

UOT 53

C.Ə.Rəhimov, F.A.Axundova, G.H.Hacıyeva

Azərbaycan Tibb Universiteti

javanshir.rahimov@mail.ru

TERMOTROP POLİMER MAYE KRİSTALLARDA İKİNCİ NÖV FAZA KEÇİDLƏRİNİN KVANT NƏZƏRİYYƏSİNİN TƏCRÜBİ İZAHİ

Açar sözlər: termotrop və liotrop maye kristallar, mezofaza, faza keçidləri, monomer, oliqomer və polimer maye kristallar

Məqalədə termotrop və liotrop maye kristallarda mezofazada müşahidə olunan II növ faza keçidlərinin kvant nəzəriyyəsinin və uyğun makroskopik xassələrin molekulyar quruluşdan asılılığının təcrübi izahı verilmişdir. Alınan elmi nəticələr yeni nəsil texniki cəhətdən vacib xüsusiyyətlərə malik maye kristalların sintezi üçün çox əhəmiyyətlidir.

Дж.А.Рахимов, Ф.А.Ахундова, Г.Г.Гаджиева

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА В ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Ключевые слова: термотропные и лиотропные жидкие кристаллы, мезофаза, фазовые переходы, мономеры, олигомеры и полимерные жидкие кристаллы

В представленной статье приводится экспериментальное подтверждение квантовой теории фазового перехода II рода в термотропных полимерных жидких кристаллах, а также зависимость макроскопических параметров от молекулярной структуры. Полученные научные результаты имеют особые значения для синтеза новых жидкокристаллических материалов с важными техническими параметрами.

J.A.Rahimov, F.A.Akhundova, G.H.Hajiyeva

EXPERIMENTAL CONFIRMATION OF THE QUANTUM THEORY OF PHASE TRANSITIONS OF SECOND ORDER IN THERMOTROPIC POLYMER LIQUID CRYSTALS

Keywords: thermotropic and liotropic liquid crystals, mesophase, phase transitions, monomers, oligomers and polymers liquid crystals

In the present article, experimental confirmation of the quantum theory of a second-order phase transition in thermotropic polymer liquid crystals is given, as well as the dependence of macroscopic parameters on the molecular structure. The obtained

scientific results have special meanings for the synthesis of new liquid-crystalline materials with important technical parametrs.

Aktuallıq

Materialşünaslıq elminin aktual vəzifələrindən biri izotrop maye ilə bərk cisim arasında mövcud olan maye kristalların fiziki xassələrinin öyrənilməsidir. Yeni nəsil maye kristalların alınması bugünkü gün üçün fizikləri və kimyaçıları ən çox düşündürən məsələlərdəndir. Maddənin molekulyar quruluşu ilə makroskopik fiziki xassələri arasında əlaqənin qurulması yeni-yeni vacib xassəli maddələrin sintez olunması üçün önəmlidir. Bu maddələr öz tətbiq sahəsinə görə optoelektronikada, istilik fizikasında alternativ materiallar kimi istifadə oluna bilər. Bu səbəbdən maye kristal halının fizikasının öyrənilməsi, çoxfazlı maye kristallarda II növ faza keçidlərinin araşdırılması kondensə olunmuş mühitlərin fiziki xassələrinin tətbiq olunması üçün olduqca əhəmiyyətlidir.

Alınan elmi nəticələr dərslik və ədəbiyyatlarda məlumat yenilikləri kimi istifadə oluna bilər.

Maye kristallar özlərində həm izotrop mayələrə məxsus axımlılıq qabiliyyətinə malik olması (yerləşdiyi qabın formasını alması), həmçinin kristallara məxsus (optik, dielektrik və maqnit xassələrdə) anizotropik xassələrə malik olması ilə kristallardan və bəsit mayələrdən fərqlənir.

Belə ki, maye kristallarda makroskopik sərbəstlik dərəcəsi $0 < S < 1$ qiymət ala bilər $S = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\vartheta} - 1)$ burada ϑ – bucağı n- direktorla molekulun uzun oxu arasında qalan bucaqdır. Maye kristallar adətən izotropik maye və bərk kristal fazaları arasında nematik, xolesterik və smektik fazalarda mövcud ola bilər. Temperatur dəyişdikdə bu fazalararası keçid mümkün olur. Bu isə II növ faza keçidinə uyğun gəlir [1].

B.B.Lebedevin faza keçidləri nəzəriyyəsinə görə, faza keçidləri makroskopik (S) sərbəstlik dərəcəsi ilə bağlı olan fluktasiya hadisələrinin ümumi nəzəriyyəsinin inkişafına təkan vermiş olur. Belə ki, II növ faza keçidlərinin baş verdiyi nöqtələrə yaxın nöqtələrdə müşahidə olunan kritik hadisələr kondensə olunmuş mühitlərdə faza keçidlərinin fluktasiya hadisələri ilə əhəmiyyətli dərəcədə bağlılığını təsdiqləyir. Bu, eyni zamanda dinamik fluktasiya nəzəriyyəsinin həm də tarazlıqda olan sistemlərə tətbiq olunmasının yararlılığını əks etdirir.

Qoyulan məsələnin həlli üçün nəzərə almaq lazımdır ki, termotrop və liotrop polimer maye kristallar temperaturdan və həll olma dərəcəsiindən asılı olaraq adətən kristal-izotrop maye intervalında II növ faza keçidlərini – smektik fazaları (S_A, S_B, S_C, S_D) nümayiş etdirirlər.

Alınan təcrübi nəticələri formal olaraq funksional integrallar, diaqram texnikası, renomqrup prosedurları, skeyling münasibətləri, lanjevan qüvvələri nəzərə alınmaqla (paylanma ehtimalı üçün) analiz etmək mümkündür. Kondensə olunmuş mühitlərdə Landau nəzəriyyəsinə görə, temperaturun və təzyiqin dəyişməsi ilə çoxlu sayda faza keçidləri baş verə bilər [2]. Burada I növ faza keçidləri (enerji ayrılması və ya udulması ilə) və II növ faza keçidləri (enerji ayrılması və ya udulması olmadan) müşahidə oluna bilər. Maye kristallarda çox zaman mezofazada zəif kristallaşma müşahidə olunur. Bu isə II növ faza keçidinə uyğun gəlir. Zəif kristallaşma adi mayələrdə müşahidə olunmur. Maye kristallarda anizotrop mayələrin (nematiklərin) kristal halına keçməsi zamanı və yaxud sıxlığın birözlü modulyasiyası müşahidə olunan smektiklərdə zəif kristallaşma müşahidə olunur.

Tədqiq etdiyimiz polimer maye kristallar (həm liotrop, həm termotrop) adətən smektik maye kristallara aiddirlər. Smektik maye kristalların molekulları uzunsov və yaxud disk şəklində olurlar. Uzunsov molekullar heksoqonal fəza quruluşlu düzülüşü saxlamaqla yanaşı, yaxın məsafədə də nizamlılığı gözləyir. Maye kristallarda faza keçidləri digər hallardan fərqlənir: maye-kristal, maye-qaz keçidlərindən fərqli olaraq maye kristalların faza keçidlərini araşdırmaq üçün kontinium nəzəriyyəsindən istifadə etmək lazımdır. Bu zaman faza keçidlərinə o qədər də yaxın olmayan tempereturlarda nizamlılıq dərəcəsi temperaturdan asılı olaraq zəif dəyişən funksiya kimi qəbul oluna bilər.

Bu funksiya kəsilməzdir. Aydınlıq üçün onu qeyd etməliyik ki, mezofaza və izotrop-maye keçidlərinin xüsusiyyətləri mezofazanın təbiəti ilə sıx əlaqədədir. Belə ki, mezofazanın xüsusiyyətləri əvvəlki fazada faza keçidinə qədər öncədən müəyyənləşmişdir. Bu, maye kristal fazasının bir çox parametrlərinin dəyişməsində də özünü əks etdirir. Nematik faza üçün Landau-De-Jenin faza keçidləri nəzəriyyəsi özünü sübut etmişdir. Nəzəriyyənin əsasında bu fazada xassələrin molekulyar quruluştan qaynaqlanması dayanır.

Nematik maye kristallar əsasən simmetrik quruluşlu molekullara malik olurlar. Onlar uzağa düzülüşdə ətalət mərkəzinə nəzərən nizamlılıq dərəcəsinə malik deyildirlər. Ancaq istiqamətə görə nizamlılıq müşahidə olunur. Kəmiyyətə təsvir üçün skalyar nizamlılıq dərəcəsinədən istifadə etmək lazım gəlir. İzotrop fazada isə müəyyən istiqamətdə uzağa düzülüş qismən belə saxlanılır. Daha dəqiqi OX-istiqamətindən fərqli olaraq OY- istiqamətində nizamlılıq dərəcəsi sıfır olur. Kiçik miqyaslarda, yəni yaxın məsafələrdə molekullar bir-birinə paralel qalırlar. Bu məsafə (r) mezofaza üçün xarakterikdir. Bu məsafəyə koherentliyin uzunluğu və yaxud korrelyasiyanın radiusu da deyirlər.

İzotrop maye-mezofaza (nematik) keçidi üçün Landaunun faza keçidləri nəzəriyyəsi maye kristalların Pol de Jen əlavəsi ilə izah oluna bilər. Sadəcə olaraq burada qəbul etməliyik ki, istənilən halda sistemi nizamlılıq dərəcəsi ilə

təsvir etmək lazımdır [3]. Faza keçidləri ətrafında sərbəst enerji analitikdir. Mühitin xassələrinə uyğun olaraq faza keçidi nöqtəsində və onun ətrafında nizamlılıq dərəcəsi çox kiçikdir. Bu halda sərbəst enerjinin sıxlığını nizamlılıq dərəcəsi tenzorunun dərəcəsinə uyğun sıraya ayırmaq lazımdır.

Nematik maye kristallardan fərqli olaraq smektik maye kristallarda mənzərə bir qədər dəyişir. Artıq burada nizamlılıq dərəcəsinin yalnız XY müstəvisində deyil, həm də XYZ müstəvisində, yəni üçölçülü müstəvidə dəyişməsinə baxmaq lazım gəlir. Ancaq bu halda həm uzağa düzülüşü, həm də ağırlıq mərkəzinin paylanması görə düzülüşü nəzərə almaq mümkün olar. Termotrop polimer maye kristalların müəyyənləşdirdiyi diskotiklərdə xarakterik smektik faza yuxarıdakı mülahizələrin doğruluğunu sübut edir.

Təcrubi alınan makroskopik (Δn) – sındırma əmsalının dielektrik nüfuzluğu (ϵ) və maqnit nüfuzluğu (μ) kəmiyyətlərindən asılılığının nəzəri qiymətlə uzlaşması bunu bir daha təsdiq edir. Aşağıda verilmiş cədvəldə monomer, oligomer və polimer maye kristallarda ikinci növ faza keçidlərinə uyğun makroskopik xassələrin dəyişməsi də müşahidə olunur. Bu məqsədlə bir qrup təbii və sintetik heterosiklik birləşmələrin məlum fiziki metodların (viskozimetriya, Kerr effekti, Cotton-Mutton effekti, dielektrik relaksasiya, kütlə spektroskopiyası, Onzager metodu və s.) metodların köməyi ilə optik, elektrooptik, dielektrik, maqnit xassələrin və əsas molekulyar parametrləri öyrənilmişdir [4].

Cədvəl 1

Müxtəlif növ maye kristallar üçün 2-ci növ faza keçidlərində entalpiyanın dəyişməsi

Faza keçidləri	Entalpiya, kkal/mol	Keçid	Entalpiya, kkal/mol
NMK – İM	0,02 – 2,30	SMK -B – SMK -A	0,1- 1,1
XMK – İM	0,02 – 0,9	SMK -B – SMK -C	0,44 – 2,5
SMK-A – İM	0,7 – 3,0	SMK -C – SMK -A	0,01 -0,66
SMK -C – İM	2,4 – 10,2	SMK -C – SMK -D	0,68 – 1,0
SMK -D – İM	2,5	SMK -D – SMK -A	1,6
SMK -A – NMK	0,05 – 1,10	SMK -E – SMK -A	1,49 – 1,88
SMK -B – NMK	2,11	SMK -F – SMK -C	0,04 – 0,12

SMK – NMK	0,16 – 2,30	SMK -G – SMK -C	0,56
SMK -C – XMK	0,5 -1,1		

Cədvəl 2.1

Sonu nitril qruplu maye-kristal maddələrinin dipol, optik, elektrooptik və dielektrik xassələri.

	Maddənin kimyəvi quruluşu, faza keçidləri və molekulyar parametrləri	$K_M, 10^{-9}$ $D^{-1} \text{ sm}^5$ $(300V)^{-2}$	μ D	Δb 10^{-25} sm^3	β°	$\Delta \varepsilon$
1	2	3	4	5	6	7
MK1	$C_6H_{13}-C_6H_4-C_6H_4-CN$ K 12 H 30 И 4-n-heksil-4-sianobifenil	4,4	5	130	0	10,5
MK2	$C_7H_{15}-O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-CN$ K 94 H112 И 4-n-heptiloksil-4-sianoazobenzol	13	5.8	230	0	8.4
MK3	$C_7H_{15}O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-CNOH$ K 94 H112 И 4-sian-oksi-4-heptiloksianizol	13.6	5.2	310	0	6.3
MK4	$C_5H_{11}O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-CN OH$	9	5.3	210	0	6.1

MK5	$C_7H_{15}O-$ C_6H_4- C_6H_4- CNOH K 67 H 81 И 4-n-otiloksi-4'--sianobifenil	5.1	5.2	160	10	6.0
-----	---	-----	-----	-----	----	-----

Cədvəl 2.2

	Tədqiq olunan maddələrin kimyəvi quruluşu, faza keçidləri və molekulyar parametrləri	$K_M \times 10^9$, sm^5 (300 V) ⁻²	μ , D	Δb_x -10 ²⁵ , sm^3	β°	$\Delta \epsilon$ $\Delta T =$ 5K
1	$C_6H_{13} - C_6H_4 - COO-$ C_6H_4- C_6H_4-CN K65°N218°İ	11.6	6.2	190	0	-
2	$C_6H_{13} - C_6H_4 -CH_2-$ $COO-$ $C_6H_4- C_6H_4-CN$ K80°İ	3.6	5.3	190	30	-
3	$C_7H_{15}- C_6H_4 -(CH_2)_4 - COO-$ $C_6H_4- C_6H_4 - -CN$ K67°S _A 105°İ	3.4	5.3	190	30	8.5
4	$C_4H_9- C_6H_{10} - COO-$ C_6H_4- C_6H_4-CN K80°N242°İ	4.3	5.5	150	20	6.5
5	$C_4H_9- C_6H_{10} - (CH_2)_2-$ $COO-$ $C_6H_4- C_6H_4-CN$ K71°S _A 124°N174°İ	3.8	5.4	170	30	6.0
6	$C_4H_9- C_6H_{10} -(CH_2)_5-$ $COO-$ $C_6H_4- C_6H_4-CN$	3.5	5.3	170	30	6.0
7	$C_4H_9- C_6H_{10} -(CH_2)_5-$ $COO-$ $C_6H_4- C_6H_4-CN$	3.2	5.2	170	30	6.5

8	K80°S _A 109°İ C ₄ H ₉ - C ₆ H ₁₀ -(CH ₂) ₆ - COO- C ₆ H ₄ - C ₆ H ₄ -CN	7.0	6.1	135	10	15
9	K71°S _A 136.5°İ C ₇ H ₁₅ - C ₆ H ₄ -COO- C ₆ H ₄ COO- C ₆ H ₄ - C ₆ H ₄ -CN	0.7	4.4	120	45	4.5
10	K43.5°N 55°İ C ₇ H ₁₅ - C ₆ H ₄ -COO- C ₆ H ₄ -O-(CH ₂) ₄ -CN	11.0	5.8	230	0	8
11	K61°N 68°İ C ₇ H ₁₅ O- C ₆ H ₄ -N=N-C ₆ H ₄ - CN	0.1	3.7	210	56	-0.2
12	K94°N 112°İ C ₇ H ₁₅ - C ₆ H ₄ -N=N-C ₆ H ₄ -O-(CH ₂) ₄ -CN	6.9	7.1	170	10	16
13	K68°N 83°İ C ₆ H ₁₃ - C ₆ H ₄ -CH=CH-COO- C ₆ H ₄ -CN K76.5°N 141°İ C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -CH=CH-COO- C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ - CN K91°N 118°İ	3.9	5.4	180	30	8.5

Cədvəldən görüldüyü kimi, maye kristallarda ikinci növ faza keçidləri özünü müvafiq olaraq nümunənin optik, elektrooptik, elektrik və maqnit xassələrində, yəni uyğun parametrlərinin dəyişməsində göstərir.

Bunu cədvəl 2.1 də və 2.2 də görmək olur. Bu cədvəldə tədqiq olunan kimyəvi maddələrin (maye kristalların) kimyəvi quruluşu, onlarda müşahidə olunan faza keçidləri və bu fazalara uyğun molekulyar parametrləri verilmişdir.

Aparılan elmi tədqiqat işi və alınan nəticələr tələbələr və materialşünaslıq sahəsində çalışan tədqiqatçı alimlər üçün çox əhəmiyyətlidir.

İşin elmi yeniliyi: Maddənin məlum aqrekat hallarından fərqli olaraq maye kristal halında (mezofazada) birinci növ faza keçidlərindən əlavə ikinci növ faza keçidləri də müşahidə olunur. Məsələn, izotrop fazadan kristal fazasına keçid nematik, smektik (smektik fazanın bir çox növləri), xolesterik fazalarla müşayiət oluna bilər. Bu keçidlər II növ faza keçidləridir.

ƏDƏBİYYAT

1. *Рагимов Дж.А.* Молекулярная структура и макроскопические свойства макромолекул. Баку: ЭЛМ, 2002, 170 с.
2. *Hansch C., Kunip A., Gard R., Gao H.* Chem-bioinformatics and QSAR: A review of QSAR tasking positive hydrophobic terms // *Chem. Rev.* 2001, № 3, pp.619-672
3. *Mercader A., Castro E.A., Toropov A.A.* Maximum topological distances based indices as molecular descriptors for QSPR. Modeling the enthalpy of formation of hydrocarbons from elements // *Int. J. Mol. Sci.* 2001, № 2, pp.121-132
4. *Hawkins D.M., Basak S.* QSAR with few compounds and many features // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2001. v. 41, № 3, pp.663-670