

بررسی نمودار فاز و تابع‌های اضافی در مخلوط دوجزئی بلورهای مایع نماتیک

سعید امیر اصلانزاده*

گروه صنایع شیمیایی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فنی حرفه‌ای، تهران، ایران

چکیده: بررسی انتقال فاز بلورهای مایع نماتیک پتیلوکسی سیانو بی فنیل (5OCB)، هپتیلوکسی سیانو بی فنیل (7OCB) و ترکیب درصدی گوناگون از محلول دوجزئی دو ترکیب 7OCB-5OCB به منظور مطالعه نمودار فازی با استفاده از روش گرماسنجی تفاضلی (DSC) انجام شده است. دمای انتقال فاز بلور (C) به فاز نماتیک (N) به ترتیب در دمای ۳۲۱ K و ۳۲۷ K برای دو بلور مایع 5OCB و 7OCB مشاهده شد. در حالی که، در مخلوط دوجزئی دمای انتقال فاز C به N نسبت به هریک از اجزای خالص کاهش پیدا کرده است، بیشترین کاهش در دمای انتقال فاز در کسر وزنی ۴۰٪ از بلور مایع 7OCB مشاهده شد، که به آن نقطه یوتیکتیک می‌گویند. به منظور بررسی بیش‌تر ماهیت ترمودینامیکی سامانه مذکور تابع‌های اضافی نیز در محلول دوجزئی 7OCB-5OCB با استفاده از قوانین محلول‌های با قانده مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای مربوط به تابع‌های اضافی انرژی آزاد گیبس و آنتالپی رفتار محلول دوجزئی را با انحراف اندک از حالت ایده‌آل پیش‌بینی کرده است. انحراف منفی باعث پایداری ترمودینامیکی بیش‌تر از سامانه در طراحی انواع گوناگون خواهد شد.

واژگان کلیدی: بلور مایع، انتقال فاز، گرماسنجی تفاضلی و مخلوط دوجزئی.

KEYWORDS: Liquid crystal, Phase transition, Differential scanning calorimetry, Binary mixture.

مقدمه

مرحله از حالت بلور ناهمسانگرد به یک مایع همسانگرد ذوب نمی‌شوند [۴]. بلکه در ابتدا به فاز میانی به مایع ناهمسانگرد (بلور مایع) تبدیل شده و سپس تبدیل به فاز مایع همسانگرد تبدیل می‌شوند. انواع متفاوتی از مزوفازها با تقارن و ویژگی‌های واسطه بین بلور و مایع وجود دارند. تفاوت اصلی این مزوفازها در ترتیب جهتی و مکانی مولکول‌هایی است که این فازها را توصیف می‌کنند. فازهای نماتیک (N) و اسمکتیک (S) از متداول‌ترین مزوفازهای میانی بین فاز بلور و فاز مایع هستند [۵]. فاز نماتیک به یک سیال دارای تقارن انتقالی گفته می‌شود، اما در این فاز تقارن چرخشی

در سال‌های اخیر یکی از مهم‌ترین ترکیب‌های مورد توجه در حوزه مربوط به صنایع الکترونیک، حسگرها و صفحه‌های نمایشگر بلورهای مایع است [۱-۳]. علت فراوانی به بلورهای مایع از کاربردهای بسیار این مواد در این فناوری‌ها ناشی می‌شود. بلورهای مایع به‌طور معمول برای تولید صفحه‌های نمایشگرهای رایانه‌ها، تلویزیون‌ها و ساعت استفاده می‌شوند. آن‌ها همچنین مواد بسیار جذابی برای پژوهش‌ها به دلیل ویژگی‌های ساختاری، انتقالی، گرمایی، جهت‌گیری، نوری و فوتوواستاتیک هستند [۳]. بلورهای مایع از مولکول‌های بزرگ نامتقارن تشکیل شده‌اند که در یک

* عهده‌دار مکاتبات

+Email: aslanzadeh.tvu@gmail.com

سامانه‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. در نتیجه در این پژوهش به بررسی ویژگی‌های ترمودینامیکی و نمودار فازی مخلوط دو جزئی 7OCB-5OCB پرداخته شده است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

دو ترکیب پنتیلوکسی سیانو بی فنیل 5OCB با وزن مولکولی ۲۶۵/۳۵ g/mole و درصد خلوص ۹۹/۹۵ درصد و هپتیلوکسی سیانو بی فنیل در این پژوهش 7OCB با وزن مولکولی ۲۹۳/۴۳ g/mole و درصد خلوص ۹۹/۹۵ درصد از شرکت آلدریج خریداری شده و بدون خلص سازی دوباره مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

دستگاه‌ها

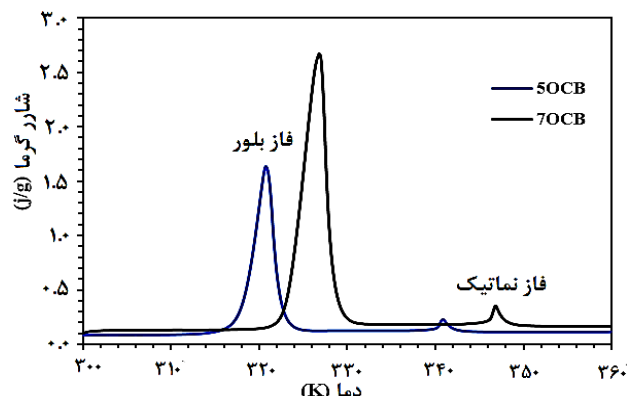
بررسی انتقال فاز از دستگاه DSC مدل NETZSCH 200F3 و نیز پنس آلومینیومی با اندازه ۸ میلی‌متر در ۵ میلی‌متر به منظور قرار گیری نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

بحث و نتیجه‌ها

بررسی انتقال فاز در بلورهای مایع خالص

انتقال فاز بلورهای مایع خالص 5OCB و 7OCB با استفاده از آنالیز DSC با نرخ روبش ۱۰ K/min مورد بررسی قرار گرفت. دو انتقال فاز C-N و N-I برای بلورهای مایع خالص دیده شد. در بلور مایع 5OCB به ترتیب دمای انتقال فاز C-N در ۳۲۱ K و دمای انتقال فاز N-I در ۳۴۱ K رخ داده است (شکل ۱). در حالی که برای بلور مایع 7OCB به ترتیب دماهای ۳۲۷ K و ۳۴۷ K انتقال فازهای C-N و N-I دیده شد. نکته چشمگیر دماهای انتقال فاز بر طبق پیک انتقال فاز گزارش شده است.

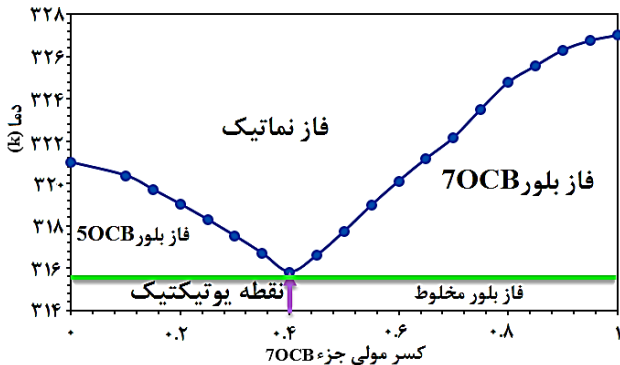
دمای انتقال فازهای 7OCB بالاتر از 5OCB می‌باشد و نیز سطح زیر منحنی انتقال فاز نیز برای 7OCB به بیش‌تر از 5OCB است. علت دمای انتقال فاز بیش‌تر 7OCB نسبت به 5OCB مربوط به ساختار این گروه از بلورهای مایع است، بخش مزوژن این ترکیب‌ها دارای حلقه بی فنیل متصل به گروه سیانید متصل است که در هر دو ترکیب یکسان بوده و تفاوت این دو در طول زنجیره متصل به بخش مزوژن است. در 7OCB طول زنجیره به بزرگ‌تر از 5OCB است. با توجه به این که برهمکنش‌های واندروالسی وابسته به طول زنجیره است، در نتیجه برهمکنش بین مولکول‌های 7OCB قوی‌تر از برهمکنش بین مولکول‌های 5OCB است، به این دلیل



شکل ۱- نمودار انتقال فاز بلورهای مایع خالص 5OCB و 7OCB

توسط یک جهت‌گیری دوربرد تولید شده در جهت محورهای اصلی مولکولی و در امتداد یک بردار واحد به نام بردار نظم ساخته می‌شود. در فاز نماتیک مراکز جرم به صورت تصادفی بر روی هم قرار گرفته‌اند. اما فاز اسمکتیک یک فاز با صفحه‌های لایه‌ای است که این صفحه‌ها عمود بر محور اصلی مولکولی قرار گرفته‌اند. در داخل این صفحه‌ها هیچگونه نظمی وجود نداشته و تنها خود صفحه‌ها نسبت به یکدیگر دارای نظم می‌باشند [۶]. با توجه به جهت‌گیری متفاوت این صفحه‌ها انواع گوناگونی از فاز اسمکتیک شکل می‌گیرد [۶]. بلورهای مایع به طور گسترده در طراحی وسایل صنعتی کاربرد دارند در این وسایل از مخلوط یوتیکتیک دو و یا چند بلور مایع استفاده می‌شود. از نگاه ترمودینامیکی می‌توان مخلوط یوتیکتیک را به صورت زیر تعریف کرد که یک سامانه ناهمگن از دو و یا چند فاز جامد که تنها به وسیله یک فاز مایع در تعادل می‌باشد. فاز مایع متناظر با کمترین دما در نمودار فازی جامد-مایع می‌باشد. بلورهای مایع سیانوبی فنیل (nOCB) موادی بسیار مورد توجه در پژوهش‌ها با توجه به ماهیت فازی ترموتروپیکی هستند. پژوهشگران گوناگونی به بررسی اثر میزبان این ترکیب‌ها بر روی ویژگی‌های حلال‌ها و نیز ترکیب‌های گوناگون با استفاده از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ نوری، طیف سنجی دی‌الکتریک، و روش گرماسنجی تفاضلی سنجی پرداخته‌اند [۷-۱۰].

با توجه به مطالعه‌های انجام شده، انتقال فاز و ویژگی‌های مخلوط بلورهای مایع در پژوهش‌های اندکی مورد بررسی قرار گرفته است. با این وجود به تازگی ویژگی‌های ترمودینامیکی برخی از محلول‌های دو جزئی خانواده تک محوری بلورهای مایع مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱]. مخلوط بلورهای مایع یکی از ترکیب‌های پرکاربرد در طراحی انواع گوناگون سامانه‌های الکترونیکی است بنابراین درک ماهیت رفتار ترمودینامیکی این



شکل ۲- نمودار فازی سامانه دوجزئی 50CB-70CB

کسر وزنی بلور مایع 70CB دمای انتقال مذکور مقدار کمی افزایش پیدا کرده است. ولی در کل مقدار دمای انتقال فاز C-N در مخلوط دوجزئی نسبت به حالت خالص کم‌تر است. در توضیح اثر هم‌افزایی دیده شده در انتقال فاز C-N می‌توان تفاوت‌های ساختاری این دو ترکیب و نیز تشکیل فاز بلوری مخلوط در دمای پایین‌تر از دمای مربوط به حالت خالص دلیل افزایش بی‌نظمی به‌دست آمده مخلوط شدن بیان کرد.

نقطه در کسر مولی ۰/۴۰ بلور مایع 70CB و در دمای ۳۱۵/۸۱ K تعیین شده است، به این نقطه، نقطه یوتیکتیک گفته می‌شود. از نگاه ترمودینامیکی می‌توان مخلوط یوتیکتیک را بدین صورت تعریف نمود که یک سامانه ناهمگن از دو یا چند فاز جامد که تنها به‌وسیله یک فاز مایع در تعادل می‌باشد. فاز مایع متناظر با کم‌ترین دما در نمودار فازی جامد-مایع می‌باشد. مخلوط یوتیکتیک بلورهای مایع به‌طور گسترده در طراحی وسایل صنعتی به دلیل پایداری گرمایی کاربرد دارد.

مطالعه تابع‌های اضافی

انحراف از رفتار حالت ایده‌آل به بهترین صورت می‌تواند به‌وسیله تابع‌های اضافی ترمودینامیکی که اطلاعات بیش‌تری در مورد ویژگی ساختاری و فعل انفعالات مولکولی دارد، شرح داده شود. تابع‌های ترمودینامیکی اضافی توسط تفاوت بین تابع‌های مخلوط شدن برای یک سامانه واقعی و مقدار مربوطه برای یک سامانه ایده‌آل در همان شرایط فشار و دمایی تعریف می‌شود، قابل محاسبه است. درک ماهیت برهمکنش اجزای تشکیل دهنده در نقطه یوتیکتیک توسط برخی از تابع‌های اضافی مانند انرژی آزاد اضافی G^E و آنتالپی اضافی H^E (معادله‌های (۱) و (۲)) قابل محاسبه است [۱۵-۱۲]:

$$G^E = RT[X_1 \ln \gamma_1^1 + X_2 \ln \gamma_2^1] \quad (1)$$

جدول ۱ - نتیجه‌های به‌دست آمده انتقال فاز بلورهای مایع خالص

ترکیب	انتقال فاز	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	C_p (J/g.K)	T (K)
50CB	C-N	۱۵/۷۰	۴۸/۹۰	۱۲/۶۵	۳۲۱
50CB	N-I	۰/۳۴	۰/۹۹	۰/۲۷	۳۴۱
70CB	C-N	۳۷/۲۵	۱۱۳/۹۱	۷۱/۳۲	۳۲۷
70CB	N-I	۱/۱۵	۳/۳۱	۰/۹۴	۳۴۷

باید برای غلبه به نیروهای بین مولکولی انرژی بیش‌تری 70CB نسبت به 50CB لازم است. بدین صورت دمای انتقال فاز 70CB بیش‌تر از 50CB است.

محاسبه تابع‌های ترمودینامیکی انتقال فاز

آنتالپی انتقال فاز با استفاده از سطح زیر منحنی نمودار قابل محاسبه است، سطح منحنی انتقال فاز نشان‌دهنده مقدار انرژی لازم برای تبدیل یک فاز به فاز دیگر می‌باشد. داده‌های به‌دست آمده آنتالپی انتقال فاز در جدول ۱ گزارش شده است. با توجه به مقدار و علامت آنتالپی گزارش شده در جدول ۱ می‌توان در مورد گرماده و گرماگیر بودن انتقال فاز قضاوت کرد. علامت آنتالپی دارای علامت مثبت است، که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند انتقال فاز است.

مقدار عددی آنتالپی‌های انتقال فاز های گوناگون بلور مایع 70CB بیش‌تر از بلور مایع 50CB به‌دست آمده است که تایید کننده نتیجه‌ها و توضیح‌های بخش بالا می‌باشد، نکته دیگر، مقدارهای بالاتر آنتالپی در انتقال فاز C-N در هر دو بلور مایع نسبت به آنتالپی انتقال فاز N-I است. علت این پدیده مربوط تفاوت مرتبه نظم بین دو فاز C و N است. در فاز بلوری مولکول‌ها در نظم کامل قرار دارند و به انرژی بیش‌تری برای غلبه به نیروهای بین مولکولی آن نسبت به زمانی که مولکول در حالت بلور مایع قرار دارد لازم است. این پدیده موجب می‌شود در انتقال فاز C-N انرژی بیش‌تری نسبت به انتقال فاز N-I صرف شود. علاوه بر این مقدارهای مشاهده شده برای آنتروپی انتقال فاز نیز تایید کننده مقدارهای مربوط به آنتالپی انتقال فاز است.

نمودار فاز مخلوط دو جزئی 50CB-70CB

نمودار فازی مخلوط دو جزئی مربوط به سامانه 50CB-70CB در شکل ۲ قابل دیده است. با توجه به شکل ۲ دمای انتقال فاز C-N در مخلوط دوجزئی نسبت به هریک از بلورهای مایع خالص کاهش پیدا کرده است. با افزایش کسر وزنی تا ۴۰٪ بلور مایع 70CB دمای انتقال فاز C-N کاهش پیدا کرده و سپس با افزایش بیش‌تر

آمده است، که نشان‌دهنده این مفهوم فیزیکی است که برهمکنش واندروالس بین مولکول‌های 5OCB و 7OCB در حالت مخلوط نسبت به حالت خالص بسیار بیشتر است و برهمکنش بسیار قوی در حالت مخلوط و انحراف منفی نسبت به حالت ایده‌آل وجود دارد. در این سامانه‌ها علاوه برهمکنش واندروالس، برهمکنش لنگر که به علت نیروهای ناهمسانگرد $\pi-\pi$ نیز در جابه‌جایی انتقال فاز نقش دارد. همچنین نیز وجود ناخالصی یونی در ساختار نیز می‌تواند در جابه‌جایی انتقال فاز موثر باشد.

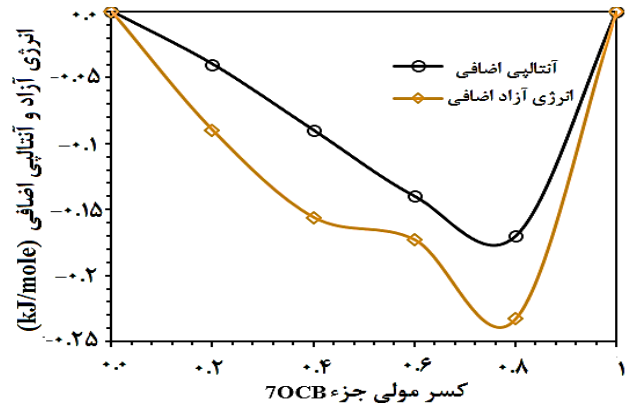
نتیجه‌گیری

براساس مطالعه‌های انجام پذیرفته نتیجه‌های ترمودینامیکی نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی در مخلوط دو جزئی بلورهای مایع-5OCB-7OCB است. دمای انتقال فاز C-N در مخلوط دو جزئی نسبت به هریک از بلورهای مایع خالص کاهش پیدا کرده است. با افزایش کسر وزنی تا ۴۰٪ بلور مایع 7OCB دمای انتقال فاز C-N کاهش پیدا کرده و سپس با افزایش بیش‌تر کسر وزنی بلور 7OCB دمای انتقال مذکور مقدار کمی افزایش پیدا کرده است. اما در کل مقدار دمای انتقال فاز C-N در مخلوط دو جزئی نسبت به حالت خالص کم‌تر است. تابع‌های اضافی ترمودینامیکی از جمله انرژی آزاد اضافی نیز به منظور بررسی ماهیت برهمکنش بین مولکولی در سامانه دو جزئی ذکر شده انجام شد. مقدار منفی تابع‌های اضافی انرژی آزاد و آنتالپی در حالت مخلوط نیز نشان‌دهنده برهمکنش بین مولکول بسیار قوی در حالت مخلوط و انحراف منفی نسبت به حالت ایده‌آل است.

تشکر و قدردانی

نویسنده از کلیه حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه فنی و حرفه‌ای تشکر و قدردانی می‌نماید.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۲۸



شکل ۳- تابع‌های ترمودینامیکی اضافی سامانه دوجزئی 5OCB-7OCB

$$H^E = -RT^2 \left[X_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + X_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right] \quad (2)$$

ضریب فعالیت گونه i در نقطه ذوب برابر است با [۱۶]:

$$-\ln X_i^l \gamma_i^l = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i^0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^0} \right] \quad (3)$$

که X_i^l کسر مولی، γ_i^l ضریب فعالیت، $\Delta_{\text{fus}} H_i^0$ آنتالپی ذوب شدن و T_i^0 دمای انتقال فاز گونه i در حالت خالص و T دمای انتقال فاز در حالت مخلوط و R ثابت جهانی گازها می‌باشد. معادله (۳) با فرض شرایط کلی تعادل فازی بین فاز و گرمای نقطه ذوب مستقل از دما می‌باشد و دو جز در تمام ترکیب درصدها فقط در فاز مایع قابل حل می‌باشند، به‌دست آمده است. مقدار $\frac{\partial \ln \gamma_i^l}{\partial T}$ را می‌توان با در نظر گرفتن شیب نمودار مایع نزدیکی نقطه یوتیکتیک در نمودار فاز و نیز با استفاده از معادله (۴) که با مشتق‌گیری از معادله (۳) به‌دست شده است را محاسبه کرد [۱۷].

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^l}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i^0}{RT^2} - \frac{1}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial T} \quad (4)$$

از آن جا که منحنی مایع‌ها در نمودار فاز در نزدیکی نقطه اوتکتیک تقریباً به صورت خطی می‌باشد به همین دلیل لازم است که اندازه‌گیری شیب خط در نزدیکی نقطه یوتیکتیک صورت پذیرد. مقدار انرژی آزاد اضافی برای انتقال فاز C-N منفی به‌دست

مراجع

- [1] Sharma D., A Non-Isothermal Activated Kinetics of K-SmA Transition of the Aligned Octylcyanobiphenyl, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **109**: 331-335 (2012).
- [2] Sharma D., Non-Isothermal Kinetics of Melting and Nematic to Isotropic Phase Transitions of 5CB Liquid Crystal, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **102**: 627-32 (2010).

- [3] Zammit U., Marinelli M., Pizzoferrato R., Scudieri F., Martellucci S., [Photoacoustics as a Technique for Simultaneous Measurement of Thermal Conductivity and Heat Capacity](#), *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **21**: 935-938 (1988).
- [4] Thoen J., Marynissen H., Van Dael W., [Temperature Dependence of the Enthalpy and the Heat Capacity of the Liquid-Crystal Octylcyanobiphenyl \(8CB\)](#), *Physical Review A*, **26**: 982-986 (1998).
- [5] McQueen D., Edgren K.A., Rydman S.-A., [Observation of High-Speed Nematic-to-Crystal Phase Transition in p-Azoxyphenetole](#), *Journal of Physics D: Applied Physics*, **7**: 935-939 (1974).
- [6] Leheny R., Park S., Birgeneau R., Gallani J.-L., Garland C., Iannacchione G., [Smectic Ordering in Liquid-Crystal-Aerosil Dispersions. I. X-Ray Scattering](#), *Physical Review E*, **67**: 011708-0117010 (2003).
- [7] Vanbrabant P.J., Dessaud N., Strömer J.F., [Temperature Influence on the Dynamics of Vertically Aligned Liquid Crystal Displays](#), *Applied Physics Letters*, **92**: 091101-091106 (2008).
- [8] Samei E., Ranger N.T., DeLong D.M., [A comparative Contrast-Detail Study of Five Medical Displays](#), *Medical Physics*, **35**: 1358-6134 (2008).
- [9] Liang D., Leheny R.L., [Smectic Liquid Crystals in an Anisotropic Random Environment](#), *Physical Review E*, **75**: 031705-031709 (2007).
- [10] Motosuke M., Nagasaka Y., [Real-Time Sensing of the Thermal Diffusivity for Dynamic Control of Anisotropic Heat Conduction of Liquid Crystals](#), *International Journal of Thermophysics*, **29**: 2025-2035 (2008).
- [11] Sharma D., [Calorimetric Study of Activated Kinetics of the Nematic and Smectic Phase Transitions in an Aligned Nano-Colloidal Liquid Crystal+ Aerosil Gel](#), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **93**: 899-906 (2008).
- [12] Meltzer V., Pincu E., [Thermodynamic Characterization of Binary Liquid Crystal Mixtures](#), *Analele Universitatii din Bucuresti-Chimie*, **1**: 15-8 (2008).
- [13] Rai U., Pandey P., [Solidification and Thermal Behaviour of Binary Organic Eutectic and Monotectic; Succinonitrile-Pyrene System](#), *Journal of Crystal Growth*, **249**: 301-308 (2003).
- [14] Rai U., Rai R., [Physical Chemistry of the Organic Analog of Metal-Metal Eutectic and Monotectic Alloys](#), *Journal of Crystal Growth*, **191**: 234-242 (1998).
- [15] Lerdkanchanaporn S., Dollimore D., Evans S.J., [Phase Diagram for the Mixtures of Ibuprofen and Stearic Acid](#), *Thermochimica Acta*, **367**: 1-8 (2001).
- [16] Sharma B., Kant R., Sharma R., Tandon S., [Deviations of Binary Organic Eutectic Melt Systems](#), *Materials Chemistry and Physics*, **82**: 216-224 (2003).
- [17] Mirzaeian M., Hall P.J., [Thermodynamical Studies of Irreversible Sorption of CO₂ by Wyodak Coal](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **27**: 59-68 (2008).