

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА НА ЛИНИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СМЕКТИКА А (S_A) - СМЕКТИКА В (S_B) В МБМБАЦ

*И.Н.Макаренко, С.Н.Нефедов, М.Ш.Константино¹⁾
С.М.Стишов*

Исследовано термическое расширение β -метил-бутил-метоксibenзилиден амин циннамата (МБМБАЦ) в области фазового перехода $S_A - S_B$ при высоком давлении. Переход $S_A \rightarrow S_B$, являясь фазовым переходом первого рода при низких давлениях, становится непрерывным при давлении выше 1 кбара. Установлены координаты критической точки, равные $T_c \approx 358$ К, $P_c \approx 1$ кбар. Поведение скачка плотности $\Delta\rho$ при переходе $S_A - S_B$ в области фазового перехода первого рода описывается выражением $\Delta\rho \sim (T - T_c)^x$ с показателем $x \approx 0,35$.

Как показывают прецизионные рентгеновские исследования [1, 2] среди жидкокристаллических фаз, идентифицируемых ранее как смектики В, имеются фазы, обладающие весьма протяженным трехмерным позиционным порядком и, по-видимому, не являющиеся истинными жидкими кристаллами. В то же самое время известен по крайней мере один пример истинной жидкокристаллической смектики В [3], представляющей собой трехмерный аналог гексатической фазы Нельсона и Гальперина [4].

Вопрос о взаимоотношении этих двух форм S_B , равно как о существовании других промежуточных форм S_B остается открытым.

Следует думать, что характер фазового перехода $S_A - S_B$ должен быть чувствительным к виду межчастичных корреляций в смектике В. В немногих установленных случаях это действительно имеет место. Переход $S_A \rightarrow S_B$ в веществе Б БОА или 40.8, обладающем протяженным позиционным порядком, является фазовым переходом первого рода [2, 5], тогда как переход гексатической ориентационно-упорядоченной фазы S_B в фазу S_A в веществе 65 ОБЦ происходит посредством фазового перехода непрерывного типа [5]. Однако эти единичные наблюдения не исключают, что характер фазового перехода $S_A - S_B$ может каким-то образом зависеть от температуры и давления. Поэтому представляет интерес проследить за эволюцией фазового перехода $S_A - S_B$ вдоль кривой фазового равновесия.

В настоящей статье сообщается о результатах P - V - T измерений вдоль фазовой линии $S_A - S_B$ в β -метил-бутил-метоксibenзилиден амин циннамате (МБМБАЦ) при высоком давлении. Ранее это вещество исследовалось в [6, 7].

Исследуемый материал получен от фирмы "Organix" США и использовался как в первоначальном виде, так и с дополнительной очисткой¹⁾.

¹⁾ Постоянный адрес: Ливерморская национальная лаборатория им. Лоуренса, США.

²⁾ Авторы благодарны И.Г.Чистякову за содействие при очистке материала.

Однако дополнительная очистка практически не повлияла на температуры фазовых переходов в МБМБАЦ, которые оказались следующими (см. также [6, 7])

$$C - 48,5^{\circ}\text{C} - S_B - 60,1^{\circ}\text{C} - S_A - 80,7^{\circ}\text{C} - N - 100,4^{\circ}\text{C} - I.$$

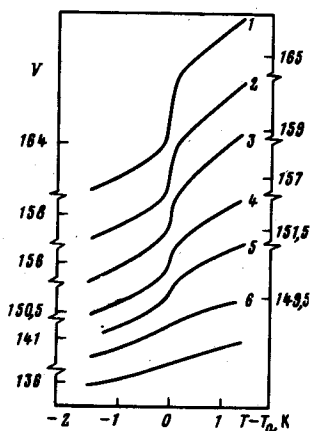


Рис. 1

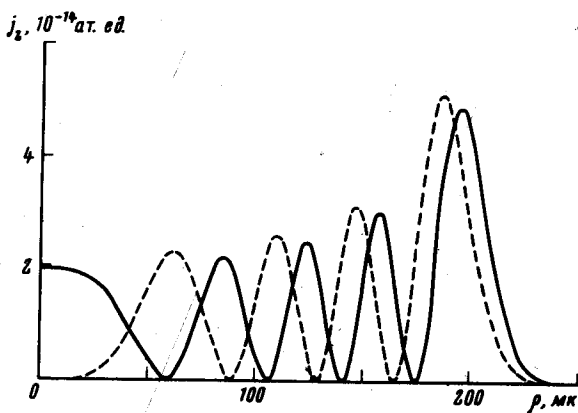


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молярного объема V ($\text{см}^3/\text{моль}$) МБМБАЦ от температуры в области фазового перехода $S_A - S_B$: 1 - 1 бар; 2 - 674; 3 - 967; 4 - 1502; 5 - 2202; 6 - 4058; 7 - 5601 бар.

Рис. 2. Зависимость $(\partial V/\partial T)_P$ ($\text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{K}$) от температуры в области фазового перехода $S_A - S_B$ для МБМБАЦ: 1 - 1 бар; 2 - 404; 3 - 674; 4 - 967; 5 - 1055; 6 - 1309; 7 - 2202; 8 - 4058; 9 - 5601 бар.

Измерения проводились с помощью поршневого пьезометра с промежуточной жидкостью [8]. В качестве промежуточной жидкости использовалась ртуть. Для вычисления нулевого объема пьезометра использовалось значение молярного объема МБМБАЦ $V = 176,24 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{моль}$ при $T = 96,98^{\circ}\text{C}$ и $P = 1 \text{ атм}$, измеренное нами в отдельном эксперименте. Точность измерения объема при высоком давлении составляла $\sim 0,01\%$. Абсолютная погрешность измерения температуры и давления была не хуже, чем $\pm 0,01 \text{ К}$ и $\pm 10 \text{ бар}$. Ошибки измерения соответствующих величин в собственных шкалах термометра и манометра не превышали $\pm 0,001 \text{ К}$ и $\pm 2 \text{ бар}$.

Все измерения были проведены в режиме термического расширения при постоянном давлении. Давление поддерживалось постоянным с точностью не хуже, чем $0,1 \text{ бар}$. Температура изменялась непрерывно со скоростью $\sim 0,05 + 0,1 \text{ К/час}$. Все измеряемые параметры регистрировались с помощью автоматической системы сбора и обработки данных, созданной на базе цифрового вольтметра фирмы "Солартрон".

Основные результаты экспериментов представлены на рис. 1 и в таблице.

Термодинамика фазового перехода
 $S_A - S_B$ в МБМБАЦ

T, K	$P, \text{кбар}$	$V_{S_B}, \text{см}^3/\text{МОЛЬ}$	$\Delta V^1), \text{см}^3/\text{МОЛЬ}$	$\Delta V/V_{S_B} \%$	$\Delta S/\delta$
333,25	0,001	164,20	0,50	0,3	0,21
340,17	0,269	162,00	0,42	0,26	0,18
343,64	0,404	160,8	0,43	0,27	0,19
350,36	0,674	158,80	0,34	0,21	0,16
354,79	0,854	157,30	0,23	0,15	0,11
357,42	0,967	156,50	0,05 ²⁾	0,03	0,02
359,62	1,055	156,00	—	—	—
365,52	1,309	154,30	—	—	—
370,20	1,502	153,20	—	—	—
385,55	2,202	149,40	—	—	—
398,05	2,810	146,60	—	—	—
409,50	3,401	144,20	—	—	—
421,60	4,058	141,60	—	—	—
432,90	4,647	139,40	—	—	—
447,00	5,601	136,20	—	—	—

¹⁾ Точность приведенных значений ΔV не превышает 5%.

²⁾ Ошибка данного значения ΔV может достигать 100%.

Как видно из рис. 1 фазовый переход $S_A - S_B$ в МБМБАЦ при атмосферном давлении представляет собой слегка размытый фазовый переход первого рода. Интервал размытия не велик и составляет величину $\sim 0,15 K$. По мере увеличения давления разница объемов фаз S_A и S_B быстро уменьшается и при максимальных давлениях эксперимента кривая зависимости объема от температуры в области перехода $S_A - S_B$ содержит только едва заметную аномалию. Весь эффект в целом неоднократно воспроизводился с различными порциями вещества и при различных режимах проведения экспериментов. Таким образом существование критической точки на кривой перехода $S_A - S_B$ в МБМБАЦ не вызывает сомнений.

Дальнейший анализ явления удобно проводить с помощью изобар термического расширения вещества в области фазового перехода, полученных численным дифференцированием исходных данных (рис. 2).

При низких давлениях производные $(\partial V/\partial T)_P$ имеют вид типичной для размытых примесью фазовых переходов первого рода (δ -функция трансформируется в некоторое подобие трапеции). При увеличении давления максимальное значение функции $(\partial V/\partial T)_P(T)$ вначале практически не меняется, но уменьшается ее ширина, определяющая интервал ΔT перехода и в конечном счете значение скачка объема ΔV при переходе. При давлении ~ 1 кбар вид функции $(\partial V/\partial T)_P(T)$ резко меняется, кривые $(\partial V/\partial T)_P$ приобретают пикообразную форму и максимальные значения $(\partial V/\partial T)_P(T)$ начинают резко убывать. Очевидно можно отождест-

вить координаты критической точки с началом резкого убывания максимального значения производной $(\partial V/\partial T)_p$ в области фазового перехода.

С другой стороны, определяя интервал ΔT фазового перехода первого рода как расстояние между точками перегиба функции $(\partial V/\partial T)_p(T)$ и воспользовавшись кривыми $V(T)$ на рис. 1 можно определить значения скачков объема ΔV при переходе. Далее экстраполируя ΔV к нулю нетрудно определить значения критических параметров.

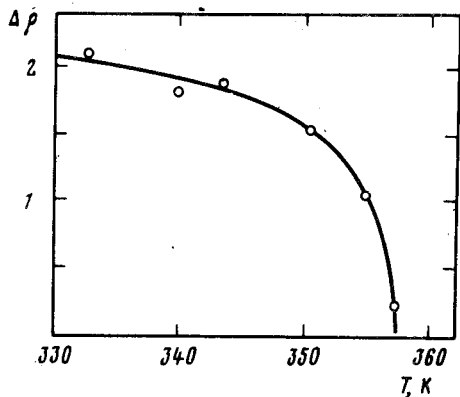


Рис. 3. Температурная зависимость скачка плотности $\Delta\rho$ (кг/м³) при переходе $S_A - S_B$ в МБМБАЦ.

Найденные значения скачков объема ΔV при переходе $S_A - S_B$, вычисленные значения скачков энтропии ΔS и координаты кривой перехода $S_A - S_B$ в МБМБАЦ даны в таблице. Поскольку скачок объема ΔV или плотности $\Delta\rho$ при переходе $S_A - S_B$ ведет себя критическим образом (рис. 3), обработка зависимости $\Delta V, \Delta\rho = f(T - T_c)$ проводилась на выражение вида $\Delta V, \Delta\rho \sim (T - T_c)^x$, при этом T_c рассматривалось как свободный параметр. Получены следующие значения критических параметров:

$$T_c = 357,4 \text{ K} (353 + 361,3),$$

$$P_c = 0,95 \text{ кбар} (0,77 + 1,10).$$

$$V_c = 156,5 \pm 1 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$x = 0,35 (0,23 + 0,54).$$

В скобках указаны доверительные интервалы соответствующих величин на уровне вероятности 0,9.

Как видно, точность определения показателя x невысока, тем не менее отметим, что его наиболее вероятное значение весьма близко к значению показателя, определяющему поведение $\Delta V, \Delta\rho$ вблизи критической точки типа жидкость - пар ($\beta = 0,33$). Подчеркнем, что в рамках теории Ландау в случае трикритической точки скачок объема линейен по $(T - T_c)$.

Общий характер поведения производных $(\partial V/\partial T)_p$ также указывает на близость наблюдаемых явлений к явлениям вблизи критической точки типа жидкость - пар (отсутствие скачка в регулярных частях теплового расширения, быстрое размытие аномалий с удалением от критической точки).

Поскольку существование критической точки на линии перехода $S_A - S_B$, по-видимому, исключает возможность отождествления S_B фазы МБМБАЦ с кристаллической смектикой В, разумно считать, что S_B фаза исследуемого вещества обладает ориентационным порядком. В этом случае критическая точка на фазовой линии $S_A - S_B$ может являться: а) истинной критической точкой, при этом ориентационный параметр порядка не равен нулю в S_A -фазе б) поликритической точкой специального вида, сходство которой с критической точкой типа жидкость - пар, связано со слабостью ориентационного перехода вообще [4].

Случай б) кажется нам более вероятным. Однако детальный анализ явления следует отложить до тех пор, пока не будут получены более полные данные о природе S_A и S_B фаз и свойствах фазового перехода $S_A - S_B$ в МБМБАЦ.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 августа 1981 г.

Литература

- [1] Moncton D.E., Pindak R. (Phys. Rev. Lett., 43, 1979, 701.
- [2] Pershan D.S., Aeppli G., Litster J.D., Birgeneau R.J. In Proc. Eighth Inter. Liquid Crystal Conf., Kyoto., Japan, 1980 (в печати).
- [3] Pindak R., Moncton D.E., Davey S.C., Goodby J.W. Phys. Rev. Lett., 46, 1981, 1135.
- [4] Nelson D.R., Halperin B.I. Phys. Rev., B19, 1979, 2457.
- [5] Huang C.C., Viner J.M., Pindak R., Goodby J.W. Phys. Rev. Lett., 46, 1981, 1289.
- [6] Liao Y., Clark N.A., Pershan P.S. Phys. Rev. Lett., 30, 1973, 639.
- [7] Bhattacharya S., Shen S.Y., Ketterson J.B. Phys. Rev. A, 19, 1979, 1211.
- [8] Макаренко И.Н., Иванов В.А., Стисов С.М. ПТЭ, №3, 1974, 202.