим, как это видно из соотношения (3), от разности исключённых объёмов $\langle v_{excl}^{(kl)} \rangle$ разноимённых (R-P) и одинаковых частиц.

Как указывалось выше, фаза N_b оказывается стабильной в смесях структурных элементов с большими факторами анизотричности (подобных P_2-R_2). Образование этой фазы может сопровождаться выигрышем в энтропии из-за увеличения свободного объёма, 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 P_1-R_1 , двуосная фаза метастабильна относительно распада на две одноосные фазы во всём интервале значений t^* и плотности.

Рассмотрим далее влияние третьего компонента на фазовые равновесия в бинарной смеси P_1-R_1 . По аналогии с данными эксперимента [17], характеризующими роль компонента-гомогенизатора (соединение **3**, рис. 1), вычисления областей устойчивости одноосных нематических фаз выполнены для смесей с эквимолекулярным соотношением компонентов P_1, R_1 , на секущей $y_P / y_R = 1$. Поскольку представление сложной структуры соединения **3** в виде твёрдого объекта простой геометрической формы является с необходимостью идеализированным, то в роли таких аналогов рассмотрены компоненты B_1 и B_2 , образованные плоскими и вытянутыми частицами (табл.). По аналогии с реальными соединениями для соотношения объёмов частиц P_1 и B_1 (B_2) будем считать, что $v_B > v_{P1}$. Рассмотрены четыре варианта систем с разными значениями v_B / v_{P1} . Согласно одному из вариантов расчёта $(T_{NI}^*)_{B2} / (T_{NI}^*)_{P1} = 0.85$; это значение

при $v_{B2}/v_{P1}=1.55$ и с учётом данных таблицы близко к отношению температур $N-I$ перехода соединений 3 и 1 [17] (для 3 переход $N-I$ является монокотропным).

Результаты вычислений для псевдобинарной системы показаны на рис. 4 в виде зависимостей приведённой температуры t^* от y_B – мольной доли компонента B .

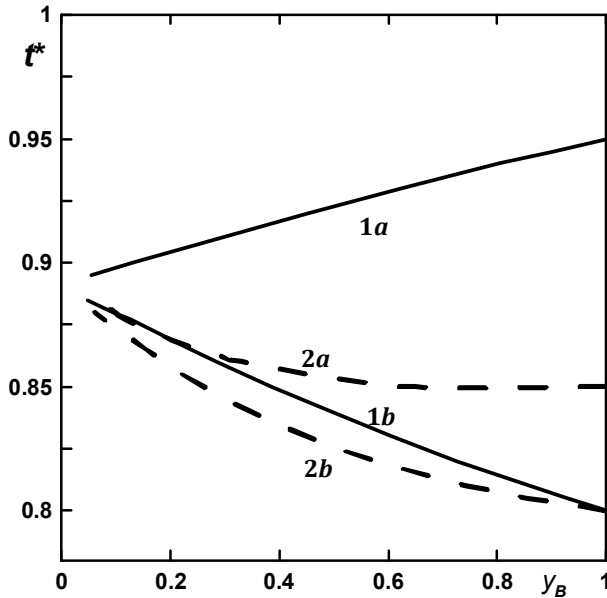


Рис. 4. Сосуществование нематической и изотропной фаз в системах, образованных компонентом-гомогенизатором (B_1, B_2) и эквимолекулярной смесью P_1-R_1 .

Сплошные и прерывистые линии принадлежат областям сосуществования $N-I$ и N_+-I фаз в смесях:

- 1 – $P_1-R_1-B_1$; a, (b) - $v_{B1}/y_P = 1,36$ (1,14)
- 2 – $P_1-R_1-B_2$; a, (b) - $v_{B2}/y_P = 1,55$ (1,46)

Так как области $N-I$ являются узкими, то, в связи с вычислительными сложностями, зависимости $t^*(y_B)$ определялись построением репрезентативных линий, принадлежащих областям гетерогенности. Использовался так называемый метод «равных значений энергий Гиббса» (EGA – the equal Gibbs energy analysis [28 – 30]), согласно которому находились точки пересечения функций \tilde{G} для изотропной и мезоморфной фаз. Функции \tilde{G} рассчитывались при заданных значениях t^* и y_B одновременно с вычислением для нематической фазы равновесных значений характеристик распределения $\{s_{ak}\}$ для каждого из трёх компонентов смеси. Согласно результатам, представленным на рис. 4, следует, что добавление третьего компонента приводит к образованию гомогенной нематической фазы практически на всей текущей треугольной составов смеси. При этом тип одноосной фазы, N_+ или N_- , определяется нематической фазой компонента-гомогенизатора. Основной причиной, определяющей такое поведение смесей, по-видимому, является большой вклад энтропии смешения, способствующий стабилизации однородных фаз.

Непрерывная смешиваемость в нематической фазе при добавлении структурного амфифила установлена в [17], хотя является ли эта фаза оптически положительной или отрицательной, в этой работе не обсуждается. Допускается, однако, что возможно образование микрогетерогенной системы, состоящей из нематических кластеров различного состава и разделённых поверхностями раздела.

В заключение отметим, что изучение диаграмм состояния тройных (и многокомпонентных) смесей твёрдых частиц представляет определённый интерес и в исследованиях двuosной фазы, что объясняется практической важностью вопросов о влиянии примесей на её устойчивость. Этот круг вопросов включает и анализ полидисперсности компонентов бинарной смеси аксиально симметричных структурных элементов

разной анизотричности [13, 26]. Модель n -компонентной нематической системы, используемая в настоящей работе, может быть использована для рассмотрения ряда других задач в этой области.

Работа поддержана грантом РФФИ 11-03-01106-а.

Список литературы

1. *Alben R.* // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. № 8. P. 4299 – 4304.
2. *Vanakaras A. G., Photinos D. J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. Vol. 299. P. 65 – 71.
3. *Camp P. J., Allen M. P., Bolhuis P. G., Frenkel D.* // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. № 22. P. 9270 – 9275.
4. *Stroobants A., Lekkerkerker H. N. W.* // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. № 16. P. 3669 – 3674.
5. *van Roji R., Mulder B.* // J. Phys. II (France) 1994. Vol. 4. № 10. P. 1763 – 1769.
6. *Wensink H. H., Vroege G. J., Lekkerkerker H. N. W.* // Phys. Rev. E 2002. Vol. 66. № 4. P. 041704(13).
7. *Varga S., Galindo A., Jackson G.* // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. № 22. P. 10412 – 10424.
8. *Соколова Е. П., Тохадзе И. К., Смирнова Н. А.* // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 8. С. 1448.
9. *Shih C.-S., Alben R.* // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. № 8. P. 3055 – 3061.
10. *Straley J. P.* // Phys. Rev. A. 1974. Vol. 10. № 6. P. 1881 – 1887.
11. *van der Pol E., Petukhov A. V., Thies-Weesie D. M. E., Belov D. V., Vroege G. J.* // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 103. P. 258301 – 258304.
12. *Camp P. J., Allen M. P.* // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. № 16. P. 6681 – 6688.
13. *Martinez-Ratón Y., Cuesta J. A.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. № 22. P. 10164 – 10173.
14. *Tschierske C., Photinos D.* // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 4263 – 4294.
15. *Philips T. J., Minter V., Jones J. C.* // Liq. Cryst. 1996. Vol. 21. P. 581 – 584.
16. *Kouwer P. H. J., Mehl G. H.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. Vol. 397. P. 301 – 316.
17. *Date R. W., Bruce D. W.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 9012 – 9013.
18. *Adams M., Dogic Z., Keller S. L., Fraden S.* // Nature. 1998. Vol. 393. P. 349 – 352.
19. *Sokolova E. P., Tumanyan N. P., Vlasov A. Yu., Masters A. J.* // Mol. Phys. 2006. Vol. 104. № 18. P. 2901 – 2917.
20. *Zwanzig R.* // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. № 7. P. 1714 – 1721.
21. *Соколова Е. П.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2003. Вып. 1. С. 18 – 27.
22. *Barbov B., Gelbart W. M.* // J. Stat. Phys. 1980. Vol. 22. № 6. P. 709 – 743.
23. *Вигман П. Б., Ларкин А. И., Филев В. М.* // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. Вып. 5. С. 1883 – 1893.
24. *Dunmur D. A., Toriyama H.* // Handbook of liquid crystals / Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill. Wiley-VCH: Weinheim, 1998. Vol. 1. Ch. VII.1.
25. *Onsager L.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. Vol. 51. P. 627.
26. *Martinez-Ratón Y., Cuesta J. A.* // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 185701 – 185704.
27. *Galindo A., Haslam A. J., Varga S., Jackson G., Vanakaras A. G., Photinos D. J., Dunmur D. A.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119. № 10. P. 5216 – 5225.



28. *Oonk H. A. J.* Phase theory. The thermodynamics of heterogeneous equilibria. Amsterdam: Elsevier, 1981.
29. *Van Hecke G. R., Sorenson J. M.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. № 40. P. 10289 – 10293.
30. *López D. O., Cuzmin P., Salud J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 14198 – 14205.

Поступила в редакцию 20.05.2011 г.