

Andrzej ŻYWOCIŃSKI

A-21-7
K-g-156

BADANIE TERMODYNAMICZNYCH WŁASNOŚCI
CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW W POBLIŻU PRZEJŚĆ FAZOWYCH

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.270/1989



70000000001945

Praca doktorska wykonana
w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Promotor: Prof. dr hab. Jan STECKI

Warszawa 1989

Promotorowi,
Panu Prof. dr hab. Janowi Steckiemu
składam serdeczne podziękowanie za
wskazanie tematu pracy, opiekę naukową
i życzliwość oraz za szereg cennych
rad wykorzystanych w trakcie wykonywania
pracy.

Dziękuję również Dr Stefanowi Wieczorkowi,
który dzieląc się swym doświadczeniem,
a także włączając się w długotrwałe
i żmudne pomiary wydatnie pomógł mi
w realizacji niniejszej pracy.



B 270/89

SPIS TREŚCI

	str.
1. Cel pracy	1
2. Wstęp	2
3. Polimorfizm termotropowych ciekłych kryształów i parametry uporządkowania	3
3.1. Faza nematyczna i cholesteryczna	3
3.2. Fazy smektyczne	5
3.2.1. Klasyfikacja faz smektycznych	5
3.2.2. Faza smektyczna C	8
3.2.3. Smektyki egzotyczne	9
3.3. Dyskoidalne ciekłe kryształy	9
4. Termodynamika przejść fazowych i teoria pola średniego	12
4.1. Warunki stabilności faz	12
4.2. Klasyfikacja przejść fazowych	14
4.3. Równanie Clausiusa - Clapeyrona i równanie Ehrenfesta	18
4.4. Osobliwości własności termodynamicznych przy przejściach fazowych	19
4.4.1. Wykładniki krytyczne i hipoteza uniwersalności	19
4.4.2. Zależności między wykładnikami krytycznymi i hipoteza skalowania	23
4.5. Teoria pola średniego Landaua	26
4.5.1. Model Landaua dla przejścia fazowego II-go rodzaju	27
4.5.2. Przejście fazowe smektyk-A-smektyk C	29
4.5.3. Teoria Landaua-de Gennesa dla przejścia fazowego I-go rodzaju	31
5. Osobliwości w mieszaninach	35
5.1. Punkt trójkrytyczny	35
5.2. Punkt NAC	37
5.3. Zjawisko faz powracających (reentrant)	40
5.4. Indukcja faz smektycznych	43
5.5. Indukcja fazy nematycznej	45

6. Metody pomiaru objętości, rozszerzalności termicznej i ściśliwości cieczy	46
6.1. Piknometry i dylatometry	46
6.2. Densymetr z oscylatorem mechanicznym	48
6.3. Densymetr z pływakim magnetycznym	49
6.4. Pomiar ściśliwości cieczy	50
7. Metodyka pomiarów	52
7.1. Specyfika pomiarów w badaniach efektów przedprzejściowych	52
7.2. Opis wykonanych dylatometrów	54
7.3. Aparatura pomiarowa	58
7.3.1. Termostat i regulacja temperatury	58
7.3.2. Dylatometr z układem do pomiaru i kompensacji ciśnienia	60
7.4. Metodyka pomiarowa	62
7.4.1. Wyznaczenie objętości molowej	62
7.4.2. Wyznaczenie współczynnika ściśliwości izotermicznej	66
7.4.3. Kalibracja dylatometrów	68
7.4.4. Analiza błędów eksperymentu	72
7.5. Pomiar gęstości densymetrem z oscylatorem mechanicznym	74
8. Charakterystyka badanych substancji	77
8.1. Oczyszczanie i czystość substancji	77
8.2. Fazy i dane termodynamiczne charakteryzujące zbadane przejścia fazowe	78
9. Wyniki doświadczeń i ich analiza	82
9.1. Badania mieszanin substancji ciekłokrystalicznych	83
9.1.1. Powracająca faza nematyczna (reentrant)	84
9.1.2. Badania otoczenia punktu NAC	87
9.2. Przejście fazowe smektyk-B-smektyk-C	90
9.3. Przejście fazowe smektyk-A-smektyk-C	92
9.3.1. Przejście SmA-SmC w 8S5	92
9.3.1.1. Wpływ zanieczyszczeń	92
9.3.1.2. Analiza wg modelu pola średniego	94
9.3.1.3. Przejście SmA-SmC jako niezgodne z osobliwością typu krytycznego	99

9.3.2.	Przejście SmA-SmC w $\overline{10S5}$ - pomiary objętości i ściśliwości	102
9.4.	Przejście fazowe smektyk-A-nematyk i wyznacze- nie wykładników krytycznych	109
9.4.1.	Przejście SmA-N w $\overline{8S5}$	110
9.4.2.	Przejście SmA-N w 8OCB	117
9.4.3.	Przejście SmA-N w 8CB	126
9.4.3.1.	Pomiary objętości	126
9.4.3.2.	Pomiary ściśliwości	136
9.4.4.	Przejście fazowe SmA-N (I-go rzędu) w $\overline{10S5}$	142
9.4.4.1.	Objętość molowa w funkcji temperatury	142
9.4.4.2.	Współczynnik izotermicznej ściśliwości w funkcji tempe- ratury	150
9.4.5.	Dyskusja wykładników krytycznych dla przejścia fazowego smektyk-A-nematyk .	154
9.5.	Przejście fazowe nematyk - faza izotropowa w 8CB	157
9.5.1.	Objętość w funkcji temperatury	158
9.5.2.	Objętość w funkcji ciśnienia	164
9.5.3.	Izotermiczne pomiary ściśliwości	169
9.5.4.	Termiczny współczynnik ciśnienia w fazie nematycznej	174
9.5.5.	Powierzchnia p-V-T w obszarze przejścia fazowego nematyk - faza izotropowa . . .	177
10.	Zestawienie ważniejszych wyników pracy	184
11.	Literatura	189
	Tabele wyników pomiarów (dodatek)	197

WYKAZ OZNACZEŃ STOSOWANYCH W PRACY

- $A, B, C \dots\dots$ }
 $A', B', C' \dots\dots$ } - parametry dobieralne w równaniach stosowa-
 $a, b, c \dots\dots$ } nych do opisu danych doświadczalnych
- C_p - pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem
 C_v - pojemność cieplna w stałej objętości
 d - grubość warstwy smektycznej
 F - energia swobodna (energia Helmholtza)
 G - entalpia swobodna (energia Gibbsa)
 g - przyspieszenie ziemskie
 H - entalpia
 ΔH_{NA} }
 ΔH_{NI} } - skok entalpii w przejściu fazowym
 h - natężenie pola magnetycznego
 h - zmierzona bezpośrednio wysokość słupa rtęci w kapilarze
 h_0 - wysokość słupa rtęci w kapilarze sprowadzona do ciśnienia normalnego
 Δh_D - różnica poziomów rtęci w kapilarze i w dylatometrze
 Δh_M - różnica poziomów rtęci w manometrach
 I - oznaczenie fazy izotropowej
 IR_i - ilorazy różnicowe $(V_i - V_c)/(T_i - T_c)$
 K - oznaczenie fazy stałej
 k_B - stała Boltzmana
 L - długość skoku spirali w fazie cholesterycznej
 l - długość cząsteczki
 M - masa cząsteczkowa
 M - magnetyzacja
 m - masa
 N - oznaczenie fazy nematycznej
 N^* - oznaczenie chiralnej fazy nematycznej (cholesterycznej)
 n - liczba punktów doświadczalnych użytych w obliczeniach
 \hat{n} - wersor kierunku uporządkowania długich osi cząsteczek ("director")
 P_2 - drugi wielomian Legendre'a
 p - liczba parametrów dobieralnych w równaniu opisującym dane doświadczalne
 p - ciśnienie

- P_C, P_{AN}, P_{NI} - ciśnienie, przy którym następuje przejście fazowe
 P_{sp} - "ciśnienie spinodalne"
 q_0 - wektor falowy fali gęstości
 R - stała gazowa
 r - parametr określający szerokość występowania fazy smektycznej - A ($r = 1 - T_{AC}/T_{NA}$)
 S - entropia
 s - przekrój kapilary dylatometru
 $SmA, SmB, SmC...$ - oznaczenie różnych faz smektycznych
 T - temperatura bezwzględna
 $T_C, T_{AC}, T_{NA}, \dots$ - temperatury przejść fazowych
 T_{sp} - "temperatura spinodalna"
 T^*, T^{**} - temperatury, w których stabilność orientacyjną traci, odpowiednio, faza izotropowa i nematyczna
 t - temperatura zredukowana względem temperatury przejścia fazowego
 t_{sp} - temperatura zredukowana względem "temperatury spinodalnej"
 t_0 - parametr wskazujący na odległość (w skali temperatury zredukowanej) przejścia II-go rodzaju od punktu trójkrytycznego nazywany temperaturą przechodzenia (ang. "crossover")
 U - energia wewnętrzna
 v - objętość
 V - objętość molowa
 V_{BG} - liniowa funkcja temperatury odejmowana jako tło od zależności $V(T)$
 $\Delta V_{NA}, \Delta V_{NI}$ - skok objętości w przejściu fazowym
 W_i - waga statystyczna punktów doświadczalnych
 x - ułamek molowy
 α - wykładnik krytyczny temperaturowej zależności pojemności cieplnej i izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej
 α_p - współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej
 $\bar{\alpha}_p$ - średnia wartość α_p obliczona z dwóch punktów $V(T)$
 β - wykładnik krytyczny temperaturowej zależności parametru uporządkowania
 $\bar{\beta}_T$ - średnia wartość β_T obliczona z dwóch punktów $V(p)$
 β_S - współczynnik adiabatycznej ściśliwości
 β_T - współczynnik izotermicznej ściśliwości

- γ - wykładnik krytyczny temperaturowej zależności podatności tj. pochodnej parametru uporządkowania po parametrze sprzężonym termodynamicznie
 γ_V - termiczny współczynnik ciśnienia w stałej objętości
 δ - wykładnik krytyczny wiążący parametr uporządkowania z parametrem sprzężonym termodynamicznie przy $T = T_c$
 Δ - oznaczenie skończonych przyrostów
 ϵ - wykładnik krytyczny temperaturowej zależności współczynnika izotermicznej ścisłości ciekłego kryształu
 $\epsilon_{||}, \epsilon_{\perp}$ - przenikalność dielektryczna w kierunku równoległym i prostopadłym do wersora uporządkowania
 η - wykładnik krytyczny wiążący skład mieszaniny z temperaturą przejścia w otoczeniu punktu NAC
 θ - kąt między długą osią cząsteczki i wersorem uporządkowania fazy n
 λ - ogólne oznaczenie wykładnika krytycznego
 λ - oznaczenie przejścia fazowego helu ciekłego do nadciekłego
 $\xi_{||}, \xi_{\perp}$ - długość korelacji w kierunku równoległym i prostopadłym do wersora uporządkowania
 $\nu_{||}, \nu_{\perp}$ - wykładniki krytyczne temperaturowych zależności długości korelacji $\xi_{||}$ i ξ_{\perp}
 ρ - gęstość
 σ - standardowe odchylenie dopasowania równania do punktów doświadczalnych
 Σ - znak sumy
 τ - okres drgań oscylatora w densymetrze A. Paara
 φ, ϕ - parametr uporządkowania
 φ - kąt między rzutem długiej osi cząsteczki i rzutem wersora uporządkowania na płaszczyznę warstwy w fazie smektycznej-C
 $\chi_{||}, \chi_{\perp}$ - podatność magnetyczna w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku uporządkowania fazy
 χ^2 - średnie kwadratowe odchylenie punktów doświadczalnych od opisującej je krzywej
 χ_y^2 - j.w. z uwzględnieniem wagi statystycznej punktów
 χ_v^2 - wartość zdefiniowana j.w., ale obliczona łącznie z punktów zmierzonych powyżej i poniżej temperatury przejścia fazowego
 ψ - amplituda fali gęstości tj. parametr uporządkowania smektycznego
 ω - kąt między długą osią cząsteczki i wersorem prostopadłym do warstwy w fazie smektycznej-C.

Uwaga: we wszystkich liczbach dziesiętnych część całkowitą oddzielono od ułamka kropką, a nie przecinkiem obowiązującym w Polsce.

1. Cel pracy

Celem pracy było opracowanie metodyki precyzyjnych pomiarów objętości molowej i izotermicznego współczynnika ściśliwości w funkcji temperatury dla zbadania efektów przedprzejściowych przy przejściach fazowych w ciekłych kryształach. Efekty przedprzejściowe są opisywane przez odpowiednie wykładniki krytyczne. Dalszym celem było wyznaczenie wykładników krytycznych na podstawie wyników doświadczeń, określenie rodzaju przejść fazowych, a także próba weryfikacji przewidywań teoretycznych.

2. Wstęp

Dla wielu substancji organicznych stwierdzono, że przejście od uporządkowanej fazy stałej do izotropowej fazy ciekłej zachodzi nie bezpośrednio, a przez stany pośrednie zwane mezofazami. W uporządkowanym kryształcie można wyróżnić porządek translacyjny (umiejscowienie cząsteczek w węzłach sieci) i porządek rotacyjny (orientacja cząsteczek względem osi sieci).

Cząsteczki, dla których bariera energetyczna rotacji jest mała w porównaniu z energią sieci mogą w miarę wzrostu temperatury utworzyć mezofazę uporządkowaną translacyjnie, ale rotacyjnie nieuporządkowaną czyli tzw. kryształ plastyczny⁽¹⁾. Nazwa ta bierze się od łatwości deformacji pod wpływem naprężeń.

Mezofazę o własnościach plastycznych z zachowaniem struktury sieciowej mogą tworzyć cząsteczki o kształtach zbliżonych do kuli. Plastyczny kryształ przy dalszym wzroście temperatury topi się bezpośrednio do cieczy izotropowej.

Kryształy zbudowane z cząsteczek o wyraźnej anizotropii kształtu np. o kształcie zbliżonym do prętów lub dysków, przy topieniu tracą porządek translacyjny zachowując uporządkowanie orientacyjne różnego stopnia. Stąd możliwość tworzenia dużej różnorodności mezofaz, które ze względu na brak sieci krystalicznej i małą lepkość należy zaliczyć do cieczy. Te anizotropowe ciecze, zwane termotropowymi ciekłymi kryształami ze względu na zależność stopnia (rodzaju) uporządkowania od temperatury, są przedmiotem zainteresowania niniejszej pracy.

Wypada jeszcze wspomnieć o innym typie ciekłych kryształów tzw. liotropowych⁽²⁾, tworzących się w roztworach, w których uporządkowanie jest wynikiem anizotropowych oddziaływań międzycząsteczkowych izotropowego rozpuszczalnika i silnie polarnej (amfifilowej) substancji rozpuszczonej. Tworzenie się liotropowej mezofazy jest zarówno funkcją stężenia jak i temperatury.

3. Polimorfizm termotropowych ciekłych kryształów i parametry uporządkowania

Na temat termotropowych ciekłych kryształów ukazało się wiele monograficznych opracowań. Podstawowe informacje zebrane w tym rozdziale można znaleźć w najbardziej znanych i uznanych książkach P.G. de Gennesa⁽³⁾ i S. Chandrasekhara⁽⁴⁾.

3.1. Faza nematyczna i cholesteryczna

Ze względu na silnie wydłużony kształt "prętopodobne" cząsteczki ciekłego kryształu mają tendencję do wzajemnie równoległego ustawienia w przestrzeni. Faza o długozasięgowym uporządkowaniu orientacyjnym, w którym cząsteczki są, z pewnym rozkładem statystycznym, ustawione równolegle do wyróżnionego kierunku ("directora") przy równoczesnym braku długozasięgowej korelacji położenia środków masy cząsteczek, nazywana jest fazą nematyczną lub krócej nematykiem. Schematycznie, uporządkowanie nematyczne przedstawia rys. 1b.

Parametr uporządkowania mezofazy w najogólniejszym przypadku jest tensorem, ale dla fazy nematycznej o symetrii jednoosiowej redukuje się do skalaru. Parametr ten powinien mieć wartość 1 w fazie idealnie uporządkowanej i wartość 0 w fazie nieuporządkowanej (izotropowej - rys. 1a). Taką własność ma drugi wielomian Legendre'a, $P_2(\cos \theta) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}$, liczony jako średnia statystyczna po orientacjach wszystkich cząsteczek

$$\Phi = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle, \quad (3.1)$$

gdzie θ jest kątem między długą osią cząsteczki a wektorem określającym kierunek orientacji fazy.

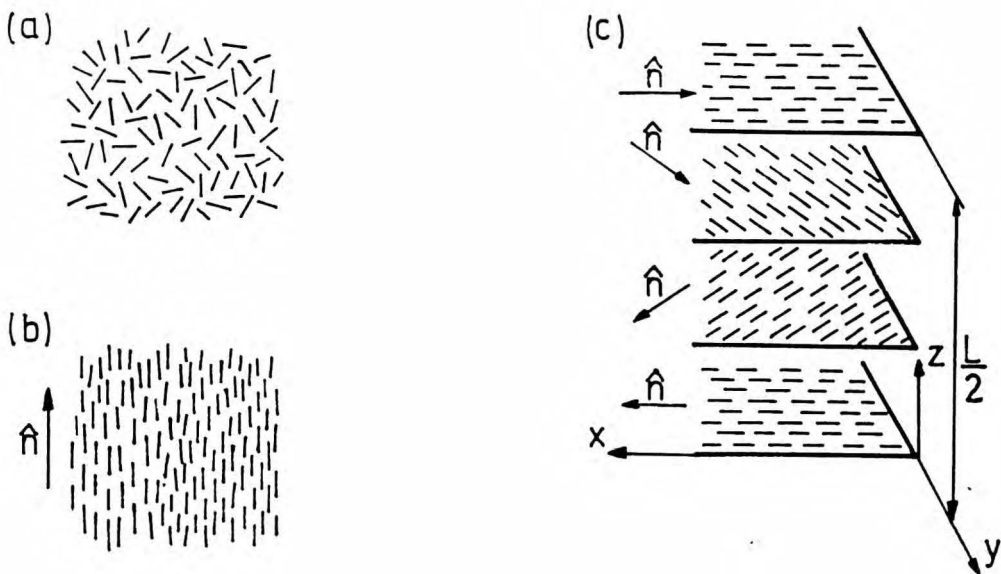
Faza cholesteryczna przedstawiona schematycznie na rys. 1c jest w rzeczywistości nematykiem skręconym (chiralnym), w którym wektor uporządkowania \hat{n} tworzy spiralę o składowych

$$\begin{aligned}n_x &= \cos(q_0 z + \varphi) \\n_y &= \sin(q_0 z + \varphi) \\n_z &= 0\end{aligned}\tag{3.2}$$

gdzie: q_0 - wektor falowy spirali o skoku $L = 2\pi/q_0$,

φ - przesunięcie fazowe.

Ponieważ długość skoku spirali w fazie cholesterycznej jest porównywalna z długością fali światła widzialnego, często można uzyskać wyraźne, barwne efekty będące wynikiem selektywnego odbicia fali o określonej długości. Długość skoku spirali cholesterycznej silnie zależy od temperatury i może zmieniać się w zakresie 200-5000 nm.⁽⁵⁾



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie uporządkowania cząsteczek w fazach: izotropowej (a), nematicznej (b) i cholesterycznej (nematicznej chiralnej) (c). Wektor \hat{n} oznacza wyróżniony kierunek uporządkowania - "director" a L jest długością skoku spirali w fazie cholesterycznej

Fazę cholesteryczną odkryto w estrach cholesterolu (stąd nazwa), ale mogą ją tworzyć również inne optycznie czynne tj. chiralne cząsteczki, pod warunkiem, że nie stanowią mieszaniny racemicznej.

Ciekawą własnością fazy cholesterycznej jest zdolność tworzenia faz błękitnych ("blue phases"). Zidentyfikowano trzy różne fazy błękitne, a ich struktura nie została jeszcze dokładnie poznana. W niektórych substancjach lub mieszaninach pojawiają się wszystkie te fazy (tylko przy chłodzeniu) i ważne jest, że występują one w zakresie temperatury < 0.6 K poniżej przejścia od fazy izotropowej. Obszerny przegląd faz błękitnych opublikowali ostatnio Stegemayer i współautorzy.⁽⁶⁾

3.2. Fazy smektyczne

We wszystkich odmianach faz smektycznych poza istniejącym już porządkiem orientacyjnym pojawia się dodatkowy porządek translacyjny. Środki masy cząsteczek ułożone są w warstwach tworząc tzw. falę gęstości.⁽⁷⁾ W zależności od orientacji długich osi cząsteczek względem płaszczyzny warstwy, a w niektórych przypadkach od wzajemnego położenia cząsteczek w warstwie wyróżnia się różne typy smektyków oznaczanych kolejnymi literami alfabetu od A do I (kolejności nie należy łączyć z rosnącym uporządkowaniem).

3.2.1. Klasyfikacja faz smektycznych

W fazie smektycznej-A (SmA - rys. 2a) długie osie cząsteczek ustawione są prostopadle do płaszczyzny warstw. Fala gęstości⁽⁷⁾ opisująca warstwowy rozkład środków masy cząsteczek w kierunku równoległym do osi z opisana jest wzorem

$$\rho(z) = \rho_0(1 + 2^{-1/2}|\Psi| \cos(q_0 z)), \quad (3.3)$$

gdzie: ρ_0 - średnia gęstość,

q_0 - wektor falowy związany z grubością warstwy smektycznej d zależnością $q_0 = 2\pi/d$,

Ψ - amplituda fali gęstości.

Amplituda fali gęstości Ψ jest tutaj właściwym parametrem uporządkowania dla fazy smektycznej-A i zdefiniowana jest jako następująca średnia statystyczna

$$\Psi = \langle \cos(q_0 z) (3\cos^2\theta - 1)/2 \rangle. \quad (3.4)$$

Parametr ten może też być zapisany w postaci liczby zespolonej

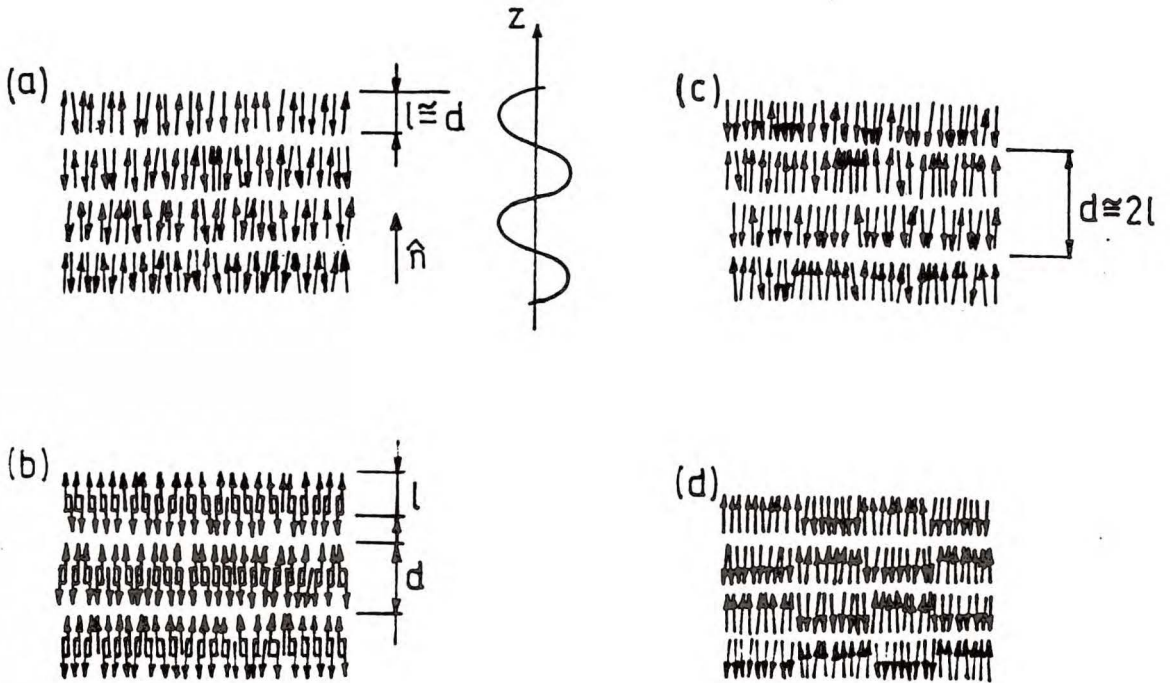
$$\Psi = |\Psi| \exp(iq_0 z). \quad (3.5)$$

Grubość warstwy smektycznej d jest zwykle równa lub nieco mniejsza, od długości cząsteczki l ($0.9 < d/l < 1$).⁽⁸⁾ Wynika to z możliwości wzajemnego przenikania się giętkich łańcuchów alifatycznych, a także z nachylenia cząsteczek względem warstwy, przy czym kąty nachylenia nie są ze sobą skorelowane ani w warstwie, ani między warstwami więc uporządkowanie ma symetrię osiową. Faza ta dla odróżnienia od opisanych niżej jest czasem oznaczana symbolem SmA_1 i nazywana smektykiem jednowarstwowym, chociaż bardziej prawidłowa byłaby nazwa "jednocząsteczkowy".

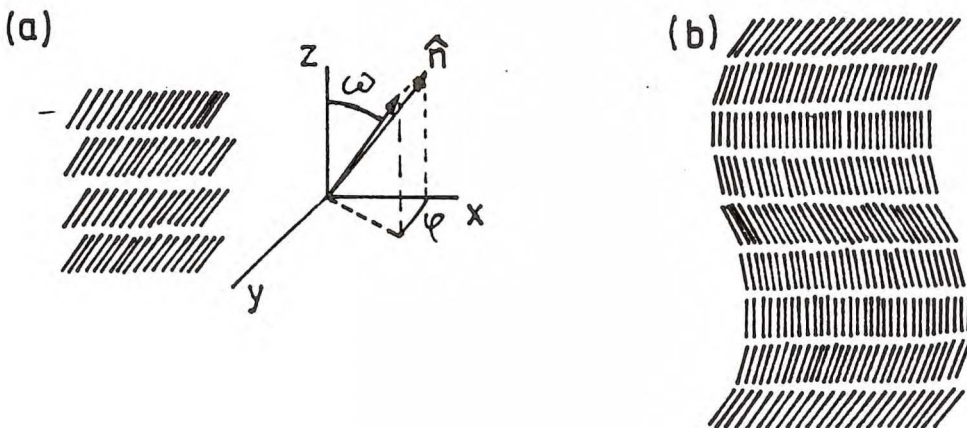
Cząsteczki silnie polarne z grupą $-CN$ lub $-NO_2$ mogą utworzyć fazę smektyczną- A_d (rys. 2b) złożoną z dimerów, w których częściowo nakładają się aromatyczne rdzenie cząsteczek. W takim przypadku stosunek grubości warstwy smektycznej d do długości cząsteczki l waha się w granicach $1.15 < d/l < 2$.⁽⁸⁾

Istnieją również smektyki- A_2 (rys. 2c) czyli dwucząsteczkowe, ("dwuwarstwowe") w których okres smektyczny jest w przybliżeniu równy podwójnej długości cząsteczki ($d \cong 2l$). Cząsteczki polarne o rozróżnialnych końcach ustawiają się w sąsiednich warstwach antyrównoległe.⁽⁹⁾ Strukturę smektyków A_1 , A_d i A_2 wyjaśnia rys. 2.

W mieszaninach substancji tworzących SmA_1 i SmA_2 stwierdzono przejście fazowe $SmA_1 - SmA_2$ ⁽¹⁰⁾ i jest ono przejściem I-go rodzaju⁽⁹⁾ (klasyfikacja przejść fazowych - pkt 4.2). Jednakże A.M. Levelut⁽¹¹⁾ w badaniach przejścia $SmA_1 - SmA_2$ metodą dyfrakcji promieni X stwierdziła, że przejście to nie zachodzi bezpośrednio, a przez tzw. antyfazę $Sm\tilde{A}$ składającą się z domen,



Rys. 2. Fazy smektyczne-A: (a) - faza "jednocząsteczkowa"- SmA_1 i pokazana obok fala gęstości; (b) - faza złożona głównie z dimerów ($1.15 < d/l < 2$) - SmA_d ; (c) - faza "dwucząsteczkowa" ($d \cong 2l$) - SmA_2 ; (d) - antyfaza $Sm\tilde{A}$.



Rys. 3. (a) - faza smektyczna-C i schemat pokazujący kąty między długą osią cząsteczek i osiami układu współrzędnych, (b) - faza skręcona (chiralna) - SmC^M .

w których dipolowe cząsteczki ustawione są tak jak na rys. 2d. Domeny te mają w przybliżeniu równe wymiary więc pojawia się periodyczny porządek w warstwie, przy czym domeny mogą tworzyć sieć prostokątną lub prostokątną centrowaną. Przejście SmA_1-SmA_2 jest przedmiotem bieżących badań w literaturze. (9,11)

3.2.2. Faza smektyczna C

W fazie smektycznej-C (SmC) cząsteczki są uporządkowane w warstwy podobnie jak w SmA lecz tworzą kąt ω z osią prostopadłą do warstwy (rys. 3a). Kąt ten jest parametrem uporządkowania dla fazy smektycznej-C, przy czym parametr uporządkowania musi jeszcze uwzględnić fluktuacje kąta φ jaki tworzą rzuty długich osi cząsteczek na płaszczyznę warstwy (rys. 3a). (12) Zatem parametr uporządkowania Ψ_c musi być wektorem o dwóch składowych, który wygodnie jest przedstawić jako liczbę zespoloną

$$\Psi_c = \omega \exp(i\varphi). \quad (3.6)$$

Porządek translacyjny w SmC jest większy niż w SmA (13) co jest wynikiem ponad dwukrotnie większej wartości długości korelacji równoległej do warstw $\xi_{||}$ w SmC od $\xi_{||}$ w SmA . Faza SmC występuje zawsze w temperaturze niższej niż SmA przy czym możliwe jest też przejście, bezpośrednie $N \rightarrow SmC$.

Podobne uporządkowanie mogą tworzyć cząsteczki z centrum chiralnym, ale powstaje wtedy smektyk-C chiralny (14) (skręcony SmC^*) przedstawiony schematycznie na rys. 3b. W fazie SmC^* w kolejnych warstwach występuje rotacja "directora" wokół osi z (normalnej do warstwy) w ten sposób, że kąt ω pozostaje stały, a zmienia się kąt φ . Chiralna faza SmC^* jest intensywnie badana ze względu na własności ferroelektryczne i związane z tym możliwości zastosowań technologicznych. (15) Jedną z dokładniej poznanych substancji tworzących chiralny SmC^* jest substancja o symbolu DOBAMBC. (16,17)

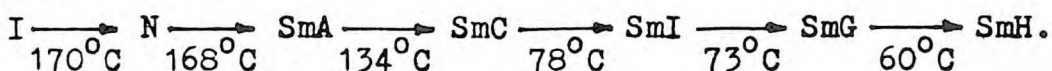
3.2.3. Smektyki egzotyczne

Struktura większości spośród smektyków nazywanych egzotycznymi nie została jeszcze dokładnie poznana, a dodatkowe zamieszanie wynika z niekonsekwencji nomenklaturowych.⁽¹⁸⁾

Litster i Birgeneau⁽¹⁹⁾ uważają smektyki E, G i H za bardziej zbliżone strukturalnie do ciał stałych, niż do cieczy.

Smektyk B jest fazą najlepiej poznaną w tej grupie smektyków. Cząsteczki fazy SmB ustawione są prostopadle do płaszczyzny warstwy (jak w SmA), ale istnieje jeszcze uporządkowanie heksagonalne w warstwie. Tak uporządkowana warstwa stanowi dwuwymiarowy kryształ, przy czym ze względu na łatwość "ślizgania" się warstw możemy mówić jeszcze o ciekłym kryształu.

Smektyk I i smektyk F mają również heksagonalne uporządkowanie w warstwie, ale różnią się uporządkowaniem orientacyjnym cząsteczek w warstwie. Odmianę smektyka B, w której cząsteczki nachylone są w stosunku do warstwy, Goodby i Gray⁽¹⁸⁾ nazywają smektykiem H. Viner i Huang⁽²⁰⁾ badali kalorymetrycznie przejścia fazowe między smektykami egzotycznymi tworzonymi przez substancję oznaczaną jako 2M4P90BC. Znaleźli oni następującą sekwencję przemian przy chłodzeniu.

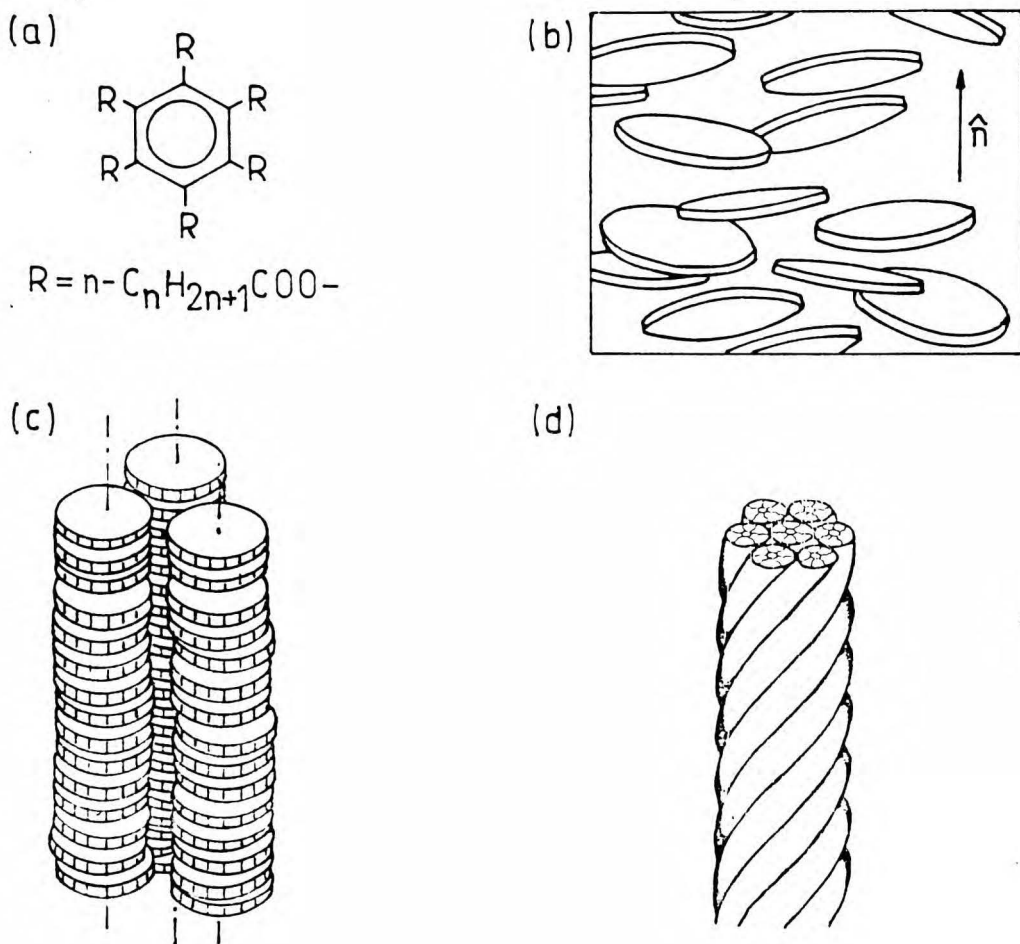


Ponieważ temperatura topnienia tego związku wynosi 83°C , fazy SmI, SmG i SmH są fazami monotropowymi (metastabilnymi).

Inne substancje o równie bogatym polimorfizmie (TBPA i 8OSF) badano metodą dyfrakcji promieni X⁽²¹⁾ i metodą mieszania z wzorcem^(21,22) i stwierdzono inną kolejność pojawiania się faz SmG i SmH.

3.3. Dyskoidalne ciekłe kryształy

Mezofazy utworzone z cząsteczek o kształcie zbliżonym do dysku jako pierwsi opisali Chandrasekhar i współprac.^(23,24) w 1977 r. Typową cząsteczką dyskoidalną jest benzen z sześcioma podstawnikami estrowymi przedstawiony na rys. 4a.



Rys. 4. Dyskoidalne ciekłe kryształy:

- a - przykład prostej cząsteczki dyskoidalnej;
- b - dyskowa faza-nematyczna N_D ;
- c - prosta faza kolumnowa D;
- d - faza kolumnowa skręcona.

Inne, większe cząsteczki i powstające z nich fazy zostały opisane w artykułach przeglądowych Destrade i współautorów⁽²⁵⁾ oraz Levelut.⁽²⁶⁾ Wśród mezofaz najsłabiej uporządkowany jest dyskooidalny analog nematyka N_D , w którym płaszczyzny dysków ustawione są prostopadle do pewnego kierunku (rys. 4b). Odpowiednikami faz smektycznych są tutaj fazy kolumnowe D, w których środki masy cząsteczek układają się wzdłuż równoległych prostych tworząc kolumny (rys. 4c), ale odległości między równoległymi dyskami w kolumnie nie są stałe. Płaszczyzny dysków mogą być

prostopadłe do osi kolumn lub pochylone, a może również wystąpić uporządkowanie we wzajemnym położeniu osi kolumn jak np. w fazie skręconej pokazanej na rys. 4d. Strukturę faz kolumnowych badała metodami rentgenowskimi A.M. Levelut⁽²⁶⁾ pokazując możliwość wystąpienia dużej różnorodności mezofaz utworzonych z cząsteczek dyskooidalnych.

4. Termodynamika przejść fazowych i teoria pola średniego

W cytowanych już monografiach de Gennesa⁽³⁾ i Chandrasekhara⁽⁴⁾ stosunkowo niewiele miejsca poświęcono przejściom fazowym. Podstawowe wiadomości z tego zakresu można znaleźć w podręczniku H.E. Stanleya "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena",⁽²⁷⁾ w "Fizyce Statystycznej" Landaua i Lifszycy⁽²⁸⁾ a także w podręcznikach termodynamiki np. H.B. Callena⁽²⁹⁾ czy J.S. Rowlinsona i F.L. Swintona⁽³⁰⁾. W języku polskim ukazała się niewielka książka Klamuta i współautorów⁽³¹⁾ "Wstęp do fizyki przejść fazowych". Niezbędne w teorii przejść fazowych podstawy termodynamiki statystycznej są zawarte w polskiej monografii J. Steckiego.⁽³²⁾

4.1. Warunki stabilności faz

Rozważania dotyczące stabilności układów oparte są na analizie przebiegów tych funkcji termodynamicznych, które wyrażone w odpowiednich zmiennych stają się potencjałami.

Energia wewnętrzna U jest potencjałem w zmiennych S (entropia) i V (objętość), $U = U(S, V)$. Podobnie potencjałami są: entalpia $H = H(S, p)$, energia Helmholtza $F = F(T, V)$ i energia Gibbsa $G = G(p, T)$. Jeśli jako zmienne przyjmie się energię wewnętrzną U i objętość V to również entropia staje się potencjałem $S = S(U, V)$.

W stanie stabilnym przy określonych więzach, tzn. ustalonych dwóch zmiennych, odpowiedni dla tych zmiennych potencjał osiąga wartość ekstremalną.⁽³²⁾

A zatem jeśli:

$U, V = \text{const}$	to	S osiąga maksimum,
$S, V = \text{const}$	to	U osiąga minimum,
$S, p = \text{const}$	to	H osiąga minimum,
$p, V = \text{const}$	to	F osiąga minimum,
$p, T = \text{const}$	to	G osiąga minimum.

Warunek minimum energii wewnętrznej U można zapisać jako:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV = TdS - pdV = 0 \quad (4.1)$$

$$d^2U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (dS)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial V} dS dV + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (dV)^2 > 0. \quad (4.2)$$

Korzystając z zależności $dT = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} dS + \frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial V} dV$

po przekształceniach eliminujących różniczkę dS można nierówność (4.2) sprowadzić do postaci formy kwadratowej

$$d^2U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (dT)^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} (dV)^2 > 0. \quad (4.3)$$

Forma kwadratowa (4.3) będzie dodatnio określona jeśli

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (4.4)$$

oraz jeśli

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V \beta_T} > 0. \quad (4.5)$$

We wzorach (4.4) i (4.5) wprowadzono wielkości: C_V - ciepło właściwe w stałej objętości i β_T - współczynnik izotermicznej ściśliwości. Definicje tych wielkości wynikają już z (4.4) i (4.5)

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (4.6)$$

$$\beta_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (4.7)$$

Ze wzorów (4.4) i (4.6) wynika

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{T dS}{dT} \approx \frac{\Delta Q}{\Delta T} > 0 \quad (4.8)$$

co oznacza, że w stabilnym układzie dopływ ciepła musi spowodować wzrost temperatury (warunek stabilności termicznej).

Z drugiego kryterium (wzór 4.5) wynika, że w warunkach stabilności wzrostowi ciśnienia zawsze musi towarzyszyć zmniejszenie objętości (warunek stabilności mechanicznej). Powyższe warunki stabilności ($C_V > 0$ i $\beta_T > 0$) można powiązać z innymi wielkościami termodynamicznymi będącymi drugimi pochodnymi potencjałów jak np. ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (4.9)$$

współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.10)$$

i termiczny współczynnik ciśnienia

$$\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (4.11)$$

Warunki stabilności termicznej (4.5) i mechanicznej (4.6) nie określają jednoznacznie znaku α_p i γ_V . Z tożsamości termodynamicznej

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (4.12)$$

wynika tylko, że znaki α_p i γ_V muszą być takie same tj.

$$\alpha_p \cdot \gamma_V > 0. \quad (4.13)$$

Jeśli w układzie wystąpi załamanie się, któregokolwiek z warunków stabilności oznacza to, że układ stracił stabilność. Wówczas bądź rozpada się na dwie fazy bądź przechodzi do innej fazy w danych warunkach bardziej stabilnej. W ciekłych kryształach, w fazie uporządkowanej można jeszcze wyróżnić warunek stabilności orientacyjnej. Załamanie się warunku stabilności orientacyjnej następuje, gdy $\frac{dp}{d\varphi} = -\infty$ i punkt taki został znaleziony na izotermie $p(\varphi)$ przez J. Steckiego.⁽³³⁾ Dokładniej omówiono ten przypadek w rozdziale 4.5.3.

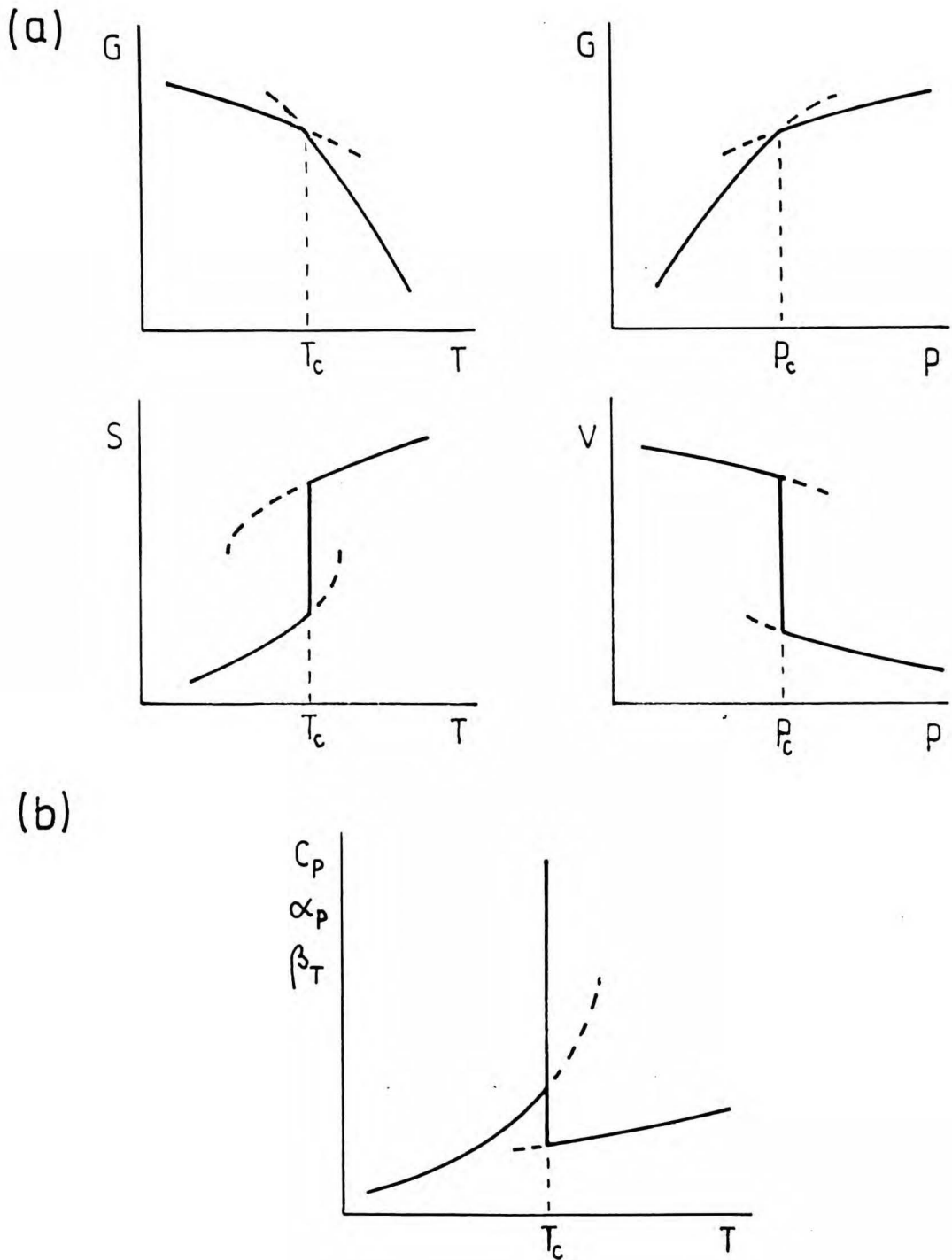
4.2. Klasyfikacja przejść fazowych

Dla rozróżnienia charakteru różnych przejść fazowych analizuje się kształt krzywej energii swobodnej Gibbsa, G . Energia Gibbsa jest wklęsłą i malejącą funkcją temperatury, a wklęsłą i rosnącą funkcją ciśnienia. Krzywe $G(T)$ lub $G(p)$ w pewnym punkcie (T_c, p_c) mogą mieć nieciągłości w pierwszych pochodnych $(\partial G / \partial T)_p = -S$ i $(\partial G / \partial p)_T = V$. Punkt, w którym następuje nieciągła zmiana (skok) entropii i objętości jest punktem przejścia fazowego I-go rodzaju (rys. 5a). Drugie

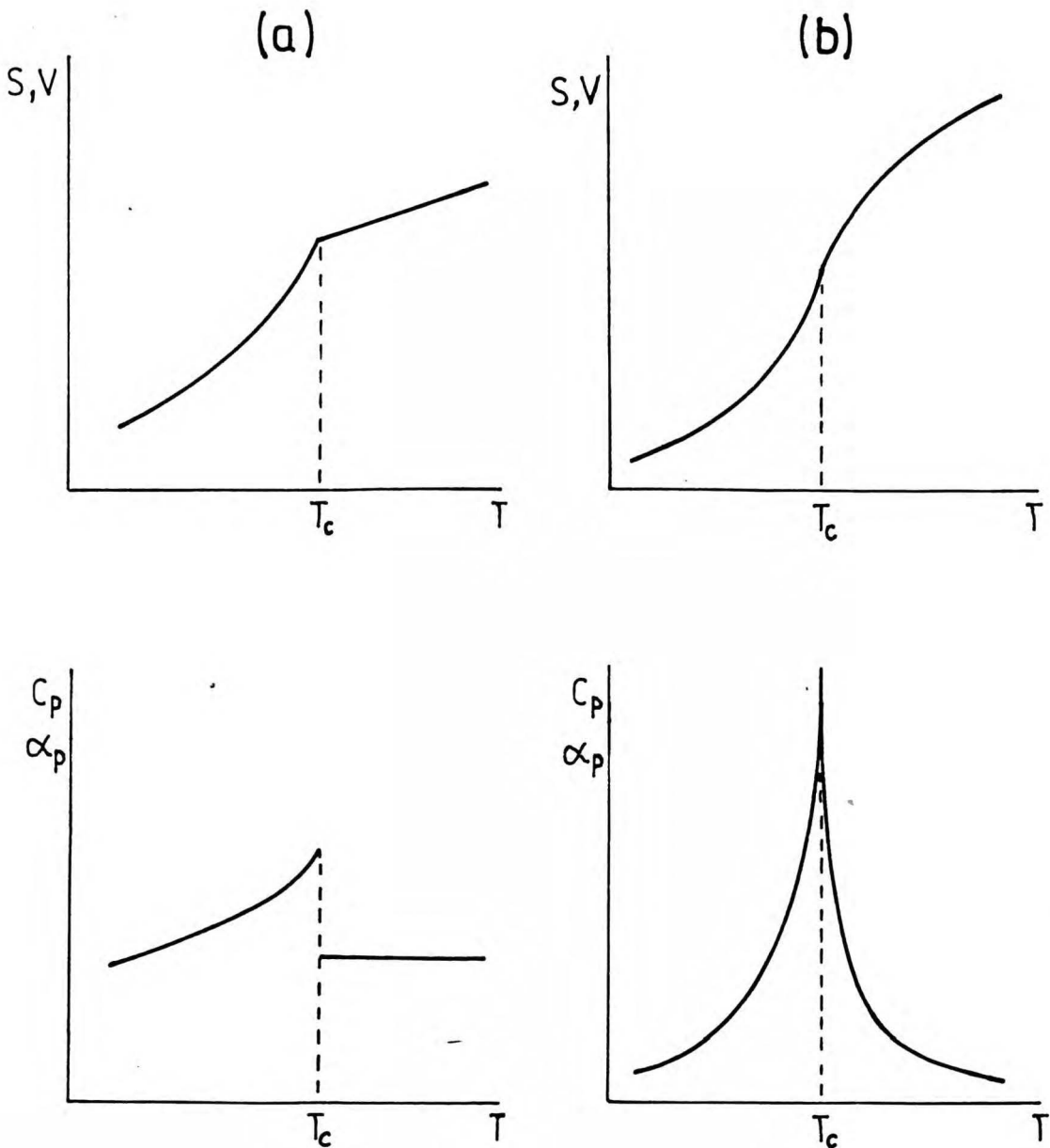
pochodne energii Gibbsa zdefiniowane wzorami (4.6) - (4.11) są również nieciągłe w punkcie przejścia I-go rodzaju i rozbiegają się do nieskończoności (rys. 5b).

Istnieją też przejścia fazowe, w których pierwsze pochodne G tj. entropia S i objętość V są ciągłe, a nieciągłość pojawia się dopiero w drugich pochodnych G tj. C_p , C_V , α_p , β_T i γ_V . Jeżeli te nieciągłości mają charakter skończonych skoków to przejście fazowe tego typu zostało nazwane przejściem II-go rodzaju (rys. 6a). Ehrenfest - twórca tego rodzaju klasyfikacji - przewidywał również przejścia fazowe wyższych rzędów tzn. z ciągłymi drugimi pochodnymi, a ze skokiem w trzecich pochodnych G (przejście III-go rodzaju) itd. Pogląd ten się zdezaktualizował. Praktycznie, nieliczne przejścia fazowe mają charakter klasycznych przejść II-go rodzaju (przejście w nadprzewodnikach, przejście smektyk-A - smektyk-C). W większości przejść fazowych o ciągłej zmianie entropii i objętości, drugie pochodne G wykazują silne efekty przedprzejściowe po obu stronach przejścia z wyraźnym maksimum, w którym nie zawsze jest możliwość eksperymentalnego stwierdzenia czy krzywa ma skończony skok czy też ma rozbieżność (rys. 6b). Dlatego też bardziej uzasadniony jest podział na przejścia I-go rodzaju (nieciągłe) i przejścia ciągłe ("continuous"). Pełniejszej informacji o charakterze przejścia fazowego może dostarczyć znajomość wykładników krytycznych (patrz rozdział 4.4.1), ale ich dokładne wyznaczenie jest bardzo trudne.

Nowoczesna teoria przejść fazowych^(34,35) mówi nam, że obszar nieanalityczności, w którym przestaje być stosowalna teoria pola średniego może być bardzo mały. Wtedy przejście fazowe w doświadczeniu będzie się okazywać jako klasyczne przejście fazowe II-go rodzaju (patrz kryterium Ginzburga⁽³⁴⁾ omówione w rozdziale 4.5.2.).



Rys. 5. Przejście fazowe I-go rodzaju: (a) - zależność energii Gibbsa od temperatury $G(T)$ i od ciśnienia $G(p)$ oraz jej pierwszych pochodnych entropii $S(T)$ i objętości $V(p)$; (b) - ogólna zależność drugich pochodnych energii Gibbsa zdefiniowanych równaniami (4.6)-(4.11).



Rys. 6. Ogólne zależności entropii, S , lub objętości, V , od temperatury w otoczeniu ciągłego przejścia fazowego: (a) - przejście II-go rodzaju wg klasycznej klasyfikacji Ehrenfesta, (b) - przejście typu krytycznego. W dolnej części przedstawiono zależności pochodnych dS/dT lub dV/dT od temperatury.



4.3. Równanie Clausiusa - Clapeyrona i równanie Ehrenfesta

Temperatura przejścia fazowego zawsze zależy od ciśnienia. Krzywe przedstawiające temperatury przejść fazowych w funkcji ciśnienia tworzą diagramy fazowe, na których obszary stabilności poszczególnych faz rozgraniczone są liniami współistnienia dwóch faz.

Jeżeli na linii przejścia I-go rodzaju dwie fazy są ze sobą w równowadze, oznacza to równość ich potencjałów chemicznych, temperatury i ciśnienia. Rozpatrując nieskończenie małe przesunięcie wzdłuż linii równowagi wyprowadza się równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S' - S''}{V' - V''} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (4.14)$$

wiążące nachylenie krzywej równowagi ze skokiem entropii przy przejściu fazowym ΔS i ze skokiem objętości ΔV . Zamiast skoku entropii wygodniej jest wprowadzić do równania (4.14) entalpię przemiany $\Delta H = T \cdot \Delta S$ otrzymując inną postać równania Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (4.15)$$

Podobne równanie dla linii przejścia fazowego II-go rodzaju wyprowadził Ehrenfest w postaci

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha_p}{\Delta \beta_T} \quad (4.16)$$

gdzie: $\Delta \alpha_p$ - różnica izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej dla dwóch faz w punkcie przejścia ($\alpha'_p - \alpha''_p$),

$\Delta \beta_T$ - różnica izotermicznego współczynnika ściśliwości dla dwóch faz ($\beta'_T - \beta''_T$)

lub równanie

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{TV} \cdot \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha_p} \quad (4.17)$$

gdzie: ΔC_p - różnica ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem dla dwóch faz w punkcie przejścia ($C_p' - C_p''$).

4.4. Osobliwości własności termodynamicznych przy przejściach fazowych

Wszystkie wymienione już w poprzednich rozdziałach wielkości termodynamiczne C_p , C_v , α_p , β_T i χ_v przedstawione jako funkcje temperatury wykazują w miarę zbliżania się do przejścia fazowego słabsze lub silniejsze odchylenia od liniowości (efekty przedprzejściowe) i z reguły rozbiegają się do nieskończoności w punkcie przejścia. Wielkości związane z anizotropowymi własnościami ciekłych kryształów mają słabsze osobliwości. Wymienić tu można anizotropię przenikalności dielektrycznej $\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ (różnica przenikalności w kierunku równoległym i prostopadłym do wersora uporządkowania), anizotropię podatności magnetycznej $\Delta \chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$, a także dwójłomność $\Delta n = n_o - n_e$ (różnica współczynnika załamania światła dla promienia zwyczajnego n_o i nadzwyczajnego n_e). Wymienione wielkości wiążą się z parametrem uporządkowania fazy. Warto zaznaczyć, że przy przejściu ciągłym parametr uporządkowania maleje w sposób ciągły do zera, a w przejściu I-go rodzaju zmienia się skokowo.

4.4.1. Wykładniki krytyczne i hipoteza uniwersalności

Coraz dokładniejsze badania zjawisk krytycznych pokazały, że zachowanie się różnych wielkości w pobliżu przejścia fazowego czyli punktu krytycznego daje się opisać prostymi funkcjami typu $(T-T_c)^\lambda$, gdzie λ - wykładnik krytyczny bywa z reguły ułamkowy.. Parametrem służącym do określania odległości stanu układu w temperaturze T od punktu krytycznego w temperaturze T_c jest ułamek

$$t = \frac{T-T_c}{T_c} \quad (4.18)$$

gdzie T_c jest temperaturą przejścia fazowego lub temperaturą krytyczną.

Wielkość $f(t)$ wykazująca osobliwe zachowanie w pobliżu

przejścia fazowego przybliża się wykładniczą funkcją temperatury zredukowanej t , a wykładnik krytyczny λ definiuje się następująco

$$\lambda \equiv \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln |f(t)|}{\ln |t|} \quad (4.19)$$

Z powyższej definicji nie wynika bezpośrednio postać funkcji $f(t)$. Zależność

$$f(t) = A |t|^\lambda \quad (4.20)$$

ze względu na granicę występującą w definicji (4.19) jest prawdziwa tylko w granicy bardzo małych t i stanowi część osobliwą funkcji (f_{sing}). W rzeczywistości konieczne jest dodanie części regularnej będącej zwykle liniową funkcją temperatury

$$f(t) = f_{\text{sing}} + f_{\text{reg}} = A |t|^\lambda + Bt + C \quad (4.21)$$

Dla większego zakresu temperatury konieczne jest wprowadzenie członów poprawkowych

$$f(t) = A |t|^\lambda (1 + D |t|^X) + Bt + C \quad (4.22)$$

gdzie $X > 0$, aby "wyraz skalujący" $D |t|^X$ nie miał rozbieżności, a był tylko małą poprawką.

Wykładniki krytyczne opisujące osobliwości ważniejszych wielkości termodynamicznych mają przyjęte stałe oznaczenia.

Osobliwość w ciepłe właściwym C_p opisuje wykładnik krytyczny α przy czym rozróżnia się wykładnik dla zakresu poniżej temperatury przejścia i powyżej

$$C_p = \begin{cases} A |t|^{-\alpha} (1 + D |t|^X) + Bt + C & \text{dla } T > T_c, \\ A' |t|^{-\alpha'} (1 + D' |t|^X) + B't + C & \text{dla } T < T_c. \end{cases} \quad (4.23)$$

Wykładniki α i α' w powyższym wzorze występują razem ze znakiem "minus" i rozbieżność w C_p , $C_p \rightarrow \infty$ odpowiada dodatnim wartościom α i α' .

Wykładnik β jest związany z parametrem uporządkowania, który w ciekłych kryształach podobnie jak w ferromagnetykach, jest proporcjonalny do magnetyzacji M

$$\Phi \sim M \sim |t|^\beta \quad (4.24)$$

i jest określony tylko dla fazy uporządkowanej tj. dla $T < T_c$.

Wykładnik γ opisuje temperaturową zależność izotermicznej podatności parametru uporządkowania tzn. pochodnej tego parametru po sprzężonej z nim termodynamicznie zmiennej polowej. Zmienną sprzężoną z magnetyzacją M jest natężenie pola magnetycznego h . Izotermiczna podatność magnetyczna jest więc równa

$$\chi_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial h^2} \right)_T, \quad (4.25)$$

a osobliwość χ_T w otoczeniu przejścia fazowego opisuje równanie analogiczne do (4.23)

$$\chi_T = \begin{cases} A |t|^{-\gamma} (1 + B |t|^\alpha + \dots) & \text{dla } T > T_c \\ A' |t|^{-\gamma'} (1 + B' |t|^\alpha + \dots) & \text{dla } T < T_c \end{cases} \quad (4.26)$$

Kolejny ważny wykładnik δ wiąże zmiany pola magnetycznego ze zmianami parametru uporządkowania wzdłuż izotermy krytycznej

$$h \sim [M(T_c, h)]^\delta \quad \text{dla } T = T_c. \quad (4.27)$$

Dla różnych przejść fazowych obliczony z różnych modeli teoretycznych wykładnik δ przyjmuje zwykle wartości 3,5 lub 15.

Zdefiniowane wyżej wykładniki krytyczne opisują makroskopowe własności termodynamiczne. Wykładnik krytyczny ν odnosi się do wielkości mikroskopowej tj. do długości korelacji ξ , która wyznacza skalę zasięgu oddziaływań. Te ostatnie w pobliżu temperatury krytycznej T_c rozciągają się na bardzo wielkie (makroskopowe) odległości. Zakłada się następującą zależność długości korelacji od temperatury

$$\xi = \begin{cases} \xi_0 |t|^{-\nu} & \text{dla } T > T_c \\ \xi'_0 |t|^{-\nu'} & \text{dla } T < T_c \end{cases} \quad (4.28)$$

gdzie ξ_0 jest stałą i jest w przybliżeniu równa odległości międzycząsteczkowej.

Ze względu na anizotropię ciekłych kryształów długość korelacji rozdziela się na długość korelacji równoległą do wersora uporządkowania $\xi_{||}$ i długość korelacji prostopadłą do wersora uporządkowania ξ_{\perp} . Każdej z tych długości przyporządkowane są odpowiednie wykładniki $\nu_{||}$ i ν_{\perp} w równaniach

$$\begin{aligned} \xi_{||} &= \xi_{||0} |t|^{-\nu_{||}} \\ \xi_{\perp} &= \xi_{\perp 0} |t|^{-\nu_{\perp}} \end{aligned} \quad \text{dla } T > T_c \quad (4.29)$$

i wykładniki $\nu_{||}$, ν_{\perp} w równaniach na $\xi'_{||}$ i ξ'_{\perp} dla $T < T_c$.

Wykładniki krytyczne można zdefiniować dla innych przejść fazowych np. dla punktu krytycznego ciecz-para. Parametrem uporządkowania w tym przypadku jest różnica gęstości $\rho(T)$ cieczy lub pary i gęstości krytycznej ρ_c . Dlatego zależność temperaturową $|\rho_l - \rho_c|$ i $|\rho_c - \rho_v|$ opisuje wykładnik β ⁽³⁶⁾

$$|\rho_c - \rho_v| = |\rho_l - \rho_c| \sim |t|^\beta \quad (4.30)$$

a współczynnik rozszerzalności termicznej

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \sim |t|^{\beta-1} \quad (4.31)$$

ma w T_c rozbieżność ponieważ wykładnik $\beta-1 < 0$. Parametrem termodynamicznie sprzężonym z parametrem uporządkowania

$|\rho_{l,v} - \rho_c|$ jest ciśnienie p , a więc odpowiednikiem podatności jest tutaj współczynnik izotermicznej ściśliwości rozbiegający się z wykładnikiem γ

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T^{-\gamma} \sim |t|^{-\gamma} \quad (4.32)$$

Podobnie wykładnik δ dla izotermy krytycznej $T = T_c$ wiąże ciśnienie i gęstość zależnością

$$p - p_c \sim |\rho_{l,v} - \rho_c|^\delta \quad (4.33)$$

Doświadczalnie, ze względu na błędy pomiarowe, trudno jest rozstrzygnąć, czy wykładnik δ jest równy 4 czy 5. Teoretycznie obliczono metodą grupy renormalizacji, ⁽³⁵⁾ że wykładnik ten ma wartość $\delta = 4.35 \pm 0.10$. ⁽³⁶⁾

Wykładniki krytyczne opisujące efekty przedprzejściowe są charakterystyczne dla danego przejścia fazowego i nie zależą od substancji, w której przejście zachodzi. Mówi o tym hipoteza uniwersalności przejść fazowych i wykładników krytycznych ⁽³⁷⁾

wynikająca z rozważań symetrii. Przejścia fazowe można podzielić na klasy uniwersalności zależnie od wymiarowości d , modelu przejścia i od liczby składowych n tensora parametru uporządkowania. Jeżeli różne przejścia fazowe należą do tej samej klasy uniwersalności to odpowiednie wykładniki krytyczne dla tych przejść powinny być takie same. W oparciu o tę hipotezę de Gennes⁽³⁸⁾ sformułował model przejścia smektyk-A - nematyk, w którym stwierdza, że przejście to należy do tej samej klasy uniwersalności $d=3$, $n=2$ co przejście λ do nadciekłego helu. Ten model przejścia, często nazywany modelem 3D XY, potwierdził się dla przejścia SmA-N tylko w nielicznych przypadkach.^(39,40,41) Przejście SmA-N stanowi jeden z bardziej skomplikowanych problemów teoretycznych⁽⁴¹⁾ i dla różnych substancji otrzymuje się różne, nieuniwersalne wykładniki krytyczne.^(39,42)

4.4.2. Zależności między wykładnikami krytycznymi i hipoteza skalowania

Zależności między wykładnikami krytycznymi zostały wyprowadzone jako nierówności wynikające z tożsamości termodynamicznych. Jako przykład może posłużyć wyprowadzenie Rushbrooke'a,⁽⁴³⁾ w którym korzysta się z zależności

$$\beta_T (C_p - C_v) = TV \alpha_p^2 \quad (4.34)$$

Z warunków stabilności (4.4.) i (4.5) wynika $C_v > 0$ i $\beta_T > 0$, a zatem

$$\beta_T \cdot C_p > TV \alpha_p^2 \quad (4.35)$$

Korzystając z definicji wykładników α (4.23), β (4.31) i γ (4.32) możemy zastąpić występujące w (4.35) wielkości termodynamiczne odpowiednimi funkcjami wykładniczymi temperatury dla cieczy izotropowej w zakresie $T < T_c$

$$|t|^{-\gamma-\alpha'} > t^{(\beta-1) \cdot 2} \quad (4.36)$$

Ponieważ $|t| < 1$, przy porównywaniu wykładników zmienia się kierunek nierówności i otrzymujemy

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' > 2. \quad (4.37)$$

Nierówność ta, zwana nierównością Rushbrooke'a, w identyczny sposób może być wyprowadzona dla ciekłych kryształów z równania

$$\chi_T(C_h - C_M) = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_h^2 \quad (4.38)$$

gdzie: C_h i C_M są odpowiednio ciepłami właściwymi przy stałym natężeniu pola h i przy stałej magnetyzacji M .

W monografii Stanleeya⁽²⁷⁾ można znaleźć 17 nierówności wiążących wykładniki krytyczne. Z punktu widzenia niniejszej pracy interesujące są trzy nierówności wyprowadzone przez Griffithsa⁽⁴⁴⁾

$$\alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2, \quad (4.39)$$

$$\gamma' \geq \beta(\delta - 1), \quad (4.40)$$

$$\text{i} \quad \delta(\delta + 1) \geq (2 - \alpha)(\delta - 1). \quad (4.41)$$

Z nierówności (4.39) i (4.40) można otrzymać nierówność identyczną z (4.41)

$$\gamma'(\delta + 1) \geq (2 - \alpha')(\delta - 1) \quad (4.42)$$

z tą różnicą, że nierówność (4.41) została wyprowadzona dla $T > T_c$, a nierówność (4.42) zachodzi dla $T < T_c$. Wynika stąd przypuszczenie, że $\alpha = \alpha'$ i $\gamma = \gamma'$.

Inne ważne nierówności Josephsona⁽⁴⁵⁾ wiążą wykładniki krytyczne z wymiarowością układu d

$$\begin{aligned} d \gamma &\geq 2 - \alpha && \text{dla } T > T_c \\ d \gamma' &\geq 2 - \alpha' && \text{dla } T < T_c \end{aligned} \quad (4.43)$$

Nierówność (4.39) została potwierdzona eksperymentalnie na podstawie pomiarów Roacha i Douglasa⁽⁴⁶⁾, Roacha⁽⁴⁷⁾ i Moldovera⁽⁴⁸⁾ w helu-4. Eksperymenty te pokazały dodatkowo, że zależność (4.39) jest spełniona jako równość w granicach błędu oszacowania wykładników.

Wysunięta przez Widoma⁽⁴⁹⁾ w 1965 r. hipoteza skalowania pozwala udowodnić, że wszystkie zależności między wykładnikami krytycznymi są spełnione jako równości.

Hipoteza skalowania jest oparta na założeniu, że energia

Gibbsa jest uogólnioną funkcją jednorodną parametrów t i p lub t i h . Oznacza to, że zachodzi

$$G(\lambda^q t, \lambda^r h) = \lambda G(t, h) \quad (4.44)$$

dla dowolnej wartości λ . Różniczkując równanie (4.44) względem t i h przy narzuconych więzach, po odpowiednim podstawieniu wartości λ , można wyrazić wszystkie pochodne energii Gibbsa jako funkcje parametrów oraz wykładników q i r . Tym sposobem wszystkie wykładniki krytyczne można wyrazić przez dwa niezależne wykładniki q i r , a po ich eliminacji otrzymuje się zależności identyczne z przedstawionymi we wzorach (4.37), (4.39-4.43) tylko już jako równości.

Hipoteza o uogólnionej jednorodności funkcji Gibbsa (wzór 4.44) ciągle pozostaje nieudowodniona, ale wiele eksperymentów wskazuje na jej prawdziwość.

Hipoteza skalowania pozwala na stwierdzenie, że całkowita energia swobodna Helmholtza F_{tot} pozostaje stała w miarę zbliżania się do temperatury krytycznej czyli w miarę wzrostu długości korelacji ξ .⁽³⁵⁾ Natomiast energia Helmholtza na jednostkę objętości F jest proporcjonalna do ξ^{-d} , a zatem z definicji (4.28) wynika

$$F \sim \xi^{-d} \sim |t|^{\nu d} \quad (4.45)$$

Wiadomo również, że

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \sim |t|^{\nu d - 2} \quad (4.46)$$

i z drugiej strony

$$C_V \sim |t|^{-\alpha} \quad (4.47)$$

więc porównując wykładniki dla C_V otrzymujemy równość

$$\alpha + \nu d = 2 \quad (4.48)$$

wyprowadzoną przez Josephsona jako nierówność (4.43).

Dla ciekłych kryształów, ze względu na ich anizotropię, objętość skorelowaną przy $d = 3$ trzeba przedstawić jako $\xi^d = \xi_{||} \xi_{\perp}^2$. Wtedy całkowita energia Helmholtza $F_{tot} = F \xi_{||} \xi_{\perp}^2 = \text{const.}$ Podstawiając temperaturowe zależności

ξ_{\parallel} i ξ_{\perp} z (4.29) oraz wiedząc z (4.46) i (4.47), że $F \sim |t|^{-\alpha+2}$ otrzymujemy $|t|^{-\alpha+2-2\nu_{\parallel}-2\nu_{\perp}} = |t|^0$, a stąd

$$\alpha + \nu_{\parallel} + 2\nu_{\perp} = 2. \quad (4.49)$$

Równość (4.49) jest szczególnym przypadkiem równości (4.48) dla układu anizotropowego z $d = 3$. Wyniki wielu eksperymentów, w których dla przejść fazowych w ciekłych kryształach wyznaczono z badań rentgenowskich i z rozpraszania światła wykładniki ν_{\parallel} i ν_{\perp} oraz z pomiarów kalorymetrycznych wykładnik α , są zawsze weryfikowane w oparciu o równość (4.49).

4.5. Teoria pola średniego Landaua

Teoria Landaua jest jedną z fenomenologicznych teorii pola średniego. Nie wnikając w cząsteczkową strukturę faz teoria ta zakłada, że energia swobodna Helmholtza w bliskim otoczeniu przejścia fazowego może być rozwinięta w szereg potęgowy względem parametru uporządkowania φ

$$F(\varphi, T) = F(0, T) + F'(0, T)\varphi + F''(0, T)\frac{\varphi^2}{2!} + F'''(0, T)\frac{\varphi^3}{3!} + F''''(0, T)\frac{\varphi^4}{4!} + \dots \quad (4.50)$$

Z mechaniki statystycznej wynika, że jeśli F jest rozważana jako funkcja φ to najbardziej prawdopodobną wartością φ jest ta, dla której $F(\varphi, T)$ ma minimum, czyli

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \varphi}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2}\right)_{T_c} > 0 \quad (4.51)$$

Z definicji parametru uporządkowania wiadomo, że w fazie nieuporządkowanej tj. dla $T \geq T_c$ i przy zerowym polu zewnętrznym parametr $\varphi \equiv 0$. Aby z warunku (4.51) zerowania się pierwszej pochodnej $(\partial F / \partial \varphi)_{T_c}$ można było otrzymać rozwiązanie $\varphi = 0$

musi zachodzić $F'(0, T) \equiv 0$. Wprowadzając dalsze oznaczenia $F(0, T) \equiv F_0$; $\frac{F''(0, T)}{2!} = A$; $\frac{F'''(0, T)}{3!} = b$; $\frac{F''''(0, T)}{4!} = c$

i zakładając, że tylko parametr A zależy liniowo od temperatury

$A \equiv a(T-T_c)$ gdzie $a > 0$
otrzymujemy

$$F(\varphi, T) = F_0 + a(T-T_c)\varphi^2 + b\varphi^3 + c\varphi^4 + \dots \quad (4.52)$$

Powyższa postać funkcji energii swobodnej pozwala przewidzieć przejście fazowe I-go i II-go rodzaju, a także zachowanie trójkrytyczne związane ze zmianą charakteru (rodzaju) przejścia (patrz rozdz. 5.1). Otrzymuje się jednak tzw. "klasyczne" wartości wykładników krytycznych, wspólne wszystkim teoriom pola średniego: $\alpha = 0$, $\alpha' = 0$, $\beta = 1/2$, $\delta = 3$ i $\gamma = 1$.

4.5.1. Model Landaua dla przejścia fazowego II-go rodzaju

Dla przejścia fazowego drugiego rodzaju wymagane jest, żeby funkcja F była niezmiennicza względem transformacji $\varphi \rightarrow -\varphi$. Warunek ten jest spełniony jeśli w równaniu (4.52) parametry przy nieparzystych potęgach parametru uporządkowania będą równe zero ($b=0$). Równanie (4.52), w którym odrzuca się wyrazy wyższych rzędów przyjmie wtedy postać

$$F(\varphi, T) = F_0 + a(T-T_c)\varphi^2 + c\varphi^4. \quad (4.53)$$

Z warunku (4.51) na minimum F otrzymuje się rozwiązania

$$\varphi = 0 \quad \text{i} \quad \varphi' = \left(\frac{a(T_c - T)}{2c} \right)^{1/2} \quad (4.54)$$

przy czym dla $T \geq T_c$ przy $a > 0$ i $c > 0$ $\varphi = 0$ jest jedynym rozwiązaniem minimalizującym funkcję F (równanie 4.53).

Dla $T \leq T_c$ równanie (4.53) ma maksimum dla $\varphi = 0$ i dwa minima dla $\varphi' = \pm \left(\frac{a(T_c - T)}{2c} \right)^{1/2}$ jak to pokazuje rys. 7.

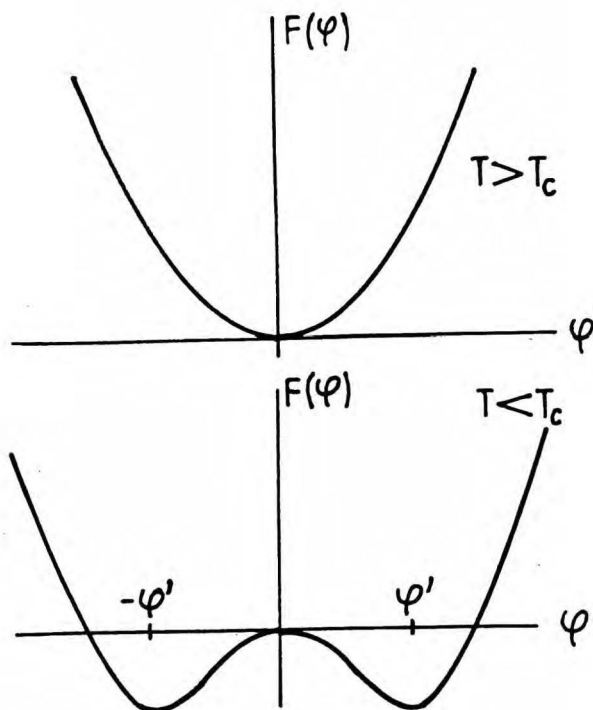
Jak widać, przy $T \rightarrow T_c$ parametr uporządkowania dąży w sposób ciągły do zera zgodnie z założeniem, że jest to przejście II-go rodzaju. Podstawiając wyrażenie (4.52) na parametr uporządkowania do równania (4.53) i różniczkując F po temperaturze można otrzymać temperaturowe zależności entropii S i ciepła właściwego C_v

$$\left. \begin{aligned} S_0 &= - \left(\frac{\partial F(0, T)}{\partial T} \right)_V \\ C_V &= T \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \right\} \text{ dla } T \geq T_c \quad (4.55)$$

$$\left. \begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F(\varphi', T)}{\partial T} \right)_V = S_0 + \frac{a^2(T_c - T)}{2c} \\ C_V &= T \left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_V + \frac{a^2}{2c} \right] \end{aligned} \right\} \text{ dla } T \leq T_c \quad (4.56)$$

Z powyższych równań widać, że entropia dla tego przejścia jest ciągła w T_c , a C_V ma skończony skok $\Delta C_V = T_c \frac{a^2}{2c}$.

Wykładniki krytyczne dla ciepła właściwego wynoszą $\alpha = \alpha' = 0$, natomiast wykładnik parametru uporządkowania (równanie 4.54) wynosi $\beta = 1/2$.



Rys. 7. Zależność energii swobodnej Helmholtza F od parametru uporządkowania φ w pobliżu ciągłego przejścia fazowego.

4.5.2. Przejście fazowe smektyk-A - smektyk-C

We wszystkich znanych dotąd przypadkach przejście SmA-SmC jest ciągłe.⁽¹⁶⁵⁾ Jako pierwszy sugerował to de Gennes⁽³⁸⁾ szukając analogii między przejściem SmA-SmC i przejściem λ do nadciekłego helu (klasa uniwersalności 3D XY). W późniejszych pracach Huanga omówionych w artykule podsumowującym⁽⁵⁰⁾ oraz w naszych pracach^(51,52) zostało udowodnione, że przejście to jest klasycznym przejściem II-go rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta (rozdział 4.2.).

Huang i Viner⁽⁵³⁾ do opisu tego przejścia zastosowali rozwinięcie Landaua rozszerzone o wyraz szóstego rzędu

$$F = F_0 + at\psi^2 + b\psi^4 + c\psi^6, \quad (4.57)$$

gdzie $t = \frac{T-T_{AC}}{T_{AC}}$ jest temperaturą zredukowaną.

Postępując podobnie jak to opisano w rozdziale 4.5.1, przy założeniach $(a,b,c) > 0$ dla przejścia ciągłego, otrzymuje się równanie na parametr uporządkowania

$$\psi = \begin{cases} 0 & \text{dla } T > T_{AC} \\ (b/3c)^{1/2} [(1-3t/t_0)^{1/2} - 1]^{1/2} & \text{dla } T < T_{AC} \end{cases}, \quad (4.58)$$

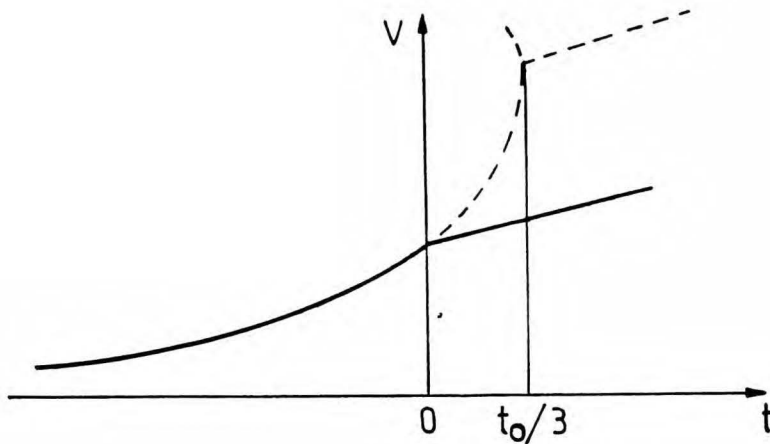
gdzie parametr $t_0 = b^2/ac$ jest nazywany temperaturą przechodzenia ("crossover") z obszaru stosowalności prostej teorii pola średniego do obszaru trójkrytycznego. Parametr t_0 wskazuje na "odległość" danego przejścia od punktu trójkrytycznego, w którym przejście to staje się przejściem I-go rodzaju. Dla wartości $t_0 \gg |t|$ parametr uporządkowania (równanie 4.58) zachowuje się jak $|t|^{1/2}$ ($\beta = 1/2$). Natomiast gdy $t_0 \rightarrow 0$ ψ staje się proporcjonalne do $|t|^{1/4}$ ($\beta = 1/4$) tak jak to przewiduje teoria pola średniego w bliskości punktu trójkrytycznego (rozdział 5.2). Sens fizyczny parametru t_0 został pokazany graficznie (rys. 8) na przykładzie zależności objętości od temperatury.⁽⁵²⁾

Z rozwinięcia Landaua rozszerzonego o wyraz ψ^6 otrzymuje się równania na ciepło właściwe

$$C_p = \begin{cases} C_0 & T > T_{AC} , \\ C_0 + \frac{a^2 T}{2bT_c^2} (1-3t/t_0)^{-1/2} & T < T_{AC} , \end{cases} \quad (4.59)$$

gdzie wyrażenie C_0 uwzględnia liniowe zmiany ciepła właściwego dla $T > T_{AC}$ lub daleko od T_{AC} dla $T < T_{AC}$.

Wykładniki krytyczne dla C_p wynoszą tu $\alpha = 0$ i $\alpha' = 1/2$.



Rys. 8. Sens fizyczny parametru t_0 ("crossover temperature")

Możliwość stosowania teorii pola średniego do przejścia SmA-SmC potwierdza kryterium Ginzburga.⁽³⁴⁾ Kryterium to pozwala obliczyć temperaturową "szerokość" obszaru krytycznego ΔT , w którym ze względu na fluktuacje krytyczne załamuje się teoria pola średniego

$$\frac{\Delta T}{T_c} = \frac{k_B^2}{32 \pi^2 (\Delta C)^2 (\xi_{0\parallel})^2 (\xi_{0\perp})^4} \quad (4.60)$$

gdzie: k_B - stała Boltzmana,

ΔC - skok ciepła właściwego przy przejściu fazowym,

$\xi_{0\parallel}, \xi_{0\perp}$ - długości korelacji daleko od T_c równe w przybliżeniu odpowiednim wymiarom cząsteczki (wzór 4.28 i 4.29).

Safinya i współpracownicy⁽⁵⁴⁾ przyjmując, że zwykle $\frac{1}{\xi} = \xi_{\parallel}^{1/3} \cdot \xi_{\perp}^{2/3} > 13\text{\AA}$ i $\Delta C \approx 10^6 \text{ erg/Kcm}^3$ oszacowali szerokość obszaru krytycznego $\frac{\Delta T}{T_c} < 10^{-5}$, co odpowiada $\Delta T < 3.5 \text{ mK}$ i oznacza, że dostępny eksperymentalnie zakres temperatury nie sięga do obszaru krytycznego. Zatem wyniki doświadczeń mogą być interpretowane w oparciu o teorię Landaua.

4.5.3. Teoria Landaua-de Gennesa dla przejścia fazowego I-go rodzaju

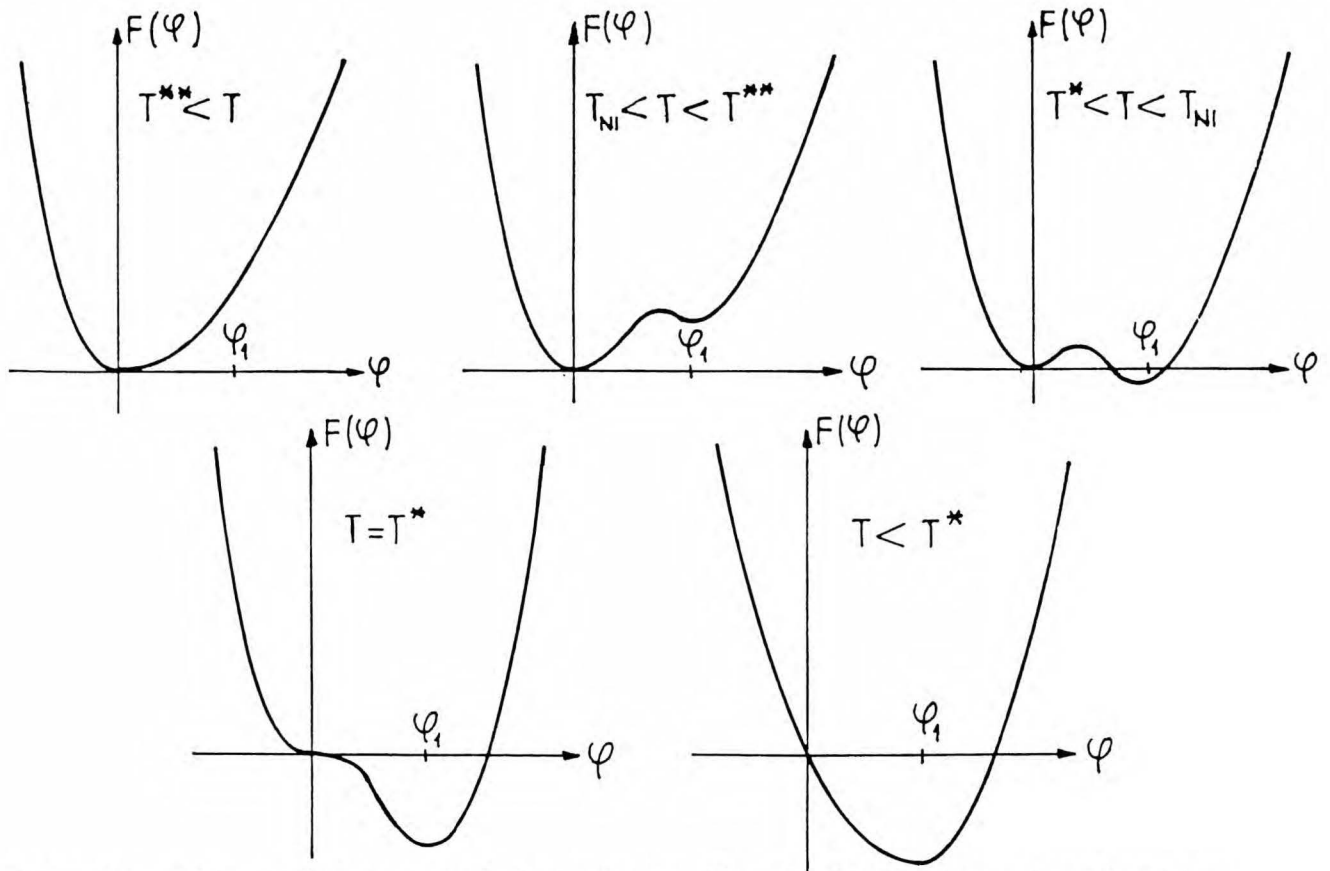
de Gennes⁽⁵⁵⁾ wprowadzając w teorii Landaua tensor parametru uporządkowania nematycznego zastosował tę teorię do przejścia nematyk - faza izotropowa (NI). Obszerne omówienie i dalsze rozwinięcie teorii Landaua-de Gennesa dla przejścia NI zostało ostatnio opublikowane w przeglądowej pracy Gramsbergena i współautorów.⁽⁵⁶⁾ Rozwinięcie energii swobodnej Helmholtza (równanie 4.52) zostało znormalizowane w ten sposób, żeby $F_0 = 0$ i rozszerzone o wyrazy piątego i szóstego stopnia

$$F = a(T-T_c) \varphi^2 + b \varphi^3 + c \varphi^4 + d \varphi^5 + e \varphi^6. \quad (4.61)$$

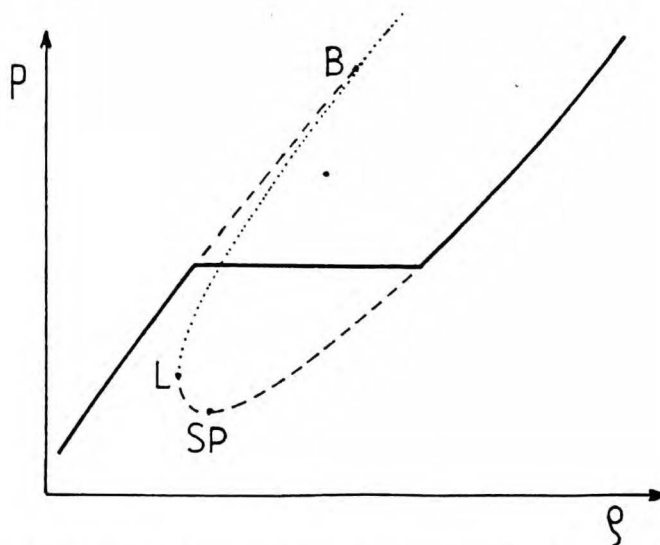
W najprostszym modelu zakłada się $(a, c) > 0$, $b < 0$ i $d = e = 0$. Otrzymuje się wtedy przejście I-go rodzaju, dla którego zależność $F(\varphi)$ przedstawia rys. 9. Wyróżnia się tutaj cztery zakresy temperatury:

- 1/ $T > T^{***}$ - minimum odpowiada fazie izotropowej;
- 2/ $T_{NI} < T < T^{***}$ - minimum odpowiada fazie izotropowej, ale istnieje lokalne minimum odpowiadające przegrzanej (metastabilnej) fazie nematycznej;
- 3/ $T^* < T < T_{NI}$ - minimum odpowiada stabilnej fazie nematycznej, a minimum lokalne - przechłodzonej fazie izotropowej;
- 4/ $T < T^*$ - minimum odpowiadające fazie nematycznej.

Przedstawiony model przewiduje histerezę przejścia fazowego zachodzącego przy ogrzewaniu i przy chłodzeniu. Temperatury T^* i T^{***} leżą na krzywej "spinodalnej" i oznaczają punkty utraty stabilności fazy nematycznej (T^{***}) i izotropowej (T^*).



Rys. 9. Zależność energii swobodnej Helmholtza, F , od parametru uporządkowania φ , w otoczeniu przejścia fazowego I-go rodzaju nematyk-faza izotropowa, T^* i T^{**} oznaczają punkty utraty stabilności orientacyjnej fazy izotropowej i nematycznej, a T_{NI} jest temperaturą przejścia fazowego.



Rys. 10. Znaleziona teoretycznie przez J. Steckiego⁽³³⁾ izotermiczna zależność ciśnienia, p , od gęstości, ρ , w przejściu nematyk-faza izotropowa: SP - punkt utraty mechanicznej stabilności fazy nematycznej, L - punkt utraty stabilności orientacyjnej fazy nematycznej, B - punkt bifurkacji.

Model pozwala na obliczenie tych temperatur

$$T^* = T_{NI} - \frac{1}{4} \frac{b^2}{ac},$$

$$T^{**} = T_{NI} + \frac{1}{32} \frac{b^2}{ac},$$
(4.62)

a także przewiduje wykładniki krytyczne $\alpha = \alpha' = 0$, $\beta = 1/2$ i $\gamma = 1$.

Przy narzuconych warunkach $b = c = d = 0$ oraz $(a, e) > 0$ otrzymuje się zachowanie podobne do trójkrytycznego tzn. wykładniki wynoszą $\alpha = 0$, $\alpha' = 1/2$, $\beta = 1/4$ i $\gamma = 1$, ale pozostaje nieciągły charakter przejścia ze skokiem parametru uporządkowania. Doświadczenie potwierdza quasi-trójkrytyczny charakter przejścia NI. Thoen i Menu⁽⁵⁷⁾ z bardzo dokładnych pomiarów względnej przenikalności dielektrycznej w SCB wyznaczyli wykładnik $\beta = 0.247 \pm 0.01$. Pomiar C_p , z których wyznaczano wykładnik α nie dały równie jednoznacznych wyników. Thoen i współprac.⁽⁴²⁾ dla przejścia NI w SCB otrzymali prawie równie dobry opis danych $C_p(T)$ z wykładnikiem trójkrytycznym $\alpha = \alpha' = 0.5$ jak i z wykładnikiem $\alpha = \alpha' = 0.11$ wynikającym z dwuwymiarowego modelu Isinga. Podobne wyniki otrzymali Anisimow i współprac.⁽⁵⁸⁾ dla MBBA.

Innym modelem wynikającym z teorii pola średniego jest model sieciowy zastosowany przez J. Steckiego⁽³³⁾ do przejścia NI. W tym modelu znaleziono izotermę (rys. 10), na której rozdzielone są punkty załamania się mechanicznej stabilności fazy nematycznej SP i graniczny punkt stabilności orientacyjnej L. W punkcie "spinodalnym" SP faza nematyczna staje się niestabilna mechanicznie ponieważ $\partial F / \partial \varphi = 0$ i $\partial p / \partial \xi = 0$ ($\beta_T = \infty$), ale pozostaje stabilna orientacyjnie ze względu na ciągle dodatnią wartość $\partial^2 F / \partial \varphi^2$ (rys. 9). Dopiero w punkcie L $\partial^2 F / \partial \varphi^2 = 0$ i zmienia znak, co oznacza utratę stabilności orientacyjnej (w punkcie tym $\partial p / \partial \xi = -\infty$). Kayser i Raveché⁽⁵⁹⁾ niezależnie znaleźli też takie izotermy, ale nie dali szczegółowej interpretacji tych różnych punktów.

Van Hecke i Stecki⁽⁶²⁾ wyprowadzając zależność objętości V od temperatury rozwijają w szereg Taylora ciśnienie jako funkcję objętości wokół punktu spinodalnego SP

$$(p - p_{sp}) = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)(V - V_{sp} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)(V - V_{sp})^2 + \dots \quad (4.63)$$

gdzie p_{sp} , V_{sp} - współrzędne punktu spinodalnego odpowiadającego załamaniu się warunków termicznej i mechanicznej stabilności.

Ponieważ w punkcie spinodalnym SP $\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{sp} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{sp} = 0$, łatwo zauważyć z (4.63), że po obcięciu wyrazów wyższego rzędu pozostaje zależność

$$(p - p_{sp}) \sim (V - V_{sp})^2. \quad (4.64)$$

Oznacza to, że $(\partial p / \partial V) = \text{const} \cdot (V - V_{sp})$. Podstawiając powyższą zależność do tożsamości termodynamicznej

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = -\frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} \quad (4.65)$$

przy założeniu, że licznik równania 4.65 jest gładką funkcją bez osobliwości dającą się przybliżyć stałą, dochodzi się do

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = -\frac{\text{const}}{V - V_{sp}} \quad (4.66)$$

Całkując powyższe równanie przy stałym ciśnieniu i dodając liniowe tło otrzymuje się zależność objętości molowej od temperatury w otoczeniu przejścia fazowego NI:

$$V = a + bT + c \left| 1 - T/T_{sp} \right|^{1/2}. \quad (4.67)$$

Równanie (4.67) zastosowano do opisu objętości molowej pentylocyjanodwufenyłu (5CB) w funkcji temperatury uzyskując bardzo dobry wynik.⁽⁶²⁾ To samo równanie zapisane w innej postaci zostało użyte w niniejszej pracy (rozdział 9.5.1) do opisu $V(T)$ w przejściu NI w 8CB.

Zbliżony model dwuwymiarowy badany szczegółowo przez Borkowskiego i współautorów^(60,61) pozwolił na znalezienie ciekawych diagramów fazowych z punktem trójkrytycznym (rozdział 5.1), a nawet z linią punktów trójkrytycznych na uogólnionym diagramie fazowym.

5. Osobliwości w mieszaninach

Na diagramach fazowych najczęściej przedstawia się zależność temperatury przejść fazowych od ciśnienia, a w przypadku mieszanin, również od składu. Diagram fazowy pokazuje bezpośrednio obszar stabilności poszczególnych faz. Badania diagramów fazowych doprowadziły do odkrycia wielu ciekawych zjawisk.

5.1. Punkt trójkrytyczny

Termin "punkt trójkrytyczny - TCP" może oznaczać dwa różne zjawiska. W mieszaninach trójskładnikowych płynów izotropowych znane są przypadki punktu TCP na diagramie fazowym p - T - x , w którym trzy fazy równocześnie stają się identyczne tworząc jedną fazę krytyczną.⁽⁶³⁾ Inny przypadek, a mianowicie gdy przejście fazowe pierwszego rodzaju, dające pewną linię na diagramie fazowym, zmienia się w przejście fazowe ciągłe, również jest obejmowany nazwą punktu trójkrytycznego.⁽⁶⁴⁾ Takie przykłady są znane dla ciekłych kryształów. Istnieje możliwość osiągnięcia punktu trójkrytycznego dla mezofaz utworzonych z substancji czystych przy wysokich ciśnieniach. Dla przejścia smektyk-A - nematyk chiralny ($SmA-N^*$) w oleilowęglenie cholesterolu (COC) Keyes i współprac.⁽⁶⁵⁾ donieśli o istnieniu punktu TCP przy ciśnieniu 2.66 kbar i $T_{AN^*} = 60.3$ °C i podobny wynik otrzymali Shashidhar i Chandrasekhar.⁽⁶⁶⁾ Pomimo zgodności dwu powyższych eksperymentów Lushington i współprac. z MIT⁽⁶⁷⁾ nie tylko nie stwierdzają punktu trójkrytycznego, ale z pomiarów kalorymetrycznych oceniają przejście $SmA-N^*$ w COC jako ciągłe już przy ciśnieniu atmosferycznym. Niezgodność ta wynika z trudności w rozróżnieniu przejścia ciągłego od przejścia słabo I-go rodzaju.

Teoretycznie przewidziano⁽⁶⁸⁾ możliwość osiągnięcia punktu TCP dla przejścia od fazy nematycznej do izotropowej (zawsze I-go rodzaju w zerowym polu elektrycznym i magnetycznym). Jest to możliwe przy bardzo silnych polach i tylko dla substancji o ujemnej anizotropii dielektrycznej jak np. metylobenzyli-deno-butyloanilina (MBBA). Przy dodatniej anizotropii dielektrycznej przejście N-I znika powyżej krytycznej wartości pola⁽⁶⁹⁾ (punkt krytyczny potwierdzony eksperymentalnie⁽⁷⁰⁾).

Znacznie częściej badano punkt TCP w mieszaninach.

W serii homologicznej przejście między mezofazami może być w jednej substancji ciągłe, a w drugiej nieciągłe (I-go rodzaju). W mieszaninie takich substancji, na diagramie fazowym na linii temperatury przejścia w funkcji składu $T(x)$, musi wystąpić punkt trójkrytyczny, w którym przejście fazowe zmienia charakter.

Dla przejścia $SmA-SmC$ (we wszystkich znanych dotąd przypadkach^(50,165) jest to przejście ciągłe) Huang⁽⁷¹⁾ przewiduje teoretycznie możliwość istnienia punktu TCP w serii homologicznej tereftalodwubutyloaniliny (TBBA).

Punkt trójkrytyczny dla przejścia $SmA-N$ badano już w wielu przypadkach i zostało to obszernie omówione m. in. w artykule przeglądowym Johnsona⁽³⁹⁾ i w artykułach grupy z MIT.⁽⁷²⁻⁷⁴⁾ Teoretycznie, istnienie punktu TCP dla przejścia $SmA-N$ przewiduje model McMillana⁽⁷⁾ będący jedną z modyfikacji teorii pola średniego (rozdział 4.5.). We wzorze (3.4) na parametr uporządkowania fazy SmA występuje człon uporządkowania nematycznego $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ (wzór 3.1). Nie uwzględnienie tego członu opisującego fluktuacje długich osi cząsteczek względem "directora" daje zawsze przejście ciągłe. Model McMillana zakłada sprzężenie parametrów uporządkowania smektycznego Ψ i nematycznego φ . Sprzężenie to zależy od siły oddziaływań międzycząsteczkowych, a więc także od długości łańcuchów alkilowych w cząsteczce. Pośrednio wiąże się to z temperaturowym zakresem występowania fazy nematycznej charakteryzowanym przez stosunek T_{AN}/T_{NI} gdzie T_{AN} i T_{NI} są odpowiednio temperaturami przejść fazowych $SmA-N$ i $N-I$. McMillan obliczył, że dla punktu trójkrytycznego wartość $(T_{AN}/T_{NI}) = 0.87$ i wszystkie przejścia $SmA-N$ dające $(T_{AN}/T_{NI})_{TCP} > 0.87$ powinny być nieciągłe. Rozszerzony przez Kloczkowskiego i Steckiego⁽⁷⁵⁾ (zob. także Humphries i Luckhurst⁽⁷⁶⁾) model McMillana uwzględnia dodatkowy parametr sprzężenia δ , dzięki któremu uzyskano linię punktów trójkrytycznych (model McMillana odpowiada $\delta = 0$ i daje stałą wartość $(T_{AN}/T_{NI})_{TCP}$). Dla $\delta > 0$ otrzymuje się punkty trójkrytyczne o wyższych wartościach $(T_{AN}/T_{NI})_{TCP}$, ale do tej pory nie zostało szczegółowo przebadane znalezione przez Kloczkowskiego i Steckiego⁽⁷⁵⁾ powiązanie parametru δ z rzeczywistymi własnościami cząsteczek.

Eksperymentalnie badano obszar bliski TCP w mieszaninach

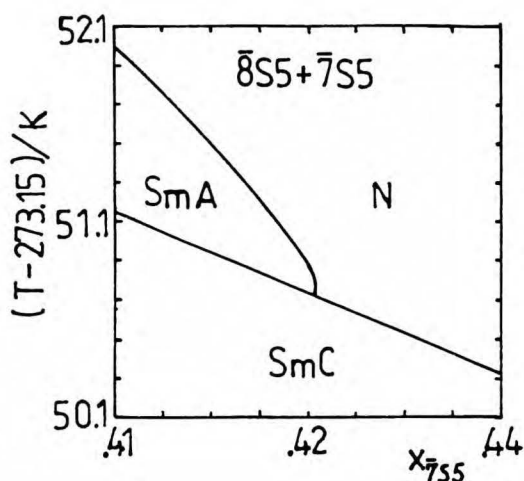
dwuskładnikowych, gdzie możliwe było uzyskanie przejścia o dowolnie dobranej wartości T_{AN}/T_{NI} . W adiabatycznym kalorymetrze skaningowym Thoen i współprac. ^(77,78) badali mieszaniny oktylocyjanodwufenylu (8CB) i nonylocyjanodwufenylu (9CB) z decylocyjanodwufenylem (10CB). Eksperymenty te dały nieznacznie różniące się wyniki dla dwóch mieszanin. W mieszaninie 8CB + 10 CB ⁽⁷⁷⁾ $(T_{AN}/T_{NI})_{TCP} = 0.991$, a w 9CB + 10 CB ⁽⁷⁸⁾ $(T_{AN}/T_{NI})_{TCP} = 0.994$ i wyznaczony punkt trójkrytyczny pokrywa się z punktem odpowiadającym czystej substancji 9CB.

Dla substancji z szeregu homologicznego alkoksybenzoesanów pentylofenyliolu ($\bar{n}S5$) w precyzyjnych pomiarach rozpraszania promieni rentgenowskich Ocko i współprac. ⁽⁷⁴⁾ znaleźli punkt trójkrytyczny w mieszaninie $\bar{10}S5$ z $\bar{11}S5$ dla $\langle n \rangle = 10 \pm 0.2$ (dla mieszanin kolejnych homologów określano średnią długość łańcucha alkoksylowego $\langle n \rangle$). Dla $\bar{10}S5$ $((T_{AN}/T_{NI})_{TCP} = 0.984)$ przejście SmA-N zostało zakwalifikowane jako ciągłe choć bardzo bliskie punktu TCP. W naszych pomiarach dla $\bar{10}S5$ (rozdział 9.4.4.) stwierdziliśmy wyraźne przejście I-go rodzaju.

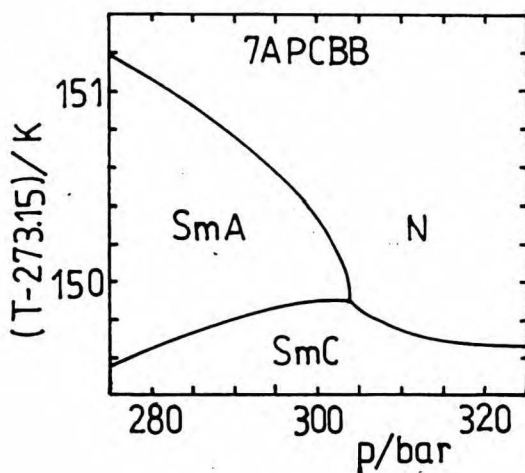
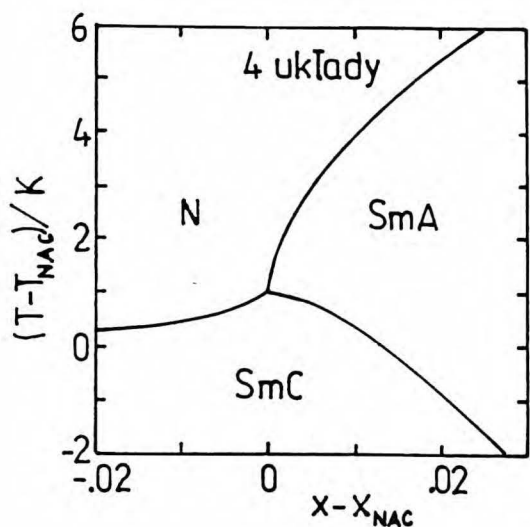
W zespole z MIT ⁽⁷³⁾ wyznaczono ostatnio (praca z września 1987) punkt trójkrytyczny w mieszaninie substancji z różnych serii homologicznych tzn. oktyloksycyjanodwufenylu (8OCB) z $\bar{7}S5$ otrzymując bardzo różniącą się od innych wartość $(T_{AN}/T_{NI})_{TCP} = 0.942$. W tej samej pracy ⁽⁷³⁾ zebrano i podsumowano wyniki otrzymane przez innych autorów w innych seriach homologicznych dyskutując głównie zachowanie się wykładników krytycznych w okolicy punktu TCP. W niniejszej pracy wykładniki krytyczne, również przy przechodzeniu przez punkt TCP, zostały omówione w rozdziałach 4.4.1. i 9.4.5.

5.2. Punkt NAC

W układach dwuskładnikowych, w których jedna substancja tworzy fazy N, SmA i SmC, a druga tylko N i SmC, linie trzech przejść fazowych łączą się w punkcie potrójnym zwanym krótko punktem NAC (rys. 11 wg R. DeHoff ⁽⁷⁹⁾). Punkt ten jest punktem multikrytycznym bo spotykają się tu dwie linie przejść ciągłych



Rys. 11. Fragment diagramu fazowego $T(x)$ z punktem NAC mieszanki 8S5 + 7S5 wg R. DeHoff i współautorów.⁽⁷⁹⁾



Rys. 12. Uniwersalny diagram fazowy $T(x)$ czterech mieszanin z punktem NAC wg D. Brisbina i współprac.⁽⁸¹⁾ oraz diagram fazowy $T(p)$ czystej substancji 7APCBB wg R. Shashidhara i współprac.⁽⁸²⁾

SmA-N i SmA-SmC z linią przejścia SmC-N, które jest zawsze nieciągłe. Jest to też punkt zaniku fazy SmA. Teoretycznie punkt NAC rozważany jest jako analogiczny do punktu, który tworzą fazy ferromagnetyczna, paramagnetyczna i ferromagnetyczna-modulowana, zwanego punktem Lifszycy.⁽⁸⁰⁾ Omówienie licznych prac teoretycznych i eksperymentalnych dotyczących punktu NAC można znaleźć w przeglądowej pracy Johnsona.⁽³⁹⁾

Kilka diagramów fazowych z punktem NAC dla substancji nie należących do jednego szeregu homologicznego opublikowali Brisbin i współprac.⁽⁸¹⁾ stwierdzając ich uniwersalność. Linie wszystkich przejść fazowych $T(x)$ można opisać równaniem

$$T_{\alpha} - T_{\text{NAC}} = A_{\alpha} |x - x_{\text{NAC}}|^{\eta_{\alpha}} + B(x - x_{\text{NAC}}) \quad (5.1)$$

gdzie: $\alpha = \text{NA}, \text{NC}$ lub AC

$$\begin{aligned} \eta_{\text{NA}} &= \eta_{\text{NC}} \cong 0.5 \\ \eta_{\text{AC}} &\cong 1.6 \end{aligned}$$

Z równania tego i wartości wykładników $\eta_{\text{NA}} = \eta_{\text{NC}}$ wynika, że linie przejść fazowych SmA-N i SmC-N dochodzą do punktu NAC z nieskończonym nachyleniem.

Punkt NAC może być również osiągnięty dla czystych substancji przy wysokich ciśnieniach.^(82,83) W pracach tych pokazano na przykładzie kilku diagramów fazowych z punktem NAC, że niezależnie od układu i zmiennych (p, T lub T, x), punkt NAC reprezentuje zachowanie uniwersalne i diagramy $p(T)$ lub $T(x)$ są topologicznie jednakowe. Oznacza to, że linie przejść na diagramie $p(T)$ można również opisać równaniem (5.1) zastępując ułamek molowy x przez ciśnienie p . Przykłady takich diagramów pokazuje rys. 12.

Punkt NAC w układzie $\overline{7S5} + 80CB$, w którym blisko punktu NAC znaleziono punkt trójkrytyczny, badano ostatnio w zespole z MIT.⁽⁷³⁾ Badania rentgenowskie⁽⁸⁴⁾ i rozpraszanie światła⁽⁸⁵⁾ zostały rozszerzone i obszernie omówione w podsumowującym artykule Martinez-Mirandy i współautorów.⁽⁸⁶⁾ Głównym celem tych badań było wyznaczenie wykładników krytycznych i weryfikacja teorii dotyczących multikrytycznego charakteru punktu NAC.

Dokładne badania przejść fazowych w pobliżu punktu NAC w układzie $\overline{6010} + \overline{608}$ (związki należące do szeregu alkoksybenzo-

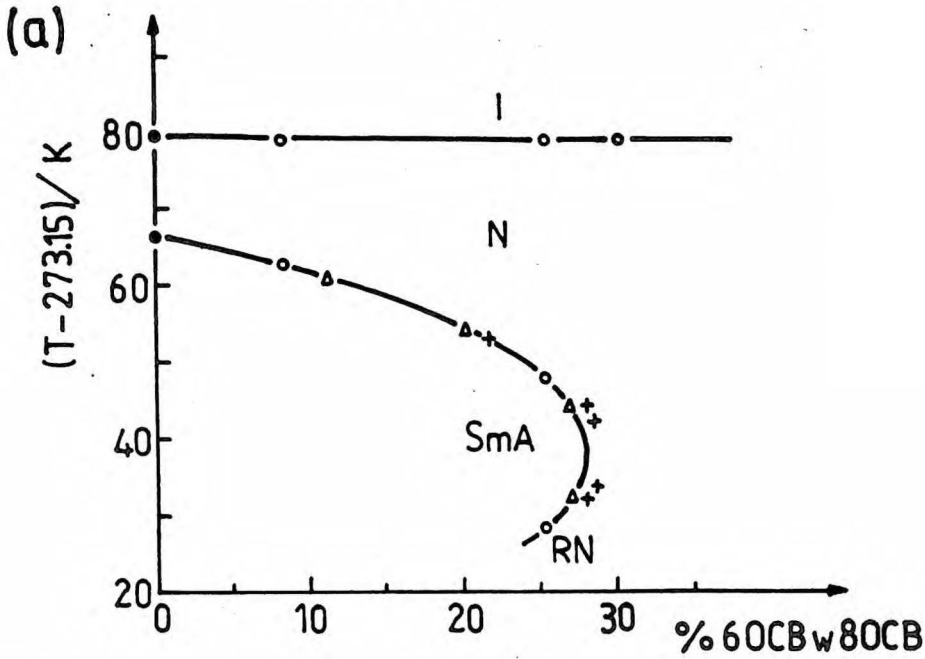
esanów heksyloksyfenylu $\overline{60n}$), przeprowadzili w adiabatycznym kalorymetrze skaningowym Anisimow i współprac.⁽⁸⁷⁾ wyznaczając wykładniki krytyczne α dla poszczególnych przejść.

W niniejszej pracy badano zmiany objętości w okolicy punktu NAC w układzie $\overline{7S5} + \overline{8S5}$ ⁽⁸⁸⁾ (rozdział 9.1.2.). W badaniach kalorymetrycznych⁽⁸⁹⁾ tego układu stwierdzono zmniejszającą się do zera entropię przejścia SmC-N w miarę zbliżania się do punktu NAC, a wzdłuż linii przejścia SmC-SmA zwiększającą się blisko punktu NAC efekt przedprzejściowy w fazie SmC. Huang i Lien⁽⁸⁹⁾ z badań rentgenowskich tego układu wyznaczają wykładnik krytyczny β (wzór 4.24) oraz parametr t_0 (wzór 4.58) dla fazy SmC przy przejściach do faz SmA i N. Wnioskują oni, że punkt trójkrytyczny przejścia od fazy SmC do SmA lub N pokrywa się lub leży bardzo blisko punktu NAC.

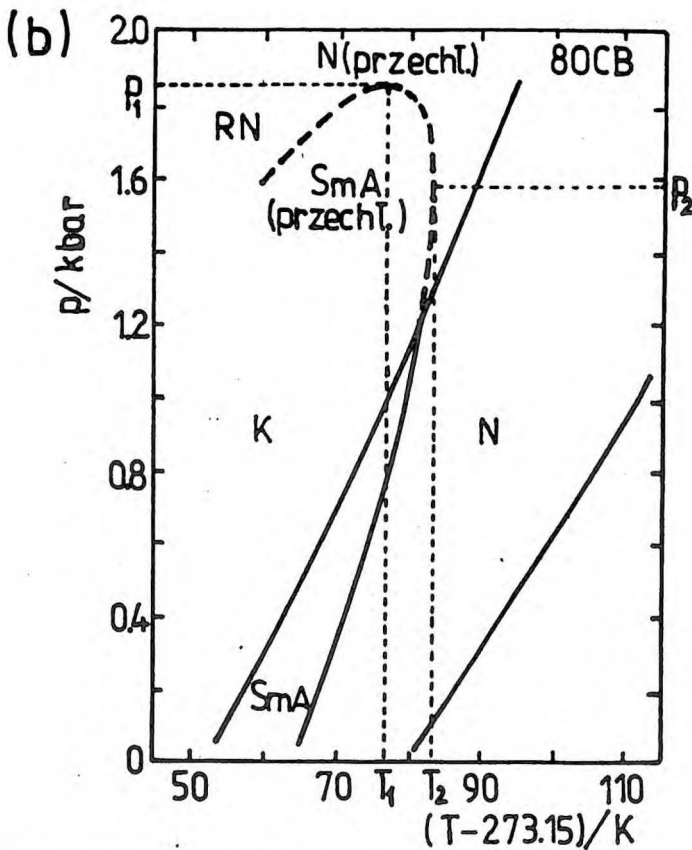
5.3. Zjawisko faz powracających (reentrant)

Zjawisko to zaobserwowała P.E. Cladis⁽⁹⁰⁾ w mieszaninie 80CB + 60CB, badanej również w niniejszej pracy (rozdział 9.1.1.). W badanej mieszaninie substancja 80CB tworzy fazę nematyczną i smektyczną- A_d , natomiast 60CB tworzy tylko fazę nematyczną. Przy pewnych składach mieszaniny, tylko przy chłodzeniu od fazy izotropowej, otrzymuje się kolejno fazy nematyczną, smektyczną- A_d i powracającą fazę nematyczną (RN) jak pokazano na diagramie fazowym - rys. 13a. Cladis i współprac.⁽⁹¹⁾ pokazali, że podobne zjawisko można zaobserwować w substancjach czystych pod wysokimi ciśnieniami rzędu kilku kbar (rys. 13b). Ważną jest obserwacja, że w substancjach tworzących smektyki jednocząsteczkowe niemożliwe jest pojawienie się powracającej fazy nematycznej RN. W smektykach A_d przy wzroście ciśnienia większe upakowanie cząsteczek jest możliwe dzięki rozsuwaniu się nakładających się pierścieni aromatycznych kosztem przenikania się łańcuchów alifatycznych.⁽⁹¹⁾ Prowadzi to do destabilizacji warstw smektycznych i przejścia fazowego SmA_d -RN. Jak widać z rys. 13b istnieje maksymalne ciśnienie p_1 , powyżej którego faza smektyczna nie może istnieć.

Później zjawisko powracającej fazy RN badało wielu autorów z użyciem różnych technik eksperymentalnych jak np. dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego,⁽⁹²⁾ pomiary gęstości^(93,94) dwój-



Rys. 13a. Diagram fazowy $T(x)$ mieszaniny 80CB+60CB: o - dane Cladis i współprac.⁽⁹⁰⁾, Δ - dane Lushingtona i współprac.⁽⁹⁶⁾, + - dane z niniejszej pracy - rozdz. 9.1.1. o - zgodne dane wszystkich autorów.



Rys. 13b. Diagram fazowy $p(T)$ czystej substancji 80CB wg Cladis i współprac.⁽⁹¹⁾

łomności⁽⁹⁵⁾ i ciepła właściwego.⁽⁹⁶⁾ Badania te miały na celu określenie rzędu przejść fazowych N-SmA i SmA-RN. Z pomiarów dwójłomności Chen i współautorzy⁽⁹⁵⁾ wnioskuje, że przejścia te są ciągłe. Lushington i współautorzy⁽⁹⁶⁾ obserwują zmniejszające się maksimum ciepła właściwego C_p przy przejściu SmA-N w miarę zwiększania stężenia 6OCB w 8OCB i przy składzie $x_{6OCB} = 0.27$ nie obserwują już żadnych osobliwości również przy przejściu SmA-RN. Nasze pomiary gęstości z użyciem dylatometru⁽⁹⁴⁾ (rozdz. 9.1.1.) pozwoliły stwierdzić obecność tych dwóch przejść.

Clark⁽⁹⁷⁾ analizuje wyniki Cladis i współautorów⁽⁹¹⁾ dla 8OCB i mieszanin CBHA z CBNA opisując dane $p(T)$ równaniem elipsy. Dalsze rozważania termodynamiczne Clarka oparte są na równaniu Clausiusa-Clapeyrona (zob. rozdz. 4.3., równanie 4.14). Łatwo zauważyć z rys. 13b, że przy wzroście temperatury do T_2 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex}$ rozbiega się do nieskończoności i dalej zmienia znak co wiąże się ze zmianą znaku ΔV i z przejściem przez wartość $\Delta V = 0$. W maksimum krzywej przy ciśnieniu p_1 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = 0$ i wtedy $\Delta H = 0$ i zmienia znak.

Swiadczyłoby to o możliwości istnienia przejść fazowych ciągłych z punktu widzenia entalpii, a nieciągłych ze względu na skok objętości lub odwrotnie. Ponieważ jednak wiadomo już, że analizowane przejścia fazowe w 8OCB są ciągłe^(40,94) (zob. też rozdz. 9.1.1. i 9.4.2.), analizę Clarka⁽⁹⁷⁾ należy powtórzyć w oparciu o równanie Ehrenfesta (rozdz. 4.3., równanie 4.17), w którym zamiast skokowych zmian ΔV i ΔS występują skokowe zmiany współczynnika rozszerzalności termicznej $\Delta\alpha_p$ i ciepła właściwego ΔC_p .

Te same wyniki Cladis i współautorów⁽⁹¹⁾ analizują w prosty sposób Pershan i Prost.⁽⁹⁸⁾ Wychodzą oni z założenia, że istnieje optymalna gęstość, powyżej której oddziaływania międzycząsteczkowe stabilizujące porządek smektyczny są znoszone przez efekt steryczny. Z teorii Landaua (rozdz. 4.5.) wnioskuje możliwość istnienia punktu trójkrytycznego na krzywych $T(x)$ i $p(T)$. Dalej wyprowadzają równanie paraboli opisującej krzywą $p(T)$. Podane przez nich równanie dobrze opisujące dane eksperymentalne $p(T)$ można przekształcić do postaci

$$4 \left(\frac{T_2 - T}{T_2 - T_1} \right) = \left(\frac{T_2}{T_2 - T_1} + \frac{p_2 - p}{p_2 - p_1} \right)^2 \quad (5.2)$$

gdzie parametrami dobieralnymi są:

p_1, T_1 - współrzędne punktu, w którym $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coex}} = 0$
 p_2, T_2 - współrzędne punktu, w którym $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coex}} = \infty$,
jak to zaznaczono na rys. 13b.

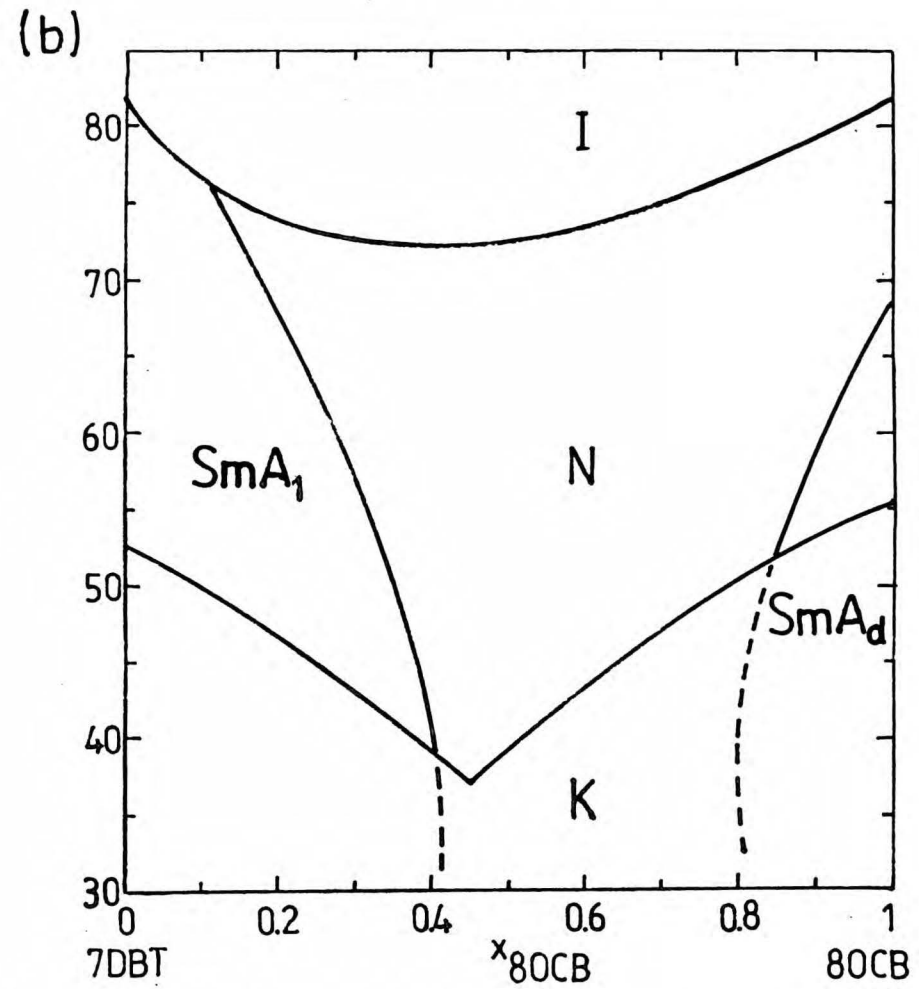
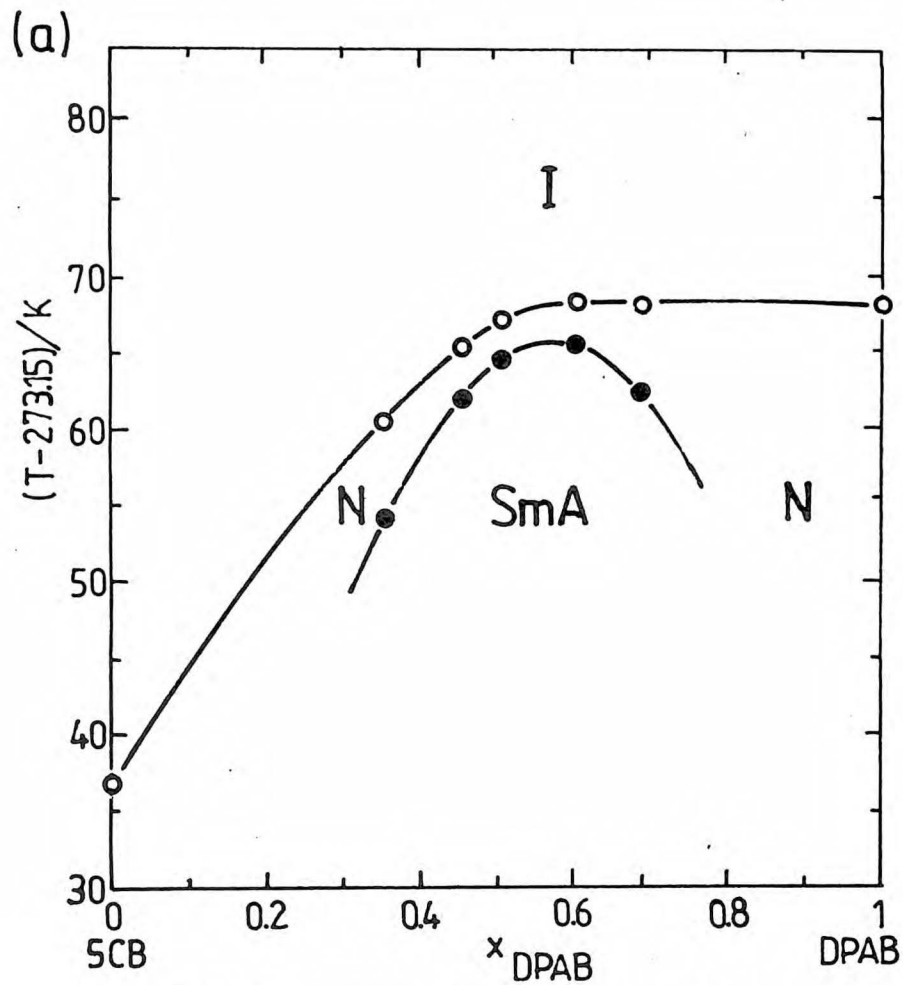
Inne ciekawe diagramy fazowe z powracającymi fazami nematyczną RN i smektyczną RSmA opublikowali Krishna Prasad i współprac.⁽⁹⁹⁾ Stwierdzili, że w czystej substancji 90BCAB i w jej mieszaninie z 80BCAB powracająca faza smektyczna-A (RSmA) występująca w temperaturze niższej niż faza RN jest smektykiem jednoczasteczkowym. Dla czystej substancji 90BCAB linia przejścia $\text{SmA}_d - \text{N}$ na diagramie $p(T)$ już przy ciśnieniu atmosferycznym startuje z nachyleniem $(dp/dT)_{\text{coex}} < 0$. Przypadek ten jest z punktu widzenia badań przejść fazowych bardzo ciekawy, ale trudny ze względu na wysokie temperatury przejść: $\text{SmA} - \text{N}$, $T_{\text{AN}} = 212 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{SmA} - \text{RN}$, $T_{\text{ARN}} = 115 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.4. Indukcja faz smektycznych

Z klasycznym przykładem indukcji fazy smektycznej mamy do czynienia w przypadku gdy zmieszanie związków posiadających tylko fazę nematyczną prowadzi do utworzenia fazy smektycznej w mieszaninie. Pokazuje to diagram fazowy na rys. 14a.

O indukcji lub raczej o rozszerzeniu zakresu temperaturowej stabilności fazy smektycznej można też mówić, gdy miesza się substancje tworzące fazę smektyczną w stanie czystym, a w mieszaninie na linii $T(x)$ dla przejścia $\text{SmA}-\text{N}$ występuje wyraźne maksimum. Linia przejścia $\text{SmA}-\text{N}$ może przeciąć linię przejścia $\text{N}-\text{I}$ i w środkowej części diagramu występuje wtedy przejście $\text{SmA}-\text{I}$. Kilka typów takich diagramów przedstawiają Domon i Billard.⁽¹⁰⁰⁾ Indukowana faza smektyczna może być nie tylko SmA , ale również SmB ⁽¹⁰¹⁾ i bardzo rzadko SmC .⁽¹⁰²⁾

Anomalnemu zachowaniu temperatur przejść w funkcji składu towarzyszą również nieaddytywne zmiany w entropii przejścia,⁽¹⁰³⁾ anizotropii dielektrycznej⁽¹⁰⁴⁾ czy gęstości.⁽¹⁰⁵⁾ Mechanizm indukcji fazy smektycznej związany jest z tworzeniem silnego kompleksu o charakterze elektrono-donorowo-akceptorowym.⁽¹⁰⁶⁾



Rys. 14. Diagramy $T(x)$ z fazami indukowanymi: (a) - układ 5CB+DPAB z indukowaną fazą smektyczną-A⁽¹⁰⁵⁾,
 (b) - układ 7DBT+80CB z indukowaną fazą nematyczną.⁽¹⁰⁸⁾

Z pomiarów grubości warstw smektycznych w fazie indukowanej wynika, że zawsze jest ona równa średniej długości cząsteczek dwóch składników,⁽¹⁰⁷⁾ a więc jest to SmA_1 . Nawet w przypadku, gdy jeden ze składników tworzy SmA_d , struktura taka nie zostaje zachowana w mieszaninie i obszary fazy SmA_d i indukowanej SmA_1 są wtedy rozdzielone fazą nematyczną (zob. rozdz. 5.5.).

Obszerny przegląd literatury, omówienie zagadnień związanych z fazami indukowanymi oraz nowe wyniki można znaleźć w pracy doktorskiej K. Czupryńskiego⁽¹⁰⁸⁾ wykonanej w zespole prof. R. Dąbrowskiego w WAT. Pierwszych pomiarów gęstości w fazach indukowanych dokonano w zakładzie III IChF PAN przy współpracy z WAT.⁽¹⁰⁵⁾

5.5. Indukcja fazy nematycznej

W mieszaninie niektórych związków tworzących fazy smektyczne następuje obniżenie termicznej stabilności fazy smektycznej co objawia się jako minimum na linii $T(x)$ dla przejścia $SmA-N$. Może też wystąpić całkowity zanik fazy smektycznej⁽¹⁰⁹⁾ (tzw. luka nematyczna) jak to pokazano na rys. 14b.

Na podstawie wielu przebadanych diagramów fazowych mieszanin SmA_1 ze SmA_d ⁽¹⁰⁸⁾ w połączeniu z badaniami rentgenowskimi⁽¹¹⁰⁾ zaobserwowano, że całkowity zanik fazy smektycznej (luka nematyczna) występuje, gdy stosunek grubości warstw smektycznych dwóch smektyków d/d' zawiera się w granicach $1.36 \div 1.67$. Dla $d/d' < 1.27$ obserwowano tylko obniżenie stabilności fazy smektycznej w mieszaninie, bądź brak jakiegokolwiek efektu. Wyniki te nie są jednak uniwersalne. Dla mieszanin dwóch SmA_1 różniących się znacznie długością cząsteczek l (zwykle $0.9 l < d < l$) zaobserwowano lukę nematyczną dopiero dla $d/d' > 1.87$.⁽¹¹¹⁾

Neubert i współautorzy⁽¹¹²⁾ wiążą zjawisko indukowania się fazy nematycznej z różnicą długości cząsteczek składników mieszaniny i wnioskuje, że różnica ta powinna być większa od 7.4 \AA .

Indukcja fazy nematycznej jest zjawiskiem niedawno odkrytym i jego dokładne poznanie wymaga jeszcze wielu badań strukturalnych i termodynamicznych takich jak pomiary entalpii przejść fazowych, entalpii nadmiarowych czy objętości nadmiarowych.^(108,110)

6. Metody pomiaru objętości, rozszerzalności termicznej i ściśliwości cieczy

Precyzyjne pomiary objętości mają na celu bezpośrednio wyznaczenie gęstości substancji. Z chwilą, gdy dostępne stały się dokładne dane wzorców gęstości tj. głównie wody⁽¹¹³⁾ i rtęci⁽¹¹⁴⁾, rozwinięte zostały metody pośredniego pomiaru gęstości. Obszerny przegląd bezpośrednich i pośrednich metod pomiaru objętości i ściśliwości cieczy podaje Whalley⁽¹¹⁵⁾ w rozdz. 9 "Experimental Thermodynamics". Rozwój precyzyjnych metod pomiaru objętości jest również związany z bezpośrednimi pomiarami objętości nadmiarowej mieszanin ciekłych. Metody te zostały omówione w przeglądowych artykułach Handy i Bensona⁽¹¹⁶⁾ oraz R. Battino.⁽¹¹⁷⁾ Nie wszystkie z metod opisanych w cytowanych wyżej pracach mogą być stosowane w badaniach zmian objętości przy przejściach fazowych w ciekłych kryształach.

W badaniach przejść fazowych mających na celu wyznaczenie wykładników krytycznych ważniejsza jest duża precyzja pomiaru niż bezwzględna dokładność zmierzonej gęstości (rozdz. 7.1.).

6.1. Piknometry i dylatometry

Prosty piknometr składa się ze zbiornika cieczy zakończonego kapilarą. Rozróżnia się piknometry o całkowitym napełnieniu (do przelania się cieczy z krótkiej kapilary) i piknometry z długą kapilarą o znanym przekroju, w której mierzy się poziom cieczy. Te ostatnie piknometry są już dylatometrami ponieważ mogą służyć do pomiarów objętości (gęstości) w funkcji temperatury, a więc równocześnie rozszerzalności termicznej. Objętość piknomtru czy dylatomtru i przekrój kapilary wyznacza się w drodze kalibracji z użyciem wody lub rtęci jako wzorców gęstości (rozdz. 7.4.3.). Dokładność i błędy pomiaru zostaną przeanalizowane w rozdz. 7.4.4.

Do badania przejścia fazowego nematyk - faza izotropowa w ciekłym kryształcie 5CB, Van Hecke i Stecki⁽⁶²⁾ zastosowali prosty dylatometr złożony ze zbiornika kwarcowego o pojemności ok. 7 cm³ i kapilary o średnicy wewnętrznej 1 mm, uzyskując czułość pomiaru gęstości na poziomie 2×10^{-6} g/cm³. Innym często używanym w badaniach ciekłych kryształów przyrządem⁽¹¹⁸⁻¹²⁰⁾ jest dwukapilarny

dylatometr Lipkina. Kapilara w kształcie U-rurki ma w dolnej części rozszerzenie będące zbiornikiem badanej cieczy. Zastosowanie dwóch kapilar o średnicy wewn. 0.5 mm lub mniejszej daje jedyną możliwość napełnienia dylatometrów, ale zmniejsza czułość i zwiększa błąd pomiaru ze względu na konieczność mierzenia poziomu dwóch menisków cieczy w kapilarach. Dylatometr pozwala na pomiar objętości z dokładnością ok. $\pm 10^{-5} \text{ cm}^3$. W dylatometrach tego typu pomiary można wykonywać tylko przy rosnącej temperaturze ze względu na lepkość ciekłego kryształu i pozostawanie niewielkich ilości substancji na ściankach kapilary przy obniżeniu temperatury lub po chwilowym przegrzaniu próbki.

Dla uniknięcia tych kłopotów Torza i Cladis⁽¹²¹⁾ zastosowali U-rurkę z rtęcią, do której przylutowywany był zbiorniczek z dokładnie odgazowaną próbką ciekłego kryształu. Dodatkową zaletą wprowadzenia rtęci do kapilar jest zabezpieczenie próbki ciekłego kryształu przed kontaktem z atmosferą. Podobny dylatometr zapewniający precyzję pomiaru objętości $\Delta V/V = 2 \times 10^{-5}$, został użyty przez Leadbettera i współprac.⁽¹²²⁾ w badaniach zmian objętości przy przejściach SmA-N i N-I w 8CB (wyniki zostaną omówione przy dyskusji wyników naszych badań tej samej substancji - Tab. 8.2 i rozdz. 9.4.3.1).

W pomiarach p-V-T stosowane są zwykle dylatometry mieszkowe.^(123, 124) Ruchomy koniec mieszki jest np. sprzężony z suwakiem na drucie oporowym i zmiany objętości są mierzone potencjometrycznie jako zmiany oporu. Takie rozwiązanie jest łatwe do zautomatyzowania odczytów, ale jest stosunkowo mało dokładne. Podana przez autorów dokładność pomiaru objętości właściwej wynosi $0.00015 \text{ cm}^3/\text{g}$.⁽¹²⁴⁾

Ciekawe rozwiązanie stanowi skaningowy, różnicowy dylatometr skonstruowany przez Armitage'a i Price'a.⁽¹²⁵⁾ Kapilarna, krótka U-rurka jest zakończona z jednej strony zatopioną bańką o objętości ok. $2 \div 3 \text{ cm}^3$, a z drugiej szlifem pozwalającym na połączenie z kapilarą, której średnica może być dobierana w zależności od żądanej czułości przyrządu. Próbka w bańce zamknięta jest rtęcią, która przy wzroście temperatury stopniowo wypełnia kapilarę. Założona na zewnątrz kapilary metalowa rurka i rtęć w kapilarze stanowią okładki kondensatora, którego pojemność zależy od wysokości słupa rtęci w kapilarze. Do elektronicznego układu pomiaru pojemności włączone są różnicowo dwa identyczne dylato-

metry. Jeden z nich napełniony jest badaną substancją, a drugi cieczą wzorcową o znanej i liniowej rozszerzalności termicznej. W ten sposób przy rejestracji zmian objętości w funkcji rosnącej temperatury automatycznie odejmowane jest liniowe tło, co pozwala na zwiększenie rozdzielczości rejestracji (wykresu). Względna precyzja pomiaru objętości wynosi tutaj 10^{-4} , przy czym jak to podają sami autorzy, ⁽¹²⁶⁾ ten sam dylatometr przy odczycie optycznym z użyciem katetometru dałby względną precyzję pomiaru o rząd wielkości lepszą tj. $\sim 10^{-5}$. Niewątpliwą zaletą rozwiązania jest możliwość całkowitej automatyzacji pomiaru.

W większości z opisanych wyżej metod pomiarowych precyzja pomiaru objętości była zbyt mała z powodu mało dokładnej stabilizacji temperatury - zwykle rzędu ± 0.01 K. Przy średniej rozszerzalności termicznej cieczy rzędu 10^{-3} K⁻¹, zmiany temperatury na poziomie 0.01 K powodują względne zmiany objętości lub gęstości rzędu 10 ppm (10^{-5}). Wyższą precyzję pomiaru tj. 2 ppm osiągnięto w eksperymencie Van Hecke i Steckiego ⁽⁶²⁾ m.in. dzięki stabilności temperatury ± 0.2 mK.

6.2. Densymetr z oscylatorem mechanicznym

Wzbudzany elektronicznie mechaniczny oscylator stanowi U-rurka wykonana ze szkła o małej rozszerzalności termicznej (czyli o stałej objętości). Przy pomiarze rurkę oscylatora wypełnia się badaną substancją. Całkowita masa takiego oscylatora wynosi

$$M = M_0 + V\rho \quad (6.1)$$

gdzie: M_0 jest masą U-rurki, V - objętością próbki zawartej w rurce i ρ - gęstością próbki.

Przy stałej masie M_0 i objętości V , okres drgań oscylatora zależy tylko od gęstości próbki przy założeniu, że drgania nie są tłumione

$$\tau = \frac{2\pi}{C} (M_0 + V\rho)^{1/2} \quad (6.2)$$

gdzie: C jest stałą związaną z elastycznością rurki oscylatora. Gęstość próbki jest więc związana z okresem drgań zależnością

$$\rho = A + B\tau^2, \quad (6.3)$$

w której stałe A i B wyznacza się w drodze kalibracji wobec dwóch

wzorców gęstości (najczęściej powietrza i wody).

Densyometr tego typu produkowany przez firmę Anton Paar (Austria) jest przyrządem wysokiej klasy z siedmiocyfrowym odczytem wielkości proporcjonalnej do okresu drgań oscylatora. Pozwala to na wyznaczenie gęstości z dokładnością do sześciu cyfr znaczących. Do pomiaru potrzebna jest stosunkowo mała ilość próbki - ok. 1.0 cm^3 - co jest niewątpliwą zaletą przyrządu. Przy tak dokładnych pomiarach gęstości wymagana jest bardzo dobra stabilność temperatury, lepsza niż $\pm 1 \text{ mK}$. Jest to dość trudne ponieważ przyrząd jest włączony w zewnętrzny obieg termostatu, ale możliwe do osiągnięcia, co pokazaliśmy w naszych pomiarach⁽⁹⁴⁾ (rozdz. 9.1. .). W pomiarach tych porównując wyniki otrzymane z densymetru z wynikami z pomiarów dylatometrycznych wykazaliśmy, że często przejściu do fazy niskotemperaturowej towarzyszy wzrost lepkości, co powoduje zawyżenie wyników pomiarów gęstości. Tłumienie drgań przez lepką ciecz w rurce oscylatora powoduje zwiększenie okresu drgań. Podobny do naszego i fałszywy wynik zmian gęstości przy przejściach fazowych N-SmA i SmA-RN otrzymali Bouchet i Cladis⁽⁹³⁾ używając przyrządu f-my A. Paar. To samo zjawisko zaobserwowali także Bernhardt i Pauly⁽¹²⁷⁾ porównując pomiary piknometryczne i densymetryczne dla bardzo lepkich roztworów protein.

6.3. Densyometr z pływakim magnetycznym

Przyrząd ten działa w oparciu o zasadę równoważenia sił grawitacji, wyporności i pola magnetycznego działających na ferromagnetyczny pływak zanurzony w badanej cieczy. Od gęstości cieczy zależy natężenie prądu płynącego przez cewkę otaczającą naczynie pomiarowe i potrzebnego do utrzymania pływaka w stanie zawieszenia w badanej cieczy w określonym, stałym położeniu. Jest to metoda dokładna pozwalająca na pomiar z precyzją rzędu 5 ppm. Wadą metody jest konieczność używania dużych próbek rzędu 100 cm^3 . W innym przyrządzie tego typu⁽¹²⁹⁾ wielkość próbki wynosi tylko 6 cm^3 , ale dokładność jest o rząd wielkości mniejsza (50ppm). Metoda nie nadaje się do próbek o dużej lepkości i dlatego nie jest wykorzystywana w badaniach ciekłych kryształów.

6.4. Pomiar ściśliwości cieczy

Współczynnik ściśliwości izotermicznej jest mierzony bezpośrednio przez pomiar objętości cieczy w funkcji ciśnienia i obliczenie β_T (wzór 4.7) z danych ΔV i Δp ekstrapolowanych do ciśnienia atmosferycznego. Żeby ekstrapolacja była możliwa przyrosty ciśnienia nie mogą być zbyt duże (zwykle < 5 bar). Najczęściej do bezpośrednich pomiarów ściśliwości są wykorzystywane opisane w rozdz. 6.1. dylatometry mieszkowe. Pozwalają one na pomiary p-V-T. (123, 124)

Dokładną metodę pomiaru współczynnika ściśliwości izotermicznej (dokładność ok. 1%) opublikowali Diaz Peña i McGlashan. (130) Ich szklany piezometr o kształcie bardzo zbliżonym do przedostatniej wersji naszego dylatometu (rys. 14c) nie posiada kranu służącego do napełniania, a zbiornik z próbką wdestylowaną pod próżnią jest zatapiany (w przypadku ciekłych kryształów takie rozwiązanie jest niemożliwe). Próbka zamknięta jest rtęcią wypełniającą dół piezometru i kapilarę. Zasada działania przyrządu polega na pomiarze zmian poziomu rtęci w kapilarze w miarę wzrostu ciśnienia przykładanego równocześnie do kapilary piezometru i do ciśnieniowego zbiornika, w którym piezometr jest zamknięty. Równość ciśnień wewnątrz piezometru i na zewnątrz umożliwia pomiary przy ciśnieniach rzędu 50 + 100 bar. Metoda uwzględnia poprawki na ściśliwość rtęci, zmianę objętości szklanego zbiornika piezometru i zmianę przekroju kapilary. Zmianę objętości piezometru autorzy metody wiążą ze ściśliwością szkła i liczą ją ze wzoru

$$\Delta V_R = - V_R \beta_g \Delta p \quad (6.4.)$$

gdzie: V_R - objętość wnętrza zbiornika

β_g - współczynnik ściśliwości izotermicznej szkła

Δp - przyrost ciśnienia.

Ujęcie to jest błędne ponieważ wzór (6.4) byłby słuszny, gdyby piezometr stanowił bryłę szklaną o objętości V_R , a nie zbiornik o cienkich szklanych ścianach. Odkształcenie szklanej bańki jest związane w mniejszym stopniu ze ściśliwością szkła, a raczej z rozciąganiem ścianek zbiornika wynikającym z różnicy ciśnień na zewnątrz i wewnątrz piezometru. Różnica ta jest nie skompensowanym ciśnieniem słupa rtęci w kapilarze rzędu 120 mm Hg (0.16 bar).

Tę poprawkę wyznaczoną bezpośrednio, uwzględniliśmy w naszych pomiarach ściśliwości (rozd. 7.4.2).

W bezpośrednich pomiarach ściśliwości w pobliżu przejścia fazowego nie można stosować dużych przyrostów ciśnienia. Dla przejść fazowych w ciekłych kryształach $(dp/dT)_{\text{coex}}$ wynosi zwykle $30 \div 50 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ co oznacza, że już w temperaturze wyższej o 0.01 K od T_c nadciśnienie rzędu $0.3 \div 0.5 \text{ bar}$ spowoduje przejście fazowe i wynik nie będzie ściśliwością jednej fazy. Dlatego do badania przejść fazowych najlepiej nadawałaby się metoda wyznaczania współczynnika ściśliwości adiabatycznej β_S z pomiaru prędkości dźwięku.⁽¹³¹⁾ Jednak w ciekłych kryształach metoda ta stosowana jest rzadko, a wyniki nie są dostatecznie dokładne ze względu na małą stabilność temperatury i wpływ częstości stosowanej fali dźwiękowej na wynik pomiaru.⁽¹³²⁾

7. Metodyka pomiarów

7.1. Specyfika pomiarów w badaniach efektów przedprzejściowych

Efekty przedprzejściowe związane z osobliwościami własności termodynamicznych w przejściu fazowym charakteryzują odpowiednie wykładniki krytyczne. Zgodnie z definicją wykładnika krytycznego (wzór 4.19) dla jego wyznaczenia konieczne jest badanie własności wykazującej osobliwość możliwie blisko przejścia fazowego. Zmienną w takich badaniach jest najczęściej temperatura. Właściwy wykładnik krytyczny otrzymuje się w granicy $T \rightarrow T_c$.

Praktycznie wykładniki krytyczne wyznacza się z punktów pomiarowych leżących w zakresie $|T - T_c|/T_c$ (temperatury zredukowanej) $10^{-5} < t = |T - T_c|/T_c < 10^{-2}$ (trzy dekady). Dla zmierzenia kilku punktów w warunkach równowagi termodynamicznej przy temperaturze zredukowanej rzędu 10^{-5} , trzeba zbliżyć się do temperatury przejścia fazowego na odległość mniejszą od 1 mK z krokiem temperaturowym ok. 5 mK. Jest to możliwe tylko w nielicznych eksperymentach i dlatego np. w pomiarach ciepła właściwego C_p zwykle stosowany jest skaninyg temperaturowy. W precyzyjnym skaninygowym kalorymetrze adiabatycznym⁽⁴²⁾ przy najwolniejszych przebiegach szybkość zmian temperatury wynosiła 14 mK/h. Przy szybszych przebiegach punkty leżące blisko przejścia fazowego muszą być wyłączone z obliczeń jako zbyt dalekie od równowagi. Podobnie w często ostatnio stosowanej kalorymetrii zmiennoprądowej,⁽¹³³⁻¹³⁵⁾ ze względu na oscylacje temperatury o amplitudzie rzędu 10 mK, punkty z tego zakresu poniżej i powyżej temperatury przejścia nie mogą być brane pod uwagę.

W niniejszej pracy badano efekty przedprzejściowe temperaturowych zależności objętości molowej, rozszerzalności termicznej i izotermicznej ściśliwości. Przy pomiarach objętości wykonywanych w warunkach równowagi termicznej z krokiem temperaturowym $\Delta T \cong 5$ mK konieczne jest aby fluktuacje temperatury w termostacie były co najmniej o rząd wielkości mniejsze. Również błąd pomiaru objętości powinien być znacznie mniejszy od efektu zmiany objętości przy zmianie temperatury o 5 mK. Wobec takiej konieczności dopracowano układ termostatu i regulacji temperatury

osiągając stabilność ± 0.1 mK w temperaturach bliskich 30°C , a ± 0.5 mK w temperaturze powyżej 80°C . Osiągnięta czułość dylatometru oszacowana w jednostkach zmian wysokości słupa rtęci w kapilarze wynosi $0.2 - 0.5$ mm/mK, zależnie od ilości i rozszerzalności termicznej badanej substancji. Przy czułości układu 0.5 mm/mK wynikającej z dużej rozszerzalności termicznej próbki blisko przejścia fazowego I-rzędu nawet w temperaturze powyżej 80°C nie zaobserwowano termicznych oscylacji poziomu rtęci w kapilarze, co przy rozdzielczości katetometru 0.01 mm odpowiada stabilności temperatury próbki na poziomie ± 20 μK .

W bezpośrednich pomiarach ściśliwości w funkcji temperatury konieczne jest stosowanie możliwie niskiego nadciśnienia, żeby dla punktów leżących powyżej T_c , zwiększenie ciśnienia nie spowodowało przejścia do fazy niskotemperaturowej. Nadciśnienie ok. 1 bar powoduje przesunięcie temperatury przejścia o $20 + 30$ mK i punkty znajdujące się w tej odległości od T_c nie mogą być traktowane jako poprawnie zmierzone.

Efekt zmiany objętości odpowiadający zadanemu przyrostowi ciśnienia musi być wielokrotnie większy od zmian wynikających z rozszerzalności termicznej i fluktuacji temperatury. Problem ten zostanie przedyskutowany w rozdz. 7.4.4 poświęconym analizie błędów eksperymentu.

Kolejną ważną sprawą jest czas oczekiwania na równowagę po każdej zmianie temperatury czy ciśnienia. Czas potrzebny na rozproszenie ciepła wydzielanego przy sprężaniu jest niewiele krótszy od czasu oczekiwania po każdej zmianie temperatury i w naszych pomiarach wynosił zwykle $0.5 + 1$ godz.

Z koniecznością zmierzenia wielu punktów w bliskim otoczeniu przejścia fazowego wiąże się czas trwania eksperymentu (np. przy przejściu SmA-N w 8 CB w zakresie 1K zmierzono objętość w 80 temperaturach, a w każdej temperaturze przy dwóch ciśnieniach). Przy badaniach substancji wykazujących, kilka przejść fazowych wykonanie całej serii pomiarowej zajmuje $3 - 4$ miesięcy. Aparatura musi w tym okresie pracować nieprzerwanie i bezawaryjnie ponieważ każde gwałtowne schłodzenie próbki może spowodować jej skrzepnięcie lub nieodwracalne przesunięcie teflonowego rdzenia kranu w dylatometrze i przesunięcie krzywej $V(T)$. Po każdym takim wypadku konieczne jest powtórzenie serii pomiarów.

7.2. Opis wykonanych dylatometrów

Pierwszy z wykonanych w niniejszej pracy dylatometrów (rys. 15a) był zrobiony z kwarcu w celu uniknięcia błędów związanych z termiczną rozszerzalnością szkła. Liniowa rozszerzalność termiczna pyrexu wynosząca $3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ jest jednak tak mała, że przy konstruowaniu następnych wersji dylatometrów zrezygnowano z kwarcu jako materiału dużo trudniejszego w obróbce i kruchego. Połączenie kwarcowego dylatometru z kranem firmy Young z pyrexu wymagało zastosowania przejścia przez różne gatunki szkła i skomplikowało kształt zbiornika. Kran teflonowy umożliwia napełnienie dylatometru pod próżnią odgazowanym uprzednio ciekłym kryształem. Powoduje jednak błąd systematyczny w wyznaczonej gęstości ponieważ bezwzględna objętość dylatometru nie jest ściśle odtwarzana po każdym otwarciu kranu. Błąd systematyczny nie większy od 0.03% nie ma znaczenia z punktu widzenia badania zjawisk towarzyszących przejściom fazowym. Główna wada dylatometru I wynika z faktu, że w trakcie pomiaru kapilara o średnicy wewn. 1 mm wypełniona jest ciekłym kryształem. W tej sytuacji możliwe było wykonywanie pomiarów wyłącznie przy rosnącej temperaturze, a każde przypadkowe przegrzanie próbki powodowało błędy wynikające z pozostającej na ściankach kapilary powyżej menisku niewielkiej ilości substancji.

W następnej wersji dylatometru (rys. 15b) istotną zmianą w konstrukcji było wyprowadzenie kapilary o średnicy wewn. 0.5 mm z dolnej części zbiornika, co pozwoliło na zastosowanie rtęci wypełniającej kapilarę i dolną część zbiornika. Przy tym rozwiązaniu możliwe jest wykonywanie pomiarów zarówno przy rosnącej jak i przy malejącej temperaturze. Wynikł jednak problem kompensowania zmieniającego się w trakcie pomiarów ciśnienia słupa rtęci w kapilarze. Przy długości kapilary 35 - 40 cm różnica ciśnień między pierwszymi pomiarami (menisk rtęci w dolnej części kapilary) i końcowymi (menisk w górnej części) wynosi ok. 0.5 bar i może spowodować błąd wynikający ze ściśliwości cieczy i rozciągania zbiornika dylatometru. Wielkość tego błędu liczonego w stosunku do objętości całej kapilary może dochodzić do 2.5%.

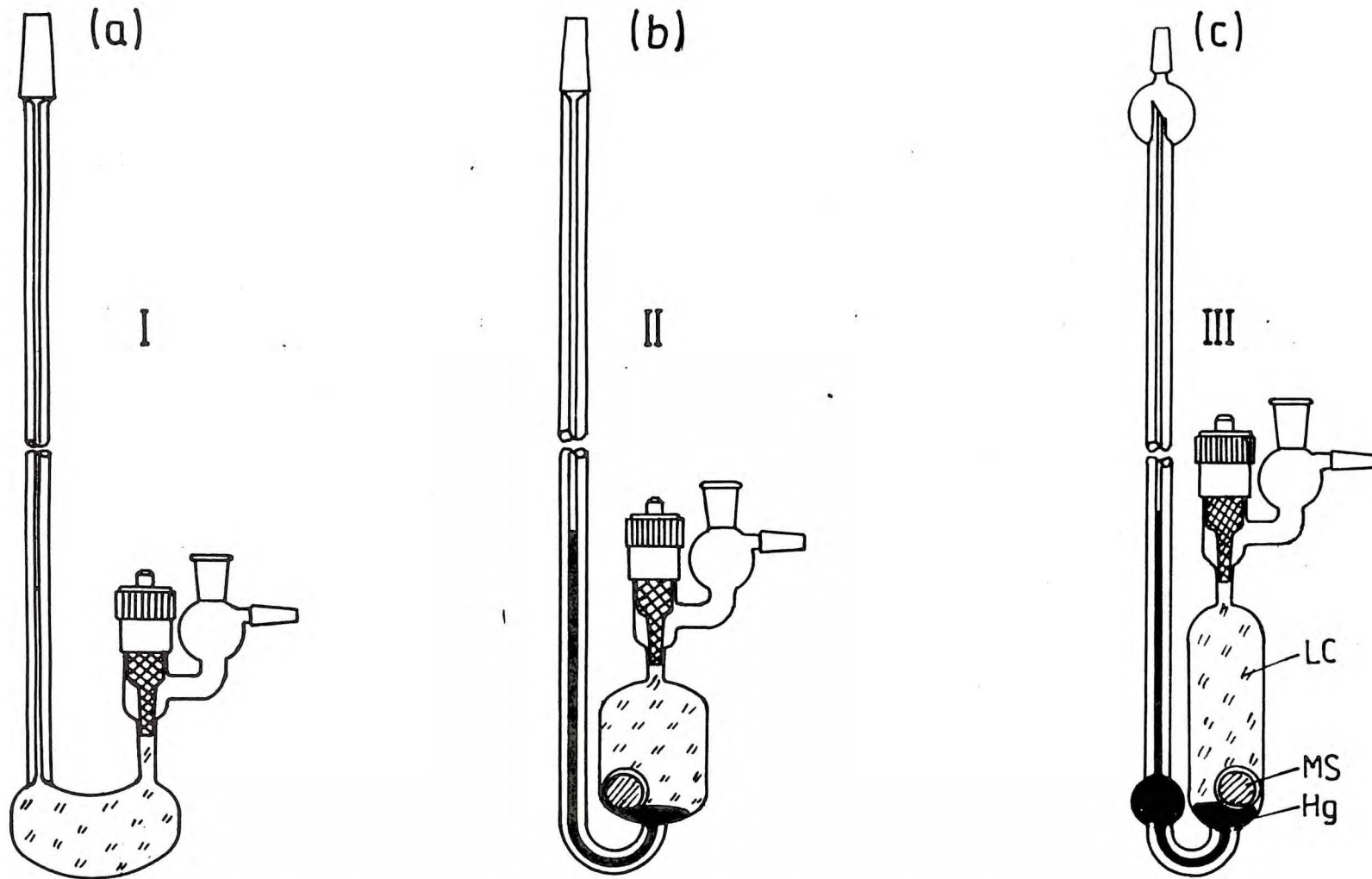
Dla kompensacji nadciśnienia rtęci w kapilarze wytwarza się nad rtęcią odpowiednie podciśnienie. Służy do tego zewnętrzny mano-

metr rtęciowy przyłączony do kapilary. Kompensację nadciśnienia i odpowiednie poprawki opisano dokładniej w rozdz. 7.4.1 i 7.4.2.

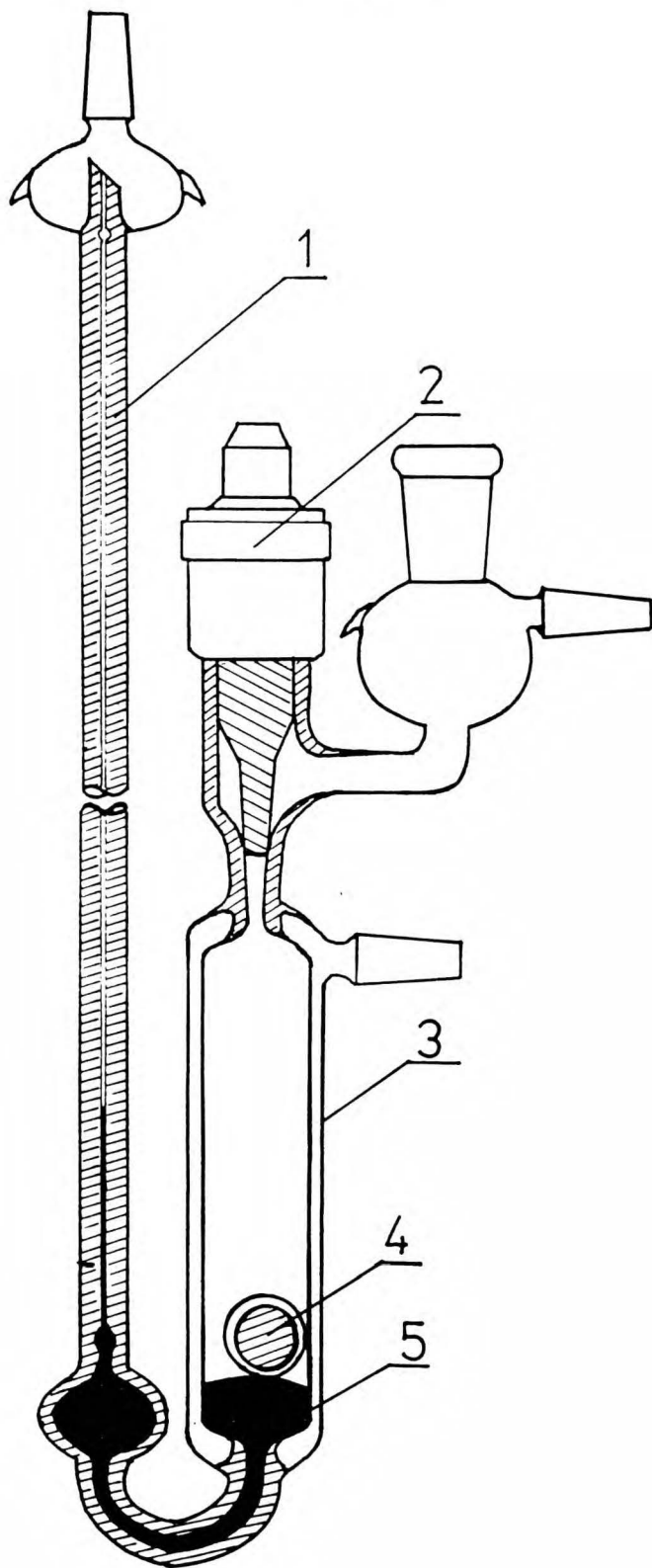
Kolejny III dylatometr (rys. 15c) został wyposażony w banieczkę w dolnej części kapilary. Zapobiega ona wciągnięciu powietrza do napełnionego w wyższej temperaturze dylatometrze w momencie, gdy musi on być ochłodzony do temperatury pokojowej i zważony przed pomiarem.

W związku ze zwiększaniem czułości kolejnych dylatometrów i stosowaniem kapilar o coraz mniejszej średnicy wewnętrznej zmniejszał się ich zakres pomiarowy. Dylatometr III ze zbiornikiem o pojemności ok. 12 cm^3 i z kapilarą o średnicy wewnętrznej 0.3 mm pozwala na pomiary w zakresie temperatury ok. 3.5 K . W celu zwiększenia zakresu pomiarowego zastosowano banieczkę z przelewem nad kapilarą, do którego w momencie, gdy menisk osiągnie górę kapilary przelewa się rtęć w ilości nieco mniejszej od objętości kapilary (zwykle $6 \div 7$ kropel) przez podgrzanie dylatometrze o $3 \div 4 \text{ K}$.

Ostatni, IV dylatometr został przystosowany do równoczesnych pomiarów objętości i izotermicznej ściśliwości w funkcji temperatury. Jak to pokazały pierwsze pomiary ściśliwości z użyciem III dylatometrze, nawet stosunkowo niskie nadciśnienie ok. 0.8 bar powoduje rozciągnięcie szklanego zbiornika dylatometrze o objętość porównywalną ze zmianą objętości cieczy zawartej w zbiorniku. Aby uniknąć stosowania poprawki stanowiącej 100% wielkości mierzonej skonstruowano IV dylatometr (rys. 15d) z zewnętrznym płaszczem ciśnieniowym pozwalającym na wyrównanie ciśnień wewnątrz i na zewnątrz zbiornika o kalibrowanej objętości. Odległość między ścianką zbiornika i zewnętrznego płaszcza ciśnieniowego wynosi ok. 1 mm . W trakcie pomiaru przestrzeń w płaszczu ciśnieniowym jest wypełniona nietłną cieczą (heksadekanem) poprawiającą przewodzenie ciepła. Bańka pod kapilarą stanowi ok. $1/5$ objętości dylatometrze i też powinna mieć płaszcz ciśnieniowy. Ze względu na trudności w wykonaniu takiego dylatometrze zastosowano jedynie grubsze szkło w ściankach bańki, a jej rozszerzanie się przy nadciśnieniu zostało uwzględnione jako poprawka wyznaczona doświadczalnie. Szczegóły dotyczące sposobu połączenia dylatometrze z układem manometrów opisano w rozdz. 7.3.2, a stałe kalibracji wszystkich dylatometrów zebrano w rozdz. 7.4.3.



Rys. 15. Dylatometry skonstruowane w ramach niniejszej pracy /dylatometr IV przedstawiono na następnej stronie/: LC - ciekły kryształ, MS - mieszadło magnetyczne, Hg - rtęć; stałe kalibracji dylatometrów zestawiono w Tab. 7.1., str. 70.



Rys. 15d. Dylatometr IV przystosowany do pomiarów ścisłości (stałe kalibracji w Tabeli 7.2., str. 71): 1 - kapilara o śr. wewn. 0.3 mm, 2 - teflonowy zawór iglicowy Younga, 3 - płaszcz ciśnieniowy, 4 - mieszadło magnetyczne, 5 - rtęć.

7.3. Aparatura pomiarowa

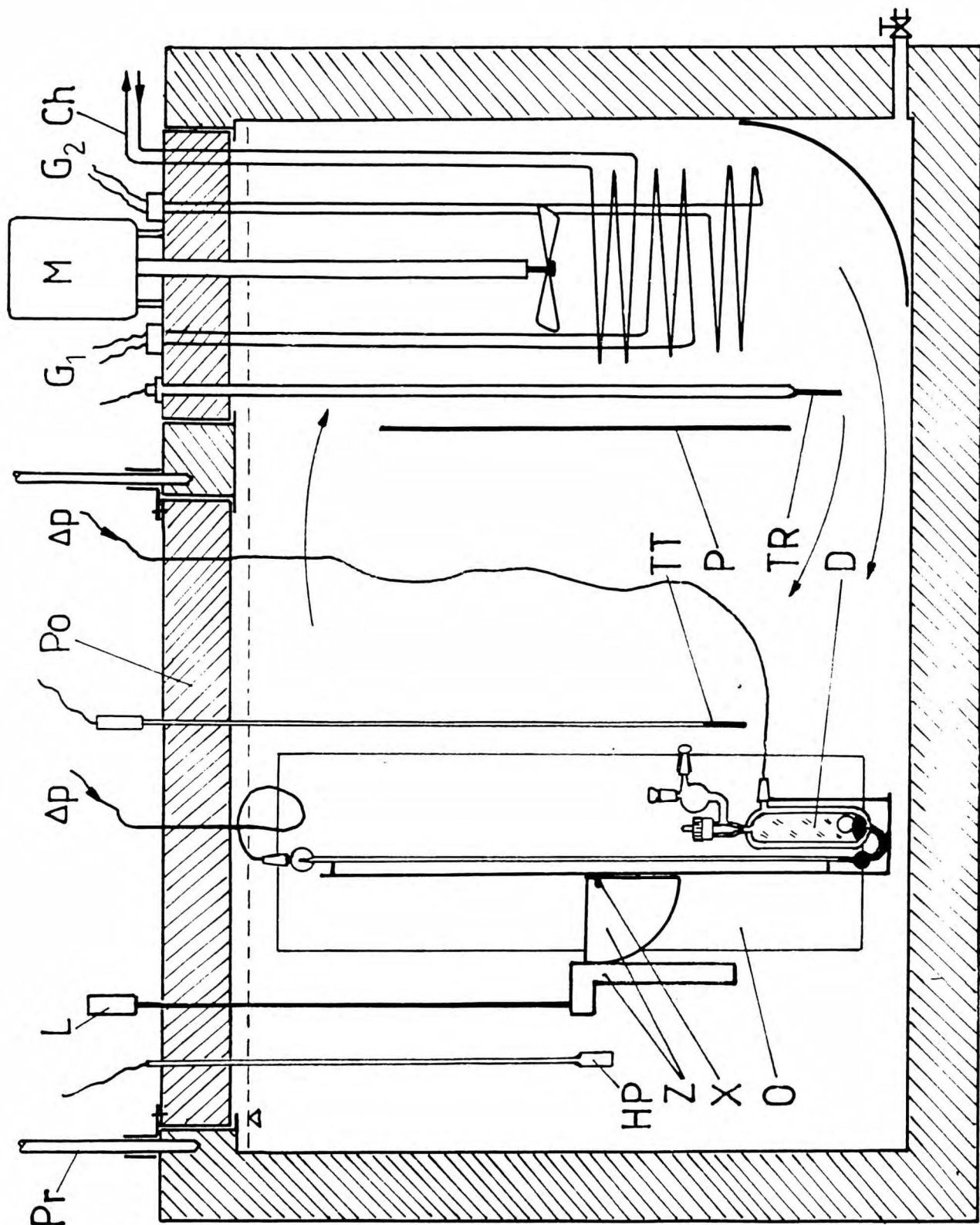
7.3.1. Termostat i regulacja temperatury

Termostat używany w niniejszej pracy został skonstruowany i wykonany przy współpracy warsztatów IChF PAN. Ponieważ w Zakładzie III IChF powstało wcześniej kilka podobnych termostatów (m. in. dr S. Wieczorka) nabyte doświadczenie pozwoliło nam opracować optymalny układ termostatowania.

Rys. 16 przedstawia schemat termostatu, na którym zaznaczono miejsce i sposób zamocowania dylatometru. Mosiężny, niklowany zbiornik termostatu zawierający ok. 70 dm^3 wody jest izolowany od otoczenia warstwą waty szklanej, marynitem (materiał cementowo-azbestowy) i drewnem. W przedniej i tylnej ścianie termostatu usytuowane są okna o wymiarach $150 \times 390 \text{ mm}$ z płaskorównoległymi szybami o grubości 10 mm . Okna te umożliwiają precyzyjne pomiary optyczne poziomu rtęci w kapilarze dylatometru, a także obserwację próbki w trakcie pomiarów.

Rama, na której zawieszają się dylatometr nie została pokazana na schemacie. Rama ta jest przymocowana do ruchomej pokrywy, Po, poruszającej się po prowadnicach Pr. Dylatometr mocuje się sprężynkami do uchwyty połączonego z zębatką Z, której oś obrotu X, zawieszona jest na ramie. Niewielkie ruchy obrotowe zębatki stanowiącej $1/4$ koła umożliwia druga, prosta zębatka połączona z prętem L. Mechanizm ten służy do precyzyjnego pionowego ustawienia kapilary dylatometru. Niedaleko dylatometru umieszczony jest platynowy termometr oporowy Tinsley'a typ 3187SA o oporności 25Ω oraz czujnik termometru kwarcowego Hewlett-Packard HP 2801A. Opór termometru oporowego jest mierzony za pomocą zmiennoprądowego mostka o siedmiu dekadach z dokładnością do $10^{-5} \Omega$. Dokładność ta odpowiada precyzji pomiaru temperatury 10^{-4} K . Cyfrowy termometr kwarcowy HP2801A o rozdzielczości 10^{-4} K jest sprzężony z drukarką i służy jako monitor temperatury i jej stałości.

W prawej części termostatu oddzielonej przegrodą P umieszczone jest mieszadło napędzane silnikiem trójfazowym o mocy 0.09 kW i o obrotach 1410 min.^{-1} W tej samej części znajdują się grzałki G1 i G2 o mocy 1.4 kW każda. Jedna z grzałek zasilana jest przez stabilizator i autotransformator dla zapewnienia



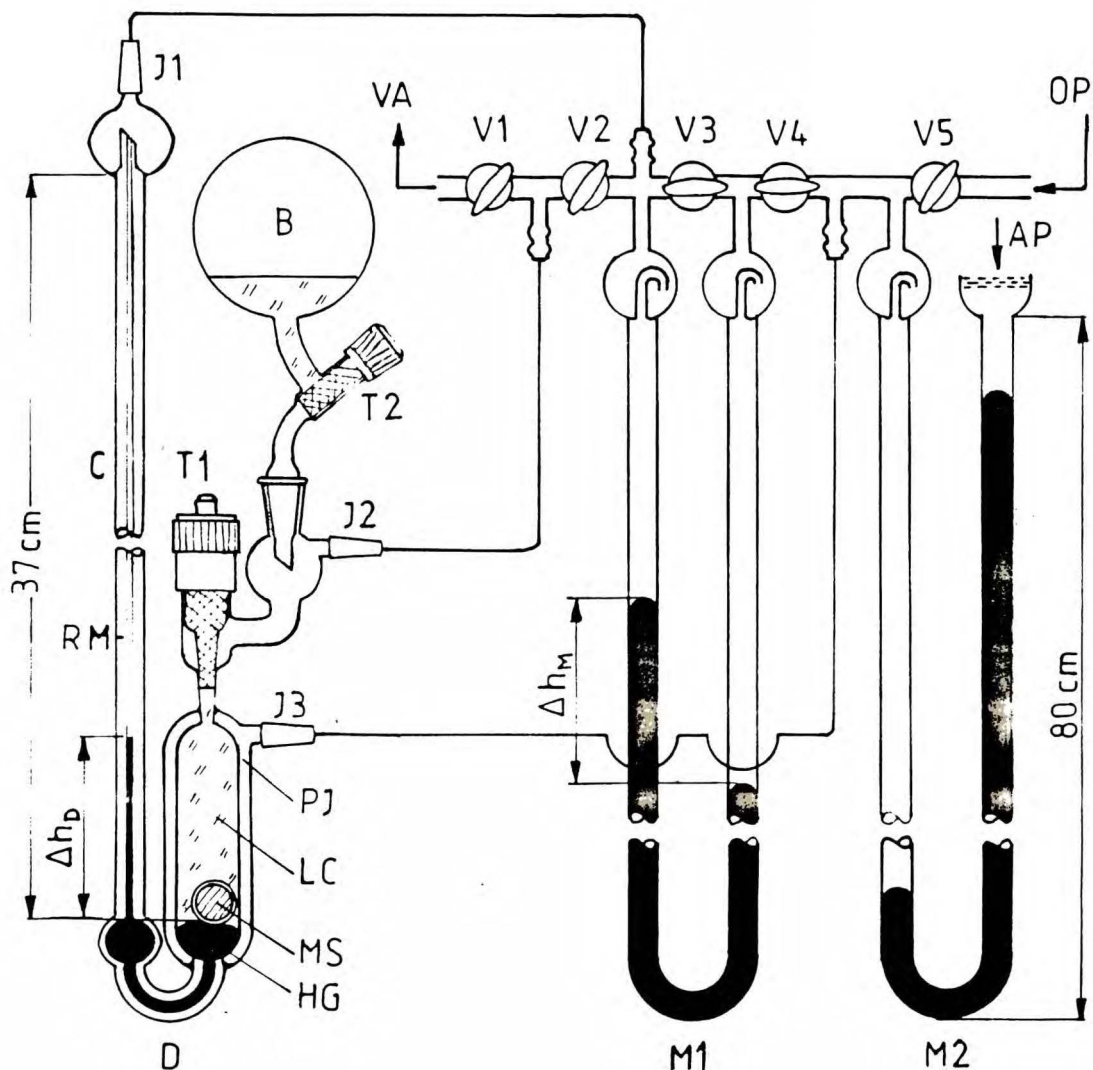
Rys. 16. Schemat termostatu: D - dylatometr, TR - czujnik regulatora temperatury, P - przegroda, TT - platynowy czujnik termometru, gazowego Tinsleya, O - okno, X - oś obrotu i zawieszenie uchwyty dylatometru, Z - zębalki, HP - czujnik termometru kwarcowego Hewlett-Packarda, Pr - prowadnice pokrywy, L - pręt do pionowego ustawienia dylatometru, Po - ruchoma pokrywa, G₁, G₂ - grzałki, M - mieszadło, Ch - chłodnica.

stałego dogrzewania termostatu. Używana jest tylko przy pracy w temperaturze powyżej 45 °C. Druga grzałka jest połączona z proporcjonalno-całkująco-różniczkującym (PID) regulatorem temperatury UNIPAN 650 przez wzmacniacz mocy UNIPAN 651. Czujnikiem układu regulacji temperatury jest platynowy termometr oporowy TR o oporności 100Ω. Termometr ten o małej bezwładności połączony z regulatorem PID (UNIPAN 650) jest umieszczony w głównym strumieniu wody przepływającej pod przegrodą. Chłodnica jest używana przy pracy w temperaturze poniżej 40 °C i jest zasilana wodą z sieci wodociągowej poprzez zbiornik stabilizujący ciśnienie wody, a zatem zapewniający jej stały przepływ przez chłodnicę.

Opisany układ przy odpowiednim doborze nastaw regulatora tj. wzmocnienia, czasu całkowania i czasu różniczkowania zapewnia stabilność temperatury w termostacie od ± 0.1 mK w zakresie 20-40°C do ± 0.5 mK w temperaturze 80 °C. Tak wysoką stabilność temperatury można utrzymać przez kilka godzin przy stałej temperaturze w pokoju (± 1 °C). W kilkudniowym przedziale czasowym temperatura jest stała z dokładnością do kilku mK. Do nastawiania żądanej temperatury zastosowano zewnętrzną opornicę dekadową MDR-93-6aa o klasie dokładności 0.05 dającą możliwość zmian oporu o 0.01Ω co odpowiada skokowej zmianie nastawionej temperatury o 10 mK. Zmiany temperatury z krokiem 5 mK realizowane są przez włączenie równoległe do opornicy oporu 12MΩ. Przy nastawionym oporze opornicy 250Ω odpowiadającym temperaturze 50 °C równoległe włączenie oporu 12 MΩ daje opór wypadkowy 249.9947Ω i odpowiada temperaturze o 5.3 mK niższej.

7.3.2. Dylatometr z układem do pomiaru i kompensacji ciśnienia

Schemat połączeń dylatometru z układem próżniowo-ciśnieniowym pokazano na rys. 17. Złącza J1 - J3 są to szklane szlify stożkowe o śr. 7 mm i służą do połączenia dylatometru grubościennymi węzłami gumowymi z układem kranów i dwóch manometrów rtęciowych o długości 800 mm. W układzie zastosowano krany próżniowe HV (Quickfit) ze sprężynami pozwalającymi na ich zastosowanie do niewielkich nadciśnień. Połączenie dylatometru z próżnią (strzałka VA) jest



Rys. 17. Schemat układu pomiarowego: D - dylatometr; C - kapilara; RM - punkt odniesienia w pomiarach poziomu rtęci w kapilarze; PJ - płaszcz ciśnieniowy; LC - próbka ciekłego kryształu; MS - mieszadło magnetyczne; HG - rtęć; T1 - teflonowy kran iglicowy; T2 - kran teflonowy; B - zbiorniczek z odgazowaną próbką; M1 i M2 - manometry rtęciowe; J1-J3 - złącza stożkowe; V1-V5 - krany próżniowe; VA - próżnia; OP - próżnia; OP - nadciśnienie; AP - ciśnienie atmosferyczne.

niezbędne przy odgazowywaniu rtęci w dylatometrze i przy napełnianiu dylatometru próbką uprzednio odgazowaną w naczyniu B.

Do wytwarzania nadciśnienia do 1 bar służy ściskana ręcznie gumowa gruszka. Nadciśnienie to mierzy się manometrem M2, którego jedno ramię jest połączone z atmosferą przez filtr ceramiczny. To samo nadciśnienie doprowadzone jest do płaszcza ciśnieniowego dylatometru, PJ, przez złącze J3. Dążąc do możliwie dokładnego wyrównania ciśnień wewnątrz dylatometru i w płaszczu ciśnieniowym trzeba, aby ciśnienie doprowadzone do kapilary było mniejsze o ciśnienie słupa rtęci w kapilarze Δh_D . Dlatego tę samą różnicę ciśnień $\Delta h_M = -\Delta h_D$ utrzymuje się między ramionami manometru M1. W tej sytuacji w prawym ramieniu manometru M1 panuje to samo ciśnienie co w płaszczu zewnętrznym PJ, a do kapilary doprowadzone jest ciśnienie o Δh_M mniejsze. Niewielkie różnice Δh_D i Δh_M wynikające z niedokładnego nastawienia, a także z różnicy temperatury rtęci w dylatometrze i w manometrze uwzględniane są jako poprawki (rozdz. 7.4.2). Wszystkie różnice poziomów rtęci w dylatometrze i w manometrach mierzy się katetometrem firmy WILD (Szwajcaria) o rozdzielczości 0.01 mm.

7.4. Metodyka pomiarowa

7.4.1. Wyznaczenie objętości molowej

Próbka ciekłego kryształu musi być przed pomiarem dokładnie odgazowana. W tym celu naczynie B (rys. 17) z ciekłym kryształem łączy się bezpośrednio z próżnią i odgazowuje się próbkę przez kilkakrotne topienie i zamrażanie. Do dokładnie zważonego dylatometru wprowadza się strzykawką 2 - 3 cm³ oczyszczonej⁽¹³⁶⁾ i odgazowanej rtęci, po czym waży się dylatometr z rtęcią. Płaszcz ciśnieniowy PJ napełnia się heksadekanem w celu poprawienia przewodnictwa cieplnego. Następnie dylatometr z rtęcią mocuje się na ramie pod uniesioną pokrywą termostatu i łączy się z układem manometrów zgodnie ze schematem pokazanym na rys. 17. Przy zamkniętych kranach V3 i T2, a otwartych pozostałych, łączy się dylatometr z próżnią VA i odgazowuje się rtęć lekko podgrzewając, żeby uniknąć strat przez odparowanie. Odgazowanie to ma głównie na celu wyciągnięcie powietrza zamkniętego między ściankami i rtęcią, a także zdesorbowanie pary wodnej.

W celu napełnienia dylatometru ciekłym kryształem umieszcza się go w termostacie tak, aby w wodzie zanurzony był tylko zbiornik poniżej przewężenia pod kranem T1. W termostacie utrzymywana jest temperatura, od której zacznie się seria pomiarowa. Przy otwartym kranie T1, utrzymując próżnię wolno przelewa się ciekły kryształ otwierając kran T2. Naczynie B i górna (wynurzona z wody) część dylatometru jest ogrzewana suszarką lub mikropalnikami tak, aby spływający ciekły kryształ był fazą izotropową. Dopiero w dylatometrze następuje przejście do fazy niskotemperaturowej.

Po napełnieniu dylatometru nie pozostawiając powietrza, zamyka się krany T1 i T2, i ostrożnie zapowietrza się układ otwierając kran V4. Odłącza się naczynie B i po zamknięciu szlifów i złącza J2 korkami zanurza się cały dylatometr w termostacie zamykając pokrywę. Następnie przez niewielki obrót zębatego Z (rys. 16) dokładnie ustawia się kapilarę dylatometru w pozycji pionowej.

Katetometrem mierzy się różnicę poziomów rtęci w kapilarze i w zbiorniku, Δh_D . Na manometrze M1 tak dobiera się podciśnienie, żeby otrzymać różnicę poziomów $\Delta h_M = -\Delta h_D$. W tym celu przy otwartych kranach V2, V4 i V5, a zamkniętych V1 i V3 obniża się ciśnienie w kapilarze i w lewym ramieniu manometru M1 otwierając ostrożnie kran V1.

Oczekując na równowagę termiczną (ok. 1 godz.) trzeba uderzać w kapilarę, aby uniknąć błędów wynikających z przyklejania się rtęci do ścianek kapilary. Czas oczekiwania na równowagę można skrócić mieszając próbkę przez podnoszenie i opuszczanie magnesem zatopionej w szkle stalowej kulki stanowiącej mieszadło magnetyczne. Mieszanie jest możliwe tylko w fazach nematycznej lub izotropowej. W lepkich fazach smektycznych podniesienie magnesem mieszadła MS okazało się niemożliwe.

Po osiągnięciu równowagi termicznej i gdy po uderzeniu w kapilarę nie obserwuje się zmian poziomu rtęci w kapilarze dokonuje się pomiaru tego poziomu względem naciętej na kapilarze cienkiej kreski. Mierzy się również różnicę poziomów rtęci w manometrze M1 i temperaturę rtęci T_M , a także ciśnienie atmosferyczne.

W ten sposób wykonuje się pomiary objętości w funkcji temperatury z dowolnym krokiem temperaturowym od 5 mK do 0.5 K. Długość kapilary pozwala na dokonywanie pomiarów w zakresie do 4 K. Możliwość poszerzenia zakresu pomiarowego zapewnia przelew

na górze kapilary. Gdy przy rosnącej temperaturze poziom rtęci osiągnie górny koniec kapilary, po zmierzeniu poziomu rtęci w kapilarze podnosi się temperaturę w termostacie tak, aby część rtęci o objętości nieco mniejszej od objętości kapilary (ok. 6 kropel) przelała się do banieczki. Po schłodzeniu termostatu do tej samej temperatury, w której dokonano pomiaru na górze kapilary, ponownie mierzy się poziom rtęci już w dolnej części kapilary. Z różnicy poziomów (z uwzględnieniem wszystkich poprawek) oblicza się objętość przelanej rtęci. Zmieniająca się ilość rtęci w dylatometrze jest uwzględniona w opisanych niżej obliczeniach. Możliwość kilkakrotnego odejmowania rtęci z dylatometru pozwala na pomiary w zakresie 20 ± 85 °C (ograniczenie to wynika z zastosowania wody jako medium w termostacie).

Przy wymaganej precyzji pomiarów objętości na poziomie poniżej 1 ppm konieczne jest uwzględnienie kilku poprawek. Zmiany ciśnienia w dylatometrze, a także zmiany ciśnienia atmosferycznego sprawiają, że konieczne jest sprowadzenie zmierzonej wysokości h , menisku w kapilarze do ciśnienia normalnego 1.01325 bar. W tym celu wyznacza się całkowitą ściśliwość układu $(\Delta h/\Delta p)_{tot}$ mierzoną w milimetrach wysokości słupa rtęci w kapilarze na 1 Torr nadciśnienia w dylatometrze. Poprawka ta uwzględnia ściśliwość rtęci i ciekłego kryształu, a także rozciąganie się (ściskanie) zbiornika dylatometru pod wpływem nadciśnienia (podciśnienia). Wyznaczenie tej poprawki opisano w rozdz. 7.4.2. dotyczącym pomiaru ściśliwości. Przeliczenia zmierzonej wysokości h na wysokość h_0 na jakiej znalazłby się menisk rtęci przy ciśnieniu w dylatometrze równym 1.01325 bar (760 Torr) dokonuje się wg wzoru:

$$h_0 = h - \left(\frac{\Delta h}{\Delta p}\right)_{tot} \left(\Delta h_D \cdot \frac{\rho_T}{\rho_0} + \Delta h_{M1} \cdot \frac{\rho_M}{\rho_0} + p_{at} - 760\right) \quad (7.1)$$

gdzie: h_0 - wysokość słupa rtęci w kapilarze względem kreski odniesienia, sprowadzona do ciśnienia normalnego,

h - zmierzona wysokość rtęci względem kreski,

$\left(\frac{\Delta h}{\Delta p}\right)_{tot}$ - ściśliwość układu wyznaczona doświadczalnie (rozdz. 7.4.2.),

Δh_D - różnica poziomów rtęci w kapilarze i w zbiorniku dylatometru,

Δh_{M1} - różnica poziomów rtęci w manometrze M1 ($\Delta h_{M1} < 0$),

- ρ_M - gęstość rtęci w manometrze
 ρ_T - gęstość rtęci w dylatometrze w temperaturze termostatu,
 ρ_0 - gęstość rtęci w temp. 273.15 K,
 p_{at} - ciśnienie atmosferyczne.

Do przeliczenia wysokości słupa rtęci w kapilarze na objętość molową ciekłego kryształu konieczna jest znajomość stałych kalibracji dylatometru (rozd. 7.4.3) tj. objętości V_0 (do zaznaczonej kreski) i przekroju kapilary S , a także masy rtęci m_{Hg} i masy ciekłego kryształu m_{LC} . Masę ciekłego kryształu wyznacza się ważąc dylatometr po skończonej serii pomiarowej. Ważenie przed pomiarem jest niemożliwe ponieważ próbka może skrzepnąć w temperaturze pokojowej. Przygotowanie dylatometru do ważenia po pomiarze wymaga dokładnego wypłukania nadmiaru ciekłego kryształu powyżej kranu T1 i heksadekanu z płaszcza ciśnieniowego. Pomiar masy jest jedynie potrzebny dla wyznaczenia wartości objętości molowej.

Uzyskane w wyniku ważenia masy rtęci i ciekłego kryształu są pomniejszane o masę wypartego powietrza. Rzeczywiste masy były obliczane wg wzoru

$$m = m'(1 + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{\lambda}{\delta}) \quad (7.2)$$

gdzie: m' - masa uzyskana z ważenia

λ - gęstość powietrza (przyjmowano $\lambda = 0.0012 \text{ g/cm}^3$)

ρ - gęstość ważonej substancji

δ - gęstość odważników (w g/cm^3).

Objętość ciekłego kryształu wynosi

$$v = v_0 + sh_0 - v_{Hg} \quad (7.3)$$

przy czym objętość rtęci v_{Hg} oblicza się z temperaturowej zależności podanej wzorami (7.15) i (7.16) w rozdz. 7.4.3.

Do interpretacji wyników przelicza się dane objętości na objętość molową:

$$V_{LC} = \frac{v M_{LC}}{m_{LC}} \quad (7.4)$$

Analiza błędów pomiaru zostanie omówiona w rozdz. 7.4.4.

7.4.2. Wyznaczenie współczynnika ściśliwości izotermicznej

Izotermiczną ściśliwość próbki ciekłego kryształu wyznacza się bezpośrednio mierząc objętość przy dwóch różnych ciśnieniach w tej samej temperaturze. Po zmierzeniu objętości przy ciśnieniu bliskim atmosferycznemu (rozdz. 7.4.1) wytwarza się w układzie nadciśnienie ok. 0.8 bar. To samo nadciśnienie jest doprowadzone do lewego ramienia manometru M2, do płaszcza dylatometru i do prawego ramienia manometru M1 (kran V4 pozostaje otwarty w trakcie pomiaru). Zwiększając ciśnienie w M2, ostrożnie otwiera się kran V3, żeby zwiększyć też ciśnienie w kapilarze, zachowując jednak różnicę poziomów rtęci w manometrze M1 ($\Delta h_{M1} = -\Delta h_D$). Tym sposobem ciśnienie w kapilarze jest mniejsze o Δh_{M1} od ciśnienia w M2 i w płaszczu PJ, dzięki czemu ciśnienie w dylatometrze p_D jest w przybliżeniu równe ciśnieniu w płaszczu p_{PJ} i nie popełnia się błędu wynikającego z rozciągania zbiornika dylatometru pod wpływem różnicy ciśnień $p_D - p_{PJ}$. W przypadku niedokładnego wyrównania tych ciśnień konieczne jest uwzględnienie poprawki.

Po zwiększeniu ciśnienia w dylatometrze trzeba odczekać przed pomiarem ok. 1/2 - 1 godziny żeby odprowadzone zostało ciepło wydzielone w wyniku sprężania. Przy wzroście ciśnienia nawet tak małym jak 0.8 bar w warunkach adiabatycznych temperatura próbki może się podnieść o ok. 15 mK. Wynika to z zależności

$$\Delta T = \frac{TV\alpha_p}{C_p} \cdot \Delta p \quad (7.5)$$

w której przyjęto średnie wartości $T = 300 \text{ K}$, $V = 300 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_p = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ i $C_p = 600 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Gdy układ wróci do równowagi ponownie mierzy się objętość. Na zmianę objętości $\Delta v = s \cdot \Delta h$ związaną ze zwiększeniem ciśnienia o Δp składa się ściśliwość ciekłego kryształu, ściśliwość rtęci i odkształcenie dylatometru.

Ciśnienie w dylatometrze oblicza się wg wzoru:

$$p_D = \Delta h_D \rho_{Tg} + (\Delta h_{M1} + \Delta h_{M2}) \rho_{Mg} + p_{at} \quad (7.6)$$

(oznaczenia takie jak we wzorze 7.1).

Różnica ciśnień przy pomiarze ściśliwości wynosi

$$p = p_D^{II} - p_D^I, \quad (7.7)$$

a p_D^{II} jest ciśnieniem w dylatometrze przy $\Delta h_{M2} \approx 0.8$ bar
i p_D^I - ciśnienie w dylatometrze przy $\Delta h_{M2} = 0$.

W każdym przypadku oblicza się również ciśnienie w płaszczu dylatometru

$$p_{PJ} = \Delta h_{M2} \rho_M g + p_{at} \quad (7.8)$$

Ponieważ w warunkach eksperymentu trudno jest tak dobrać Δh_{M1} , żeby $p_D = p_{PJ}$, konieczne jest uwzględnienie poprawki. Dla wyznaczenia tej poprawki w każdej badanej fazie kilkakrotnie wyznacza się stosunek zmiany wysokości rtęci Δh do przyłożonego nadciśnienia Δp przy odpowiedniej kompensacji ciśnienia w płaszczu. Wielkość ta oznaczona jako $(\Delta h/\Delta p)_{comp}$ jest wyrażaną w mm/Torr łączną ściśliwością zawartości dylatometru. Taki sam stosunek $(\Delta h/\Delta p)_{tot}$ wyznacza się bez kompensacji ciśnienia w płaszczu. Na tę wielkość składa się ściśliwość cieczy w dylatometrze i objętość o jaką zwiększa się zbiornik dylatometru pod wpływem ciśnienia. Poprawka na rozciąganie się zbiornika $(\Delta h/\Delta p)_{ex}$ jest równa różnicy

$$\left(\frac{\Delta h}{\Delta p}\right)_{ex} = \left(\frac{\Delta h}{\Delta p}\right)_{tot} - \left(\frac{\Delta h}{\Delta p}\right)_{comp} \quad (7.9)$$

i oznacza zmianę wysokości menisku w kapilarze przypadającą na 1 Torr różnicy ciśnień $p_D - p_{PJ}$. Poprawka ta jest stosunkowo niewielka tj. $(\Delta h/\Delta p)_{ex} = -2.5 \times 10^{-3}$ mm/Torr i jest uwzględniana w obliczeniu

$$\Delta h_{popr} = \Delta h_{zm} + (\Delta h/\Delta p)_{ex}(p_D - p_{PJ}) \quad (7.10)$$

w przypadkach gdy $p_D - p_{PJ} \geq 4$ Torr czyli gdy wartość poprawki przekracza 0.01 mm (błąd odczytu na skali katetometru).

Do obliczenia współczynnika izotermicznej ściśliwości ciekłego kryształu potrzebna jest jeszcze znajomość zależności ściśliwości rtęci⁽¹³⁷⁾ (rozd. 7.4.3) od temperatury, a także poprawki na odkształcenie zbiorniczka pod kapilarą, które wynika z różnicy ciśnień wewnątrz i na zewnątrz dylatometru. Poprawka ta wyznaczona przy kalibracji dylatometru (rozd. 7.4.3) wynosi

$(3.8 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ bar}^{-1}$ i jest bardzo istotna ponieważ stanowi 5-10% mierzonego efektu.

Zmiana objętości Δv związana ze zmianą ciśnienia o Δp po uwzględnieniu wszystkich poprawek wynosi

$$v/\text{cm}^3 = \Delta h_{\text{popr}} \cdot s + \Delta p (v_{\text{Hg}} \beta_{\text{Hg}} + 3.8 \times 10^{-5}) \quad (7.11)$$

gdzie: v_{Hg} - objętość rtęci w dylatometrze

β_{Hg} - współczynnik izotermicznej ścisłości rtęci obliczony ze wzoru (7.18) w rozdz. 7.4.3.

Współczynnik izotermicznej ścisłości ciekłego kryształu oblicza się jako

$$\beta_T = - \frac{\Delta v}{\Delta p (v_{\text{LC}} + \Delta v/2)} \quad (7.12)$$

gdzie v_{LC} jest objętością ciekłego kryształu zmierzoną w temperaturze T przy ciśnieniu atmosferycznym.

7.4.3. Kalibracja dylatometrów

Kalibracja ma na celu wyznaczenie objętości dylatometru i przekroju kapilary. Jako cieczy wzorcowych używano wody i rtęci, dla których dokładnie znane są zależności temperaturowe gęstości, rozszerzalności termicznej i ścisłości.

Do obliczenia gęstości wody używano równania z 7 stałymi podanego przez G.S. Kella⁽¹¹³⁾ i opisującego dane eksperymentalne ze standardowym odchyleniem 0.25 ppm. Równanie to ma postać

$$\rho/\text{gcm}^{-3} = \frac{a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5}{1 + bt} \quad (7.13)$$

gdzie $t = T - 273.15$, a parametry przyjmują wartości:

$$\begin{aligned} a_0 &= 0.9998396 \\ a_1 &= 18.224944 \times 10^{-3} \\ a_2 &= -7.922210 \times 10^{-6} \\ a_3 &= -55.44846 \times 10^{-9} \\ a_4 &= 149.7562 \times 10^{-12} \\ a_5 &= -393.2952 \times 10^{-15} \\ b &= 18.159725 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Współczynnik izotermicznej ścisłości wody obliczano z równania Kella i Whalleya⁽¹³⁸⁾

$$10^6 \beta_{\text{H}_2\text{O}}/\text{bar}^{-1} = 50.9804 - 0.374957t + 7.21324 \times 10^{-3}t^2 + \\ - 64.1785 \times 10^{-6}t^3 + 0.343024 \times 10^{-6}t^4 + \\ - 0.684212 \times 10^{-9}t^5. \quad (7.14)$$

Równanie to opisuje dane $\beta_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ ze standardowym odchyleniem $0.04 \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$.

Wszystkie własności rtęci ważne z punktu widzenia jej zastosowań w pomiarach termodynamicznych są podane w monografii NES⁽¹¹⁴⁾ "Mercury Barometers and Manometers". Podany w tej pracy wielomian 3-go stopnia korelujący temperaturową zależność współczynnika rozszerzalności termicznej rtęci:

$$\alpha_{\text{Hg}}/\text{K}^{-1} = 1.814401 \times 10^{-4} + 7.016 \times 10^{-9}t + 2.8625 \times 10^{-11}t^2 + \\ + 2.617 \times 10^{-14}t^3 \quad (7.15)$$

gdzie $t = T - 273.15$, wykorzystano do obliczania objętości rtęci w dylatometrze wg wzoru

$$v_{\text{Hg}}/\text{cm}^3 = \frac{m_{\text{Hg}}}{\rho_0} (1 + \alpha_{\text{Hg}} \cdot t) \quad (7.16)$$

gdzie: m_{Hg} - masa rtęci w dylatometrze,

ρ_0 - gęstość rtęci w temp. 273.15 K równa $13.5950889 \text{gcm}^{-3}$

Współczynnik izotermicznej ścisłości rtęci obliczano z liniowej zależności⁽¹³⁷⁾

$$10^6 \beta_{\text{Hg}}/\text{bar}^{-1} = 3.916 + 0.0048914 (T - 273.15). \quad (7.17)$$

Sposób postępowania przy kalibracji dylatometru jest taki sam jak przy pomiarach opisanych w rozdz. 7.4.1 i 7.4.2, z tą tylko różnicą, że w zbiorniku B (rys. 17) znajduje się woda zamiast ciekłego kryształu. Pierwsze dwie wersje dylatometrów (I i II) kalibrowano napełniając dylatometry wyłącznie wodą. Dopiero przy kalibracji dylatometru III i następnych używano równocześnie rtęci i wody.

W kilkunastu temperaturach (zwykle co 0.20-0.25 K) mierzono wysokość h słupa rtęci w kapilarze i uwzględniając wszystkie poprawki (rozdz. 7.4.1) obliczano wysokość h_0 (wzór 7.1) odpowiadającą ciśnieniu normalnemu 1.01325 bar. Dla wszystkich

temperatur obliczano na podstawie znanych mas rtęci i wody oraz wzorów 7.13, 7.15 i 7.16 objętość zawartości dylatomtru

$$v_i = v_{\text{Hg}}(T_i) + v_{\text{H}_2\text{O}}(T_i). \quad (7.18)$$

Dane v_i i h_{oi} opisano równaniem

$$v_i = v_o + sh_{oi} \quad (7.19)$$

wyznaczając metodą najmniejszych kwadratów stałe kalibracji v_o (objętość dylatomtru do zaznaczonej na kapilarze kreski) i s (przekrój kapilary).

Przy kalibracji dylatomtru III stwierdzono systematyczne odchylenia danych zmierzonych od obliczonych z równania korelującego (7.19). Do równania wprowadzono więc trzecią stałą

$$v_i = v_o + sh_{oi} + s'h_{oi}^2 \quad (7.20)$$

otrzymując trzykrotnie mniejsze odchylenie standardowe opisu. Wyniki kalibracji dla poszczególnych dylatomtrów i standardowe odchylenia opisu σ zebrano w Tabelach 7.1 i 7.2.

TABELA 7.1.

Zestawienie wyników kalibracji dylatomtrów

Dylatomtr	I	II	IIIa*	III
v_o/cm^3	11.15437	6.58427	11.01925	12.009543
s/cm^2	7.5459×10^{-3}	1.8791×10^{-3}	0.73926×10^{-3}	0.74672×10^{-3}
s'/cm				-0.9717×10^{-7}
σ/cm^3	2.0×10^{-5}	1.5×10^{-5}	1.1×10^{-5}	0.3×10^{-5}

* Dylatomtr IIIa jest wcześniejszą wersją dylatomtru III (rys. 15c) różniącą się kształtem zbiornika. W dylatomtrze IIIa zbiornik ma większą średnicę przy mniejszej wysokości.

W dylatomtrze III podjęto pierwsze próby pomiaru ściśliwości. Pomiar ściśliwości przy kalibracji z użyciem wody i rtęci pozwolił na wyznaczenie poprawki na rozciąganie się zbiornika dylatomtru

z ciśnieniem

$$(\Delta v / \Delta p)_{ex} = (\Delta v / \Delta p)_{tot} + v_{H_2O} \beta_{H_2O} + v_{Hg} \beta_{Hg} \quad (7.21)$$

gdzie $(\Delta v / \Delta p)_{ex} < 0$ jest zmianą objętości zbiornika dylatometru spowodowaną jednostkową zmianą ciśnienia,

$(\Delta v / \Delta p)_{tot} < 0$ jest całkowitą zmianą objętości układu przypadającą na jednostkę ciśnienia

Wielkość $(\Delta v / \Delta p)_{ex}$ stanowi 50% całkowitego zmierzonego efektu i wynosi $(4.4 \div 4.5) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ bar}^{-1}$. Żeby uniknąć stosowania tak dużej poprawki skonstruowano dylatometr IV z płaszczem ciśnieniowym (rys. 15d). Dylatometr IV kalibrowano dla kilku zakresów temperatury w trzech niezależnych seriach pomiarowych: I seria - kalibracja 1 i 2; II seria - kalibracja 3 i 4; III seria - kalibracja 5.

TABELA 7.2.

Wyniki kalibracji dylatometru IV (z płaszczem ciśnieniowym)

Lp.	Zakres temperatury	v_0 / cm^3	s / cm^3	σ / cm^3
1.	318 - 326 K	8.33674	0.7452×10^{-3}	6.3×10^{-6}
2.	318 - 326 K	8.33674	0.7449×10^{-3}	5.0×10^{-6}
3.	330 - 337 K	8.33521	0.7442×10^{-3}	4.4×10^{-6}
4.	337 - 344 K	8.33520	0.7430×10^{-3}	4.4×10^{-6}
5.	351 - 357 K	8.33689	0.7413×10^{-3}	4.5×10^{-6}

Rozrzut wartości v_0 w różnych seriach pomiarowych jest wynikiem zastosowania kranu w dylatometrze i powoduje mało istotny błąd wyznaczonej bezwzględnej wartości gęstości czy objętości molowej ponieważ jest to błąd systematyczny i nie ma wpływu na opis badanego zjawiska.

Z pomiarów ściśliwości wykonanych w trakcie kalibracji z użyciem wody i rtęci w dylatometrze IV kompensując ciśnienie w płaszczu zewnętrznym wyznaczono poprawkę na rozciąganie banieczki pod kapilarą. Poprawka ta wyznaczona z trzech niezależnych pomiarów wynosi $(3.8 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ bar}^{-1}$ (wzór 7.11 w rozdz. 7.4.2).

7.4.4. Analiza błędów eksperymentu

Maksymalny bezwzględny błąd wyznaczenia objętości molowej można obliczyć jako różniczkę zupełną wzoru (7.4)

$$\Delta V_{LC} = \frac{M_{LC}}{m_{LC}} \cdot \Delta v + \frac{M_{LC} \cdot v}{m_{LC}^2} \cdot \Delta m \quad (7.22)$$

gdzie: Δv - błąd bezwzględny pomiaru objętości
 Δm - błąd ważenia.

Na błąd pomiaru objętości Δv składają się: błąd odczytu katetometru, błąd kalibracji dylatometru i trudne do oszacowania błędy spowodowane przyklejaniem się rtęci do ścianek kapilary oraz zmieniającym się po każdym otwarciu położeniem kranu T1 (rys. 17). Błąd katetometru przy średnicy wewnętrznej kapilary 0.3 mm odpowiada objętości $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$. Można przyjąć, że pozostałe błędy zawierają się w błędzie oznaczenia stałej v_0 przy kalibracji dylatometru. Na podstawie danych zestawionych w Tabeli 7.2 oszacowano $\Delta v = 0.0017 \text{ cm}^3$ jako największą różnicę między wartościami v_0 otrzymanymi w niezależnych seriach pomiarowych. Przyjmując wartości $M_{LC} = 300 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $m_{LC} = 6 \text{ g}$ i $\Delta m = 10^{-4} \text{ g}$ otrzymujemy $\Delta V_{LC} = 0.11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, co daje błąd względny $\Delta V_{LC}/V_{LC}$ rzędu 3×10^{-4} (0.03%).

Ten błąd systematyczny jest zupełnie nieistotny z punktu widzenia badań efektów przedprzejściowych, w których interesuje nas przede wszystkim kształt krzywej $V(T)$. Ważniejsza od bezwzględnej dokładności jest tutaj precyzja pomiaru. O precyzji decyduje błąd katetometru, fluktuacje temperatury i wspomniane już przyklejanie się rtęci do ścianek kapilary. Błąd wynikający z wahań temperatury $\pm 0.2 \text{ mK}$ i przy założeniu średniej rozszerzalności termicznej ciekłego kryształu $\alpha_p = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ wynosi

$$\Delta v_{LC} = v_{LC} \alpha_p \Delta T = 1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3.$$

Praktycznie błąd ten jest mniejszy ponieważ fluktuacje temperatury próbki są mniejsze od $20 \mu\text{K}$ z powodu bezwładności próbki (omówienie w rozdz. 7.1). Sumując błąd katetometru z przecenionym błędem pochodzącym od fluktuacji termicznych otrzymujemy wartość $4.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ porównywalną ze standardowym odchyleniem kalibracji dylatometrów III i IV (Tabele 7.1 i 7.2). Wynika stąd

że inne źródła błędów można zaniedbać.

Oszacowana precyzja pomiaru objętości odpowiada względnej precyzji dylatometru 0.7 ppm, a przeliczona na objętość molową daje błąd $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

W oszacowaniu błędu pomiaru współczynnika ściśliwości izotermicznej można pominąć błąd pomiaru ciśnienia mierzonego z dokładnością lepszą niż 0.03%.

Ponieważ wpływ ciśnienia na objętość jest znacznie mniejszy od wpływu temperatury, o dokładności pomiaru ściśliwości decyduje stabilność temperatury. Błąd względny wynikający z fluktuacji temperatury oblicza się jako

$$a = \frac{\alpha_p \cdot \Delta T}{\beta_T \cdot \Delta p} \quad (7.23)$$

gdzie: ΔT - fluktuacje temperatury

Δp - przyrost ciśnienia stosowany przy pomiarze ściśliwości.

Ze wzoru (7.23) zwykle oblicza się jakie przyrosty ciśnienia należy stosować przy danej stabilności temperatury dla osiągnięcia żądanej dokładności pomiaru ściśliwości. W naszych pomiarach stosowano przyrost ciśnienia $\Delta p = 0.8$ bar ze względów przytoczonych w rozdz. 7.1. Przyjmując średnią wartość $\beta_T = 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ oraz jak poprzednio $\alpha_p = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ i $\Delta T = 2 \times 10^{-4} \text{ K}$ otrzymujemy błąd względny pomiaru współczynnika ściśliwości izotermicznej rzędu 0.25%.

Przy stosunkowo niewielkiej zmianie objętości Δv_p wywołanej zmianą ciśnienia o 0.8 bar większego znaczenia nabiera błąd pomiaru katetometrem. Błąd ten oszacowany jako $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ w stosunku do zmiany objętości $\Delta v_p = v \cdot \beta_T \cdot \Delta p = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ daje błąd względny 0.60%. Równie istotny, ale już jako błąd systematyczny, jest błąd poprawki na elastyczność banieczki pod kapilarą wynoszący $0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ bar}^{-1}$ (rozdz. 7.4.3). Błąd ten odpowiada błędowi względnemu ok. 0.3%. Suma wszystkich rozpatrywanych błędów pomiaru współczynnika izotermicznej ściśliwości daje błąd maksymalny rzędu 1.2%. Praktycznie błąd wynikający z rozrzutu punktów eksperymentalnych nie powinien przekroczyć 1% ponieważ w oszacowaniu uwzględniono błąd systematyczny kalibracji. Pominięto natomiast błąd systematyczny wyznaczonego przekroju kapilary jako mniejszy od pozostałych o rząd wielkości.

7.5. Pomiar gęstości densymetrem z oscylatorem mechanicznym

W naszych pierwszych pomiarach gęstości mieszanin ciekłych kryształów w różnych temperaturach i składach wykorzystany został densymetr firmy Anton Paar.⁽¹³⁹⁾ Zasadę działania przyrządu oraz jego wady i zalety omówiono już w rozdz. 6.2. Do wyznaczenia stałych A i B (wzór 6.3) służy kalibracja wobec dwóch wzorców gęstości: wody i powietrza. Stałe przyrządu zmieniają się z temperaturą i z czasem więc kalibrację polegającą na wyznaczeniu temperaturowej zależności A(T) i B(T) trzeba powtarzać przed każdą serią pomiarową.

Gęstość wody w każdej z temperatur obliczano ze wzoru (7.14) (rozdz. 7.4.3), a gęstość powietrza ze wzoru uwzględniającego jej zależność od temperatury, ciśnienia i wilgotności.⁽¹⁴⁰⁾

$$\rho_{\text{pow}}/\text{gcm}^{-3} = \frac{1.70147 \times 10^{-6} (p - 0.00378 p_{\text{nw}})}{1 + 0.003673 \cdot (T - 273.15)} \quad (7.24)$$

gdzie: p - ciśnienie atmosferyczne w mm Hg,

p_n - prężność nasyconej pary wodnej w mm Hg,

w - wilgotność względna powietrza w %

T - temperatura w K.

W zakresie temperatury 298÷353 K co 5K mierzono dla dwóch wzorców czas 10000 drgań oscylatora, τ , a stałe A i B obliczano ze wzorów:

$$A = \frac{\tau_1^2 - \tau_2^2}{\rho_1 - \rho_2} ; \quad B = \tau_1^2 - A \cdot \rho_1 \quad (7.25)$$

Cela pomiarowa była termostatowana wodą z termostatu zapewniającego stabilność temperatury ± 1 mK. Stabilność temperatury próbki była równie dobra o czym świadczyła duża powtarzalność mierzonego okresu drgań oscylatora. Po osiągnięciu równowagi termicznej czas zliczanych 10000 oscylacji powtarzał się z dokładnością do 7 cyfr znaczących co odpowiada 6 cyfrom znaczącym w gęstości.

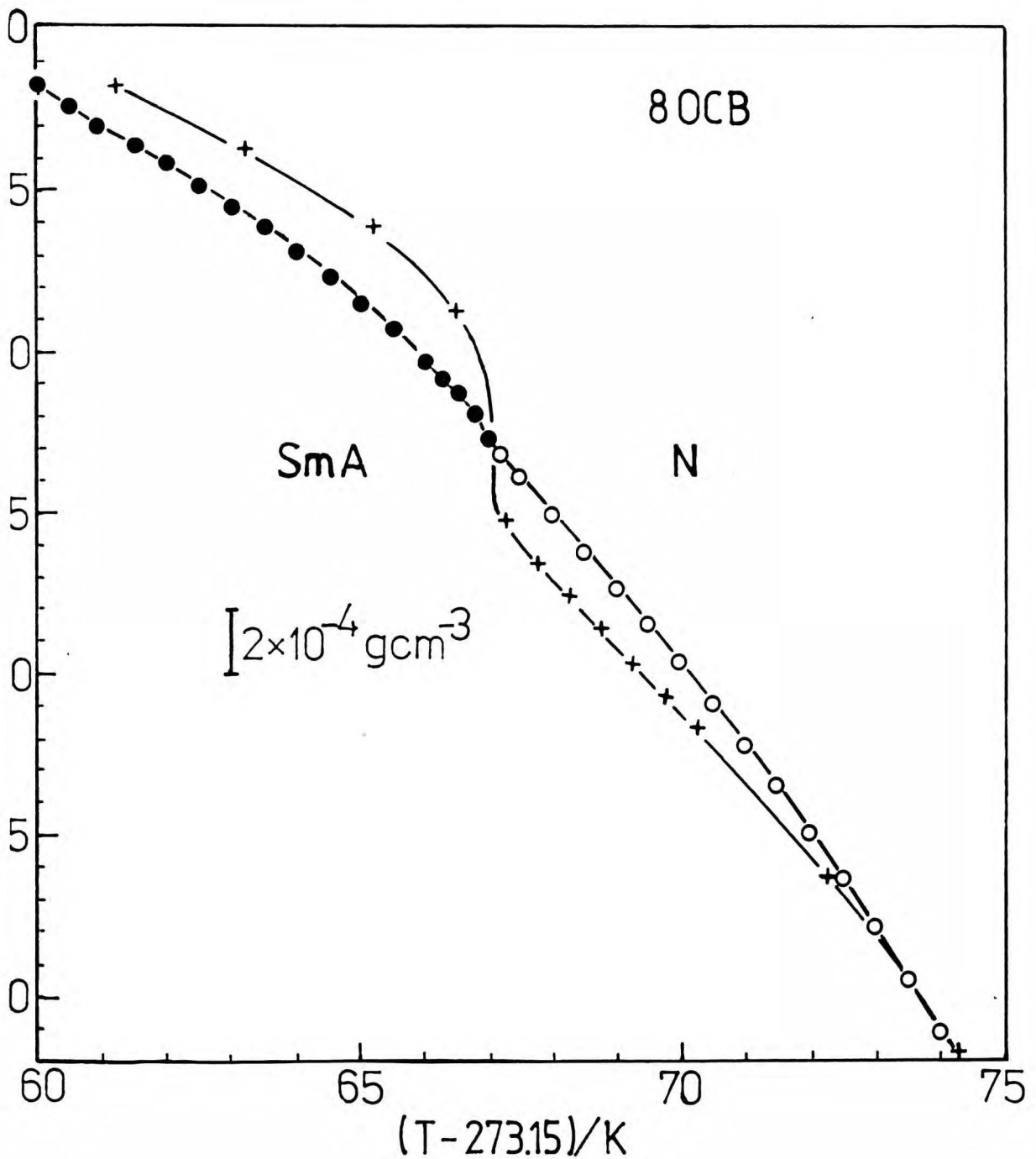
Głównym problemem był pomiar temperatury próbki. Zastosowany

początkowo termistor o oporności $10\text{ k}\Omega$ dający potrzebną rozdzielczość pomiaru oporu zasilany prądem 1 mA wydzielał moc ok. 0.1 W i powodował ciągły, powolny wzrost temperatury próbki. Ostatecznie zastosowano platynowy termometr oporowy firmy Rosemount (Anglia) o oporności 100Ω połączony równolegle z oporem wzorcowym 100Ω ze względu na zakres pomiarowy mostka firmy Leeds and Northrup nie przekraczający 100Ω . Ten układ pomiarowy był kalibrowany w termostacie opisanym w rozdz. 7.3.1, wobec termometru platynowego współpracującego z mostkiem Tinsley'a.

Po zbadaniu za pomocą densymetru zjawiska powracającej fazy nematycznej (nematyk reentrant) w mieszaninie 80CB + 60CB i porównaniu wyników z wynikami bezpośrednich pomiarów dylatometrycznych (rozdz. 9.1.2 i 9.4.2) stwierdzono, że przyrząd ten daje zawyżone wyniki gęstości w przypadku substancji o dużej lepkości (rozdz. 6.2).

Dla ilustracji tego efektu na rys. 18 porównano wykreślone w tej samej skali i z odjętym tym samym liniowym tłem krzywe zależności gęstości 80CB od temperatury zmierzone w densymetrze i w dylatometrze. Skok lepkości przy przejściu od fazy nematycznej do smektycznej A objawia się na krzywej z densymetru jako skok gęstości, którego nie ma na krzywej z dylatometru. W dalszych pomiarach zrezygnowano z wykorzystywania densymetru do badania przejść fazowych w ciekłych kryształach.

Wyniki wykonanych wcześniej badań indukowanej fazy smektycznej⁽¹⁰⁵⁾ są obarczone błędem systematycznym i dają tylko jakościowy obraz zjawiska.

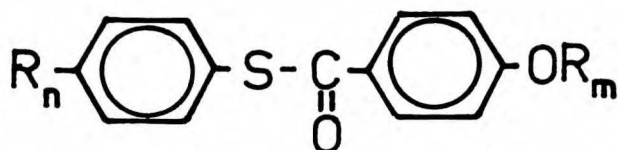


Rys. 18. Porównanie zależności gęstości 80CB od temperatury otrzymanych z pomiarów dylatometrycznych (o - nematic, ● - smektyk-A) i z pomiarów densymetrem z oscylatorem mechanicznym (+). Dane przedstawiono jako odchylenia gęstości od prostej $\rho_{BG} = 1.04670 + - 7.2 \times 10^{-4} \cdot (T-273.15)$.

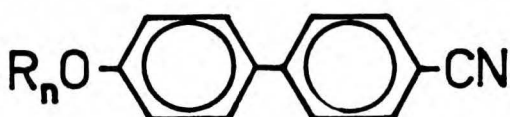
8. Charakterystyka badanych substancji

Substancje badane w niniejszej pracy należą do trzech różnych serii homologicznych. Ogólne wzory i oznaczenia tych substancji są następujące:

1. alkiloksybenzoesany alkilofenyliolu: $\bar{1}0S5$, $\bar{8}S5$ i $\bar{7}S5$



2. alkiloksycyanodwufenyle: 8OCB i 6OCB



3. alkilocyanodwufenyle: 8CB



Pełne nazwy związków z odpowiednimi symbolami zestawiono w rozdziale 8.2. Alkiloksycyanodwufenyle, z których 8OCB syntetyzowano w IChO PAN, a 6OCB był bdczynnikiem firmy BDH (Anglia), nie były czyszczone w naszym laboratorium. Pozostałe związki syntetyzowano i czyszczone przez kilkakrotną krystalizację z heksanem w ZD "Chemipan". Związki $\bar{8}S5$ i $\bar{7}S5$ w badaniach punktu NAC (rozd. 9.1.2) zostały użyte bez dodatkowego czyszczenia.

Badania efektów przedprzejsciowych w $\bar{8}S5$ (rozd. 9.3.1.1) pokazały, że czystość tej substancji jest niezadowalająca. Do dalszych badań oczyszczono $\bar{1}0S5$, $\bar{8}S5$ i 8CB.

8.1. Oczyszczanie i czystość substancji

Jako metodę oczyszczania zastosowano powolną krystalizację z metanolu. W trakcie rozpuszczania substancji w gorącym metanolu zaobserwowano, że w miarę zmniejszania się objętości

nierozpuszczonej jeszcze fazy stopionego ciekłego kryształu, faza ta stawała się coraz ciemniejsza. Świadczyło to o pozostawaniu zanieczyszczeń w nierozpuszczonej fazie ciekłokrystalicznej (roztwór w metanolu był bezbarwny). Oddzielono zatem fazę nierozpuszczonego ciekłego kryształu, a roztwór w kolbie zamkniętej chłodnicą zwrotną i rurką ze środkiem suszącym umieszczono w termostacie. Krystalizację prowadzono bardzo wolno obniżając temperaturę termostatu z szybkością ok. 0.1 K/h. W wyniku trwającej 10 dni krystalizacji, w przypadku $\overline{8S5}$ otrzymano skupione wokół wrzuconego zarodka kryształy w kształcie igieł o długości 5-6 cm. Kryształy odsączono i suszono pod próżnią. Krystalizowane tą samą metodą $\overline{10S5}$ tworzyło agregaty drobnych igieł, natomiast 8CB krystalizowało w postaci płytek.

Czystość substancji sprawdzano oznaczając temperaturowy zakres przejścia fazowego od fazy nematycznej do izotropowej (NI). We wszystkich czyszczonych w naszym laboratorium substancjach ($\overline{8S5}$, $\overline{10S5}$ i 8CB) przejście to następowało w zakresie nie większym od 30 mK. Wyniki tych oznaczeń podano w rozdz. 8.2, na schematach przedstawiających sekwencje występujących faz.

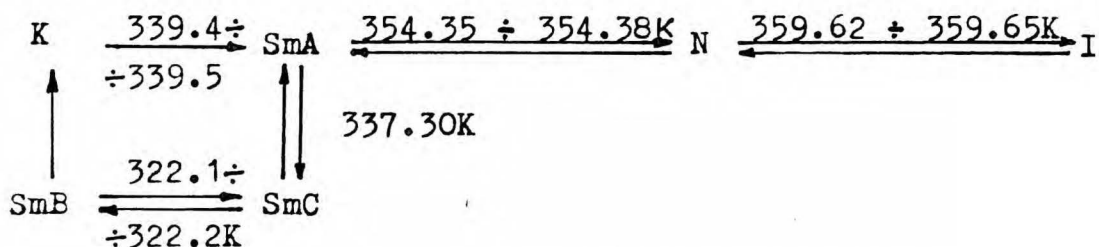
Substancję 8CB sprawdzano dodatkowo trzema metodami chromatograficznymi. Chromatografia cienkowarstwowa nie wykazała obecności żadnych zanieczyszczeń. W chromatografii gazowej obok "piku" głównego, stwierdzono niewielki "pik" zanieczyszczeń. Oszacowanie na podstawie wykresu z rejestratora daje czystość lepszą niż 99.90%. Taki sam wynik dała analiza wykonana w WAT na chromatografii cieczowym.

W substancji 8OCB przejście fazowe NI zachodziło w zakresie temperatury mniejszym niż 50 mK, a określona metodą chromatografii gazowej czystość wyniosła 99.84%.

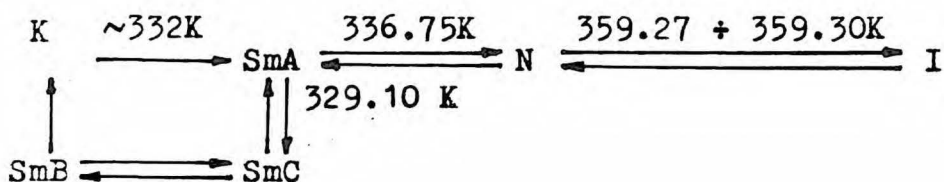
8.2. Fazy i dane termodynamiczne charakteryzujące zbadane przejścia fazowe

Rodzaje mezofaz i kolejność ich występowania w badanych substancjach przedstawiono poniżej podając temperatury przejść fazowych wyznaczone w trakcie wykonywania niniejszej pracy.

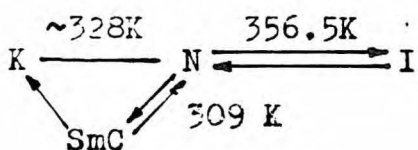
1). $\overline{10S5}$ (4-n-decyloksybenzoesan 4'-n-pentylofenylotiolu)



2). $\overline{8S5}$ (4-n-oktyloksybenzoesan 4'-n-pentylofenylotiolu)



3). $\overline{7S5}$ (4-n-heptyloksybenzoesan 4'-n-pentylofenylotiolu)

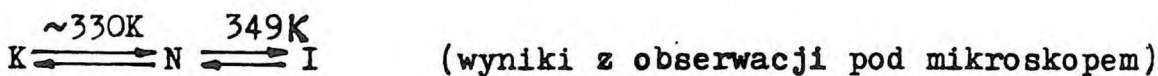


Substancja ta w tej pracy była badana tylko w mieszaninie z $\overline{8S5}$, stąd temperatury przejść fazowych czystego $\overline{7S5}$ oznaczono mało dokładnie używając mikroskopu polaryzacyjnego z ogrzewanym stolikiem.

4). 8OCB (4-n-oktyloksy-4'-cyjanodwufenyl)



5). 6OCB (4-n-heksyloksy-4'-cyjanodwufenyl)



6). 8CB (4-n-oktylo-4'-cyjanodwufenyl)

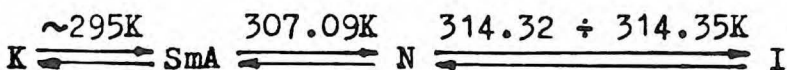


Tabela 8.1. zawiera dodatkowe dane substancji 1, 2, 4, 6, dla których w niniejszej pracy wyznaczono wykładniki krytyczne.

TABELA 8.1

Zestawienie najlepszych termodynamicznych danych literaturowych badanych przejść fazowych. Temperatury przejść wyznaczone w tej pracy oznaczono gwiazdką. W nawiasach podano odpowiednie pozycje spisu literatury.

Substancja	$\overline{10S5}$	$\overline{8S5}$	80CB	8CB
T_{KA} (K)		332.2 (142)	325.6 (144)	295.2 (42)
	338.5 *	332.5 *	325 *	295 *
T_{AC} (K)	335.37 (141)	327.85 (143)		
	337.30 *	329.10 *		
T_{NA} (K)	352.45 (141)	334.85 (143)	340.27 (134)	306.92 (42)
	354.37 *	336.75 *	339.99 *	307.09 *
T_{NI} (K)	358.56 (141)	358.45 (143)	353.39 (134)	313.93 (42)
	359.65 *	359.30 *	353.10 *	314.35 *
ΔH_{NA} (J·mol ⁻¹)	150 (141)	90 (142)	< 5 (134)	< 0.4 (42)
		< 50 (143)	< 0.9 (145)	200 (122)
ΔH_{NI} (J·mol ⁻¹)		1300 (142)		612 (42)
		860 (143)		700 (122)
ΔV_{NA} (cm ³ mol ⁻¹)				0.10 (147)
				0.14 (122)
ΔV_{NI} (cm ³ mol ⁻¹)				0.50 (147)
				0.95 (122)
$(dp/dT)_{AC}$ (bar·K ⁻¹)		71.4 (142)		
		62.11 (143)		
$(dp/dT)_{NA}$ (bar·K ⁻¹)		43.1 (142)	52.2 (134)	46.0 (148)
		49.70 (143)	57.7 (146)	41.2 (149)
$(dp/dT)_{NI}$ (bar·K ⁻¹)		23.1 (142)	31.2 (134)	31.5 (148)
		33.18 (143)	28.81 (146)	26.2 (149)

Omawiane substancje są stosunkowo dobrze przebadane, a mimo to brak jest wielu danych, w szczególności zmian objętości w przejściu fazowym i w jego bliskim otoczeniu. Co najwyżej podane są tylko mało dokładne wykresy,^(119,150) z których nie jest możliwe oszacowanie ΔV . Z zamieszczonych w Tabl. 8.1. danych widać, że wielkości termodynamiczne wyznaczone w różnych ośrodkach (na różnych próbkach) znacząco się różnią. Wyraźne różnice występują również w wyznaczonych wykładnikach krytycznych.

W Tabeli 8.2. zestawiono wykładniki krytyczne dla przejścia fazowego SmA-N. Najczęściej wyznaczany jest wykładnik α (def. wzór 4.2.3) osobliwości ciepła właściwego. Do Tabeli wybrano wykładniki wyznaczone z danych o najmniejszym odchyleniu standardowym. Wyniki innych autorów zostaną podane przy dokładniejszym omawianiu przejścia SmA-N (rozdz. 9.4.5). Wykładnik γ (def. wzór 4.26) jest wyznaczany z temperaturowej zależności podatności magnetycznej. Wykładniki $\nu_{||}$ i ν_{\perp} związane z długością korelacji jako funkcją temperatury (wzory 4.28 i 4.29) są wyznaczane z pomiarów rozpraszania światła i z dyfrakcji promieni rentgenowskich.

TABELA 8.2

Wykładniki krytyczne przy przejściu fazowym smektyk A - nematyk oraz zakres występowania fazy nematycznej wyrażony jako stosunek temperatur przejść T_{NA}/T_{NI} . Dane pochodzą z prac Thoena i wsp.⁽⁷⁸⁾ Ocko i współprac.⁽⁷⁴⁾ oraz Garlanda i współprac.⁽¹⁵¹⁾

Substancja	T_{NA}/T_{NI}	α	γ	$\nu_{ }$	ν_{\perp}
$\overline{10S5}$	0.984	0.45	1.10	0.61	0.51
8CB	0.977	0.31	1.26	0.67	0.51
80CB	0.963	0.2	1.32	0.71	0.58
$\overline{8S5}$	0.936	-0.0	1.53	0.83	0.68

9. Wyniki doświadczeń i ich analiza

Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci tablic zebranych w dodatku zamieszczonym na końcu pracy. Dane z bliskiego otoczenia przejść fazowych pokazano na wykresach. Analiza numeryczna wyników polegała na dopasowaniu modelowych równań do danych doświadczalnych tj. na wyznaczeniu (metodą nieliniowych najmniejszych kwadratów) optymalnych parametrów tych równań. Równania stosowane do opisu efektów przedprzejściowych są nieliniowe. Do obliczeń zastosowano procedurę optymalizacyjną CURFIT podaną w książce P.R. Bevingtona.⁽¹⁵²⁾ Procedura ta pozwala znaleźć minimum funkcji χ^2 stanowiącej wielowymiarową powierzchnię w przestrzeni szukanych parametrów, a oparta jest na tzw. kompromisie Marquardta. Kompromis polega na poszukiwaniu minimum χ^2 na drodze największego nachylenia powierzchni (maksymalny gradient funkcji) przy równoczesnej linearyzacji wyrażenia nieliniowego przez rozwinięcie funkcji w szereg potęgowy i obcięcie wyrazów wyższego rzędu. Procedura CURFIT jest stosunkowo szybkozbieżna i przy dobrych parametrach startowych nie wymaga więcej niż 10 iteracji. Obliczenia wykonano na minikomputerze MERA-400 oraz na mikrokomputerze IBM PC/XT.

Oceniając jakość opisu eksperymentalnych danych objętości porównywano standardowe odchylenia σ i wartości χ^2_j liczone jako

$$\chi^2_j = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n W_i (V_i^{\text{expt}} - V_i^{\text{calc}})^2, \quad (9.1)$$

gdzie: W_i jest wagą statystyczną każdego punktu, n -liczbą punktów doświadczalnych, a p -liczbą dobieranych parametrów. Obliczenia zawsze wykonywano dwukrotnie z różnymi sposobami ważenia punktów:

- 1) $W_i = 1$; w tym przypadku χ^2_j jest kwadratem standardowego odchylenia σ ;
- 2) $W_i = \sigma_i^{-2}$ gdzie:

$$\sigma_i^2 = \sigma_V^2 + \sigma_T^2 \cdot (dV/dT)_p^2, \quad (9.2)$$

a σ_V i σ_T są błędami pomiaru objętości: $\sigma_V = 0.0001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

i temperatury $\sigma_T = 0.0002 \div 0.0005K$.

W drugiej wersji obliczeń ważone wartości są zbliżone do 1 przy prawidłowo ocenionych błędach σ_V i σ_T . Otrzymuje się wtedy poprawne odchylenia wyznaczonych parametrów.

9.1. Badania mieszanin substancji ciekłokrystalicznych

Doświadczenia prowadzone w ramach niniejszej pracy rozpoczęto od pomiarów gęstości w funkcji składu w mieszaninach 4,4'-pentyloetyloazoksybenzenu (PEAB) z pentylocyjanodwufenylem (5CB) oraz 4,4'-dwupentyloazoksybenzenu (DPAB) z 5CB. Każdy z tych związków w stanie czystym tworzy tylko fazę nematiczną, ale w mieszaninie tworzą indukowaną fazę smektyczną-A (patrz rozdz. 5.4) Celem naszych pomiarów było poznanie mechanizmu indukcji fazy SmA przez wyznaczenie objętości nadmiarowej jako funkcji składu mieszanin. Do pomiarów użyto densymetru z oscylatorem mechanicznym firmy A. Paar (rozdz. 7.5.). Stwierdzono bardzo dużą, ujemną objętość nadmiarową z maksimum przy składzie równomolowym ($x = 0.5$) w dwóch badanych układach. Potwierdza to przypuszczenie o tworzeniu się silnego kompleksu typu AB o charakterze elektrono-donorowo-akceptorowym.⁽¹⁰⁶⁾ Wyniki i wnioski zostały opublikowane w J. de Physique.⁽¹⁰⁵⁾

W późniejszych pomiarach (rozdz. 9.1.1.) stwierdzono błąd systematyczny wyników pomiarów z densymetru A. Paara.^(94,127) Wyniki te opisują zatem badane zjawisko wyłącznie pod względem jakościowym i nie jest celowe zamieszczanie ich w niniejszej pracy.

Natomiast krótko zostaną omówione wyniki badania zjawiska powracającej fazy nematicznej (rozdz. 5.3) i badania przejść fazowych w otoczeniu punktu NAC (rozdz. 5.2). Badania te nie były wystarczająco precyzyjne, aby można było wyznaczyć wykładniki krytyczne.

9.1.1. Powracająca faza nematyczna (reentrant)

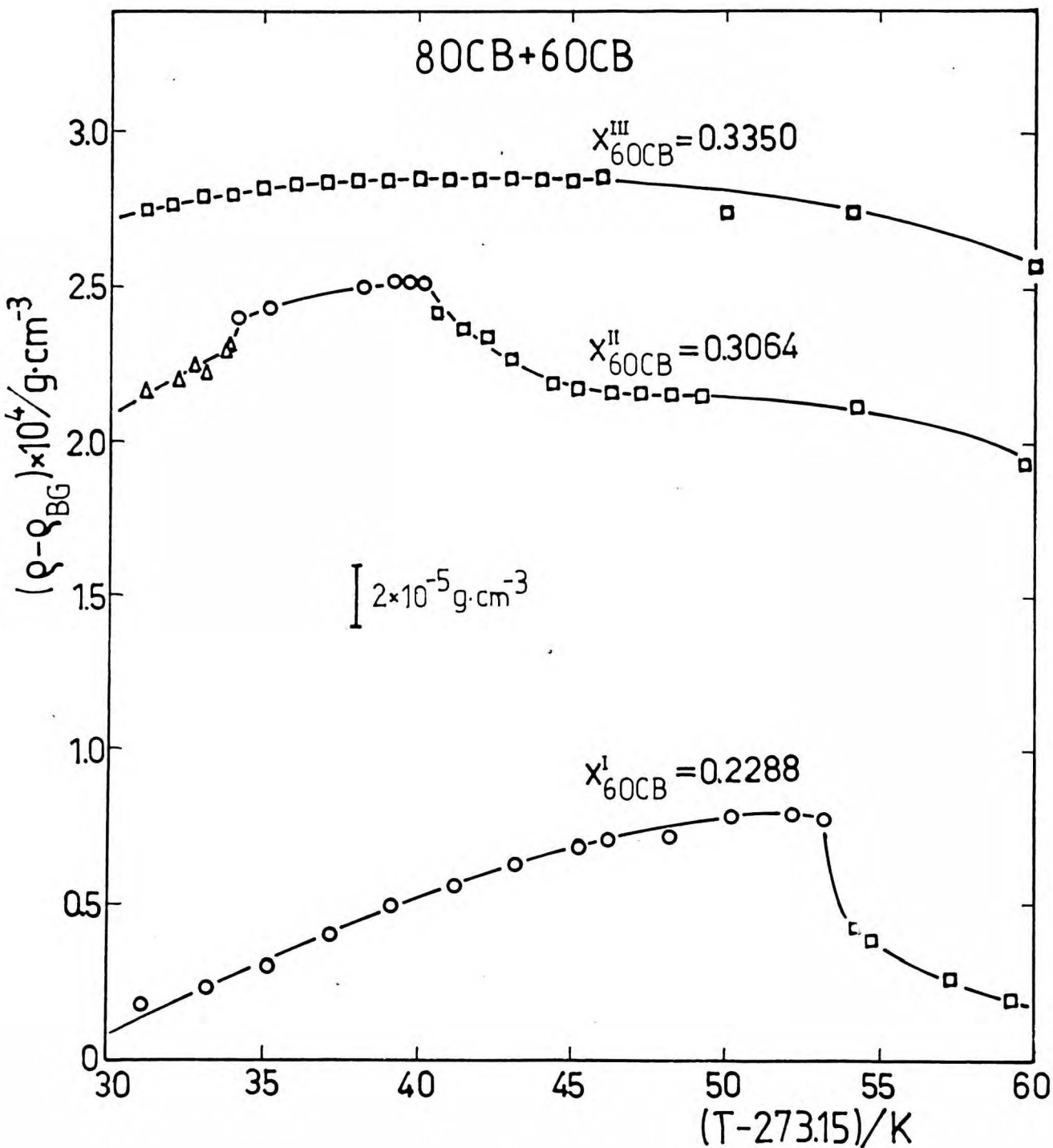
Mieszaninę 80CB z 60CB badano początkowo w densymetrze A. Paara. Zbadano trzy mieszaniny o składach $x_{60CB}^I = 0.2288$; $x_{60CB}^{II} = 0.3064$ i $x_{60CB}^{III} = 0.3350$ (patrz rys. 13a w rozdz. 5.3).

Wyniki pomiarów gęstości z odjętym liniowym tłem, $\rho_{BG} = a+bT$, przedstawiono na rys. 19. W badanym zakresie temperatury w mieszaninie x_{60CB}^I stwierdzono tylko przejście SmA-N, a w mieszaninie x_{60CB}^{III} nie stwierdzono żadnego przejścia fazowego. W mieszaninie o składzie x_{60CB}^{II} w trakcie chłodzenia zaobserwowano wzrost gęstości przy przejściu od fazy nematycznej do smektycznej-A i obniżenie gęstości przy przejściu od fazy SmA do fazy reentrant-nematyk (RN). Wynik ten jest zgodny z intuicją ponieważ powracająca faza nematyczna, RN, może być słabiej upakowana od SmA, pomimo, że pojawia się w niższej temperaturze.

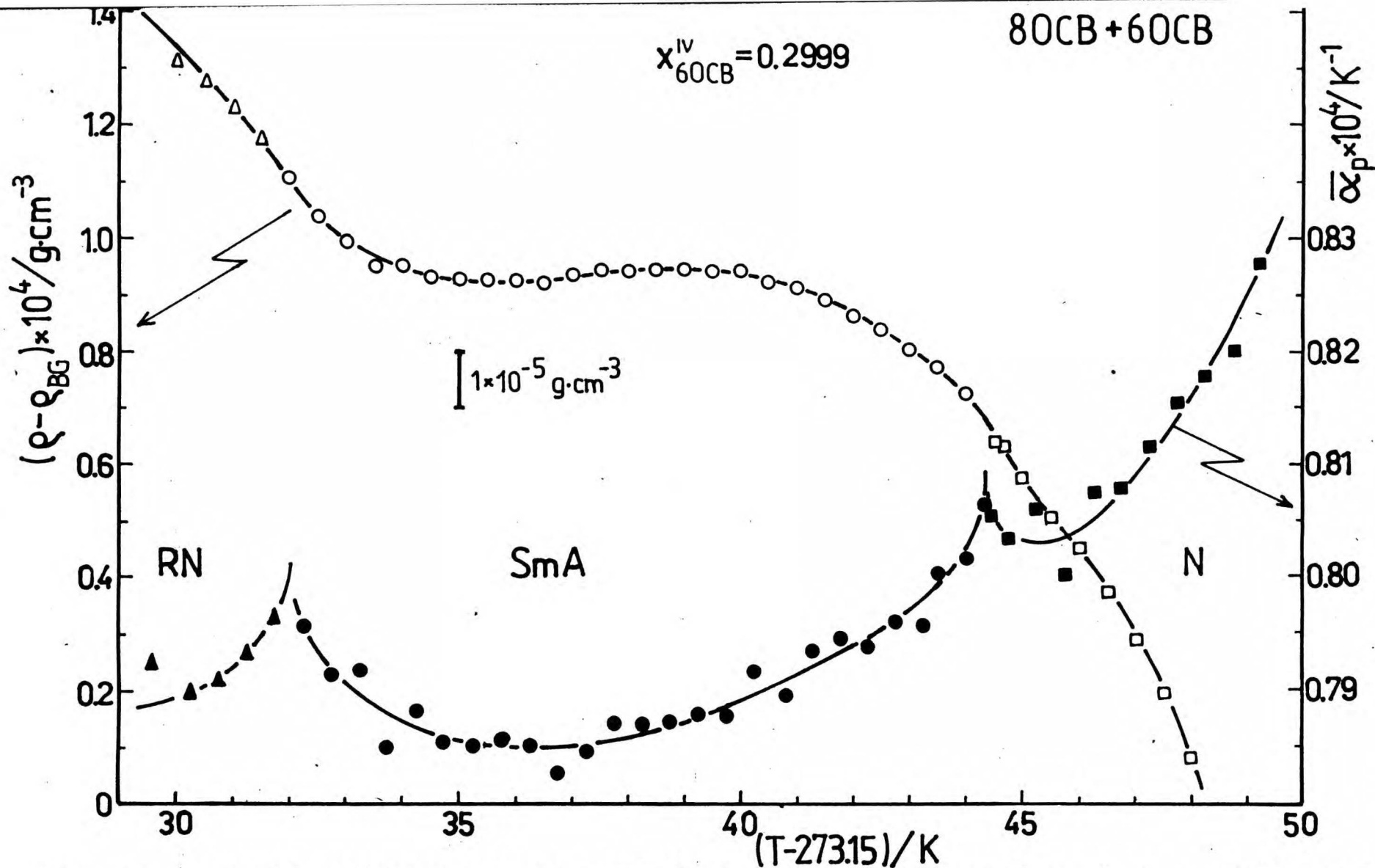
W celu sprawdzenia powyższego rezultatu zbadano w dylatometrze II (rys. 15b) mieszaninę o bardzo zbliżonym składzie $x_{60CB}^{IV} = 0.2999$. Wyniki $\rho(T)$, również z odjętym tłem, pokazane na rys. 20, nie potwierdziły wyników uzyskanych z użyciem densymetru. Stwierdzono dwa ciągłe (z dokładnością eksperymentu) przejścia fazowe, przy czym efekty przedprzejściowe mają ten sam kierunek zarówno przy przejściu N-SmA jak i przy przejściu SmA-RN. Świadczą o tym dwa szerokie maksima na krzywej zależności współczynnika rozszerzalności termicznej $\bar{\alpha}_p$ liczonego z par sąsiednich punktów. Maksima te odpowiadają przejściom fazowym objawiającym się jako punkty przegięcia na krzywej $\rho(T)$.

Z wykresu widać, że krzywa $\rho(T)$ fazy nematycznej nie jest przedłużeniem krzywej $\rho(T)$ fazy reentrant-nematyk, co świadczy o różnej strukturze tych faz. Gęstość fazy RN jest mniejsza niż wynikałoby to z ekstrapolacji krzywej $\rho(T)$ nematyka wysokotemperaturowego do temperatury występowania fazy reentrant-nematyk. Przesunięcie to jest skutkiem mniejszej rozszerzalności termicznej fazy SmA.

Cladis i współprac.⁽¹⁴⁴⁾ tłumaczą powstanie fazy RN destabilizacją warstw w fazie SmA wynikającą z całkowitego sparowania cząsteczek (smektyk-A w tej mieszaninie jest smektykiem-A_d złożonym częściowo z dimerów). Z naszych badań wynika, że upakowanie dimerów stanowiących fazę RN jest mniejsze od upakowania monomerów, występujących w przewadze ilościowej w wysokotemperaturowej fazie nematycznej N.



Rys. 19. Gęstość trzech składów mieszanki 80CB+60CB zmierzona w szerokim zakresie temperatury densymetrem z oscylatorem mechanicznym. Gęstość przedstawiono jako odchylenia od liniowego tła $\rho_{BG} = 1.05872 - 0.81 \times 10^{-3} (T - 273.15)$; \square - nematyk; \circ - smektyk-A; \triangle - reentrant-nematyk.



Rys. 20. Zależność gęstości mieszaniny 80CB+60CB zmierzanej dylatometrycznie i przedstawionej jako odchylenia od liniowego tła $\rho_{BG} = 1.06056 - 0.81 \times 10^{-3} (T - 273.15)$; dolna krzywa przedstawia współczynniki rozszerzalności termicznej α_p obliczone z par sąsiednich punktów; Δ, \blacktriangle - nematyk; \circ, \bullet - smektyk-A; \square, \blacksquare - nematyk-reentrant.

9.1.2. Badania otoczenia punktu NAC

Punkt potrójny, w którym spotykają się trzy linie przejść fazowych SmA-SmC, N-SmA i N-SmC jest nazywany punktem NAC i został obszernie omówiony w rozdz. 5.2. Otoczenie punktu NAC było badane wieloma technikami^(79÷87) i przez wielu autorów, ale nasze wyniki,⁽⁸⁸⁾ chociaż jeszcze nie tak precyzyjne jak opisane w następnych rozdziałach, są jedynymi danymi zmian objętości molowej w pobliżu tego punktu.

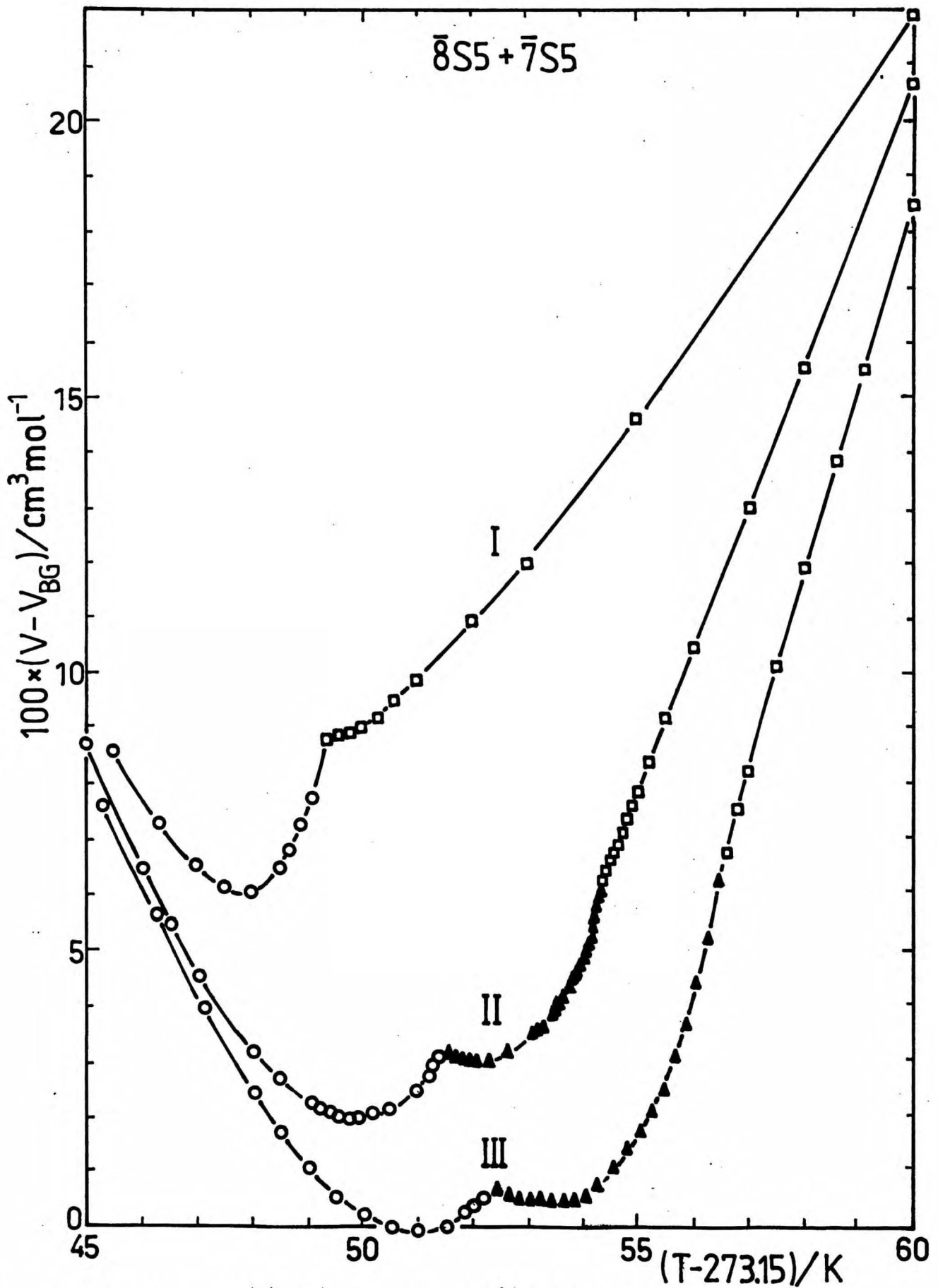
W mieszaninie związków $\bar{8}S5$ i $\bar{7}S5$ punkt NAC występuje przy składzie $x_{\bar{7}S5} = 0.42$.⁽⁷⁹⁾ W kwarcowym dylatometrze I (rys. 15a) z kapilarą o średnicy wewn. 1 mm zbadano trzy mieszaniny o składach $x_{\bar{7}S5} = 0.3000$; 0.3700 i 0.5000. Wyniki pomiarów objętości w funkcji temperatury (z odjętym liniowym tłem o tym samym nachyleniu dla wszystkich krzywych) pokazano na rys. 21. W mieszaninach o składach $x_{\bar{7}S5} = 0.3000$ i 0.3700 zaobserwowano przejścia fazowe SmC-SmA i SmA-N.

Przejście fazowe SmA-SmC w mieszaninach przedstawia osobliwość nazywaną punktem kątowym krzywej (ang. cusp) zaobserwowaną również w czystych substancjach $\bar{8}S5$ i $\bar{10}S5$ (rozdz. 9.3). Danych zmierzonych w mieszaninach nie można jednak analizować numerycznie ponieważ punkty były mierzone co 0.1÷0.2K i jest ich za mało. Możliwe było tylko oszacowanie współczynników rozszerzalności termicznej $\bar{\alpha}_p$ w pobliżu przejścia SmA-SmC i skoku $\Delta\bar{\alpha}_p(T_{AC}) = \bar{\alpha}_p(T_{AC}^-) - \bar{\alpha}_p(T_{AC}^+)$ w przejściu fazowym. Wartości te zestawiono w tabeli 9.1.

TABELA 9.1.

Zestawienie temperatur przejść fazowych i współczynników rozszerzalności termicznej w pobliżu przejścia fazowego SmA-SmC; podano również parametr $r = 1 - T_{AC}/T_{NA}$ i $\Delta\bar{\alpha}_p(T_{AC})$.

$x_{\bar{7}S5}$	T_{AC} (K)	T_{NA} (K)	r	$\bar{\alpha}_p^{SmC}(T_{AC}^-)$ ($10^{-4}K^{-1}$)	$\bar{\alpha}_p^{SmA}(T_{AC}^+)$ ($10^{-4}K^{-1}$)	$\Delta\bar{\alpha}_p(T_{AC})$ ($10^{-4}K^{-1}$)
0.3000	325.41	329.63	0.0125	8.32	8.02	0.30
0.3700	324.71	327.50	0.0084	8.40	8.03	0.37



Rys. 21. Zależność objętości molowej $V(T)$ mieszanin $\bar{8}S5 + \bar{7}S5$ z odjętym tłem $V_{BG} = a + b(T - 273.15)$: stała $b = 0.3252 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$ wspólna dla wszystkich krzywych; (I) $x_{7S5} = 0.5000$ i $a = 380.177 \text{ cm}^3/\text{mol}$; (II) $x_{7S5} = 0.3700$ i $a = 382.714 \text{ cm}^3/\text{mol}$; (III) $x_{7S5} = 0.3000$ i $a = 383.469 \text{ cm}^3/\text{mol}$; \square - nematyk; \blacktriangle - smektyk-A; \circ - smektyk-C.

Dane $\Delta\bar{\alpha}_p$ w funkcji parametru r (porównaj tab. 9.5 w rozdz. 9.3.2) wykazują tę samą tendencję co w substancjach czystych czyli $\Delta\bar{\alpha}_p(T_{AC})$ wzrasta w miarę zbliżania się do punktu NAC (tj. przy $r \rightarrow 0$). Wartości $\Delta\bar{\alpha}_p(T_{AC})$ w mieszaninach są jednak mniejsze niż w czystym $\bar{8}S5$ ($r = 0.023$). Wynika to z faktu, że w $\bar{8}S5$ i $\bar{10}S5$ wartości $\alpha_p(T_{AC}^+)$ liczone ekstrapolując krzywe opisujące zależności $\alpha_p(T)$ do T_{AC} , a w mieszaninach $\bar{8}S5$ z $\bar{7}S5$ obliczono $\bar{\alpha}_p(T_{AC}^+)$ jako wartości średnie z zakresu ok. 0.1K poniżej i powyżej T_{AC} , co musi dać zaniżone wartości zwłaszcza $\bar{\alpha}_p(T_{AC}^-)$. Może to być też spowodowane zaokrągleniem krzywej $V(T)$ w przejściu $SmA-SmC$ wynikającym z obecności zanieczyszczeń tak jak to zaobserwowano w nieczyszczonej próbce I $\bar{8}S5$ (rys. 23 rozdz. 9.3.1.1.). Do sporządzenia mieszanin użyto właśnie tej samej, nieczyszczonej jeszcze próbki $\bar{8}S5$.

Przejście $SmA-N$ w omawianych mieszaninach wykazuje jeszcze słabsze efekty przedprzejściowe niż w czystej substancji $\bar{8}S5$. W mieszaninie o składzie $x_{\bar{7}S5} = 0.3700$ punkty w pobliżu T_{NA} mierzono co 0.05K, a mimo to wyniki nie nadają się do opisu efektów przedprzejściowych z wyznaczeniem wykładników krytycznych.

Mieszanina o składzie $x_{\bar{7}S5} = 0.5000$ leży już po drugiej stronie punktu NAC i ma tylko przejście fazowe $SmC-N$. Przejście to jest zawsze przejściem I-go rzędu przy czym skok entropii lub entalpii w przejściu fazowym maleje w miarę zbliżania się do punktu NAC.⁽⁸⁷⁾ W naszych pomiarach objętości mieszaniny o składzie $x_{\bar{7}S5} = 0.5000$ również stwierdzono słabo I-go rzędu przejście $SmC-N$, a oszacowany skok objętości w temperaturze $T_{NC} = 322.23 \div 322.53K$ wynosi $\Delta V_{NC} < 0.107 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, ($\Delta V_{NC}/V_N < 0.027\%$). Największa wartość zmierzonego w obszarze dwufazowym współczynnika rozszerzalności termicznej wynosi $\bar{\alpha}_p(T_{NC}^-) = 13.63 \times 10^{-4} K^{-1}$ (rzeczywista wartość $\alpha_p(T)$ przy $T \rightarrow T_{NC}^-$ dąży do nieskończoności) natomiast w fazie nematycznej nieco powyżej T_{NC} $\bar{\alpha}_p(T_{NC}^+) = 8.34 \times 10^{-4} K^{-1}$. Ważną obserwacją jest fakt, że w przejściu $SmC-N$ nie występuje efekt przedprzejściowy po stronie fazy nematycznej podobnie jak w fazie SmA w przejściu $SmC-SmA$.

Dokładniejsze dylatometryczne pomiary w otoczeniu punktu NAC z możliwością wyznaczenia wykładników krytycznych wniosłyby wiele ciekawych i ważnych informacji na temat charakteru tego punktu. Jednak konieczność stosowania próbek o masie rzędu 6÷8g i zbadania wielu składów czyni te badania niezwykle kosztownymi.

Dodatkowe utrudnienie wynika z czasochłonności tego typu pomiarów. Dokładne zbadanie jednego przejścia fazowego wymaga 4÷6 tygodni bezawaryjnej i ciągłej pracy aparatury.

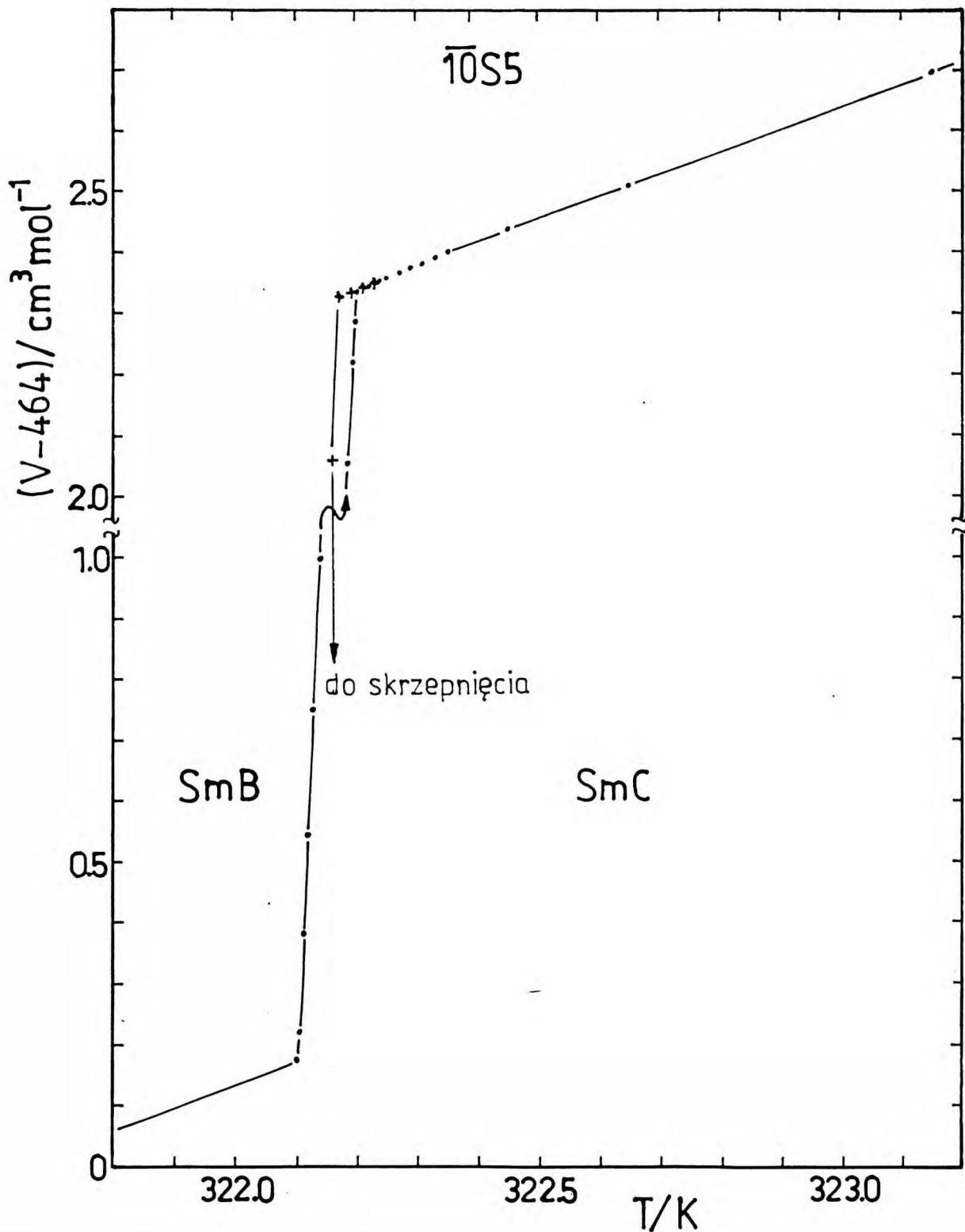
9.2. Przejście fazowe smektyk-B-smektyk-C

Fazy smektyk-B i smektyk-C występujące w $\overline{10S5}$ są fazami monotropowymi tzn. pojawiają się tylko przy chłodzeniu w temperaturze niższej od temperatury topnienia. Przemiana fazy SmB w SmC zachodzi w temperaturze $322.10 \div 322.22$ K tj. 16 K poniżej temperatury topnienia $\overline{10S5}$.

Wykonywanie dokładnych pomiarów, wymagających długiego czasu oczekiwania na równowagę, w tak silnie przechłodzonej fazie smektycznej-B okazało się niemożliwe. W trakcie pomiarów próbka krzepła kilkakrotnie i zmierzono tylko objętości w trzech temperaturach bez kilkogodzinnego oczekiwania na równowagę. Oszacowano w ten sposób średni współczynnik rozszerzalności termicznej fazy smektycznej-B w zakresie temperatury $318 \div 322$ K jako równy $\overline{\alpha}_p \approx 0.76 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Oszacowano również skok objętości przy tym przejściu fazowym $\Delta V_{BC} \approx 2.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ co stanowi 0.47% w stosunku do objętości molowej fazy SmB blisko temperatury przejścia T_{BC} . Ten skok objętości jest ok. 2.5 krotnie większy od skoku objętości przy przejściu N-I w tej substancji

$$(\Delta V_{NI} \approx 0.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}).$$

Wyniki pomiarów objętości w pobliżu przejścia SmB-SmC przedstawiono na rys. 22. Łatwo zauważyć, że przy ogrzewaniu przemiana SmB→SmC kończy się w temperaturze 322.22 K (punkty co 0.01 K mierzono w odstępach czasu 4÷6 godzin), natomiast przy chłodzeniu zmniejszenie objętości sygnalizujące początek przejścia wystąpiło w temp. 322.16 K (histereza rzędu 0.06 K). Utrzymując próbkę w tej temperaturze obserwowano bardzo powolne zmniejszanie się objętości. W czasie 32 godzin objętość zmniejszyła się o 0.14% ($0.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Obniżono więc temperaturę o 0.01 K i w tej temperaturze po kilku godzinach rozpoczęło się kolejne krzepnięcie próbki. Po stopieniu fazy stałej badano już tylko fazę SmC. W Tabeli D2 (Dodatek) podano objętości molowe, gęstości, a także obliczone z par sąsiednich punktów współczynniki rozszerzalności



Rys. 22. Izobaryczna zależność objętości $\overline{10S5}$, V , od temperatury, T , w otoczeniu monotropowego przejścia fazowego smektyk-B - smektyk-C: (•) - oznaczają dane wyznaczone w trakcie ogrzewania, a (+) - w trakcie chłodzenia. Pokazano niewielkie przechłodzenie fazy SmC, po którym nastąpiło ostre przejście do fazy SmB połączone ze skrzepnięciem próbki.

termicznej $\bar{\alpha}_p$ i zmierzone bezpośrednio wartości współczynnika izotermicznej ścisłości β_T fazy SmC w zakresie 322.2 ÷ 334.7K. Objętość molowa i gęstość w tym zakresie temperatury zmienia się liniowo, a rozszerzalność termiczna i ścisłość są stałe. Wartości średnie współczynników rozszerzalności termicznej i ścisłości fazy SmC wynoszą odpowiednio

$$\alpha_p = (0.791 \pm 0.004) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad \text{i}$$
$$\beta_T = (0.607 \pm 0.010) \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}.$$

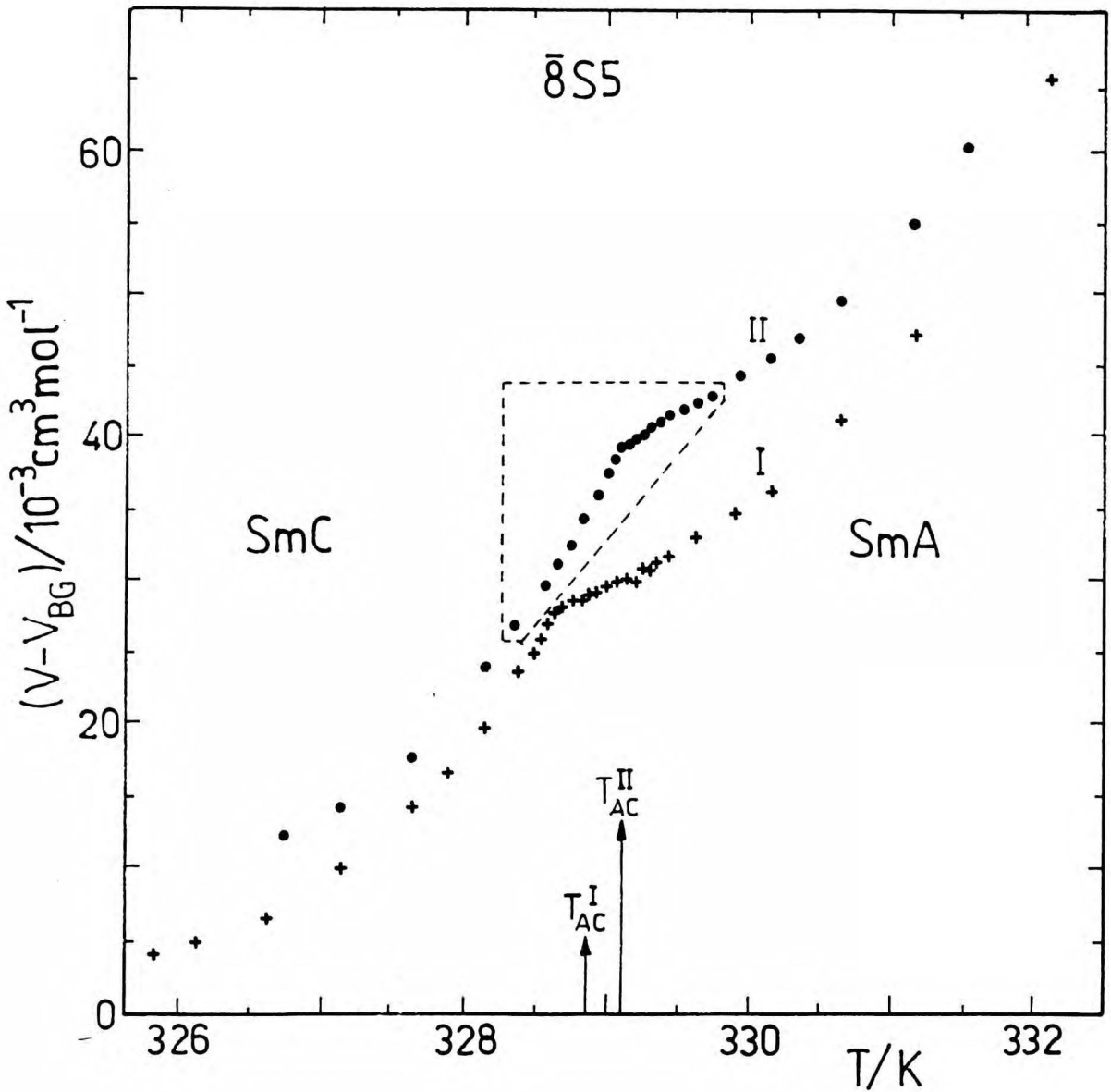
9.3. Przejście fazowe smektyk-A - smektyk-C

Podstawy teoretyczne do interpretacji wyników pomiarów w pobliżu przejścia SmA-SmC zostały omówione w rozdz. 4.5.2. Doświadczalnie przejście to jest najczęściej badane kalorymetrycznie. Birgeneau i współprac.⁽¹⁵³⁾ dokonali przeglądu danych ciepła właściwego w pobliżu przejścia SmA-SmC w celu rozstrzygnięcia czy przejście to ma charakter zjawiska krytycznego, czy jest zgodne z modelem pola średniego. Większość danych wskazuje na zgodność z modelem pola średniego. Analizę na gruncie teorii pola średniego przeprowadzili ostatnio Huang i Lien⁽⁵⁰⁾ dla wszystkich badanych dotąd substancji, w których występuje przejście SmA-SmC lub SmA-SmC* (chiralny).

9.3.1. Przejście SmA-SmC w $\bar{S}5$

9.3.1.1. Wpływ zanieczyszczeń

Objętość molową $\bar{S}5$ jako funkcję temperatury w bliskim otoczeniu przejścia SmA-SmC mierzono dwukrotnie dla dwóch różnych próbek. W serii I badano próbkę bezpośrednio po syntezie i czyszczeniu w „ZD Chemipan”. Pomiarów wykonano w dylatometrze II pokazanym na rys. 15b (stałe kalibracji w tab. 7.1.). Wyniki zostały przedstawione na rys. 23 (dolna krzywa zaznaczona krzyżykami). Krzywa na wykresie nie przedstawia bezpośrednich danych objętości molowej w funkcji temperatury, a jedynie odchylenia od liniowego tła, $V_{BG} = a + bT$. Tym sposobem możliwe było osiągnięcie większej



Rys. 23. Objętości molowe $V(T)$ dwóch próbek $\bar{8}S5$ w otoczeniu przejścia fazowego smektyk-A - smektyk-C przedstawione jako odchylenia od liniowego tła $V_{BG} = a + b \cdot T$:
 próbka I (+) $T_{AC} = 328.88K$, $a = 301.7183 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$;
 próbka II (•) $T_{AC} = 329.10K$, $a = 301.8509 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$;
 stała $b = 0.3177 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ wspólna dla krzywych I i II; szczegół zaznaczony linią przerywaną został powiększony na rys. 24.

rozdzielczości skali objętości ($1 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Zmiana nachylenia krzywej w przejściu fazowym na wykresie $V(T)$ bez odjętego tła V_{BG} nie byłaby widoczna. Lockhart i współprac. (154) mierząc gęstość $\bar{\rho}_{S5}$ nie zaobserwowali na krzywej $\rho(T)$ żadnych efektów w przejściach $SmA-SmC$ i $SmA-N$, ale dane ich mają zbyt duży rozrzut, aby możliwe było rozciągnięcie skali gęstości.

Zaokrąglenie krzywej I w okolicy temperatury przejścia T_{AC}^I może wskazywać na zachowanie krytyczne, ponieważ w pochodnej dV/dT objawia się ono jako szerokie maksimum. (88) Ponieważ jednak czystość próbki I okazała się nie zadowalająca ($T_{NI} = 358.66 \div 358.90 \text{ K}$) substancję oczyszczono (rozd. 8.1) i powtórzono pomiary w dylatometrze IIIa o większej czułości (rys. 15c, tabela 7.1) mierząc objętość w bliskim sąsiedztwie przejścia z krokiem temperaturowym $\sim 20 \text{ mK}$ (wyniki zawiera Tab. D1). Dane objętości $\bar{\rho}_{S5}$ z próbki II (oczyszczonej) przedstawiono również na rys. 23 (górną krzywą II oznaczoną kółkami) odejmując tło V_{BG} o tym samym nachyleniu co dla krzywej I. Zależność $(V - V_{BG})$ od temperatury dla oczyszczonej próbki II stanowią dwie różne krzywe faz SmA i SmC , przecinające się w temperaturze przejścia T_{AC}^{II} i tworzące osobliwość typu "cusp" (punkt kątowy). Tylko wyniki z II serii pomiarowej były poddane dalszej analizie. Duża precyzja wyników (mały rozrzut punktów) daje możliwość ustalenia charakteru badanego przejścia fazowego.

9.3.1.2. Analiza wg modelu pola średniego

Szukając równania opisującego objętość jako funkcję temperatury w bliskim otoczeniu przejścia fazowego skorzystano z zależności wyprowadzonej z tożsamości termodynamicznej (29,51)

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{(\partial S / \partial T)_p}{(\partial p / \partial T)_S} = \frac{C_p}{T(\partial p / \partial T)_S}. \quad (9.3)$$

Zakładając, że $(\partial p / \partial T)_S$ nie ma osobliwości w T_{AC} , można przyjąć dla osobliwej części rozszerzalności termicznej $(dV/dT)_p$ formę równania podobną do osobliwej części równania dla ciepła właściwego C_p^{sing} .

Ponieważ $T_{AC} = 329.10 \text{ K}$, a zakres temperaturowy analizowanych danych nie przekracza 2 K z każdej strony temperatury przejścia,

jest bez znaczenia czy zastąpimy $(\partial p / \partial T)_S$ czy $T(\partial p / \partial T)_S$ przez stałą.

Testując zgodność wyznaczonych doświadczalnie zmian objętości w przejściu SmA-SmC z modelem pola średniego podstawiono do zależności (9.3) równania (4.59) opisujące ciepło właściwe, a wyprowadzone przez Huanga i Vinera⁽⁵³⁾ (rozdz. 4.5.2). Całkując osobliwe części równań (4.59) na C_p (dla $T > T_{AC}$ $C_p^{sing} = 0$) otrzymujemy

$$\Delta S \equiv \int_T^{T_{AC}} \frac{C_p^{sing}}{T} dT = \begin{cases} \text{const} & \text{dla } T > T_{AC} \quad (9.4a) \\ \frac{ab}{3cT_{AC}} [1 - (1 - 3t/t_0)^{1/2}] & \text{dla } T < T_{AC} \quad (9.4b) \end{cases}$$

gdzie $t = T/T_{AC} - 1$, a t_0 jest tzw. temperaturą przechodzenia do reżimu trójkrytycznego (rozdz. 4.5.2 i rys. 8). Prawe strony równań (9.4a) i (9.4b) z dodanymi wyrażeniami uwzględniającymi liniowe zmiany objętości z temperaturą zastosowano do opisu danych doświadczalnych. Dla $T > T_{AC}$ w przypadku opisu danych z większego zakresu temperatury konieczne było dodanie wyrazu drugiego stopnia

$$V = \begin{cases} Bt + C \quad \text{lub} \quad Et^2 + Bt + C, & T > T_{AC} \quad (9.5a) \\ A'(1 - 3t/t_0)^{1/2} + B't + C'. & T < T_{AC} \quad (9.5b) \end{cases}$$

Powyższy model wynikający z teorii Landaua daje dobry opis danych $V(T)$ poniżej i powyżej T_{AC} . Temperatura przejścia T_{AC} , której wartość wyznaczona z doświadczenia zawiera się w przedziale ~ 20 mK (między dwoma sąsiednimi punktami) też powinna być traktowana jako parametr dobierany. Pozostawienie T_{AC} jako dowolnie dobieranego przez program parametru powoduje "rozbieganie się" procedury minimalizującej χ^2 . Wyboru właściwej wartości T_{AC} dokonano we wstępnych obliczeniach, zmieniając ją z krokiem 2 mK. Kryterium wyboru było uzyskanie najmniejszego standardowego odchylenia σ dla $T > T_{AC}$ i $T < T_{AC}$ równocześnie. Dobrana w ten sposób temperatura przejścia $T_{AC} = 329.100$ K była ustalana we wszystkich następnych obliczeniach.

W Tabeli 9.2 zestawiono dobrane, optymalne parametry równań (9.5a) i (9.5b), standardowe odchylenia opisu σ oraz obliczone wartości $\alpha_p(T_{AC})$ i $V(T_{AC})$. Ekstrapolowane do temperatury

przejścia wartości współczynnika rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T_{AC})$ obliczano jako

$$\alpha_p(T_{AC}) = \frac{B}{T_{AC} \cdot C} \quad (9.6)$$

Najlepszy opis $V(T)$ ze standardowymi odchyleniami $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ dla $T < T_{AC}$ i $0.96 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ dla $T > T_{AC}$ otrzymano w zakresie temperatury $328.35 < T < 329.75$ (obliczenia 1 i 4). Na rys. 24 będącym powiększeniem rys. 23 pokazano ten właśnie zakres temperatury z zaznaczonymi obliczonymi krzywymi $V(T)$ (z równania 9.5) i $\alpha_p(T)$ z zależności

$$\alpha_p(T) = \begin{cases} B/V(T) \cdot T_{AC}, & T > T_{AC} & (9.7a) \\ \frac{1}{V(T) \cdot T_{AC}} \left[-\frac{3A'}{2t_0} (1-3t/t_0)^{-1/2} + B' \right], & T < T_{AC} & (9.7b) \end{cases}$$

Punkty w górnej części rys. 24 przedstawiają wartości współczynnika rozszerzalności termicznej obliczone jako numeryczna pochodna z par sąsiednich punktów

$$\bar{\alpha}_p = \frac{1}{\bar{V}} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (9.8)$$

Obliczone z równań (9.7) krzywe $\alpha_p(T)$ pokazane na rys. 24 dobrze odtwarzają dane doświadczalne $\bar{\alpha}_p$ z numerycznego różniczkowania.

W szerszym zakresie temperatur (obliczenia 2 i 5) opis jest nadal zadowalający chociaż powyżej T_{AC} dla $t < 4.71 \times 10^{-3}$ standardowe odchylenie wzrosło do $2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Wskazuje to na konieczność włączenia do równania (9.5a) wyrażenia drugiego stopnia Et^2 . Równanie (9.5a) z wyrażeniem kwadratowym zastosowano do opisu danych $V(T)$ w większym zakresie temperatury tj. $329.10 < T < 331.75$ (obliczenie 3). Ta wyraźna nieliniowa zależność $V(T)$ jest spowodowana bliskością następnego przejścia fazowego SmA-N.

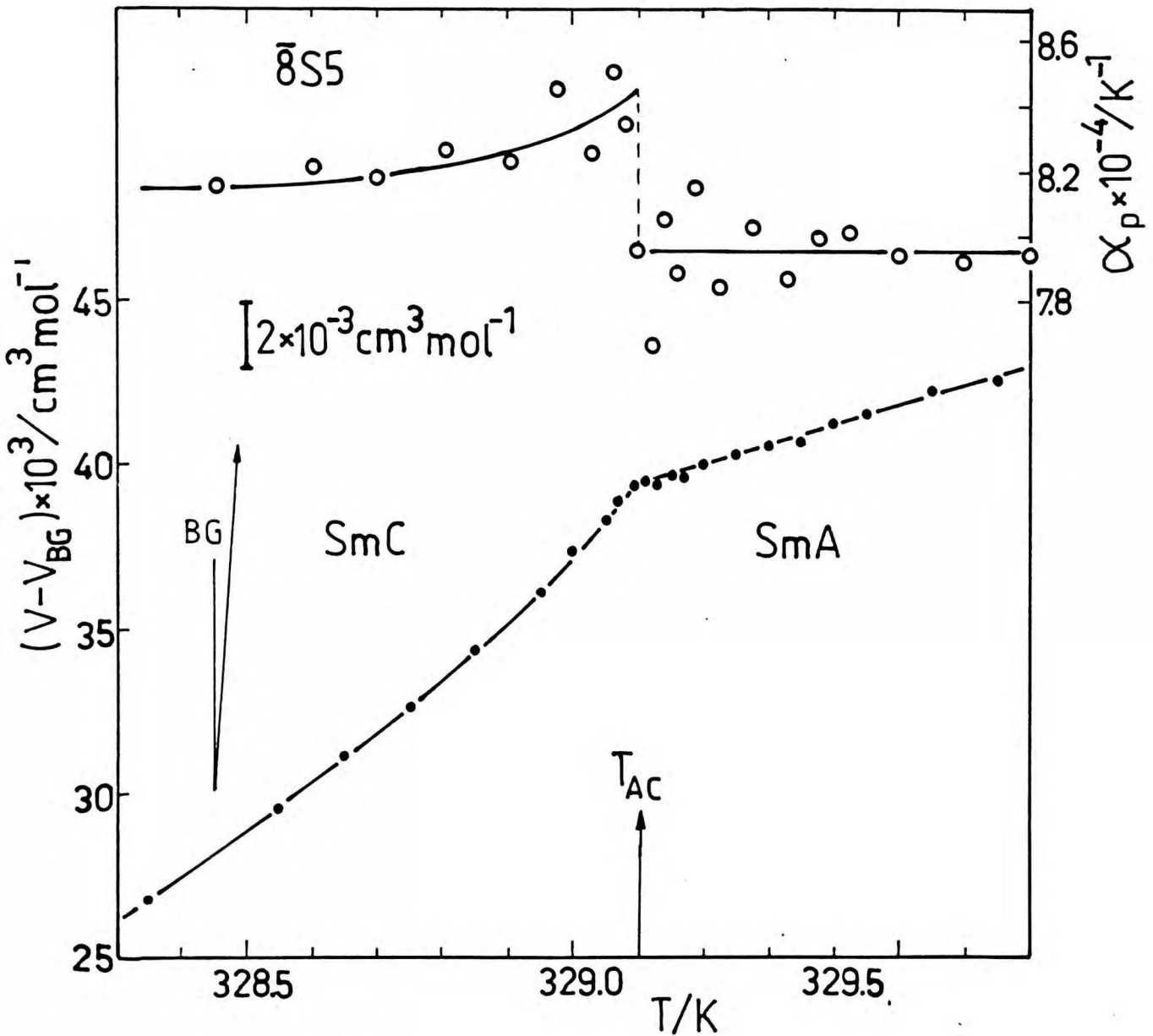
Parametry równań (9.5) zestawione w Tabeli 9.2. prawie nie zależą od temperaturowego zakresu danych wziętych do obliczeń,

TABELA 9.2. Parametry równań (9.5a) i (9.5b) opisujących objętość molową $V(T)$ w otoczeniu przejścia fazowego smektyk-A-smektyk-C w $\overline{8S5}$. We wszystkich obliczeniach przyjęto temperaturę przejścia $T_{AC} = 329.10$ K; σ jest standardowym odchyleniem opisu, a wartości $\alpha_p(T_{AC})$ obliczono z równań (9.7a) i (9.7b); $V(T_{AC}^+) = C$ dla $T > T_{AC}$ i $V(T_{AC}^-) = A' + C'$ dla $T < T_{AC}$.

Lp.	T_{max}^a (K)	$10^3 t_{max}$	E ($cm^3 mol^{-1}$)	B ($cm^3 mol^{-1}$)	C ($cm^3 mol^{-1}$)	$10^4 \sigma$ ($cm^3 mol^{-1}$)	$10^4 \alpha_p(T_{AC}^+)$ (K^{-1})	$V(T_{AC}^+)$ $cm^3 mol^{-1}$	
1	329.7510	1.978		106.48	406.4453	1.12	7.96	406.4453	
2	330.6496	4.709		106.63	406.4452	2.23	7.97	406.4452	
3	331.5516	7.449	200.90	105.81	406.4456	2.49	7.91	406.4456	
$T < T_{AC}$	T_{min}^b	$10^3 t_{min}$	A'	B'	C'	$10^3 t_0$	$10^4 \sigma$	$10^4 \alpha_p(T_{AC}^-)$	$V(T_{AC}^-)$
4	328.3505	-2.277	-0.0063	106.16	406.4519	1.3	0.96	8.46	406.4456
5	327.6501	-4.406	-0.0093	105.67	406.4549	1.9	1.00	8.44	406.4456
6	326.7594	-7.112	-0.0130	104.20	406.4588	2.1	4.09	8.46	406.4458

a) $T_{min} = 329.1125$ K, $t_{min} = T_{min}/T_{AC} - 1 = 3.798 \times 10^{-5}$

b) $T_{max} = 329.0916$ K, $t_{max} = T_{max}/T_{AC} - 1 = -2.552 \times 10^{-5}$.



Rys. 24. Zależność $V(T)$ próbki II $\bar{8}S5$ (powiększony szczegół z rys. 23): krzywa $V(T)$ (część dolna) została obliczona z równań (9.5a) i (9.5b) z parametrami z Tab. 9.2; w części górnej punkty oznaczają średnie współczynniki rozszerzalności termicznej $\bar{\alpha}_p$ (r-nie 9.8) obliczone z par sąsiednich punktów, a krzywą obliczono z równań (9.7a) i (9.7b) z parametrami j.w.

natomiast parametr t_0 zmienia się nieznacznie tj. od 1.3×10^{-3} do 2.1×10^{-3} . Wartości te są znacznie mniejsze od oszacowanej przez Huanga i Vinera⁽⁵³⁾ z danych Schantza i Johnsona⁽¹³³⁾ wartości $t_0 = 6.5 \times 10^{-3}$.

Objętości molowe ekstrapolowane do temperatury przejścia od strony fazy SmA, $V_{\text{SmA}}(T_{\text{AC}}^+) = C$, i od strony fazy SmC, $V_{\text{SmC}}(T_{\text{AC}}^-) = A' + C'$, są równe w granicach błędu doświadczenia (skok objętości $\Delta V_{\text{AC}} \cong 0$). Wynika stąd, że przejście SmA-SmC jest ciągłe. Wyraźny skończony skok współczynnika rozszerzalności termicznej $\Delta \alpha_p = \alpha_p(T_{\text{AC}}^-) - \alpha_p(T_{\text{AC}}^+)$ wskazuje, że przejście SmA-SmC jest typowym przejściem II-go rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta (rozdz. 4.2). Wyznaczony skok α_p w badanym przejściu fazowym wynosi $\Delta \alpha_p = (0.50 \pm 0.02) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Używając tej wartości $\Delta \alpha_p$ i $\Delta C_p = 5R$ oszacowanej przez Birgeneau i współprac.⁽¹⁵³⁾ z cytowanych już danych C_p ⁽¹³³⁾, z równania Ehrenfesta (r-nie 4.17) obliczono $(dp/dT)_{\text{AC}} = (62.2 \pm 0.2) \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$. Odwrotność tej wartości wynosi $(dT/dp)_{\text{AC}} = (16.1 \pm 0.6) \text{ K} \cdot \text{kbar}^{-1}$ i pozostaje w bardzo dobrej zgodności z wartością $(dT/dp)_{\text{AC}} = 16.10 \text{ K} \cdot \text{kbar}^{-1}$ znalezioną przez Cladis i współprac.⁽¹⁴³⁾ w bezpośrednich pomiarach ciśnieniowych. Świadczy to o spójności danych wyznaczonych w trzech różnych laboratoriach (IChF, LCI Kent, Bell Laboratories).

9.3.1.3. Przejście SmA-SmC jako niezgodne z osobliwością typu krytycznego

Z pomiarów ciepła właściwego w otoczeniu przejścia SmA-SmC otrzymuje się szerokie maksimum z silnym efektem przedprzejściowym po stronie niskotemperaturowej i bardzo słabym powyżej temperatury przejścia. W kształcie krzywej można dojrzeć pewną analogię do przejścia ciekłego helu w fazę nadciekłą (przejście λ') zgodnie z sugestią de Gennesa.⁽³⁸⁾ Model osobliwości krytycznej z dowolnie dobieranym wykładnikiem α oraz z przewidzianym teoretycznie dla helu wykładnikiem $\alpha = -0.026$ ("helium-like") był stosowany do opisu przejścia SmA-SmC przez wielu autorów.^(53, 133, 153, 155) Zawsze otrzymywano dość dobry opis w zakresie $T < T_{\text{AC}}$ i zły dla $T > T_{\text{AC}}$. Zaokrąglenie krzywej $C_p(T)$ powyżej T_{AC} mogło być spowodowane zanieczyszczeniami (rozdz. 9.3.1.1) lub brakiem

równowagi w pomiarach skaningowych.

Sprawdzając zgodność danych objętości $V(T)$ z zachowaniem krytycznym wykorzystano zależność (9.3) przyjmując C_p^{sing} w formie równań (4.23) z wykładnikiem w wyrazie skalującym $x = 1/2$. Postępując podobnie jak w poprzednim rozdziale scałkowano r-nia (4.23) otrzymując

$$V = \begin{cases} At^{1-\alpha}(1 + Dt^{1/2}) + Bt + C & \text{dla } T > T_{AC} \\ A't^{1-\alpha}(1 + D't^{1/2}) + B't + C' & \text{dla } T < T_{AC} \end{cases} \quad (9.9a)$$

$$(9.9b)$$

gdzie: $t = |T/T_{AC} - 1|$.

Objętość w zakresie ok. 0.8 K powyżej T_{AC} zmienia się liniowo bez żadnych efektów przedprzejściowych (rys. 24) i nie jest więc celowe stosowanie modelu z osobliwością krytyczną do opisu $V(T)$ w fazie SmA. Wyniki dopasowania parametrów r-nia (9.9b) do danych $V(T)$ z różnych zakresów temperatury przy $T < T_{AC}$ wraz z odchyleniami standardowymi opisu σ podano w Tabeli 9.3. W przedstawionych obliczeniach narzucono $D' \equiv 0$ ponieważ włączenie tego parametru jako dowolnie dobieranego nie powodowało żadnej poprawy jakości opisu. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch zakresów temperatury: $(T_{AC} - T_{\min}) < 1.45$ K i $(T_{AC} - T_{\min}) < 2.35$ K (obliczenia 3 i 4) co odpowiada temperaturom zredukowanym $t_{\max} < 4.406 \times 10^{-3}$ i $t_{\max} < 7.112 \times 10^{-3}$. W mniejszym zakresie temperatury otrzymano również dobry opis z modelowym wykładnikiem helowym $\alpha' = -0.026$ i z dobranym $\alpha' = -0.134$ (obliczenia 1 i 2). Standardowe, odchylenia tych opisów są porównywalne z błędem eksperymentu i takie same jak w przypadku zastosowania modelu pola średniego.

Ze zwiększeniem zakresu temperatury rośnie (co do wartości bezwzględnej) wartość wykładnika α' zbliżając się do wartości $\alpha' = -1$, co odpowiada wielomianowi 2-go stopnia. Tego typu zależność opisuje objętość fazy SmC daleko od przejścia bez uwzględnienia efektów przedprzejściowych. Przy większym zakresie temperatury wziętym do obliczeń punkty odległe od przejścia narzucają wykładnik bliski wartości -1.

W tabeli 9.3 podano również obliczone wartości izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej w temperaturze przejścia

$$\alpha_p(T_{AC}^-) = - \frac{B'}{T_{AC} C'} \quad (9.10)$$

TABELA 9.3. Parametry równania (9.9b) opisującego objętość molową $V(T)$ fazy smektycznej C blisko przejścia fazowego SmA-SmC w 8S5; w obliczeniach ustalono wartości $T_{AC} = 329.10\text{K}$ i $D' \equiv 0$; σ jest standardowym odchyleniem opisu, a $\alpha_p(T_{AC}^-)$ obliczona z równania (9.10); wartości parametrów w nawiasach przyjęto w obliczeniach jako stałe.

$I_p.$	$T_{\min}^a)$ (K)	$10^3 t_{\max}$	α'	A' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	B' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	C' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$10^4 \sigma$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$10^4 \alpha_p(T_{AC}^-)$ (K^{-1})
1	327.6501	4.406	(-0.026)	55.37	-157.54	406.4454	1.01	11.78
2	327.6501	4.406	-0.134	20.08	-119.15	406.4456	0.96	8.91
3	326.7594	7.112	-0.724	116.50	-111.63	406.4454	1.57	8.34
4	326.7594	7.112	(-1)	369.14	-110.98	406.4452	1.85	8.30

a) $T_{\max} = 329.0916 \text{ K}$, $t_{\min} = |T_{\max}/T_{AC} - 1| = 2.552 \times 10^{-5}$.

Wykładnik $\alpha' = -0.026$ daje wartość $\alpha_p(T_{AC}^-) = 1.18 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ przekraczającą znacznie wartości $\bar{\alpha}_p$ otrzymane z numerycznego różniczkowania danych $V(T)$ (punkty w górnej części rys. 24). W obliczeniach otrzymywano również parametr $\alpha' > 0$, ale zestawy te nie zostały podane w Tab. 9.3, ponieważ ten przypadek daje

$$\lim_{T \rightarrow T_{AC}^-} (dV/dT)_p = \infty ,$$

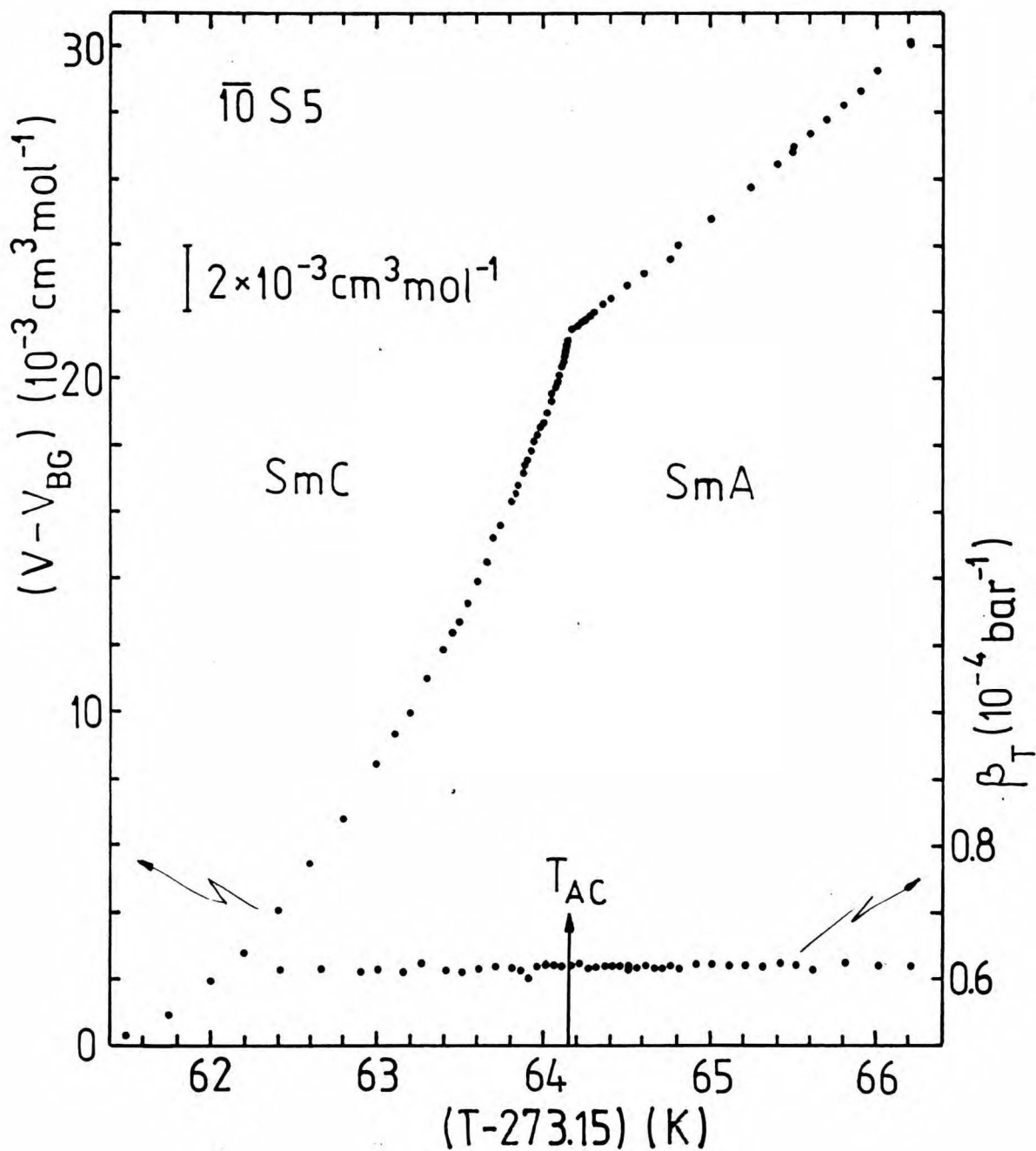
a nie znaleziono żadnego doświadczalnego potwierdzenia nieskończonej wartości $\alpha_p(T_{AC})$. Pomimo dobrego opisu danych z zakresu $T < T_{AC}$ wg modelu osobliwości krytycznej trzeba więc stwierdzić, że model ten nie opisuje charakteru przejścia fazowego SmA-SmC. W zakresie $T > T_{AC}$ model ten pozostaje w sprzeczności z danymi doświadczalnymi. Liniją prostą $V(T)$ dla $T > T_{AC}$ przewiduje opisany w rozdz. 9.3.1.2 model pola średniego.

9.3.2. Przejście SmA-SmC w $\overline{10S5}$ - pomiary objętości i ściśliwości

Substancja $\overline{10S5}$ należy do tego samego szeregu homologicznego co omówiona w poprzednim rozdziale substancja $\overline{8S5}$. Przejścia fazowe SmA-SmC w tych substancjach mogą się nieco różnić ze względu na różny zakres temperaturowy występowania fazy SmA tj. "odległość" od przejścia SmA-N (17.0 K w $\overline{10S5}$ i 7.6 K w $\overline{8S5}$).

Pomiary wykonano w dylatometrze IV (stałe kalibracji wg Tabeli 7.2) pokazanym na rys. 15d, a umożliwiającym równoczesne wyznaczenie temperaturowej zależności objętości molowej $V(T)$ i izotermicznego współczynnika ściśliwości $\beta_T(T)$. Wyniki z zakresu temperatury $334.35 \div 339.35 \text{ K}^{(52)}$ zamieszczono w Tabeli D2, a odchylenia $V(T)$ od liniowego tła $V_{BG} = a + bT$ pokazano na rys.25. W bezpośrednim sąsiedztwie przejścia fazowego pomiary wykonywano przy przyrostach temperatury ok. 10 mK.

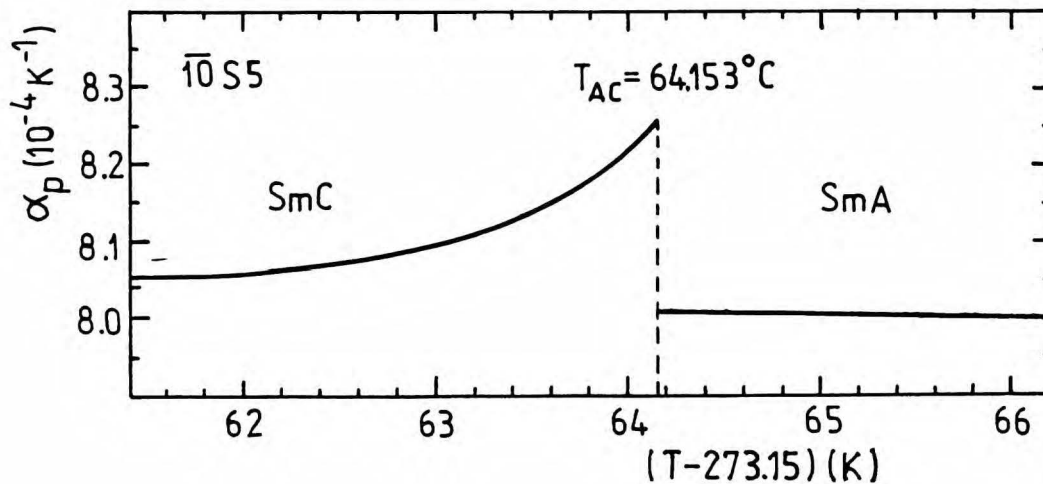
Objętość molowa jako funkcja temperatury ma osobliwość typu "cusp" z silnym efektem przedprzejściowym po stronie fazy SmC i z liniową zależnością w fazie SmA. Kształt tej krzywej jak i wnioski z badania przejścia SmA-SmC w $\overline{8S5}$ (rozd. 9.3.1.3) wskazują, że równania (9.9a) i (9.9b) z wykładnikiem krytycznym nie mogą być stosowane do opisu tego przejścia. Dane $V(T)$ opisano równaniami (9.5a) i (9.5b) wyprowadzonymi z modelu Landaua.^(51,52)



Rys. 25. Zależność objętości molowej $\overline{10S5}$ od temperatury w otoczeniu przejścia SmA-SmC (górną krzywą); odjęto tło $V_{BG} = a + b(T - 273.15)$, gdzie: $a = 447.973 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $b = 0.3738 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dolna część wykresu przedstawia współczynniki izotermicznej ścisłości $\beta_T(T)$.

W zakresie temperatury $T > T_{AC}$ stosowano tylko równanie liniowe (9.5a) ($E \equiv 0$). Temperatura przejścia nie była jednym z dobieranych parametrów, ale została wyznaczona we wstępnych obliczeniach, w których zmieniano T_{AC} co 1 mK. Kryterium wyboru rzeczywistej temperatury przejścia było minimum średniego standardowego odchylenia w całym zakresie temperatury tj. przy $T > T_{AC}$ i $T < T_{AC}$. Wyznaczona temperatura przejścia $T_{AC} = 337.303$ K była ustalona we wszystkich dalszych obliczeniach. Otrzymane parametry równań (9.5) wraz ze standardowymi odchyleniami opisu podano w Tabeli 9.4. Obliczenia dla trzech różnych zakresów temperatury pokazują, że parametry nie zależą od zakresu danych użytych do obliczeń. Bezwymiarowy parametr t_0 ("crossover temperature") wskazujący na "odległość" badanego przejścia od hipotetycznego punktu trójkrytycznego⁽⁷⁾ wynosi $(4.4 \div 4.9) \times 10^{-3}$. Wszystkie zamieszczone zestawy parametrów dają opisy ze standardowym odchyleniem $\sigma < 1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Z równań (9.7a) i (9.7b) obliczono temperaturowe zależności współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T)$. Zależność ta została pokazana na rys. 26.



Rys. 26. Zależność współczynnika izotermicznej rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T)$ dla przejścia fazowego SmA-SmC w $\overline{10S5}$, obliczona z równań (9.7a) i (9.7b).

TABELA 9.4. Parametry równań (9.5a) i (9.5b) opisujących objętość molową $V(T)$ w otoczeniu przejścia fazowego smektyk-A-smektyk-C w $\overline{10S5}$. We wszystkich obliczeniach przyjęto temperaturę przejścia $T_{AC} = 337.303$ K; σ jest standardowym odchyleniem opisu, a wartości $\alpha_p(T_{AC})$ obliczono z równań (9.7a) i (9.7b); $V(T_{AC}^+) = C$ dla $T > T_{AC}$ i $V(T_{AC}^-) = A' + C'$ dla $T < T_{AC}$.

I_p	$T_{max}^a)$ (K)	$10^3 t_{max}$	A ($cm^3 mol^{-1}$)	B ($cm^3 mol^{-1}$)	C ($cm^3 mol^{-1}$)	$10^4 \sigma$ ($cm^3 mol^{-1}$)	$10^4 \alpha_p(T_{AC}^+)$ (K^{-1})	$V(T_{AC}^+)$ ($cm^3 mol^{-1}$)	
1	337.9525	1.926		127.46	471.9747	0.61	8.01	471.9747	
2	338.6510	3.996		127.50	471.9747	0.77	8.01	471.9747	
3	339.3526	6.076		127.51	471.9747	0.79	8.01	471.9747	
$T < T_{AC}$	$T_{min}^b)$	$10^3 t_{min}$	A'	B'	C'	$10^3 t_0$	$10^4 \sigma$	$10^4 \alpha_p(T_{AC}^-)$	$V(T_{AC}^-)$
4	336.6527	-1.928	-0.0114	127.49	471.9859	4.8	0.97	8.23	471.9745
5	335.9522	-4.005	-0.0177	125.71	471.9922	4.4	1.06	8.25	471.9746
6	335.1538	-6.372	-0.0206	125.22	471.9952	4.9	1.18	8.26	471.9746

a) $T_{min} = 337.3123$ K, $t_{min} = T_{min}/T_{AC} - 1 = 2.757 \times 10^{-4}$

b) $T_{max} = 337.3027$ K, $t_{max} = T_{max}/T_{AC} - 1 = -0.889 \times 10^{-6}$

Ekstrapolowane do temperatury przejścia wartości współczynników rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T_{AC})$ i objętości $V(T_{AC})$ również zamieszczono w Tabeli 9.4. Dane te wskazują, że przejście SmA-SmC w $\overline{10S5}$ (podobnie jak w $\overline{8S5}$) jest przejściem II-go rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta i zgodnym z teorią pola średniego. Szerokość obszaru krytycznego oszacowana dla $\overline{8S5}$ przez zespół z MIT⁽⁵⁴⁾ na podstawie kryterium Ginzburga (wzór 4.60) wynosi

$\Delta T/T_C = 10^{-5}$ ($\Delta T = 0.003$ K), a w naszych pomiarach w tym zakresie mamy tylko jeden punkt o $t = (T - T_{AC})/T_{AC} = -0.889 \times 10^{-6}$ (dla $\overline{10S5}$ obszar krytyczny $\Delta T/T_C$ jest jeszcze węższy ze względu na większe wartości $\xi_{0||}$ i $\xi_{0\perp}$).

Objętość w przejściu zmienia się w sposób ciągły, ponieważ $V(T_{AC}^+) = V(T_{AC}^-)$ w granicach błędu eksperymentu (± 0.0001 cm³mol⁻¹), a współczynnik rozszerzalności termicznej ma skończony skok $\Delta\alpha_p = \alpha_p(T_{AC}^-) - \alpha_p(T_{AC}^+) = (0.25 \pm 0.01) \times 10^{-4}$ K⁻¹.

W Tabeli 9.5 zestawiono wyznaczone dla $\overline{8S5}$ i $\overline{10S5}$ wartości parametru $r = 1 - T_{AC}/T_{NA}$ określającego szerokość zakresu występowania fazy SmA, temperatury przechodzenia t_0 oraz $\Delta\alpha_p$.

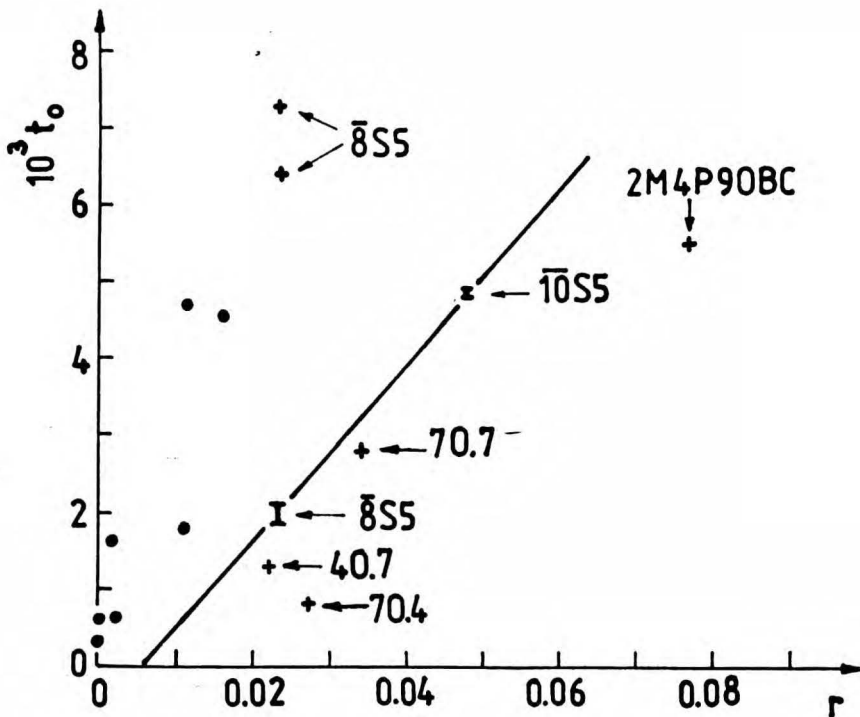
TABELA 9.5.

Porównanie parametrów r , t_0 i $\Delta\alpha_p$ (patrz tekst wyżej) charakteryzujących przejście fazowe SmA-SmC w badanych substancjach.

Substancja	$r = 1 - T_{AC}/T_{NA}$	$10^3 t_0$	$10^4 \Delta\alpha_p$ (K ⁻¹)
$\overline{8S5}$	0.023	1.9 + 2.1	0.50
$\overline{10S5}$	0.048	4.8 + 4.9	0.25

Wartości t_0 otrzymane z pomiarów objętości zgadzają się z ogólną tendencją zależności t_0 od zmieniającego się w serii homologicznej bądź w mieszaninie parametru r . Huang i Lien⁽⁵⁰⁾ zestawili wszystkie dostępne dane t_0 i r charakteryzujące przejście SmA-SmC w substancjach czystych i w mieszaninie $\overline{8S5}$ z $\overline{7S5}$. Wartości r i t_0 wyznaczone w różnych laboratoriach wykazują znaczny rozrzut (rys. 27) i nie jest możliwa ekstrapolacja zależności $t_0(r)$ do wartości $t_0 = 0$ w celu wyznaczenia parametru r w punkcie trójkrytycznym. Z omawianych danych wynika tylko, że im większy

jest temperaturowy zakres występowania fazy SmA reprezentowany przez parametr r , tym bardziej odległe jest dane przejście SmA-SmC od hipotetycznego punktu trójkrytycznego dla tego przejścia. Ze zwiększającym się r zmniejsza się $\Delta\alpha_p(T_{AC})$ ⁽³²⁾ (zob. także Tab. 9.5) i $\Delta C_p(T_{AC})$. ^(50,79) Prosta poprowadzona na rys. 27 przez dwa punkty (r, t_0) wyznaczone z naszych pomiarów objętości $\bar{8}S5$ i $\bar{10}S5$ (Tabela 9.5) przecina oś odciętych ($t_0 = 0$) w punkcie $r = 0.005$. Wartość ta wskazuje, że ewentualny punkt trójkrytyczny może wystąpić w substancji lub mieszaninie, która ma fazę smektyczną-A w zakresie $T_{NA} - T_{AC} = 1.7 \div 1.8$ K. W mieszaninach w bliskim otoczeniu punktu NAC można łatwo otrzymać skład o takim zakresie fazy SmA. Liczne badania otoczenia punktu NAC (rozdz. 9.1.1) jak dotąd nie pozwoliły rozstrzygnąć czy punkt trójkrytyczny przejścia do fazy SmC pokrywa się z punktem NAC, czy też leży bardzo blisko tego punktu na linii przejścia SmA-SmC lub N-SmC. ^(157 165)



Rys. 27. Wartości temperatury przechodzenia t_0 i parametru $r = 1 - T_{AC}/T_{NA}$ wyznaczone w różnych substancjach i zebrane przez Huanga i Lien ⁽⁵⁰⁾: (+) - substancje czyste, (•) - mieszaniny $\bar{8}S5 + \bar{7}S5$; (I) - dane $\bar{8}S5$ i $\bar{10}S5$ wyznaczone w niniejszej pracy.

Izotermiczna ściśliwość $\overline{10S5}$ była mierzona przy stałym ciśnieniu bliskim atmosferycznemu. Zależność temperaturową obliczonego współczynnika izotermicznej ściśliwości $\beta_T(T)$ przedstawiono w dolnej części rys. 25. Dane te nie wykazują żadnej osobliwości w temperaturze przejścia. W pokazanym, stosunkowo wąskim zakresie temperatury β_T jest stałe i równe odpowiednio $(0.616 \pm 0.004) \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ w fazie SmC, a $(0.620 \pm 0.002) \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ w fazie SmA. W fazie SmA β_T pozostaje stałe w zakresie ok. 6K powyżej T_{AC} . Dalej wolno wzrasta osiągając wartość $0.788 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ w temp. 353 K, gdzie zaczyna być widoczny silny efekt przedprzejściowy przejścia I-go rodzaju SmA-N opisanego w rozdz. 9.4.4.

Z wyznaczonych w naszych pomiarach wartości zmian $\Delta\alpha_p(T_{AC}) = 0.25 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Tab. 9.5) i $\Delta\beta_T(T_{AC}) = \beta_T^{\text{SmC}}(T_{AC}^-) + \beta_T^{\text{SmA}}(T_{AC}^+) = 4 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$ (dane powyżej) obliczono z równania Ehrenfesta (r-nie 4.16) wartość $(dT/dp)_{AC} = 16 \text{ K} \cdot \text{kbar}^{-1}$. Wartość ta zgadza się dokładnie z wyznaczoną i obliczoną wartością $(dT/dp)_{AC}$ dla $\overline{8S5}$ (rozdz. 9.3.1.2).

9.4. Przejście fazowe smektyk-A - nematyk i wyznaczenie wykładników krytycznych

Przejście S_{mA-N} jest od 10 lat intensywnie badane teoretycznie i eksperymentalnie, a mimo to nadal pozostaje tajemniczym i nie rozwiązany problem. Przeglądowy artykuł Johnsona⁽³⁹⁾ z 1983 roku zawiera 84 pozycje literaturowe dotyczące badań tego przejścia fazowego. Ostatnie przeglądowe prace dwu zespołów z MIT z roku 1986⁽⁷²⁾ i z września 1987⁽⁷³⁾ również nie przynoszą rozstrzygnięcia, do której z klas uniwersalności można zaliczyć to przejście. Wykładniki krytyczne wydają się nieuniwersalne, chociaż teoretycznie model de Gennesa⁽³⁸⁾, dotąd nie zakwestionowany w literaturze przewidywał, że przejście to powinno być analogiczne do przejścia ciekłego helu w nadciekły (klasa uniwersalności $d = 3, n = 2$ oznaczana również jako $3D XY$).

Trudne jest też ustalenie, czy przejście S_{mA-N} jest ciągłe czy też I-go rodzaju. Ze względu na silne efekty przedprzejściowe występujące zarówno powyżej jak i poniżej temperatury przejścia rozpoznanie rodzaju przejścia na podstawie pomiarów ciepła właściwego czy innej wielkości termodynamicznej mającej rozbieżność w T_{NA} jest praktycznie niemożliwe. Ciągłość lub nieciągłość przejścia może być potwierdzona w precyzyjnych pomiarach entalpii lub objętości w funkcji temperatury. Takie pomiary entalpii ciekłych kryształów w przejściach fazowych były prowadzone przez Thoena i współprac.^(42,77,78) oraz Anisimowa i współprac.⁽⁸⁷⁾ w adiabatacznych kalorymetrach skaningowych przy bardzo wolnych zmianach temperatury rzędu 14 ± 20 mK/h. Pomiary Thoena i współprac.^(77,78) pozwoliły na znalezienie punktu trójkrytycznego przejścia S_{mA-N} w mieszaninach 8CB z 10CB i 9CB z 10CB. Precyzyjne pomiary rozpraszania promieni X wykonane w MIT⁽⁷⁴⁾ w mieszaninach $\overline{8S5}$, $\overline{9S5}$, i $\overline{10S5}$, nie dają już równie jednoznacznego określenia punktu trójkrytycznego jak wspomniane wyżej pomiary Thoena.^(77,78)

Celem naszych pomiarów objętości było określenie rodzaju przejścia S_{mA-N} i wyznaczenie wykładników krytycznych. Przebadano czyste substancje $\overline{8S5}$, $\overline{10S5}$, 8OCB i 8CB. Do opisu wyników zastosowano równania (9.9a) i (9.9b) z wykładnikiem krytycznym osobliwości w cieple właściwym, α . Sposób wyprowadzenia równań opisujących $V(T)$ z równań (4.23) opisujących osobliwość ciepła

właściwego i z zależności termodynamicznej (9.3) podano w rozdz. 9.3.1.3.

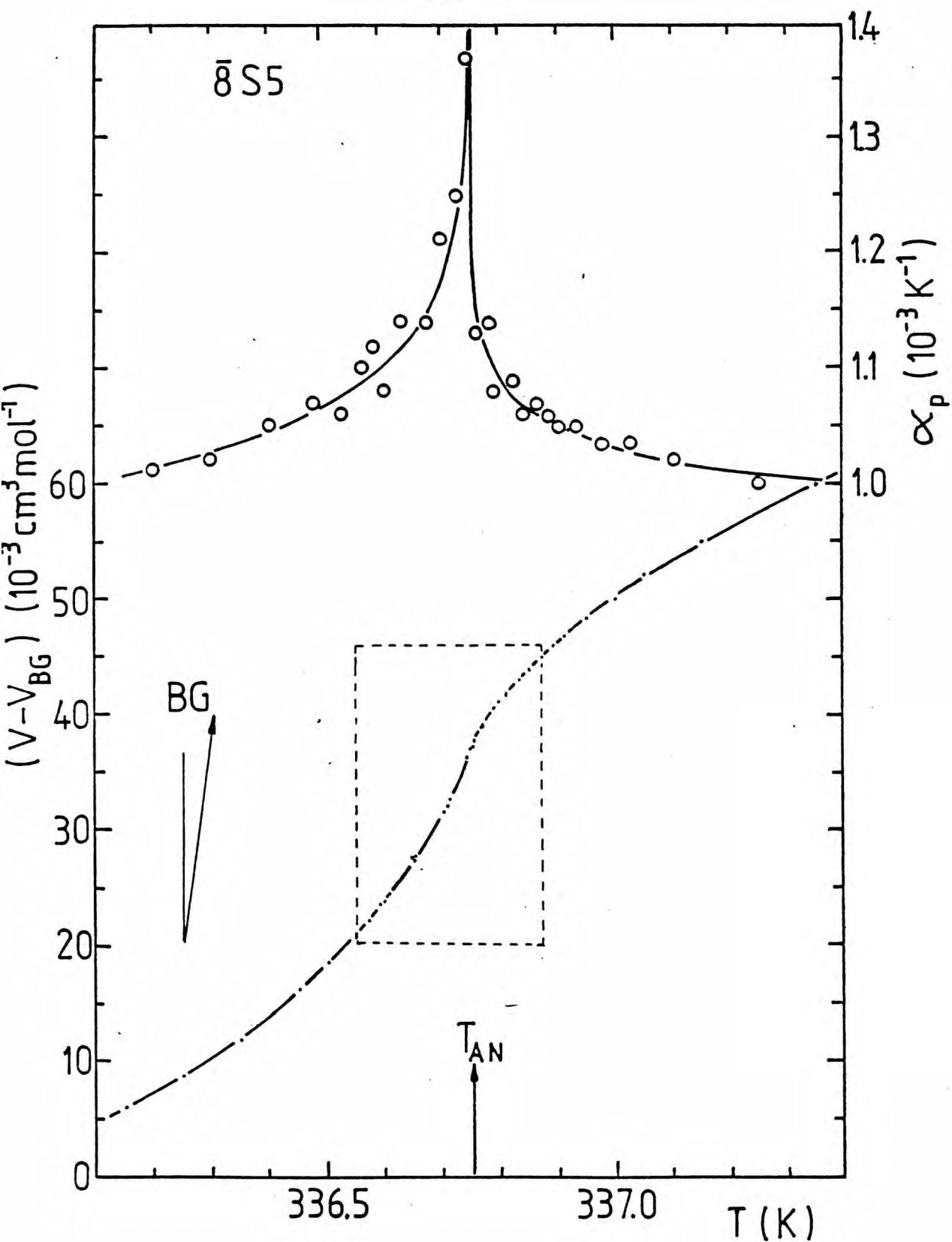
9.4.1. Przejście SmA-N w $\bar{S}S5$

Przejście to badano w dwóch seriach pomiarowych wykonanych na różnych próbkach $\bar{S}S5$: I - czyszczona w ZD "Chemipan" i II - czyszczona w sposób opisany w rozdz. 8.1. Pomiaru te stanowiły kontynuację serii badań przejścia SmA-SmC opisanych w rozdz. 9.3.1. Ponieważ w przejściu SmA-N nie zaobserwowano wpływu zanieczyszczeń poza przesunięciem temperatury przejścia, w niniejszym rozdziale analizowane są tylko wyniki z serii II, wykonane w dylatometrze IIIa (rys. 15c). Wyznaczone dane liczbowe V_i , Q_i , α_{pi} w odpowiednich temperaturach T_i zamieszczono w Tabeli D1. Krzywa zmian objętości $\bar{S}S5$ w funkcji temperatury pokazana w dolnej części rys. 28 z odjętym liniowym tłem ma wyraźny punkt przebiecia w temperaturze przejścia $T_{AN} \approx 336.75$ K. Właściwą temperaturę przejścia wyznaczano we wstępnych obliczeniach dopasowując niezależnie dane powyżej T_{AN} i poniżej T_{AN} do równań (9.9a) i (9.9b) zmieniając T_{AN} co 5 mK. Ze względu na mały zakres temperaturowy danych wziętych do tych obliczeń ($335.90 \div 337.65$ K) równania zostały uproszczone przez narzucenie warunku $D \equiv D' \equiv 0$. Wyniki zestawione w Tabeli 9.6 wykazują raczej płaskie i szerokie minimum wartości χ_v^2 zdefiniowanej następująco:

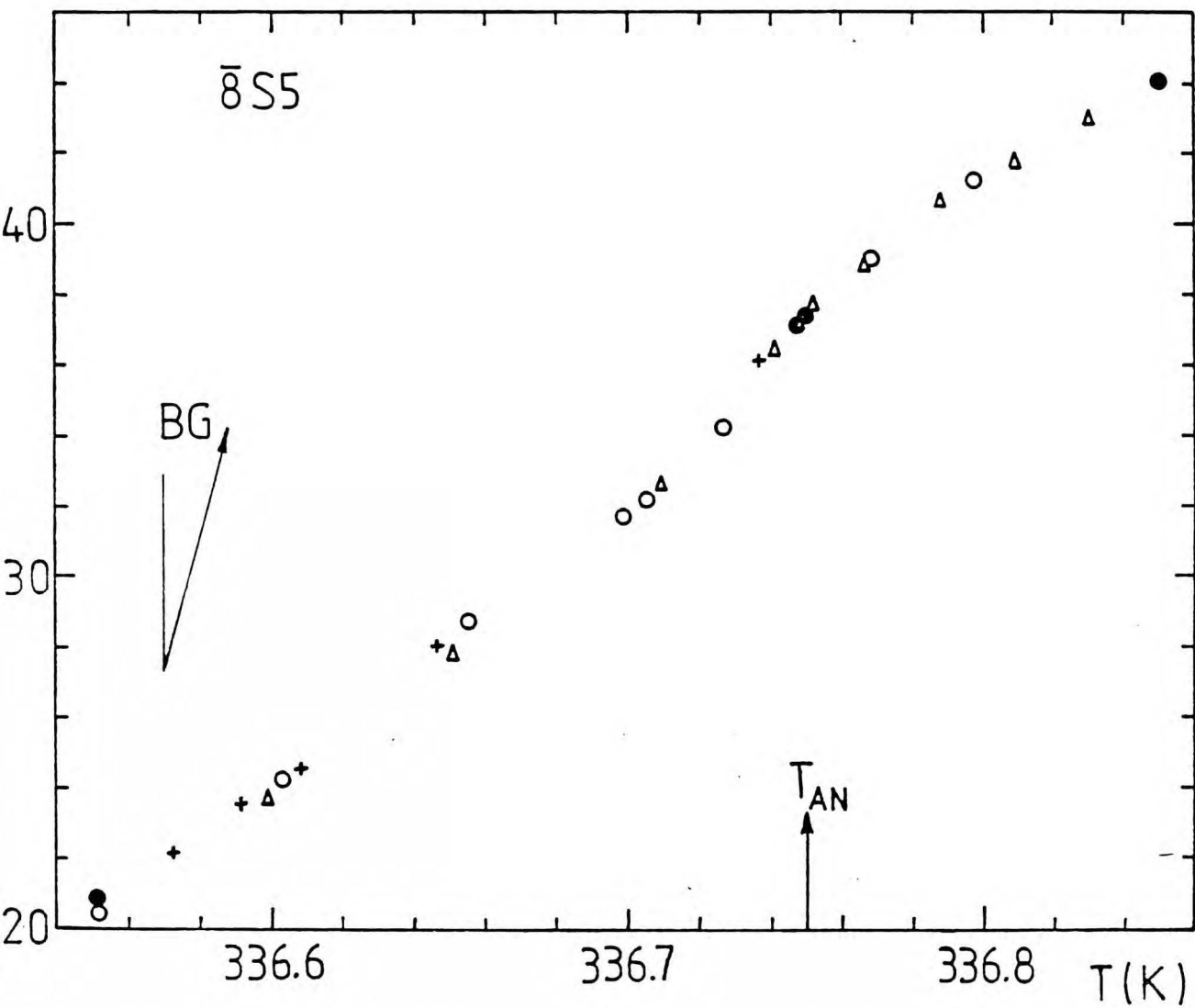
$$\overline{\chi_v^2} = \frac{1}{n+n'} \sum_{i=1}^{n+n'} \sigma_i^{-2} (v_i^{\text{expt}} - v_i^{\text{calc}})^2 \quad (9.11)$$

gdzie: n i n' są, odpowiednio liczbami punktów powyżej i poniżej T_{AN} , a σ_i definiuje r-nie (9.2).

Otrzymane wartości $\overline{\chi_v^2} < 1$ wskazują, że oszacowanie błędów σ_v i σ_T jest nieco zawyżone. Wybrana temperatura przejścia $T_{AN} = 336.750$ K nie odpowiada wartości minimalnej $\overline{\chi_v^2}$, a jest przesunięta o 5 mK. Dodatkowymi kryteriami wyboru T_{AN} była równość wykładników $\alpha = \alpha'$ zgodna z wymaganiami teorii skalowania, a także równość stałych $C = C'$, oznaczająca równe (w granicach błędu) objętości w temperaturze przejścia $V(T_{AN}^+) = V(T_{AN}^-)$, co wynika z ciągłości przejścia fazowego. Ciągłość tego przejścia potwierdza wykres (rys. 29) będący powiększeniem zaznaczonej



Rys. 28. Objętość molowa $V(T)$ w otoczeniu przejścia SmA-N w $\bar{8}S5$ z odjętym tłem $V_{BG} = 278.9612 + 0.3866 \cdot T$. W górnej części pokazano wartości $\bar{\alpha}_p$ (r-nie 9.8) liczone z par sąsiednich punktów (kółka) i krzywą $\alpha_p(T)$ obliczoną z r-nia (9.13). Strzałka BG pokazuje nachylenie tła V_{BG} .



Rys. 29. Dane $V(T)$ w bliskim otoczeniu przejścia SmA-N w $\bar{8}S5$ (powiększony szczegół z rys. 28): (Δ) dane zmierzone przy ogrzewaniu, a ($\circ, +$) dwa przebiegi przy chłodzeniu (\bullet) - pokrywające się punkty z różnych przebiegów; $T_{AN} = 336.750$ K; strzałka BG pokazuje nachylenie odjętego tła $V_{BG}(T)$.

TABELA 9.6. Wyniki opisu objętości molowej $\bar{S}S5$ z otoczenia przejścia fazowego smektyk-A-nematyk równaniami (9.9a) i (9.9b) dla różnych temperatur przejścia T_{AN} i przy założeniu $D \equiv D' \equiv 0$. Opisano dane z zakresu $335.90 \div 337.65$ K; σ jest standardowym odchyleniem opisu, a średnią ważoną wartość $\bar{\chi}_v^2$ licząco wg równania (9.11).

T_{AN} (K)	α, α'	A, A' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	B, B' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	C, C' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$10^4 \sigma$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$\bar{\chi}_v^2$
336.745	-0.031	-223.104	326.999	409.1839	1.52	0.89
	-0.027	410.443	-494.256	409.1840	1.30	
336.750	-0.028	-221.155	327.914	409.1864	0.89	0.62
	-0.028	406.816	-489.338	409.1865	1.40	
336.755	-0.027	-221.018	328.563	409.1887	0.80	0.55
	-0.029	417.060	-496.412	409.1892	1.29	
336.760	-0.025	-229.255	337.765	409.1910	0.71	0.59
	-0.030	418.076	-494.496	409.1919	1.40	
336.765	-0.026	-216.986	326.488	409.1933	0.73	0.80
	-0.031	420.782	-494.566	409.1945	1.66	

TABELA 9.7. Parametry równań (9.9a) i (9.9b) opisujących objętość molową $V(T)$ 8S5 w otoczeniu przejścia fazowego smektyk-A-nematyk. We wszystkich obliczeniach przyjęto temperaturę przejścia $T_{AN} = 336.750$ K; w obliczeniach 1÷8 założono $D \equiv D' \equiv 0$; σ jest standardowym odchyleniem opisu; wartości $\alpha_p(T_{AN})$ obliczono z równań(9.13); wartości parametrów w nawiasach traktowano w obliczeniach jako stałe.

Ip.	Faza	α, α'	A, A'	B, B'	C, C'	D, D'	$10^3 t_{\max}^a)$	$10^4 \sigma$	$10^3 \alpha_p(T_{AN})$
			($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)			($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
1	N	-0.030 ±0.004	-218.059 ±26.1	322.674 ±29.7	409.1863 ±0.0001		0.475	0.91	2.34
2	SmA	-0.025 ±0.003	405.011 ±33.4	-495.804 ±33.9	409.1864 ±0.0001		0.473	1.31	3.60
3	N	-0.029 ±0.004	-218.447 ±26.6	324.676 ±27.0	409.1863 ±0.0001		0.901	0.94	2.36
4	SmA	-0.028 ±0.003	409.134 ±28.3	-489.544 ±29.1	409.1865 ±0.0001		0.886	1.38	3.55
5	N	-0.028 ±0.003	-221.155 ±25.6	327.914 ±25.3	409.1864 ±0.0001		2.668	0.89	2.38
6	SmA	-0.028 ±0.003	406.816 ±30.5	-489.338 ±31.2	409.1865 ±0.0001		2.528	1.40	3.55
7	N	(-0.026)	-236.346	343.291	409.1864		2.668	0.90	2.49
8	SmA	(-0.026)	426.266	-509.687	409.1865		2.528	1.55	3.72

TABELA 9.7. - ciąg dalszy

Lp.	Faza	A,A'	B,B'	C,C'	D,D'	$10^3 t_{\max}^{a)}$	$10^4 \sigma$	$10^3 \alpha_p(T_{AN})$
		($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)			($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	(K^{-1})
9	N	-0.028 ± 0.004	-241.439 ± 27.0	344.652 ± 27.9	409.1865 ± 0.0001	-0.093 ± 0.050	2.668	0.87
10	SmA	-0.023 ± 0.002	395.865 ± 30.1	-494.124 ± 30.8	409.1864 ± 0.0001	0.272 ± 0.026	6.499	1.34
11	N	(-0.026)	-252.002	355.874	409.1863	-0.078	2.668	0.89
12	SmA	(-0.026)	358.330	-455.762	409.1864	0.299	6.499	1.40

a) $t_{\min} = |T/T_{AN} - 1| = 4.157 \times 10^{-6}$ for $T > T_{AN}$ and for $T < T_{AN}$.

linią przerywaną części rys. 28.

Punkty zaznaczone na rys. 29 mierzone przy ogrzewaniu i przy chłodzeniu nie wykazują histerezy ani skoku objętości w temperaturze przejścia T_{AN} .

Wyznaczona w powyższy sposób temperatura przejścia $T_{AN} = 336.750 \pm 0.005$ K była później ustalana we wszystkich obliczeniach zestawionych w Tabeli 9.7. W obliczeniach 1+8 badano trzy zakresy temperaturowe danych $t_{max} = (2.7; 0.9 \text{ i } 0.5) \times 10^{-3}$ i używano równań (9.9) bez członu skalującego tj. z $D \equiv D' \equiv 0$. Otrzymane parametry równań, a w szczególności wykładniki α i α' pozostają stałe w granicach standardowych odchyłeń parametrów, niezależnie od zawężania zakresu temperatury. Świadczy to o zadowalającym spełnieniu warunku granicznej wartości wykładnika przy $t \rightarrow 0$ zgodnie z definicją wykładnika krytycznego (wzór 4.19). Wyznaczone w obliczeniach 1+6 wartości wykładników krytycznych α i α' są równe w granicach błędu, zgodne z teorią skalowania i bardzo bliskie wykładnikowi $\alpha = \alpha' = -0.026$ wynikającemu z analogii helowej⁽¹⁰⁷⁾ tj. z modelu 3D XY. W obliczeniach 7 i 8 ustalono modelowy wykładnik $\alpha = \alpha' = -0.026$ dobierając tylko pozostałe parametry. W tych obliczeniach otrzymano opis nieznacznie różniący się od pozostałych. Niestety otrzymany w tych obliczeniach (7 i 8) stosunek amplitud $-A(1-\alpha)/A'(1-\alpha')$ równy 0.55 jest mniejszy od wartości 1.1 przewidywanej teoretycznie dla klasy uniwersalności 3D XY i wyznaczonej dla przejścia λ w helu.

Poprawkowy człon skalujący był uwzględniony w obliczeniach 9+12, w których zwiększono zakres temperaturowy danych dla fazy SmA ($t_{max} \approx 6.5 \times 10^{-3}$). Dopuszczając dowolne zmiany wykładnika α i α' nie uzyskano wyraźnej poprawy opisu danych. Ustalenie $\alpha = \alpha' = -0.026$ w obliczeniach 11 i 12 dało mniejszy od spodziewanego w modelu 3D XY stosunek amplitud $-A/A' = 0.70$ i $-D/D' = 0.26$ (przewidziana jest wartość $D/D' \approx 1$).

Wyznaczony wykładnik krytyczny $\alpha = \alpha' = -0.026 \pm 0.004$, dobrze opisujący przejście SmA-N w $\bar{S}S5$ powinien spełniać równość (4.49) wyprowadzoną z hipotezy skalowania, a podającą zależność między różnymi wykładnikami. Wykładniki charakteryzujące długości korelacji wynoszą $\nu_{||} = 0.83 \pm 0.01$, $\nu_{\perp} = 0.68 \pm 0.02$, a więc ich suma jest równa $\alpha + \nu_{||} + 2\nu_{\perp} = 2.16 \pm 0.05$ i przekracza przewidywaną wartość 2 o więcej niż to dopuszczają eksperymentalne odchylenia tych parametrów.

We wszystkich obliczeniach otrzymano objętości molowe ekstrapolowane do temperatury przejścia $V(T_{AC}^+) = C$ i $V(T_{AC}^-) = C'$ równe w granicach niepewności doświadczenia, co potwierdza ciągłość przejścia SmA-N w $\overline{S}S5$ i jego zgodność z modelem 3D XY.

Temperaturową zależność współczynnika rozszerzalności termicznej $\alpha_p = V^{-1}(dV/dT)_p$ obliczono z równań

$$\alpha_p(T) = \begin{cases} \frac{1}{V(T) \cdot T_{AN}} \left[(1 - \alpha) A t^{-\alpha} \left(1 + \frac{1.5 - \alpha}{1 - \alpha} D t^{1/2} \right) + B \right], & T > T_{AN} \\ \frac{-1}{V(T) \cdot T_{AN}} \left[(1 - \alpha') A' t^{-\alpha'} \left(1 + \frac{1.5 - \alpha'}{1 - \alpha'} D' t^{1/2} \right) + B' \right], & T < T_{AN} \end{cases} \quad (9.12a)$$

$$(9.12b)$$

Krzywa otrzymana z powyższej zależności (górną część rys. 28) dobrze odtwarza numeryczne wartości $\overline{\alpha}_p$ (oznaczone punktami) obliczone z par sąsiednich punktów. Wartości α_p w temperaturze przejścia obliczone jako granice równań (9.12a) i (9.12b) przy $T \rightarrow T_{AN}$

$$\alpha_p(T_{AN}^{\pm}) = \begin{cases} B/T_{AN} \cdot C, & T \rightarrow T_{AN}^+ \\ -B'/T_{AN} \cdot C', & T \rightarrow T_{AN}^- \end{cases} \quad (9.13)$$

zamieszczono w Tab. 9.7. Wykazują one stosunkowo niewielki rozrzut pomimo, że otrzymano je z ekstrapolacji bardzo stromej krzywej. Oszacowany skok współczynnika rozszerzalności termicznej w ciągłym przejściu SmA-N o wykładniku $\alpha < 0$ wynosi

$$\Delta \alpha_p(T_{AN}) = (1.17 \div 1.26) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

9.4.2. Przejście SmA-N w 80CB

Dane objętości 80CB w funkcji temperatury (z odjętym liniowym tłem) przedstawiono na rys. 30. Poszczególne punkty w bliskim otoczeniu przejścia fazowego mierzono przy przyrostach temperatury 0.01 K (dane liczbowe zawiera Tab. D3). Pomiary wykonano w dwóch przebiegach przy ogrzewaniu i przy chłodzeniu w dylatometrze IIIa (rys. 15c). Zakreślony linią przerywaną fragment rys. 30

TABELA 9.8 Wyniki opisu objętości molowej 8CCB z otoczenia przejścia fazowego smektyk-A-nematyk równaniami (9.9a) i (9.9b) dla różnych temperatur przejścia T_{AN} i przy założeniu $D \equiv D' \equiv 0$. Opisano dane z zakresu 339.65÷340.31 K; σ jest standardowym odchyleniem opisu, a średnią ważoną wartość $\overline{\chi_V^2}$ liczonego wg równania (9.11).

T_{AN} (K)	α, α'	A, A' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	B, B' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	C, C' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$10^4 \sigma$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$\overline{\chi_V^2}$
339.988	0.216	4.116	81.975	307.3061	1.31	1.16
	0.124	-10.540	-74.898	307.3059	1.62	
339.990	0.190	5.234	80.691	307.3069	1.13	1.04
	0.160	-6.524	-80.150	307.3066	1.57	
339.992	0.189	4.746	82.469	307.3077	0.93	0.90
	0.192	-4.656	-82.418	307.3073	1.55	
339.994	0.156	6.940	79.388	307.3084	0.97	1.19
	0.192	-5.287	-80.216	307.3081	1.88	
339.996	0.145	7.641	78.869	307.3090	0.99	1.30
	0.186	-6.008	-78.498	307.3088	1.97	

TABELA 9.9. Parametry równań (9.9a) i (9.9b) opisujących objętość molową $V(T)$ 80CB w otoczeniu przejścia fazowego smektyk-A-nematyk. We wszystkich obliczeniach przyjęto temperaturę przejścia $T_{AN} = 339.992$ K; w obliczeniach 1÷8 założono $D \equiv D' \equiv 0$; σ jest standardowym odchyleniem opisu; wartości $\alpha_p(T_{AN})$ obliczono z równania (9.13); wartości parametrów w nawiasach traktowano w obliczeniach jako stałe.

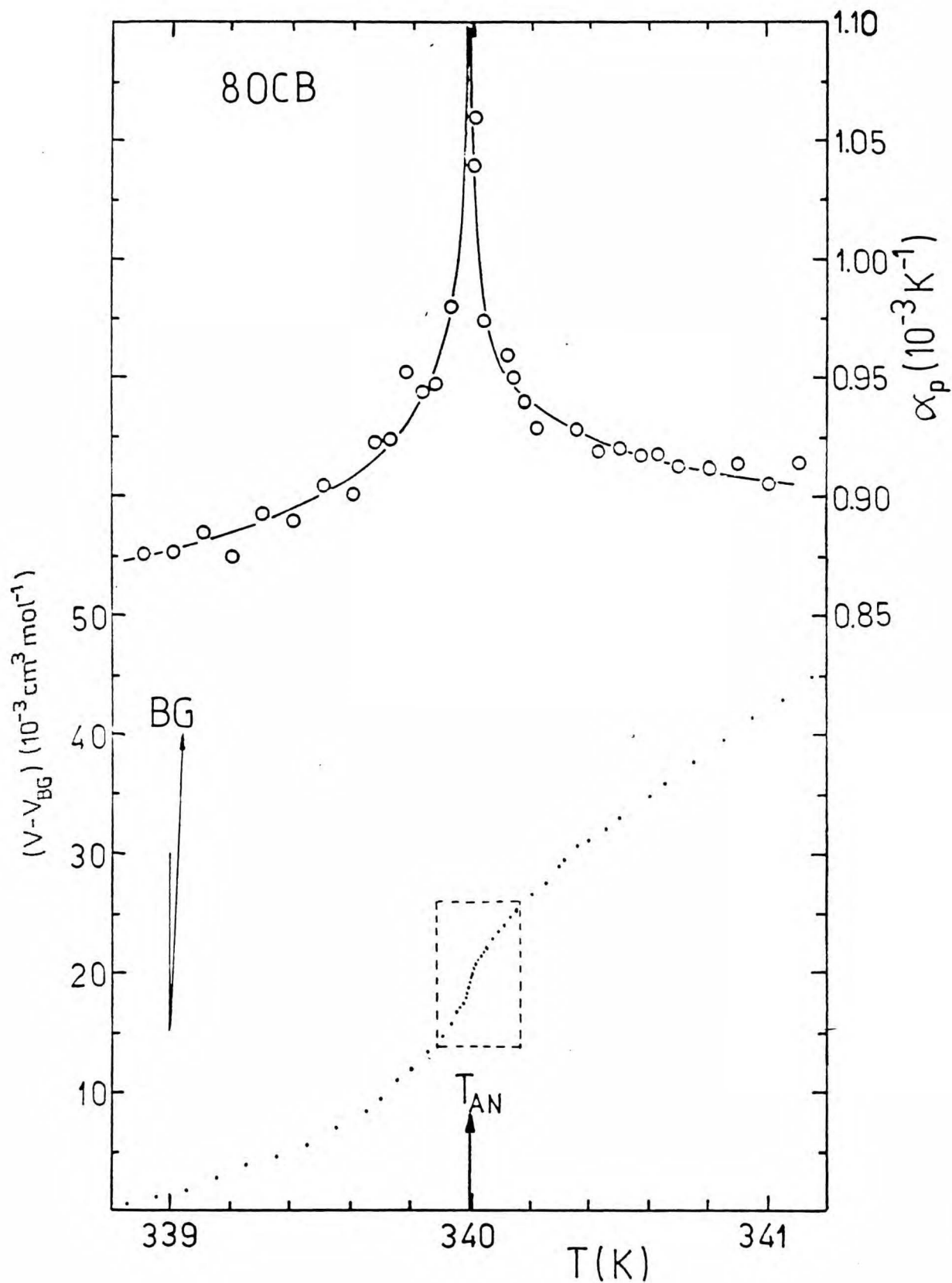
Lp.	Faza	α, α'	A, A' (cm ³ mol ⁻¹)	B, B' (cm ³ mol ⁻¹)	C, C' (cm ³ mol ⁻¹)	D, D'	$10^3 t_{\max}^a$	$10^4 \sigma$ (cm ³ mol ⁻¹)
1	N	0.193 ±0.021	4.613 ±1.6	82.326 ±5.2	307.3076 ±0.0001		0.470	0.91
2	SmA	0.171 ±0.025	-6.306 ±2.1	-79.212 ±3.9	307.3073 ±0.0001		0.414	1.73
3	N	0.189 ±0.071	4.746 ±4.2	82.469 ±7.0	307.3077 ±0.0001		0.919	0.93
4	SmA	0.192 ±0.065	-4.656 ±3.9	-82.418 ±6.5	307.3073 ±0.0001		0.999	1.55
5	N	0.194 ±0.076	3.726 ±3.5	85.502 ±8.1	307.3078 ±0.0001		2.824	1.51
6	SmA	0.167 ±0.063	-8.446 ±3.7	-73.071 ±6.5	307.3075 ±0.0001		3.057	1.91
7	N	(-0.026)	-108.689	190.332	307.3081		2.824	2.17
8	SmA	(-0.026)	181.970	-251.666	307.3072		3.057	1.58

TABELIA 9.9. - ciąg dalszy

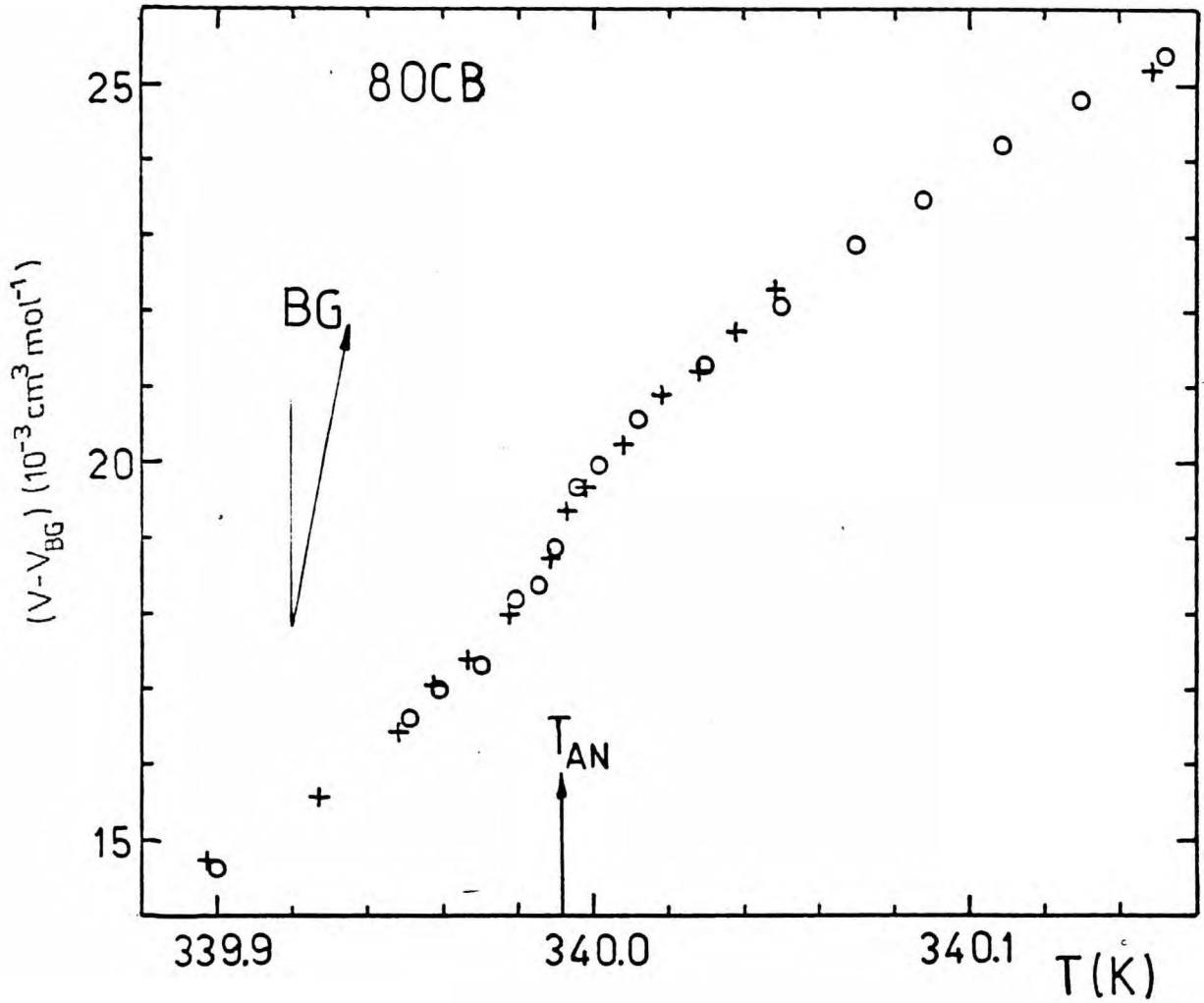
Lp.	Faza	α, α'	A, A' (cm ³ mol ⁻¹)	B, B' (cm ³ mol ⁻¹)	C, C' (cm ³ mol ⁻¹)	D, D'	$10^3 t_{\max}^a$	$10^4 \sigma$ (cm ³ mol ⁻¹)
9	N	0.192 ±0.016	6.092 ±0.9	73.008 ±3.2	307.3076 ±0.0001	5.490 ±1.5	3.414	1.13
10	SmA	0.180 ±0.015	-4.875 ±1.0	-86.117 ±2.2	307.3074 ±0.0001	-6.204 ±1.5	5.651	1.54
11	N	(0.19)	6.287	72.560	307.3076	5.462	3.414	1.13
12	SmA	(0.19)	-4.227	-87.651	307.3074	-7.331	5.651	1.54

$$a) t_{\min} = |T/T_{AN} - 1| = 1.235 \times 10^{-5} \quad \text{for } T > T_{AN},$$

$$t_{\min} = |T/T_{AN} - 1| = 1.029 \times 10^{-5} \quad \text{for } T < T_{AN}.$$



Rys. 30. Objętość molowa $V(T)$ w otoczeniu przejścia SmA-N w 80CB z odjętym tłem $V_{BG} = 217.8706 + 0.2630 \cdot T$. W górnej części pokazano wartości $\bar{\alpha}_p$ (r-nie 9.8) liczone z par sąsiednich punktów (kółka) i krzywą $\alpha_p(T)$ obliczoną z r-nia (9.13).



Rys. 31. Dane $V(T)$ w bliskim otoczeniu przejścia SmA-N w 80CB (powiększony szczegół z rys. 30):
(O) - ogrzewanie, (+) - chłodzenie; $T_{AN} = 339.992 \text{ K}$;
strzałka BG pokazuje nachylenie odjętego tła $V_{BG}(T)$.

obejmujący zakres temperatury 0.28 K przedstawiono w powiększeniu na rys. 31. Wyniki dwóch przebiegów pokrywają się nie wykazując histerezy. Analizę wyników przeprowadzono tak jak to opisano w rozdz. 9.4.1. Wstępne obliczenia dopasowujące parametry równań (9.9a) i (9.9b) do danych z zakresu temperatury $339.65 \div 340.31$ K przy zmiennej temperaturze przejścia T_{AN} i przy $D \equiv D' \equiv 0$ zestawiono w Tabeli 9.8. Określenie temperatury przejścia T_{AN} w 80CB było łatwiejsze niż w przypadku 8S5. Jakość opisu reprezentowana przez χ_y^2 (wzór 9.11) silnie zależy od T_{AN} i dlatego widoczne są różnice przy zmianach T_{AN} z krokiem 2 mK. W temperaturze $T_{AN} = 339.992$ K występuje minimum χ_y^2 , a równocześnie spełniony jest warunek hipotezy skalowania $\alpha = \alpha'$. Dalsze wyniki analizy danych metodą nieliniowych najmniejszych kwadratów przedstawiono w Tabeli 9.9.

Dane $V(T)$ z trzech różnych zakresów temperatury zredukowanej, $t_{max} = (0.5; 1.0 \text{ i } 3.5) \times 10^{-3}$, były opisywane osobno dla $T > T_{AN}$ i $T < T_{AN}$ (nadal z warunkiem $D \equiv D' \equiv 0$). W wynikach obliczeń 1+6 nie obserwuje się znaczących zmian wykładnika α ze zmianą temperaturowego zakresu danych użytych w obliczeniach. Występujące różnice α i α' (nieco większe w fazie smektycznej-A niż w nematycznej) mieszczą się w granicach błędów i nie mają charakteru systematycznych zmian związanych ze zbliżaniem się do T_{AN} . W obliczeniach 3 i 4 ($t_{max} = 1 \times 10^{-3}$) otrzymano dobry opis z wykładnikami $\alpha = \alpha' = 0.19$. Objętości molowe ekstrapolowane do temperatury przejścia $V(T_{AN}^+) = C$ i $V(T_{AN}^-) = C'$ wykazują bardzo mały skok objętości $\Delta V = C - C' = 3.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ w przejściu fazowym. Skok ten mógłby wskazywać, że przejście to jest słabo I-go rodzaju. Jednakże, otrzymana wartość ΔV odpowiada względnej zmianie $\Delta V/V = 1.1 \times 10^{-6}$ i nieznacznie przekracza względną niepewność pomiaru objętości wynoszącą 3×10^{-7} .

Podjęto również próbę opisu danych wykładnikiem $\alpha = -0.026$, wynikającym z modelu 3D XY. Obliczenie 8 dało najlepszy opis fazy SmA, ale opis fazy N (obliczenie 7) jest znacznie gorszy. Ponadto różnica parametrów C i C' daje skok objętości $\Delta V = 9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, co pozostaje w sprzeczności z modelem 3D XY przewidującym przejście ciągłe.

Obliczenia 9+12 przedstawiają opis danych z zakresu $t_{max} \cong 3.5 \times 10^{-3}$ w fazie N i $t_{max} \cong 5.7 \times 10^{-3}$ w fazie SmA. Uwzględniono tutaj człon z poprawką skalującą ($D \neq 0$ i $D' \neq 0$) i dopusz-

czając możliwość swobodnego doboru pięciu parametrów otrzymano wykładniki $\alpha = 0.19$ i $\alpha' = 0.18$ z nieznaczną poprawą jakości opisu. Narzucono też równe wykładniki $\alpha = \alpha' = 0.19$ w celu wyznaczenia stosunku amplitud członów wykładniczego i skalującego. Obliczenia 11 i 12 dały stosunek amplitud $-A/A' = 1.49$ i $-D/D' = 0.75$. Skok objętości otrzymany z tych obliczeń wynosi $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i jest nawet mniejszy od wyniku otrzymanego przy $D = D' = 0$ w mniejszym zakresie temperatury. Ten skok objętości może być odniesiony do skoku entalpii w przejściu SmA-N przez równanie Clausiusa-Clapeyrona (r-nie 4.15). Używając powyższej wartości ΔV i wartości $(dp/dT)_{\text{coex}} = 57.7 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ oszacowanej z danych Cladis i współprac.(91) otrzymano $\Delta H = 0.4 \text{ Jmol}^{-1}$. Wartość ta jest bliska granicznej rozdzielczości pomiarów kalorymetrycznych i jest równa wartości ΔH otrzymanej przez Thoena i współprac.(42) dla przejścia SmA-N w 8CB uznanego za przejście ciągłe. Dlatego też powyższe wyniki $V(T)$ dowodzą ciągłości przejścia SmA-N w 80CB.

Na podstawie parametrów z obliczeń 11 i 12 w Tabeli 9.9 opisujących dane $V(T)$ obliczono wg równań (9.12a) i (9.12b) temperaturową zależność współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T)$. Zależność tę przedstawia ciągła linia w górnej części rys. 30. Obliczona krzywa $\alpha_p(T)$ dobrze odtwarza numeryczne wartości $\overline{\alpha}_p$ (punkty) wyznaczone z par sąsiednich punktów (r-nie 9.8). Ponieważ wykładnik α jest w tym przypadku dodatni zależność $\alpha_p(T)$ ma rozbieżność w T_{AN} tj. $\alpha_p(T_{\text{AN}}) \rightarrow \infty$

Podsumowując stwierdzono, że dane $V(T)$ w otoczeniu ciągłego przejścia SmA-N w 80CB dobrze opisuje wykładnik krytyczny $\alpha = \alpha' = 0.19 \pm 0.07$. Wyznaczony z danych $V(T)$ wykładnik krytyczny zgadza się w granicach niepewności oznaczenia z wykładnikiem α wyznaczonym w kalorymetrycznych pomiarach C_p .(158,153) Viner i Huang(158) wyznaczyli wartość $\alpha = 0.24 \pm 0.03$, a Hatta i Nakayama(159) $\alpha = 0.16 \pm 0.03$. Wyznaczone przez innych autorów wartości wykładnika α charakteryzującego C_p w przejściu SmA-N w 80CB wykazują duży rozrzut. I tak np. Kastig i współaut.(134) otrzymali $\alpha = 0.27 \pm 0.09$, a Johnson i współprac.(145) oraz LeGrange i Mochel(135) otrzymali logarytmiczną osobliwość w C_p tj. $\alpha \approx 0$. Ci ostatni autorzy(135) otrzymali też dla innej próbki $\alpha = 0.25 \pm 0.02$.

Dzięki wynikającym z hipotezy skalowania zależnościom między wykładnikami krytycznymi można sprawdzić, która z cytowanych po-

wyżej wartości wykładnika α jest spójna z wykładnikami $\nu_{||}$ i ν_{\perp} zgodnie z zależnością (4.49).

Ponieważ z pomiarów rozpraszania promieni $X^{(160)}$ wyznaczono $\nu_{\perp} = 0.58 \pm 0.04$ i $\nu_{||} = 0.71 \pm 0.04$, a z rozpraszania światła⁽¹⁶¹⁾ $\nu_{||} = 0.68 \pm 0.02$ można obliczyć $\alpha = 2 - \nu_{||} - 2\nu_{\perp} = 0.16 \pm 0.10$. Pomimo, że błąd takiego oszacowania jest stosunkowo duży, wyznaczony w tej pracy wykładnik $\alpha = \alpha' = 0.19 \pm 0.07$ bardzo dobrze spełnia anizotropową relację skalowania.

9.4.3. Przejście SmA-N w 8CB

8CB jest obok 8OCB jedną z dokładniej przebadanych substancji ciekłokrystalicznych. Najczęściej badano ciepło właściwe^(42,122,148,162) w otoczeniu przejść fazowych SmA-N i N-I. Z pomiarów gęstości^(122,147) wyznaczono skok objętości w przejściu SmA-N stwierdzając przejście I-go rodzaju. Prowadzono też badania ciśnieniowe wyznaczając nachylenie krzywej współistnienia na diagramie fazowym $(dp/dT)_{coex}$. Ważniejsze z tych danych zebrano w Tabeli 8.1.

Wyznaczone w kilku pracach wartości ΔH i ΔV wskazują, że przejście SmA-N w 8CB jest przejściem I-go rodzaju. Tylko Thoen i współprac.⁽⁴²⁾ na podstawie pomiarów w adiabatycznym kalorymetrze skaningowym stwierdzają, że skok entalpii (jeśli istnieje) jest mniejszy od granicznej rozdzielczości ich kalorymetru tj. $\Delta H < 0.4 \text{ Jmol}^{-1}$. Wnioskują więc (jako jedyni), że przejście to jest ciągłe.

Pomiary anizotropii podatności magnetycznej $\Delta \chi$ pozwoliły autorom⁽¹⁶³⁾ na oszacowanie zmian parametru uporządkowania nematicznego φ_N , w dużym zakresie temperatury. Zarówno $\Delta \chi$ jak i φ_N wykazują punkt przegięcia w przejściu SmA-N, ale ze względu na bardzo mały efekt i małą precyzję wyników analizie poddano tylko dane dotyczące przejścia N-I.⁽¹⁶³⁾

W pomiarach rozpraszania promieni rentgenowskich⁽¹⁶⁰⁾ wyznaczono wykładniki krytyczne $\nu_{||}$ i ν_{\perp} , a także wykładnik γ . Wykładniki te wraz z wykładnikiem α wyznaczonym z pomiarów C_p ^(42,148) zestawiono w Tabeli 8.2.

W niniejszej pracy podjęto próbę wyznaczenia wykładników opisujących temperaturowe zależności objętości molowej $V(T)$ i współczynnika izotermicznej ściśliwości $\beta_T(T)$. Badania 8CB wykonano w dylatometrze IV (rys. 15d; stałe kalibracji z Tabeli 7.2).

9.4.3.1. Pomiary objętości

Objętość 8CB w otoczeniu przejścia SmA-N mierzono w zakresie temperatury $302.15 \div 308.65 \text{ K}$. W odległości ok. 2 K poniżej i powyżej temperatury przejścia fazowego T_{AN} pomiary wykonywano

co 0.2 K zmniejszając krok temperaturowy aż do 0.005 K w odległości 0.03 K. W ten sposób w zakresie temperatury 305.35 ÷ 308.65 K zmierzono objętość w ok. 120 temperaturach i przy dwu ciśnieniach: 1 bar i 1.8 bar (patrz rozdz. 9.4.3.3).

Wyniki pomiarów objętości 8CB w pobliżu przejścia SmA-N zamieszczono w Tabeli D4. Dane $V(T)$ z zakresu temperatury 306.8 ÷ 307.4 K przedstawiono na wykresie na rys. 32. Podobnie jak na poprzednich wykresach odjęte zostało liniowe tło V_{BG} . W ten sposób możliwe było zwiększenie rozdzielczości skali objętości (1 cm w skali rysunku odpowiada $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Punkty pomiarowe mierzone tylko przy ogrzewaniu wykazują bardzo mały rozrzut i układają się wzdłuż gładkiej krzywej z wyraźnym punktem przegięcia w temperaturze przejścia.

W analizie numerycznej wyników zastosowano inną niż w poprzednich obliczeniach metodę dokładnego określenia temperatury przejścia SmA-N. Ze względu na mały rozrzut punktów możliwe było obliczenie ilorazów różnicowych $IR_i = [V_i - V(T_{AN})] / (T_i - T_{AN})$. Odejmując $V(T_{AN}) = C$ od dwóch stron poniższego równania

$$V = A \left| \frac{T - T_{AN}}{T_{AN}} \right|^{1-\alpha} + B \left| \frac{T - T_{AN}}{T_{AN}} \right| + C \quad (9.14)$$

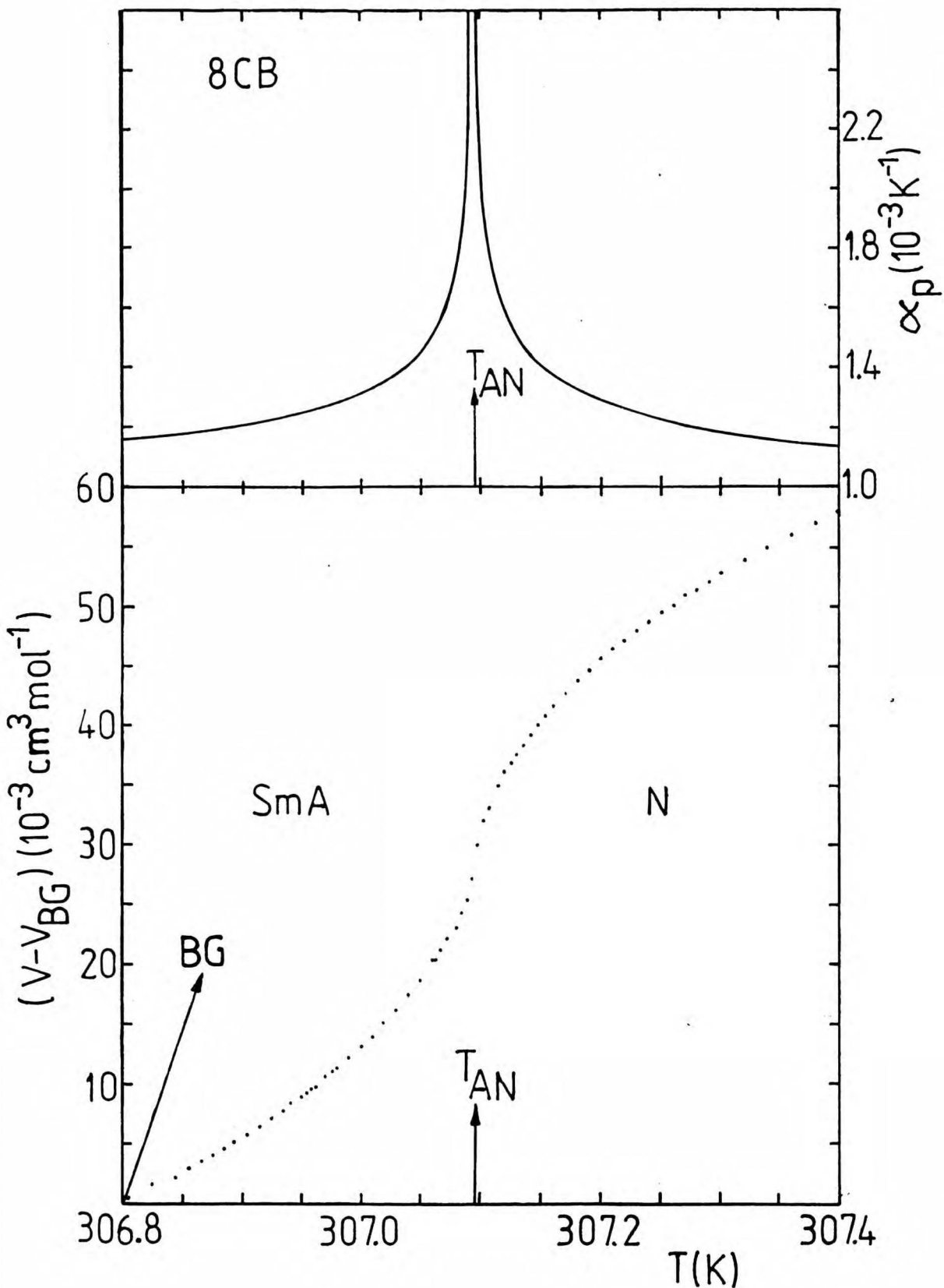
i dzieląc je przez $(T - T_{AN})$ otrzymano

$$IR = \frac{V - V(T_{AN})}{T - T_{AN}} = \frac{A}{T_{AN}} \left| \frac{T - T_{AN}}{T_{AN}} \right|^{-\alpha} + \frac{B}{T_{AN}} \quad (9.15)$$

Z równania (9.15) widać, że temperaturowa zależność ilorazu różnicowego $IR(T)$ ma podobną osobliwość jak rozszerzalność termiczna tzn. ten sam wykładnik, ale różne amplitudy. Kształt zależności $IR(T)$ silnie zależy od wybranych wartości T_{AN} i $V(T_{AN})$. Dlatego "wygładzanie" równaniami ilorazów różnicowych IR jest bardzo czułą i dokładną metodą określenia temperatury przejścia T_{AN} z danych $V(T)$. Do opisu danych $IR(T)$ zastosowano r-nię (9.15) zapisane w innej postaci

$$IR = \begin{cases} A_1 |t|^{-\alpha} + B_1 & \text{dla } T > T_{AN} , \\ A'_1 |t|^{-\alpha'} + B'_1 & \text{dla } T < T_{AN} , \end{cases} \quad (9.16a)$$

$$(9.16b)$$



Rys. 32. Objętość molowa 8CB w funkcji temperatury w otoczeniu przejścia fazowego SmA-N przedstawiana jako odchylenie od tła $V_{BG} = 125.8402 + 0.292 T$. W górnej części przedstawiono zależność współczynnika rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T)$ obliczoną z równań (9.12a) i (9.12b) z parametrami z obliczeń 5 i 6 z Tab. 9.11.

gdzie: $t = (T - T_{AN}) / T_{AN}$, $A_1 = A / T_{AN}$

i $B_1 = B / T_{AN}$.

W celu znalezienia właściwej temperatury przejścia fazowego obliczono ilorazy różnicowe IR dla różnych temperatur T_{AN} i dopasowywano parametry równań (9.16a) i (9.16b) do tych danych. Przy każdej założonej temperaturze T_{AN} obliczono wartość $V(T_{AN})$ przez interpolację z dwóch sąsiednich punktów. Wyniki obliczeń dla danych z zakresu temperatury zredukowanej $|t_{max}| \cong 10^{-3}$ zestawiono w Tabeli 9.10. Średnią ważoną wartość sumy kwadratów odchyleń, $\overline{\chi_y^2}$, liczono łącznie dla $T > T_{AN}$ i $T < T_{AN}$ wg wzoru analogicznego z wzorem (9.11)

$$\overline{\chi_y^2} = \frac{1}{n+n'} \sum_{i=1}^{n+n'} \sigma_i^{-2} (IR_i^{expt} - IR_i^{calc}) \quad (9.17)$$

gdzie: $n = 31$ jest liczbą punktów dla $T > T_{AN}$,

$n' = 38$ jest liczbą punktów dla $T < T_{AN}$,

σ_i^{-2} jest wagą statystyczną każdego punktu zależną od nachylenia krzywej $IR(T)$ i liczoną podobnie jak we wzorze (9.2).

Wartości $\overline{\chi_y^2}$ wykazują minimum w $T_{AN} = 307.0942$ K. Dla tej wartości T_{AN} zachodzi też równość wykładników $\alpha = \alpha'$ zgodnie z wymaganiami teorii skalowania. Jak widać z Tabeli 9.10 oznaczenie T_{AN} jest zupełnie jednoznaczne bo zmiana T_{AN} o 0.2 mK powoduje zarówno wzrost $\overline{\chi_y^2}$ jak i różne wykładniki α i α' .

We wszystkich dalszych obliczeniach ustalono temperaturę przejścia fazowego SmA-N w 8CB jako równą 307.0942 ± 0.0002 K (podana dokładność oznaczenia temperatury przejścia ma znaczenie w obliczeniach, ale nie ma sensu fizycznego).

Wyniki dobrania parametrów równań (9.9a) i (9.9b) do danych $V(T)$ z trzech różnych zakresów temperatury, $t_{max} \cong (0.5; 1.0 \text{ i } 2.0) \times 10^{-3}$, zestawiono w Tabeli 9.11. W zakresie temperatury zredukowanej $t < 10^{-3}$ w obliczeniach 1÷4 nie było potrzeby uwzględniania poprawkowego członu skalującego (narzucono $D = D' \cong 0$).

TABELA 9.10. Wyniki opisu ilorazów różnicowych $IR(T)$ (r-nie 9.15) obliczonych z danych 8CB z otoczenia przejścia fazowego smektyk-A-nematyk dla różnych temperatur przejścia T_{AN} . Parametry równań (9.16a) i (9.16b) dopasowywano do danych z zakresu temperatury 306.70+307.40 K; standardowe odchylenie opisu σ przeliczono na odchylenia objętości molowej, $\overline{\chi}_y^2$ jest średnią ważoną wartością kwadratów odchyień IR_i liczoną łącznie dla $T > T_{AN}$ i $T < T_{AN}$ wg r-nia (9.17).

T_{AN} (K)	$V(T_{AN})$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	α, α'	A_1, A_1' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	R_1, B_1' ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$10^4 \sigma$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$\overline{\chi}_y^2$
307.0930	294.3921	0.344	0.015	0.227	1.51	1.79
		0.183	0.078	0.107	2.74	
307.0940	294.3930	0.304	0.022	0.206	1.74	1.45
		0.279	0.025	0.211	1.48	
307.0942	294.3932	0.297	0.024	0.203	1.67	1.35
		0.297	0.021	0.223	1.26	
307.0944	294.3934	0.281	0.028	0.191	1.85	1.41
		0.310	0.018	0.231	1.26	
307.0954	294.3944	0.219	0.055	0.133	2.34	1.56
		0.357	0.012	0.250	1.16	

TABELA 9.11. Parametry równań (9.9a) i (9.9b) opisujących objętość molową $V(T)$ 8CB w otoczeniu przejścia fazowego smektyk-A-nematyk. We wszystkich obliczeniach przyjęto temperaturę przejścia $T_{AN} = 307.0942$ K; w obliczeniach 1÷4 narzucono warunek $D = D' \equiv 0$; σ jest standardowym odchyleniem opisu; wartości wykładnika α podane w nawiasach traktowano w obliczeniach jako stałe.

Lp.	Faza	α, α'	A, A' (cm ³ mol ⁻¹)	B, B' (cm ³ mol ⁻¹)	C, C' (cm ³ mol ⁻¹)	D, D'	$10^3 t_{\max}^a$	$10^4 \sigma$ (cm ³ mol ⁻¹)
1	N	0.303 ±0.010	6.297 ±0.696	61.950 ±2.519	294.3931 ±0.0001		0.510	1.26
2	SmA	0.304 ±0.029	-5.911 ±1.861	-69.833 ±5.932	294.3933 ±0.0001		0.500	1.00
3	N	0.321 ±0.012	5.457 ±0.534	68.681 ±1.729	294.3931 ±0.0001		0.994	1.27
4	SmA	0.320 ±0.016	-4.952 ±0.789	-73.221 ±2.335	294.3933 ±0.0001		1.066	1.13
5	N	0.331 ±0.016	5.739 ±0.792	44.895 ±3.093	294.3929 ±0.0001	10.300 ±3.147	1.974	1.30
6	SmA	0.306 ±0.015	-4.045 ±0.499	-108.693 ±2.502	294.3928 ±0.0001	-23.075 ±1.251	2.101	1.62

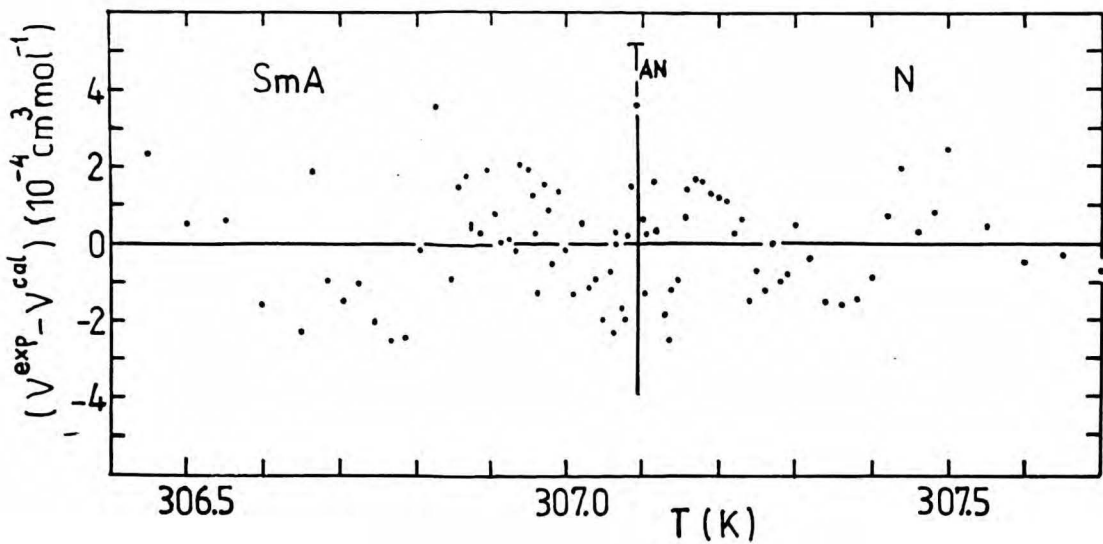
TABELA 9.11. - ciąg dalszy

Lp.	Faza	α, α'	A, A' (cm ³ mol ⁻¹)	B, B' (cm ³ mol ⁻¹)	C, C' (cm ³ mol ⁻¹)	D, D'	$10^3 t_{\max}^a$	$10^4 \sigma$ (cm ³ mol ⁻¹)
7	N	(0.320)	6.442	44.073	294.3928	8.880	0.994	1.20
8	SmA	(0.320)	-4.955	-73.311	294.3933	-0.053	1.066	1.15
9	N	(0.320)	6.452	41.802	294.3929	10.106	1.974	1.30
10	SmA	(0.320)	-3.348	-116.132	294.3928	-29.951	2.101	1.61

$$a) \quad t_{\min} = |T/T_{AN} - 1| = 8.14 \times 10^{-6} \quad \text{dla } T > T_{AN},$$

$$t_{\min} = |T/T_{AN} - 1| = 5.86 \times 10^{-6} \quad \text{dla } T < T_{AN}.$$

Jak widać z obliczeń 7 i 8 włączenie członu skalującego przy zakresie $t_{\max} \cong 10^{-3}$ nie poprawia opisu, a także daje niezwykle małą wartość amplitudy D' w fazie SmA. Dopiero przy $t_{\max} = \cong 2 \times 10^{-3}$ (obliczenia 5, 6, 9 i 10), uwzględnienie dobieranych parametrów D i D' było konieczne. Uzyskano standardowe odchylenie opisu $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ w fazie nematycznej i $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ w fazie smektycznej-A. Dla ilustracji, na rys. 33 pokazano odchylenia poszczególnych punktów eksperymentalnych od krzywej obliczonej z parametrami według obliczeń 5 i 6 w Tabeli 9.11. Rozrzut punktów jest całkowicie przypadkowy i nie wykazuje odchyżeń systematycznych.



Rys. 33. Odchylenia punktów eksperymentalnych objętości molowej 8CB od krzywej obliczonej z równań (9.9a) i (9.9b) z parametrami z obliczeń 5 i 6 podanych w Tab. 9.11.

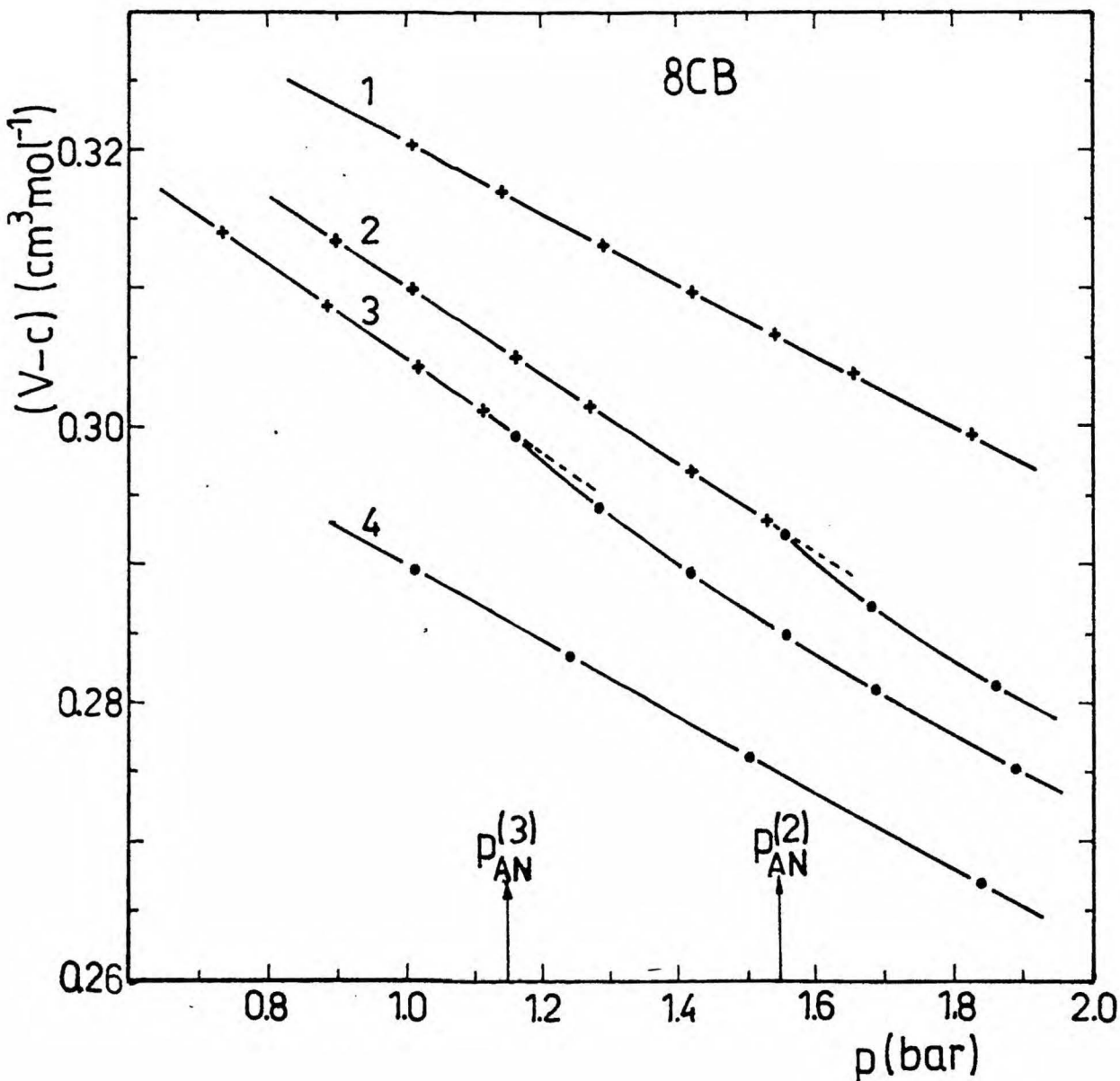
Wartości dobieranego wykładnika krytycznego α zmieniają się w różnych obliczeniach (1÷6), ale nie można zaobserwować żadnej tendencji zmian α ze zmianą zakresu temperatury. Występujące różnice w wartościach α i α' mieszczą się w granicach błędów.

Stosunki amplitud $-A(1-\alpha)/A'(1-\alpha')$ i $-D/D'$ powinny być bliskie jednościami. Obliczenia 3 i 4 dają $-A(1-\alpha)/A'(1-\alpha') = 1.10$. W obliczeniach 7÷10 z narzuconym warunkiem $\alpha = \alpha'$ otrzymano $-A/A' = 1.30$ i 1.93 , a $-D/D' = 0.006$ i 0.34 . Wartości te wykazują duży rozrzut i nie pozwalają na wyciągnięcie ogólnych wniosków.

Rodzaj (rzędowość) przejścia SmA-N w 8CB można określić na podstawie analizy parametrów $C = V(T_{AN}^+)$ i $C' = V(T_{AN}^-)$. Różnica $C-C'$ daje skok objętości w przejściu fazowym. W obliczeniach uwzględniających wąski zakres temperatury (obliczenia 1÷4) otrzymano bardzo mały (porównywalny z błędem eksperymentu) ujemny skok objętości $\Delta V = -0.0003 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Wartość ujemna jest w tym przypadku pozbawiona sensu ponieważ przy $\Delta V < 0$ efekty przedprzejściowe musiałyby mieć przeciwny kierunek ($A < 0$ i $A' > 0$). Dlatego też otrzymana w obliczeniach 5 i 6 oraz 9 i 10 wartość $\Delta V = 0.0001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, mniejsza od standardowego odchylenia opisu wskazuje, że przejście SmA-N w 8CB jest przejściem ciągłym.

Temperaturową zależność współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T)$ obliczono z równań (9.12a) i (9.12b) używając parametrów z obliczeń 5 i 6 z Tab. 9.11. Obliczone krzywe, pokazane w górnej części rys. 32 przedstawiają osobliwość typową dla zjawisk krytycznych (rozbieżność w T_{AN}).

Przy pomiarach ściśliwości, w pięciu temperaturach: 306.094 K, 307.078 K, 307.097 K, 307.107 K i 308.099 K, zmierzono objętość 8CB w funkcji ciśnienia w bardzo małym (z punktu widzenia ściśliwości cieczy) zakresie ciśnień tj. 1.0÷1.8 bar (rys. 34) i przy przyrostach ciśnienia ok. 0.10÷0.15 bar. Dane zmierzone w temperaturze odległej o ok. 1 K od temperatury przejścia przedstawiają linie proste zarówno w fazie N jak i w SmA. W temperaturach nieco wyższych od $T_{AN}(p=1 \text{ bar})$ zmieniając ciśnienie zaobserwowano przejście fazowe SmA-N objawiające się na wykresie $V(p)$ osobliwością typu "cusp". Jest to dodatkowe potwierdzenie wniosku o ciągłości przejścia SmA-N w 8CB (brak skoku objętości). W fazie N zależności $V(p)$ są liniami prostymi, natomiast w fazie SmA widoczny jest słaby efekt przedprzejściowy, także w temperaturze 307.078 K, w której fazę nematyczną zaobserwowano dopiero przy ciśnieniu ok. 0.60 bar.



Rys. 34. Izotermiczne zależności objętości molowej 8CB od ciśnienia w pobliżu przejścia fazowego SmA-N.

Przedstawiono cztery izotermy przesunięte o stałą c :

- | | | |
|-----------------------------|---|---|
| (1) $T = 308.098 \text{ K}$ | } | $c = 295.325 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ |
| (2) $T = 307.107 \text{ K}$ | | |
| (3) $T = 307.097 \text{ K}$ | } | $c = 295.000 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ |
| (4) $T = 307.078 \text{ K}$ | | |

p_{AN} - ciśnienie, przy którym nastąpiło przejście fazowe SmA-N

+ - faza nematyczna, • - faza smektyczna A

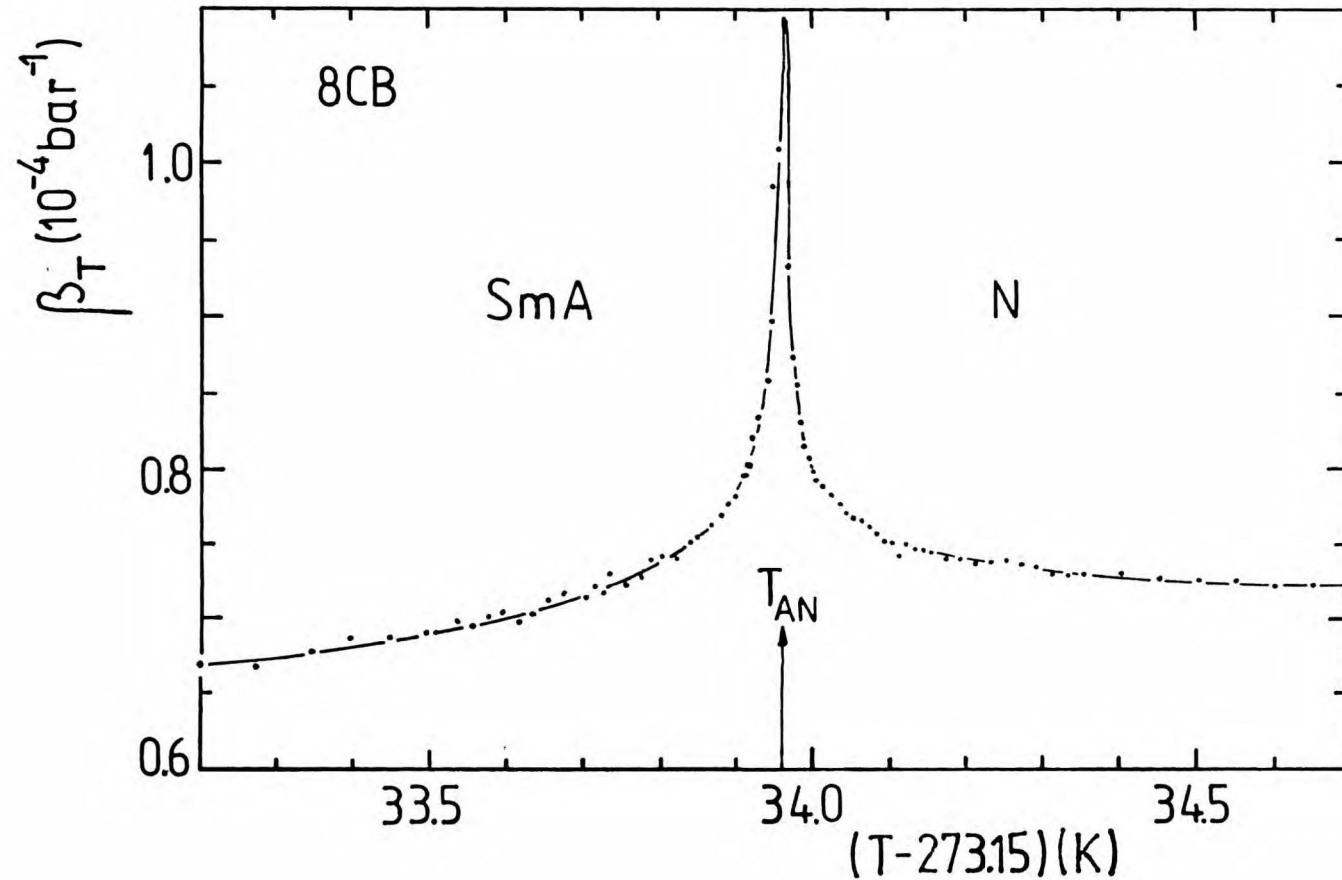
W przecięciu krzywych $V(p)$ odpowiadających fazom SmA i N wyznaczono ciśnienia, przy których następuje przejście fazowe w dwóch różnych temperaturach. W temperaturze 307.107 K przejście zachodzi przy ciśnieniu $p_{AN} = 1.546$ bar, a w temperaturze 307.097 K przy $p_{AN} = 1.145$ bar. Z danych tych oszacowano $(dp/dT)_{AN} = (40.1 \pm 4.8) \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$. Obliczenie $(dp/dT)_{AN}$ na podstawie pierwszej z powyższych par (T_{AN}, p_{AN}) i temperatury przejścia przy ciśnieniu normalnym (307.094 K; 1.013 bar) daje $(dp/dT) = 41.6 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$. Wartości te wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi wyznaczonymi przez innych autorów^(148,149) i podanymi w Tabeli 8.1.

9.4.3.2. Pomiary ściśliwości

Ściśliwość 8CB w otoczeniu przejścia SmA-N wyznaczano mierząc w każdej z temperatur objętość przy ciśnieniach 1 bar i ok. 1.8 bar, zgodnie z procedurą opisaną w rozdz. 7.4.2. Współczynnik izotermicznej ściśliwości β_T obliczano wg wzoru (7.12). Wyniki pomiarów $\beta_T(T)$ zestawiono w Tabeli D4, a punkty z zakresu temperatury 306.35+307.85 K przedstawiono na rys. 35. Zależność temperaturowa współczynnika β_T ma osobliwość krytyczną tego samego typu co osobliwość C_p lub α_p przy przejściu SmA-N. Dlatego też do opisu danych $\beta_T(T)$ zastosowano równanie identyczne z równaniami (4.23a) i (4.23b) opisującymi zależność $C_p(T)$. Wykładnik krytyczny opisujący efekt przedprzejściowy współczynnika izotermicznej ściśliwości przy przejściu fazowym SmA-N nie jest żadnym z wykładników zdefiniowanych w rozdz. 4.4.1 i dlatego oznaczono go jako ξ . W najogólniejszej postaci równania zastosowane do opisu zależności $\beta_T(T)$ są następujące

$$\beta_T = \begin{cases} A |t|^{-\xi} (1 + D |t|^{1/2}) + Bt + C, & T > T_{AN} \quad (9.18a) \\ A' |t|^{-\xi'} (1 + D' |t|^{1/2}) + B't + C', & T < T_{AN}. \quad (9.18b) \end{cases}$$

W analizie danych $\beta_T(T)$ uproszczono powyższe równania narzucając warunki $B = B' \equiv 0$ i $D = D' \equiv 0$ lub jeden z tych warunków. We wszystkich obliczeniach pominięto punkty doświadczalne z zakresu



Rys. 35. Współczynniki izotermicznej ścisłości β_T w bliskim otoczeniu przejścia fazowego SmA-N w 8CB wyznaczone jako funkcja temperatury (punkty) i krzywa obliczona z równań (9.18a) i (9.18b) z parametrami z obliczeń 7 i 8 z Tab. 9.13; $T_{AN} = 307.1095$ K.

temperatury $307.095 \div 307.110$ K ponieważ w tych temperaturach przy ciśnieniu 1 bar substancja występuje w fazie nematycznej, a izotermiczne zwiększenie ciśnienia do 1.8 bar powoduje przejście do fazy smektycznej-A. Zmierzona w tych temperaturach ściśliwość nie charakteryzuje żadnej z badanych faz, a jest wartością średnią.

Obliczenia rozpoczęto od znalezienia temperatury przejścia fazowego, która musi być wyższa od znalezionej w pomiarach $V(T)$ ponieważ przejście zachodzi tu przy podwyższonym ciśnieniu. W tych obliczeniach dopasowywano parametry równań (9.18a) i (9.18b) (przy $B = B' \equiv 0$ i $D = D' \equiv 0$) do danych doświadczalnych z zakresu $306.75 \div 307.40$ K ($t_{\max} \approx 10^{-3}$) przy różnych zadanych wartościach T_{AN} . Wyniki dla trzech wybranych temperatur T_{AN} zestawiono w Tabeli 9.12. Wpływ zmian T_{AN} z krokiem 0.5 mK oceniano licząc średnią ważoną wartość χ^2_{ν} (wzór analogiczny z wzorem 9.17) Znajdując minimum χ^2_{ν} ustalono do dalszych obliczeń temperaturę przejścia $T_{AN} = (307.1095 \pm 0.0005)$ K. Dla tej wartości T_{AN} otrzymuje się stosunkowo bliskie wartości wykładników ε i ε' .

Wyniki dalszych obliczeń z ustaloną temperaturą $T_{AN} = 307.1095$ K a mających na celu wyznaczenie wykładnika krytycznego opisującego dane $\beta_T(T)$ w otoczeniu przejścia SmA-N zestawiono w Tabeli 9.13. W Tabeli 9.13 nie powtórzono obliczeń z zakresu $t_{\max} \approx 10^{-3}$, w których pominięto człon skalujący i liniowy (Tab. 9.12) otrzymując wykładniki krytyczne $\varepsilon \approx \varepsilon' = 0.33 \pm 0.03$ ze standardowym odchyleniem opisu $\sigma = 0.37 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ (błąd względny ok. 0.5%). W obliczeniach 1 i 2 zwiększono zakres temperaturowy opisywanych danych do $t_{\max} = 2.1 \times 10^{-3}$ zachowując liczbę dobieranych parametrów (tylko A, C i ε). Opis jest w tym przypadku nieco gorszy i różne są wartości wykładników ε i ε' . Włączenie do równania członu liniowego (B i $B' \neq 0$ w obliczeniach 3 i 4) poprawia opis, a wartości wykładników $\varepsilon = 0.34$ i $\varepsilon' = 0.33$ są zbliżone do otrzymanych dla $t_{\max} \approx 10^{-3}$ i $T_{AN} = 307.1095$ K w Tabeli 9.12. W obliczeniach 5 i 6 w tym samym zakresie temperatury uwzględniono człon skalujący (D i $D' \neq 0$), a pominięto człon liniowy (B i $B' = 0$). Jakość opisu jest nadal bardzo dobra i wartości wykładników ε i ε' zmieniają się w granicach błędu. Obliczenia przeprowadzone z narzuconymi stałymi wykładnikami $\varepsilon = \varepsilon' = 0.320$ (wartość otrzymana z opisu danych $V(T)$ w rozdz. 9.4.3.1) dały wartości parametrów bardzo bliskie wartościom z obliczeń 5 i 6 i takie same odchylenia standardowe (nie zostały więc zamieszczone w Tabeli 9.13). Dalsze poszerzenie zakresu do $t_{\max} \approx 5 \times 10^{-3}$ (obl. 7i8)

TABELA 9.12. Wyniki opisu współczynnika izotermicznej ściśliwości $\beta_T(T)$ 8CB z otoczenia przejścia smektyk-A-nematyk dla różnych temperatur przejścia T_{AN} . Do opisu danych z zakresu temperatury 306.76÷307.40 K zastosowano równania (9.18a) i (9.18b) uproszczone przez narzucenie warunków $B = B' \equiv 0$ i $D = D' \equiv 0$; $\overline{\chi_v^2}$ jest średnią ważoną wartością kwadratów odchyień β_T liczoną łącznie dla $T > T_{AN}$ i $T < T_{AN}$ wg równania (9.17); liczba punktów doświadczalnych wynosiła: w fazie nematycznej $n = 29$ i w fazie smektycznej $n' = 35$; $t_{max} \cong 10^{-3}$.

T_{AN}	Faza	ϵ, ϵ'	A, A' (10^{-6}bar^{-1})	C, C' (10^{-6}bar^{-1})	σ (10^{-6}bar^{-1})	$\overline{\chi_v^2}$
307.1090	N	0.352 ± 0.033	0.559 ± 0.292	66.94 ± 1.49	0.38	0.929
	SmA	0.316 ± 0.040	1.215 ± 0.555	60.71 ± 2.07	0.37	
307.1095	N	0.336 ± 0.027	0.662 ± 0.209	66.60 ± 1.05	0.37	0.921
	SmA	0.327 ± 0.037	1.073 ± 0.453	61.13 ± 1.81	0.37	
307.1100	N	0.311 ± 0.029	0.875 ± 0.310	65.82 ± 1.29	0.38	0.935
	SmA	0.337 ± 0.040	0.965 ± 0.426	61.53 ± 1.84	0.38	

TABELA 9.13. Wartości parametrów równań (9.18a) i (9.18b) opisujących dane współczynnika izotermicznej ściśliwości $\beta_T(T)_{8CB}$ w otoczeniu przejścia smektyk-A-nematyk dla dwóch zakresów temperatury; temperaturę przejścia $T_{AN} = 307.1095$ K wyznaczono na podstawie obliczeń podanych w Tab. 9.12; n i n' określają liczbę punktów doświadczalnych w poszczególnych fazach, a σ jest standardowym odchyleniem każdego opisu.

Lp.	Faza	n, n'	$10^3 t_{max}$	ϵ, ϵ'	A, A' (10^{-6}bar^{-1})	B, B' (10^{-6}bar^{-1})	C, C' (10^{-6}bar^{-1})	D, D'	σ (10^{-6}bar^{-1})
1	N	38	2.088	$0.361^{\pm}0.022$	$0.484^{\pm}0.123$		$67.60^{\pm}0.65$		0.39
2	SmA	45	2.151	$0.230^{\pm}0.017$	$3.509^{\pm}0.735$		$53.87^{\pm}1.70$		0.42
3	N	38	2.088	$0.317^{\pm}0.033$	$0.853^{\pm}0.354$	$440.8^{\pm}275.8$	$65.39^{\pm}1.71$		0.36
4	SmA	45	2.151	$0.333^{\pm}0.022$	$0.936^{\pm}0.246$	$-1075.9^{\pm}429.1$	$62.84^{\pm}1.37$		0.37
5	N	38	2.088	$0.315^{\pm}0.025$	$0.912^{\pm}0.284$		$62.58^{\pm}2.66$	$10.97^{\pm}4.79$	0.36
6	SmA	45	2.151	$0.333^{\pm}0.036$	$0.798^{\pm}0.345$		$71.74^{\pm}3.90$	$-34.37^{\pm}7.23$	0.40
7	N	48	5.015	$0.281^{\pm}0.019$	$1.524^{\pm}0.372$		$57.77^{\pm}2.53$	$15.31^{\pm}4.17$	0.34
8	SmA	53	5.737	$0.290^{\pm}0.030$	$1.331^{\pm}0.273$		$68.03^{\pm}3.39$	$-22.15^{\pm}7.82$	0.43

powoduje, że wykładniki są nieco niższe, ale nadal mieszczą się w granicach oszacowanej niepewności. Wynika stąd, że w zakresie $t_{\max} \cong 2 \times 10^{-3}$ konieczne jest stosowanie poprawki skalującej (D i $D' \neq 0$).

Analizując stosunek amplitud można stwierdzić, że wartości A/A' zmieniają się w zakresie $0.62 \div 1.15$, przy czym w obliczeniach $5 \div 8$ z poprawką skalującą otrzymano wartości A/A' niemal równe tj. 1.14 i 1.15. Są one bardzo bliskie stosunkowi $-A/A' = 1.10 \div 1.30$ otrzymanemu z pomiarów $V(T)$.

Stosunek amplitud członów skalujących $-D/D'$ w obl. 5,6 i 7,8 wyniósł 0.31 i 0.69, podczas gdy z danych $V(T)$ otrzymano $-D/D' = 0.34$.

Z porównania wyników analizy danych $V(T)$ i $\beta_T(T)$ w pobliżu przejścia fazowego SmA-N w 8CB można wyciągnąć wniosek, że wielkości te, zarówno powyżej jak i poniżej T_{AN} , opisuje ten sam wykładnik $\alpha = \alpha' = \varepsilon = \varepsilon' = 0.32 \pm 0.04$. Osobliwości współczynników izotermicznej ściśliwości β_T i rozszerzalności termicznej α_p oraz ciepła właściwego C_p opisuje ten sam wykładnik. Bliskie są również stosunki amplitud członów osobliwych i skalujących.

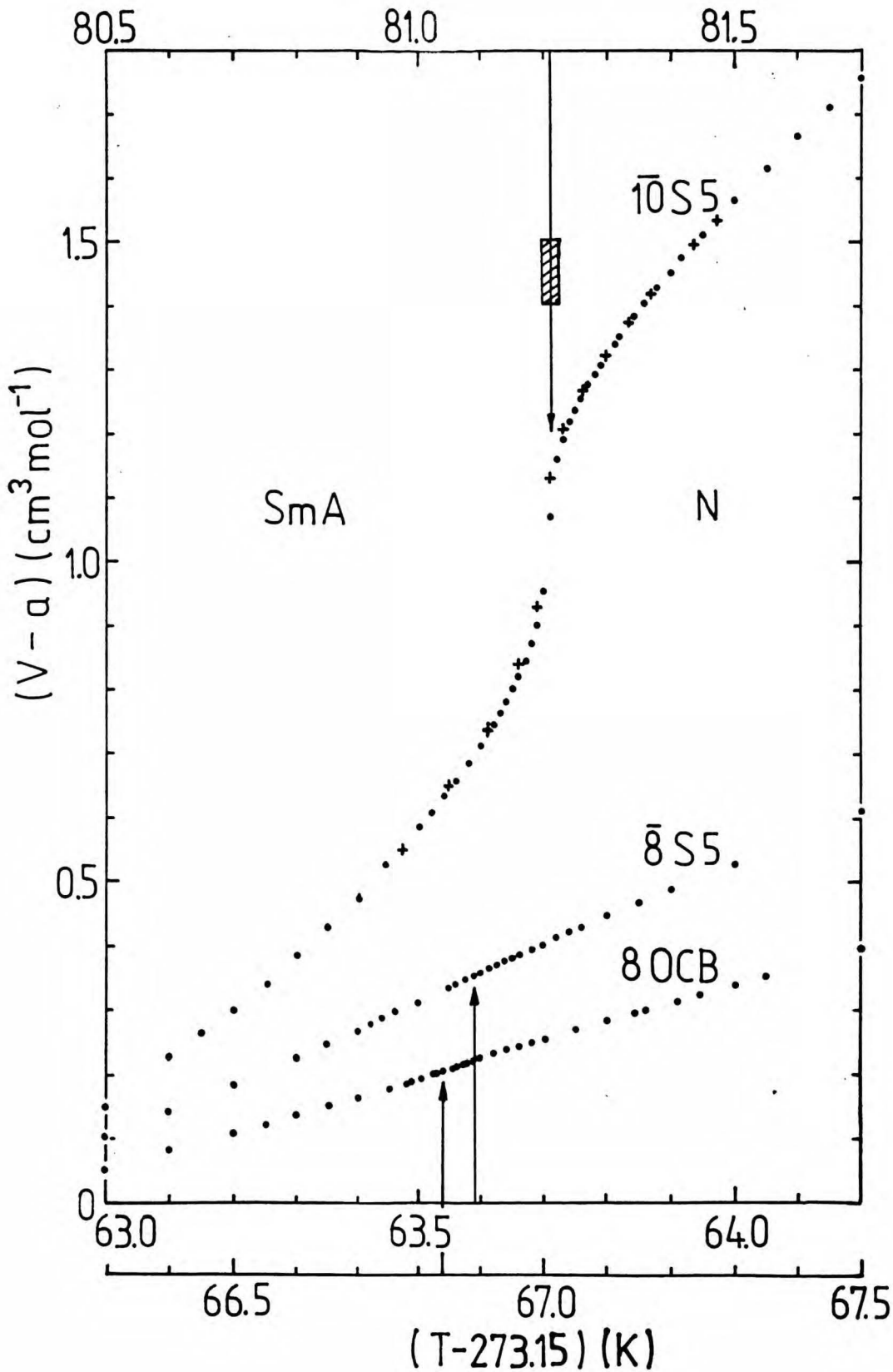
9.4.4. Przejście fazowe SmA-N (I-go rzędu) w $\overline{10S5}$

Badania przejścia SmA-N w $\overline{10S5}$ stanowiły kontynuację opisanych już w rozdz. 9.3.2 pomiarów dotyczących przejścia SmA-SmC. Użyty został dylatometr IV pozwalający na równoczesny pomiar objętości i ściśliwości w funkcji temperatury. Wyniki zestawiono w Tabeli D2.

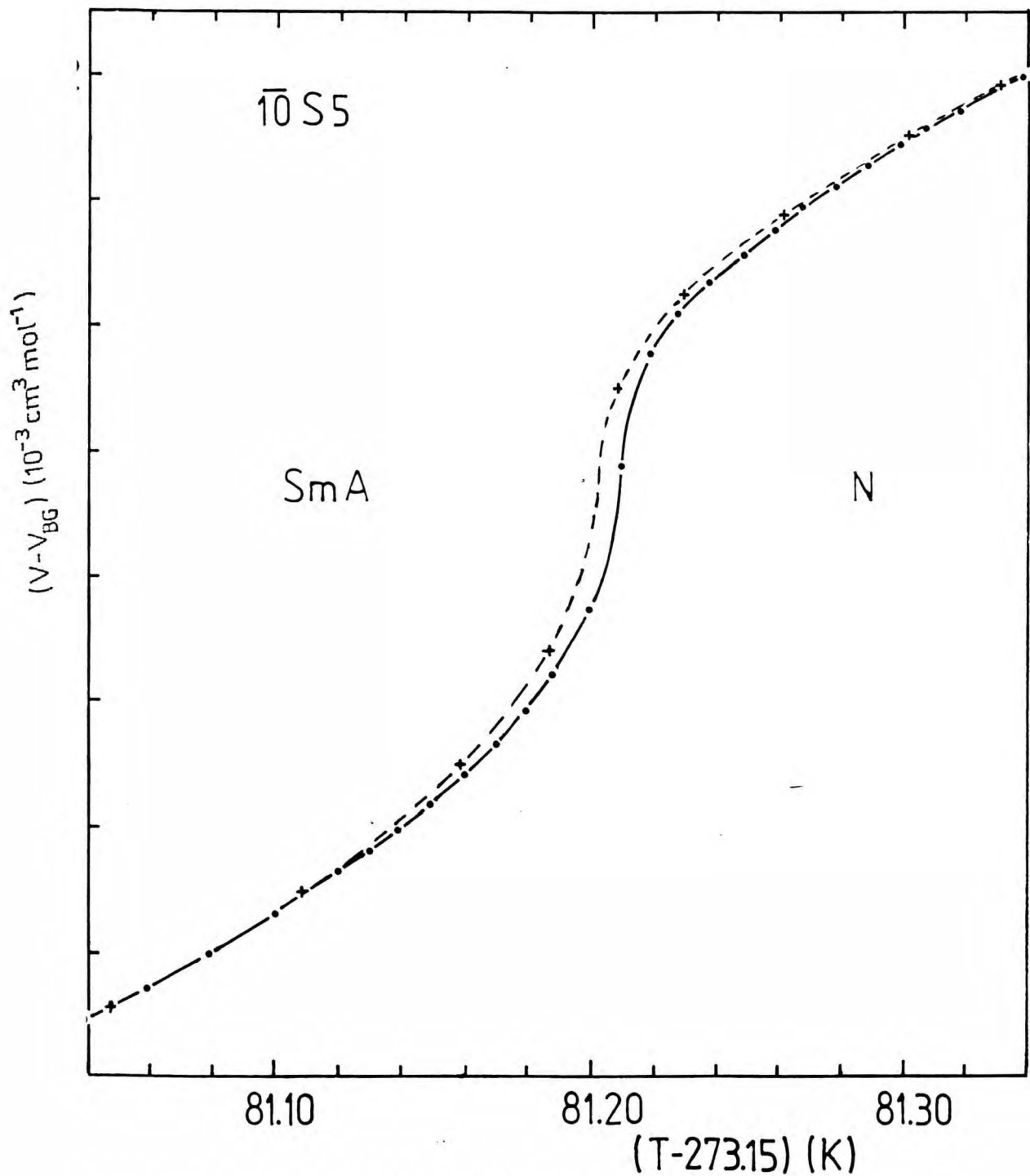
9.4.4.1. Objętość molowa w funkcji temperatury

Rozszerzalność termiczna $\overline{10S5}$ w bliskim otoczeniu przejścia SmA-N jest tak duża, a efekt przedprzejściowy tak wyraźny (silny), że w celu przedstawienia danych $V(T)$ na wykresie nie było konieczne odejmowanie liniowego tła. Na rys. 36 pokazano dane $V(T)$ z zakresu temperatury 1.2 K i porównano je z danymi $V(T)$ substancji badanych poprzednio, w których stwierdzono ciągłe przejścia SmA-N. Od danych odjęto stałą "a", różną dla każdej substancji, aby umożliwić porównanie kształtu krzywych na jednym wykresie. Jak widać z rys. 36 bez odejmowania liniowego tła, pozwalającego na rozciągnięcie skali objętości 20÷100-krotnie, nie można zaobserwować ciągłego przejścia SmA-N (por. rys. 28÷32). Widoczny na rys. 36 skok objętości $\overline{10S5}$ przy przejściu SmA-N oraz zaobserwowany i zaznaczony jako zakresowany prostokąt obszar dwufazowy o szerokości ok. 30 mK dowodzą, że mamy tu do czynienia z przejściem fazowym I-go rzędu. Na rys. 37 pokazano w powiększonej skali dane $V(T)$ z zakresu 0.34 K zmierzone przy ogrzewaniu i przy chłodzeniu. Stwierdzono niewielką histerezę z przesunięciem krzywych o ok. 8÷10 mK. Analizie numerycznej poddano tylko dane otrzymane przy ogrzewaniu i mierzone co 10 mK (krzywa chłodzenia obejmuje zbyt mały zakres temperatury i zawiera za mało punktów). Ponieważ krzywe fazy smektycznej-A i fazy nematycznej są "rozsunięte" przez obszar dwufazowy w obliczeniach konieczne było uwzględnienie różnych temperatur przejścia fazowego: T_{AN}^- od strony fazy SmA i T_{AN}^+ od strony fazy N.

W celu znalezienia temperatur T_{AN}^- i T_{AN}^+ sporządzono "mapę" powierzchni standardowych odchyłań, σ , opisu danych $V(T)$ równa-



Rys. 36. Porównanie zmian objętości molowej z temperaturą w otoczeniu przejścia fazowego SmA-N: I-go rodzaju w $\bar{1}O5$, a ciągłego w $\bar{8}S5$ i $8OCB$. Krzywe $V(T)$ przesunięto o stałą "a", różną dla każdej z substancji: $\bar{1}O5$, $a = 478.641 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$; $\bar{8}S5$, $a = 408.783 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$; $8OCB$, $a = 306.783 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$; strzałki oznaczają temperatury przejść fazowych; zakreskowany prostokąt oznacza obszar dwufazowy w przejściu I-go rodzaju.



Rys. 37. Histeresa przebiegów $V(T)$ w przejściu I-go rodzaju SmA-N w $\overline{10S5}$: (•) - ogrzewanie, (+) - chłodzenie (powiększenie fragmentu krzywej z rys. 36).

TABELA 9.14. Zestawienie standardowych odchyłeń σ , opisu danych $V(T)$ 10S5 z otoczenia przejścia fazowego smektyk-A¹-nematyk. Zastosowano równania (9.9a) i (9.9b) z warunkiem $D = D' \equiv 0$; wartości σ odpowiadają różnym T_{AN}^- i α' oraz T_{AN}^+ i α ; w obliczeniach uwzględniono dane $V(T)$ z zakresu 353.25÷354.34 K w fazie SmA i 354.38÷355.55 K w fazie N /pominięto punkty odpowiadające obszarowi dwufazowemu/.

T_{AN}^- T_{AN}^+ (K)	$10^4 \sigma / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$				
	$\alpha = 0.40$	$\alpha = 0.45$	$\alpha = 0.50$	$\alpha = 0.55$	$\alpha = 0.60$
Faza smektyczna-A					
354.348	20.2	9.6	5.3	15.2	26.8
354.350	24.4	13.9	4.5	9.6	20.5
354.352	28.5	18.2	8.1	5.2	15.1
Faza nematyczna					
354.366	13.2	7.8	2.9	4.9	10.5
354.368	11.5	6.1	2.8	7.1	12.9
354.370	9.8	4.6	4.2	9.5	15.6

TABELA 9.15. Parametry równań (9.9a) i (9.9b) opisujących dane $V(T)$ $\overline{10S5}$ powyżej i poniżej przejścia fazowego smektyk-A-nematyk /I-go rzędu/. Temperatury przejścia $T_{AN}^+ = 354.368$ K i $T_{AN}^- = 354.350$ K zostały ustalone we wstępnych obliczeniach /Tabela 9.14/; n i n' oznaczają liczby punktów użytych w obliczeniach; skok objętości w przejściu fazowym obliczono jako $\Delta V(T_{AN}) = C - C'$; niepewność parametrów podano tylko w obliczeniach 1 i 2, ponieważ we wszystkich pozostałych otrzymywano zbliżone wartości odchyłeń.

Lp.	Faza	n, n'	$10^3 t_{max}^a)$	α, α'	A, A' ($cm^3 mol^{-1}$)	B, B' ($cm^3 mol^{-1}$)	C, C' ($cm^3 mol^{-1}$)	$10^4 \sigma$ ($cm^3 mol^{-1}$)	ΔV ($cm^3 mol^{-1}$)
1	N	34	3.341	0.500 ± 0.017	10.45 ± 1.3	180.27 ± 9.1	479.9463 ± 0.0035	2.8	0.1276
2	SmA	27	3.111	0.496 ± 0.016	-16.38 ± 1.8	-72.12 ± 9.4	479.8186 ± 0.0062	4.3	
3	N	30	2.214	0.495	10.81	178.32	479.9472	2.8	0.1259
4	SmA	24	2.262	0.497	-16.47	-69.13	479.8213	3.4	
5	N	23	1.075	0.494	10.90	178.27	479.9477	2.6	0.1260
6	SmA	17	0.993	0.498	-16.23	-71.12	479.8217	3.8	
7	N	13	0.548	0.492	10.79	186.14	479.9496	3.0	0.1284
8	SmA	13	0.512	0.491	-17.54	-55.78	479.8212	3.5	

a) $t_{min} = 5.475 \times 10^{-5}$ w fazie nematycznej
 $t_{min} = 3.753 \times 10^{-5}$ w fazie smektycznej-A

niami (9.9a) i (9.9b) (z założeniem $D = D' \equiv 0$) jako funkcji T_{AN} i wykładnika α . W tych obliczeniach wykorzystano standardową metodę liniowych najmniejszych kwadratów, ponieważ wykładnik α nie był parametrem dobieranym, a był zmieniany z krokiem 0.05. Wyniki tych obliczeń tj. $\sigma(T_{AN}, \alpha)$ zestawiono w Tabeli 9.14. Jak wynika z Tabeli odchylenie standardowe opisu silniej zależy od wykładnika α niż od przyjętej temperatury przejścia. Wyraźne minimum σ występuje dla wartości wykładnika $\alpha = 0.5$ oraz przy $T_{AN}^- = 354.350$ K i $T_{AN}^+ = 354.368$ K. Powyższe wartości temperatur przejścia przyjęto jako stałe w dalszych obliczeniach prowadzących do wyznaczenia wykładnika α . Obliczenia wykonano dla czterech zakresów temperatury zredukowanej $t = (3.3; 2.2; 1.0 \text{ i } 0.5) \times 10^{-3}$. Wyniki przedstawiono w Tabeli 9.15. Błąd oszacowania parametrów równań podano tylko przy obliczeniach 1 i 2 obejmujących największy zakres temperatury, $T - T_{AN} = 1.2$ K; w innych obliczeniach błąd ten przyjmował wartości bardzo zbliżone. Ze zmianą temperaturowego zakresu danych parametry równań zmieniają się w granicach oszacowanych błędów, a wyznaczony wykładnik krytyczny $\alpha = \alpha' = 0.50 \pm 0.02$. Wartość ta odpowiada wykładnikowi α w punkcie trójkrytycznym obliczonemu w teorii pola średniego. (164)

Dla przejść silnie I-go rzędu wartość wykładnika $\alpha = 0.5$ pozostaje nie zmieniona natomiast w opisie pojawia się przesunięcie między rzeczywistą temperaturą przejścia T_{AN} i tzw. "temperaturą spinodalną T_{sp} " (rozdz. 4.5.3). Ponieważ w przejściu SmA-N w 10S5 przesunięcie to nie przekroczyło obszaru dwufazowego i nie można dokładnie określić różnicy $|T_{AN} - T_{sp}| < 15$ mK przyjęto $T_{AN}^- \cong T_{sp}^-$ i $T_{AN}^+ \cong T_{sp}^+$.

Standardowe odchylenie opisu jest ok. 3-krotnie większe niż w przypadku innych badanych przejść fazowych i jest wynikiem większych fluktuacji temperatury (temperatura termostatu jest w tym przypadku wyższa od temperatury otoczenia o ok. 60 K). Stosunkowo duży rozrzut wykazują parametry C i C' odpowiadające objętości w "punkcie spinodalnym". W przejściu I-go rzędu bliskim punktowi trójkrytycznemu wartości tych parametrów można uważać (z niewielkim przybliżeniem) za objętości poszczególnych faz w temperaturze przejścia, $C = V(T_{AN}^+)$ i $C' = V(T_{AN}^-)$, a ich różnica jest skokiem objętości w przejściu fazowym $\Delta V_{AN} = C - C'$.

Z obliczonych wartości ΔV_{AN} podanych w Tabeli 9.15 oszacowano skok objętości w przejściu SmA-N w $\overline{10S5}$

$$\Delta V_{AN} = (0.127 \pm 0.001) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (\Delta V/V \cong 2.6 \times 10^{-4}).$$

Używając parametrów z obliczeń 1 i 2 (Tab. 9.15) obliczono z równań (9.12a) i (9.12b) temperaturową zależność współczynnika rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T)$. Obliczona krzywa dobrze odzwierciedla wartości $\overline{\alpha}_p$ obliczone numerycznie wg wzoru (9.8), co pokazano na rys. 38. Na tym samym rysunku przedstawiono dla porównania zależność $\alpha_p(T)$ w ciągłym przejściu SmA-N w 80CB.

Przejście SmA-N w $\overline{10S5}$ było badane wcześniej w dwóch ośrodkach: Liquid Crystal Institute w Kent (USA) i w Massachusetts Institute of Technology. Brisbin i współprac. ⁽¹⁴¹⁾ z Kent stosując technikę zmiennoprądowej mikro-kalorymetrii wyznaczyli wykładnik krytyczny $\alpha = 0.45 \pm 0.05$. Stwierdzili ponadto obszar dwufazowy w zakresie ok. 0.04 K i wyznaczyli entropię przejścia SmA-N $\Delta S = 0.05R = 0.416 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, co odpowiada entalpii $\Delta H = 150 \text{ Jmol}^{-1}$. Wstawiając do równania Clausiusa-Clapeyrona (r-nie 4.14) powyższe wartości ΔV i ΔS otrzymuje się

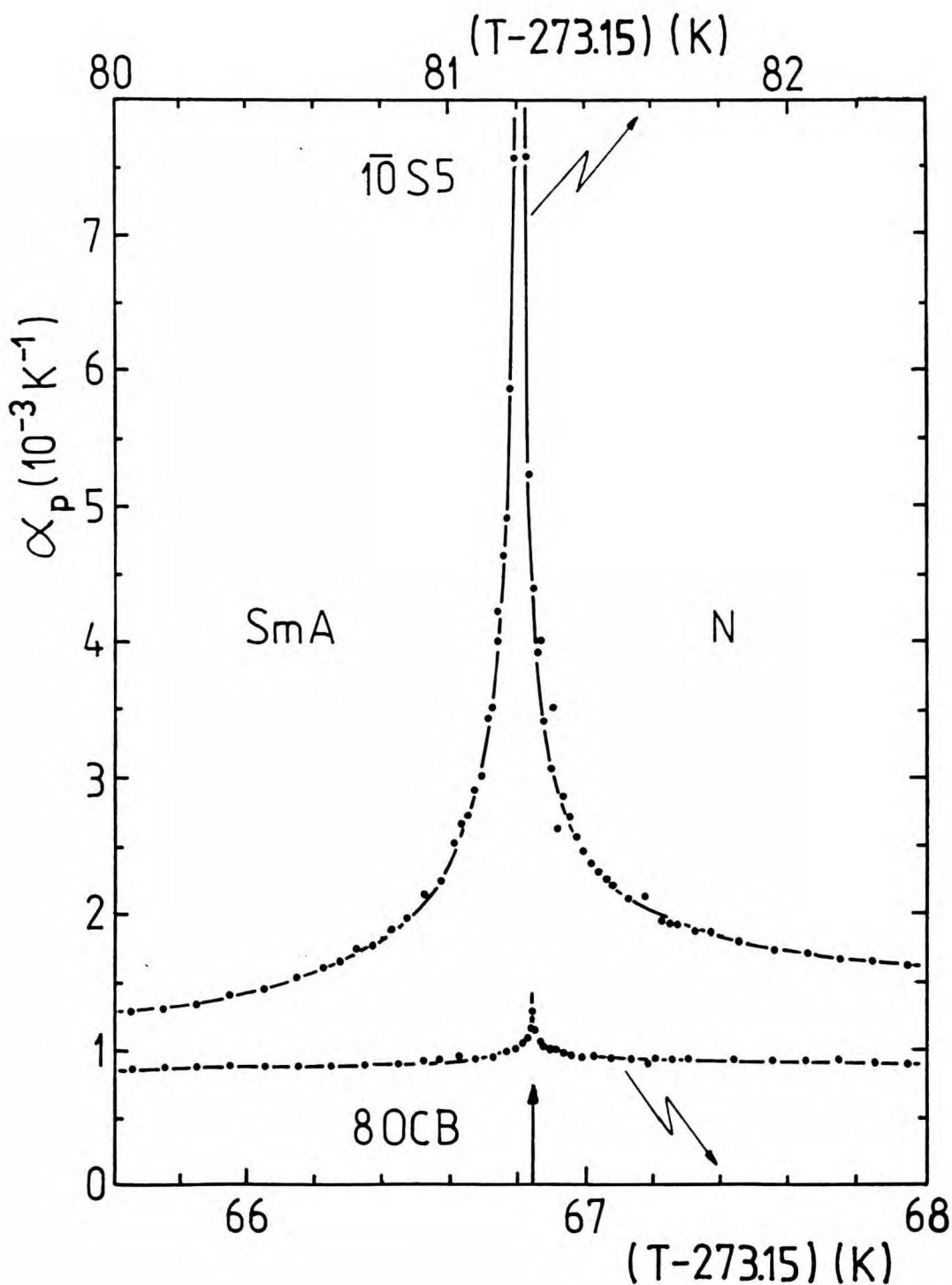
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{AN} = \frac{0.416 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{0.127 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 32.8 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Nie ma bezpośrednich danych doświadczalnych $(dp/dT)_{AN}$ w $\overline{10S5}$, ale obliczona wartość zgadza się z danymi dla przejść N-I (też I-go rzędu) w innych substancjach (Tab. 8.1).

Ocko i współprac. ^(72,74) z MIT badając rozpraszanie promieni rentgenowskich wyznaczyli wykładniki $\nu_{||}$, ν_{\perp} i γ (podane w Tabeli 8.2) w przejściu SmA-N w $\overline{10S5}$ i w mieszaninach z sąsiednimi homologami. Stwierdzili, że przejście to jest ciągłe, a punkt trójkrytyczny występuje w mieszaninie $\overline{10S5}$ z $\overline{11S5}$ oznaczanej jako $10.2\overline{S5}$, co odpowiada składowi $x_{\overline{11S5}} = 0.2$.

Spójność naszych wyników z wynikami pomiarów C_p zespołu z Kent ⁽¹⁴¹⁾ pozwala stwierdzić, że wniosek Ocko i współprac. ^(72,74) o ciągłości przejścia SmA-N w $\overline{10S5}$ jest błędny. Natomiast w granicach błędu spełnione jest prawo skalowania (r-nie 4.49) określające zależność między wykładnikami krytycznymi ⁽⁷⁴⁾, a wynikające z hipotezy skalowania

$$\alpha + \nu_{||} + 2\nu_{\perp} = (0.50 \pm 0.02) + (0.61 \pm 0.03) + 2(0.51 \pm 0.05) = 2.13 \pm 0.15.$$



Rys. 38. Porównanie zależności współczynnika rozszerzalności termicznej α_p od temperatury w otoczeniu przejścia SmA-N: I-go rodzaju w $\overline{10S5}$ i ciągłego w 80CB. Punkty oznaczają wartości $\overline{\alpha}_p$ obliczone wg wzoru (9.8) z par sąsiednich punktów a krzywe obliczono z równania (9.13).

Powyższe wykładniki należałoby nazywać "pseudokrytycznymi" ponieważ opisują one przejście I-go rzędu, chociaż bliskie punktu trójkrytycznego.

9.4.4.2. Współczynnik izotermicznej ścisłości w funkcji temperatury

Wyniki pomiarów współczynnika ścisłości $\overline{\beta}_T$ w otoczeniu przejścia fazowego SmA-N zawiera Tabela D2. Punkty z zakresu temperatury 353.65÷354.95 K przedstawiono na wykresie na rys. 39 (największa zmierzona wartość $\beta_T = 5.70 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ nie mieści się w skali rysunku).

Do opisu danych $\beta_T(T)$ zastosowano uproszczone równania (9.18a) i (9.18b) wprowadzając też różne temperatury przejścia: T_{AN}^+ od strony fazy nematycznej i T_{AN}^- od strony fazy smektycznej-A

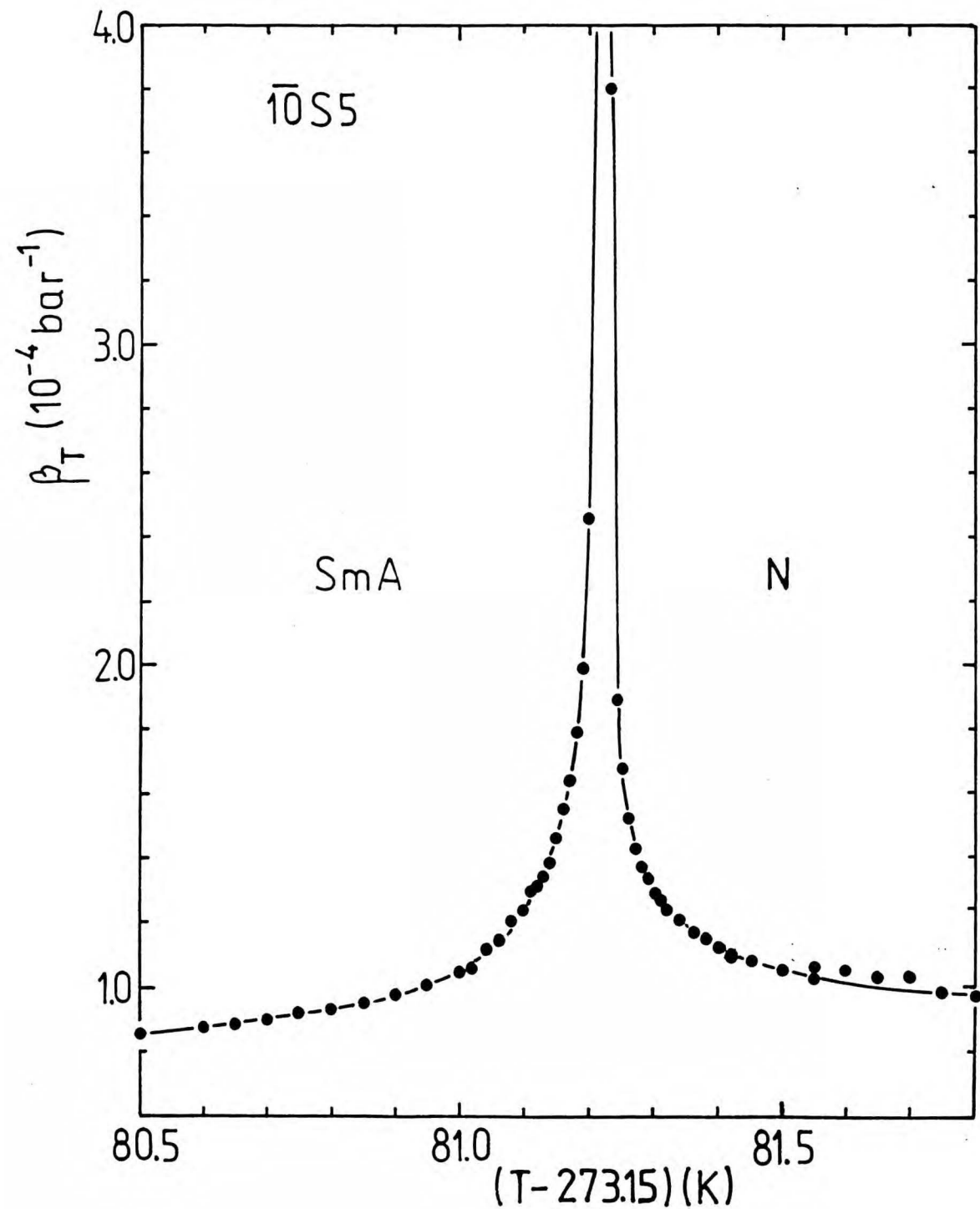
$$\beta_T = \begin{cases} A |T/T_{AN}^+ - 1|^{-\varepsilon} + C, & \text{w N,} \\ A' |T/T_{AN}^- - 1|^{-\varepsilon'} + C', & \text{w SmA.} \end{cases} \quad (9.19a)$$

$$(9.19b)$$

Temperatury T_{AN}^+ i T_{AN}^- różnią się od wyznaczonych z pomiarów $V(T)$ ponieważ przejście zachodzi tutaj przy wyższym ciśnieniu. W celu wyznaczenia T_{AN}^+ i T_{AN}^- sporządzono (podobnie jak w rozdz. 9.4.4.1) tabelę standardowych odchyień opisu w funkcji T_{AN} i ε znajdując minimum $\sigma(T_{AN}, \varepsilon)$ dla wartości $T_{AN}^+ = 354.372 \text{ K}$ i $T_{AN}^- = 354.363 \text{ K}$ przy $\varepsilon = \varepsilon' = 0.5$ (tabeli tej nie zamieszczono w pracy). Natomiast w Tabeli 9.16 zestawiono wyniki obliczeń z dobraćanymi wykładnikami ε i ε' dla wyznaczonych temperatur T_{AN}^+ i T_{AN}^- oraz kilku sąsiednich. Wyniki te pokazują, że ze zmianą T_{AN} bardzo szybko zmienia się wykładnik ε dając opis z niewielką różniącym się odchyleniem standardowym σ .

Wyniki obliczeń mających na celu wyznaczenie wykładników krytycznych ε i ε' przy zawężaniu temperaturowego zakresu danych przedstawiono w Tabeli 9.17 podając błędy oszacowania parametrów tylko dla maksymalnego zakresu temperatury ($t_{\max} \approx 3.3 \times 10^{-3}$, obliczenia 1 i 2).

Dla trzech podanych w Tab. 9.17 zakresów, $t_{\max} = (3.3; 1.0 \text{ i } 0.5) \times 10^{-3}$, wykładniki ε i ε' oraz pozostałe parametry zmieniają



Rys. 39. Współczynniki izotermicznej ścisłości β_T w bliskim otoczeniu przejścia fazowego SmA-N (I-go rodzaju) w $\overline{10S5}$ wyznaczone jako funkcja temperatury (punkty) i krzywa obliczona z równań (9.18a) i (9.18b) z parametrami z obl. 1 i 2, Tab. 9.17.

TABELA 9.16. Parametry równań (9.19a) i (9.19b) opisujących dane $\beta_{\Pi}(T)$ 10S5 w otoczeniu przejścia fazowego smektyk-A-nematyk /I-go rodzaju/ przy różnych temperaturach przejścia T_{AN}^- i T_{AN}^+ . Do obliczeń użyto danych z zakresu temperatury 354.18÷354.35 K w fazie SmA i 354.39÷355.55 w fazie N; w obliczeniach pominięto 4 punkty z obszaru dwufazowego.

Lp.	Faza	T_{AN}^-, T_{AN}^+ (K)	ϵ, ϵ'	A, A' (10^{-6}bar^{-1})	C, C' (10^{-4}bar^{-1})	σ (10^{-4}bar^{-1})
1	SmA	354.361	0.423	2.623	0.447	0.015
2	SmA	354.363	0.502	1.181	0.571	0.013
3	SmA	354.365	0.578	0.560	0.652	0.013
4	N	354.370	0.520	0.634	0.788	0.012
5	N	354.372	0.498	0.750	0.790	0.012
6	N	354.374	0.435	1.376	0.741	0.013

TABELA 9.17. Parametry równań (9.19a) i (9.19b) opisujących dane $\beta_T(T)$ TOS5 w otoczeniu przejścia fazowego SmA-N /I-go rodzaju/ w trzech zakresach temperatury; temperatury przejścia $T_{AN}^- = 354.363$ K i $T_{AN}^+ = 354.372$ K utrzymywano stałe w trakcie obliczeń; w obliczeniach pominięto punkty z obszaru dwufazowego; błąd oszacowania parametrów podano tylko w obliczeniach 1 i 2 /w pozostałych obliczeniach otrzymywano odchylenia tego samego rzędu/.

Lp.	Faza	n, n'	T_{AN}^+, T_{AN}^- (K)	$10^3 t_{max}$	ϵ, ϵ'	A, A' (10^{-6}bar^{-1})	C, C' (10^{-4}bar^{-1})	σ (10^{-4}bar^{-1})
1	N	32	354.372	3.329	0.508 ± 0.017	0.661 ± 0.106	0.810 ± 0.012	0.015
2	SmA	28	354.363	3.147	0.517 ± 0.021	1.001 ± 0.107	0.598 ± 0.013	0.011
3	N	19	354.372	0.922	0.501	0.715	0.798	0.011
4	SmA	18	354.363	1.029	0.502	1.186	0.567	0.013
5	N	13	354.372	0.496	0.498	0.750	0.790	0.012
6	SmA	13	354.363	0.494	0.502	1.181	0.571	0.013

się w granicach błędu. Błąd względny opisu liczony w stosunku do najmniejszej w badanym zakresie wartości β_T nie przekracza 1.5% i jest porównywalny z oszacowanym błędem eksperymentu.

Wyznaczona wartość wykładnika $\varepsilon = \varepsilon' = 0.50 \pm 0.02$ pokrywa się z wyznaczonym z danych $V(T)$ wykładnikiem $\alpha = \alpha' = 0.50 \pm 0.02$. Podobnie jak w przypadku 8CB można stwierdzić, że osobliwości występujące w przejściu SmA-N w $\alpha_p(T)$ i $\beta_T(T)$ są opisywane tym samym wykładnikiem α opisującym osobliwość w cieple właściwym C_p .

Z maksymalnej zmiany objętości $\Delta V(\Delta p)$ odpowiadającej zmianie ciśnienia o $\Delta p = 0.811$ bar, a zmierzonej w temperaturze $T_1 = 354.368$ K ($\beta_T = 5.70 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$) oszacowano skok objętości w przejściu fazowym ΔV_{AN} odejmując od $\Delta V(\Delta p)$ ściśliwość fazy SmA, w którą przechodzi próbka po zwiększeniu ciśnienia. Do obliczenia przyjęto wg Tabeli D2: $\Delta V(\Delta p) = 0.2252 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$,

$$\Delta p = 0.811 \text{ bar}, \quad \beta_T^{\text{SmA}}(T_2 = 354.3487) = 2.456 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1},$$

$$V^{\text{SmA}}(T_2 = 354.3487) = 479.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

i oszacowany skok objętości w przejściu SmA-N wynosi

$$\Delta V_{AN} = \Delta V(\Delta p, T_1) - V^{\text{SmA}}(T_2) \cdot \Delta p \cdot \beta_T^{\text{SmA}}(T_2) = 0.130 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

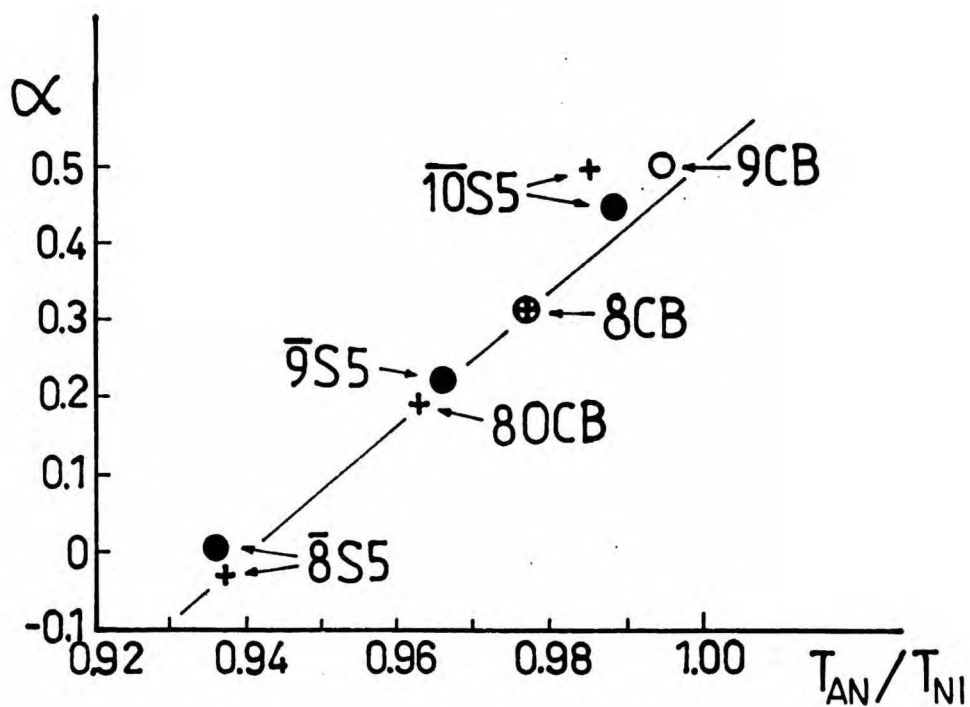
Wartość ta nieznacznie różni się od oszacowanej z pomiarów $V(T)$ $\Delta V_{AN} = 0.127 \pm 0.001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i stanowi kolejny dowód nieciągłości przejścia SmA-N w $\overline{10S5}$.

9.4.5. Dyskusja wykładników krytycznych dla przejścia fazowego smektyk-A-nematyk

Wykładnik krytyczny α opisujący osobliwość ciepła właściwego C_p w przejściu SmA-N wyznaczano dla wielu substancji ciekłokrystalicznych otrzymując bardzo różne wartości. W rozdz. 9.4.2. przykładowo omówiono wykładniki α wyznaczone dla 8OCB. Różni autorzy, a także ci sami dla różnych próbek otrzymali wartości wykładnika zmieniające się w zakresie $0 \leq \alpha \leq 0.27$. Zestawienie wykładników α dla wielu substancji podają Johnson⁽³⁹⁾ oraz Thoen i współprac.⁽⁴²⁾ wiążąc wartości α z wartościami stosunku

temperatur przejść T_{AN}/T_{NI} w poszczególnych substancjach. Duży rozrzut wartości α nie pozwolił autorom na absolutnie pewne potwierdzenie proponowanej prostoliniowej zależności α od T_{AN}/T_{NI} . Można na pewno stwierdzić, że ze wzrostem T_{AN}/T_{NI} wykładniki α rosną od wartości bliskiej $\alpha \cong 0$ ($\bar{8}S5$ i $CBOOA$) do $\alpha = 0.5$ ($\bar{1}OS5$ i $9CB$). Jest to tzw. zjawisko przejścia (ang. "crossover") osobiwości krytycznej od klasy uniwersalności $3D XY$ ($\alpha = -0.026$) do trójkrytyczności ($\alpha = 1/2$).

Wartości wykładników α znalezionych w niniejszej pracy z danych $V(T)$ dla $\bar{8}S5$, $\bar{1}OS5$, $8OCB$ i $8CB$ przedstawiono na rys. 40 uzupełniając własne punkty danymi literaturowymi dla substancji z tych samych serii homologicznych $\bar{n}S5^{(141)}$ i $nCB^{(77,78)}$. Wartość T_{AN}/T_{NI} , przy której wykładnik osiąga wartość $\alpha = 1/2$ powinna odpowiadać punktowi trójkrytycznemu TCP (patrz rozdz. 5.1.). Punkty zebrane na rys. 40 wykazują niewielki rozrzut, ale dokładne określenie wartości T_{AN}/T_{NI} w punkcie trójkrytycznym TCP nie jest możliwe. Przejście fazowe $SmA-N$ w $9CB$ ($T_{AN}/T_{NI} = 0.994$) zostało przez autorów⁽⁷⁸⁾ zakwalifikowane jako ciągłe, więc może co najwyżej odpowiadać dokładnie punktowi TCP. W $\bar{1}OS5$ ($T_{AN}/T_{NI} = 0.985$) stwierdzono niewątpliwe przejście I-go rodzaju (rozd. 9.4.4.1.) czyli $(T_{AN}/T_{NI})_{TCP} < 0.985$. Potwierdza to teoretyczne przewidywania Kloczkowskiego i Steckiego⁽⁷⁵⁾, że wartość $(T_{AN}/T_{NI})_{TCP}$ nie jest stała, a zależy od pewnego parametru cząsteczkowego i może się zmieniać w różnych seriach homologicznych (patrz str. 36).



Rys. 40. Wykładniki krytyczne α wyznaczone w przejściu SmA-N dla różnych substancji i przedstawione w zależności od stosunku temperatur przejścia T_{AN}/T_{NI} ; (+) - nasze dane, (o) - Thoen i współprac. (78), (●) - Brisbin i współprac. (141)

9.5. Przejście fazowe nematyk - faza izotropowa w 8CB

Przejście fazowe N-I jest zawsze przejściem I-go rodzaju. Dopiero w silnym polu elektrycznym ok. $2.5 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ Nicastro i Keyes⁽⁷⁰⁾ potwierdzili teoretyczne przewidywania ciągłego przejścia N-I w MBBA o ujemnej anizotropii dielektrycznej. W substancjach o dodatniej anizotropii teoria nie przewiduje punktu trójkrytycznego, a tylko punkt krytyczny, powyżej którego przejście fazowe nie istnieje.^(69,70)

Osiągnięcie punktu krytycznego lub trójkrytycznego przejścia N-I w polu magnetycznym nie jest technicznie możliwe, gdyż wymagałoby to pola rzędu 1000 T⁽⁵⁶⁾ co jest obecnie nieosiągalne. Natomiast ciśnienie może mieć wpływ na efekt zmian objętości lub entalpii w przejściu fazowym, ale nie może doprowadzić do stanu krytycznego.⁽¹²⁴⁾

Obszerne omówienie przejścia N-I, oraz porównanie teorii z eksperymentem można znaleźć w cytowanej już monografii Gramsbergena i współprac.⁽⁵⁶⁾ Liczne prace eksperymentalne i teoretyczne starają się dać odpowiedź na pytanie o charakter przejścia N-I: pseudokrytyczne czy trójkrytyczne. Wyznaczone dla 8CB wykładniki krytyczne $\beta = 0.247 \pm 0.01$ ⁽⁵⁷⁾ oraz $\alpha' = 0.5$ ⁽⁴²⁾ są zgodne z obliczonymi teoretycznie wykładnikami w punkcie trójkrytycznym (rozdz. 4.5.3). Dziwić może tylko niezgodność wykładnika α dla $T > T_{NI}$, którego wartość eksperymentalna wynosi $\alpha = 0.5$ ^(42,56,57) podczas gdy teoria przewiduje $\alpha = 0$.⁽⁵⁶⁾

Stosunkowo dużo prac poświęcono pomiarom objętości w funkcji temperatury^(62,118÷126,147) w otoczeniu przejścia N-I. Tylko w trzech z tych prac^(119,123,124) badany jest wpływ ciśnienia. Tranfield i Collings⁽¹²⁴⁾ wyznaczają (z dokładnością do dwóch cyfr znaczących) zależność skoku objętości w przejściu, ΔV_{NI} , od ciśnienia obserwując zmniejszanie się ΔV_{NI} przy wzroście p.

Keyes i Daniels⁽¹²³⁾ dysponując danymi $V(p,T)$ dla MBBA w zakresie temperatury 320.6÷383.5 K i ciśnienia do 2.6 kbar (6 izoterm $V(p)$), w artykule zatytułowanym: "The p-V-T Equation of State", ograniczają się do podania kilku wykresów bez próby znalezienia równania korelującego te dane. Podobne dane (9 izoterm w zakresie 314.4÷332.7 K i przy ciśnieniu do 400 bar) przedstawiają

na wykresie Shirikawa i współprac. (119) również nie podejmując próby korelacji danych p-V-T. Van Hecke i Stecki⁽⁶²⁾ podają wyprowadzenie wzorów korelujących zależności $V(T)$ - (wzór 4.67) i $V(p)$ - (wzór 4.64) oraz wyznaczają z pomiarów $V(T)$ w zakresie $T < T_{NI}$ wykładnik krytyczny $\alpha' = 0.50$ w 5CB.

W niniejszej pracy pomiary objętości i ściśliwości 8CB w pobliżu przejścia N-I wykonano w tej samej serii co opisane już w rozdz. 9.4.3 badania przejścia SmA-N. Zmierzone objętość w funkcji temperatury przy ciśnieniu 1.013 bar (rozdz. 9.5.1) oraz przy ciśnieniu ok. 1.8 bar. Z danych objętości zmierzonych przy tych dwóch ciśnieniach obliczono i przeanalizowano temperaturową zależność współczynnika ściśliwości $\beta_T(T)$ (rozdz. 9.5.3). Zmierzone również zależność objętości od ciśnienia $V(p)$ wzdłuż sześciu izoterm bliskich przejścia fazowego (rozdz. 9.5.2).

9.5.1. Objętość w funkcji temperatury

Objętość fazy nematycznej mierzono przy ogrzewaniu w zakresie temperatury 312.30÷314.32 K. Pomiary w fazie izotropowej wykonano w trakcie chłodzenia od temp. 315.75 K do 314.31 K. W odległości ok. 0.1 K poniżej i powyżej przejścia pomiary wykonywano co 0.01 K. Z par sąsiednich punktów obliczono współczynniki rozszerzalności termicznej $\bar{\alpha}_p$ (wzór 9.8). Dane liczbowe $V(T)$ i $\alpha_p(T)$ z otoczenia przejścia N-I w 8CB zamieszczono w Tabeli D4 (dodatek), a zależność objętości molowej od temperatury w zakresie 314.0 ÷ 314.7 K przedstawiono na rys. 41. Wykres przedstawia nieciągłe przejście fazowe z silnym efektem przedprzejściowym (widocznym bez odejmowania tła) po stronie fazy nematycznej i znacznie słabszym w fazie izotropowej. Obszar dwufazowy z wyraźnym skokiem objętości obejmuje zakres $\Delta T = T' - T'' = 24$ mK. Punkty z tego zakresu temperatury pominięto w analizie numerycznej. Nie stwierdzono histerezy między punktami zmierzonymi przy ogrzewaniu i chłodzeniu.

Temperaturę przejścia $T_{NI} = 314.345$ K ustalono na podstawie obserwacji próbki w trakcie pomiarów i jest to temperatura zaniku ostatniej kropli fazy nematycznej (górną granicą obszaru dwufazowego). Przyjmując tę wartość T_{NI} założono, że śladowe zanieczyszczenia powodujące nieznaczne poszerzenie temperaturowego zakresu

przejścia obniżają temperaturę T_{NI} i stąd wyznaczona temperatura górnej granicy obszaru dwufazowego jest bliższa rzeczywistej temperaturze przejścia.

Do opisu danych zastosowano równania będące przekształconym równaniem (4.67):

$$V = \begin{cases} A \left| \frac{T - T_{sp}^+}{T_{NI} - T_{sp}^+} \right|^{1/2} + Bt + C, & T > T_{NI} \\ A' \left| \frac{T - T_{sp}^-}{T_{NI} - T_{sp}^-} \right|^{1/2} + B't + C', & T < T_{NI} \end{cases} \quad (9.20a)$$

gdzie: T_{sp}^+ i T_{sp}^- są "temperaturami spinodalnymi" oznaczającymi graniczne temperatury stabilności faz izotropowej i nematicznej,
 $t \equiv |T/T_{NI} - 1|$ jest temperaturą zredukowaną,
 T_{NI} jest zaobserwowaną temperaturą przejścia fazowego.

Wyrażenie wykładnicze z równań (9.20) można też zapisać jako:

$$\left| \frac{T - T_{sp}}{T_{NI} - T_{sp}} \right|^{1/2} = (1 + t/t_{sp})^{1/2} \quad (9.21)$$

gdzie: t jest temperaturą zredukowaną, a $t_{sp} \equiv \left| \frac{T_{sp}}{T_{NI}} - 1 \right|$ jest zredukowaną "temperaturą spinodalną" liczoną względem temperatury przejścia T_{NI} .

Z powyższymi oznaczeniami równania (9.20) przyjmują postać identyczną z równaniem (9.5b) wynikającym również z teorii pola średniego i opisującym efekt przedprzejściowy w fazie smektycznej C przy przejściu SmC - SmA.

Parametry równań (9.20a) i (9.20b) opisujących dane $V(T)$ z trzech różnych zakresów temperatury zestawiono w Tabeli 9.18. "Temperatury spinodalne", T_{sp}^+ i T_{sp}^- , były traktowane w obliczeniach jako parametry dobierane wraz z parametrami A, B, C i A', B', C' .

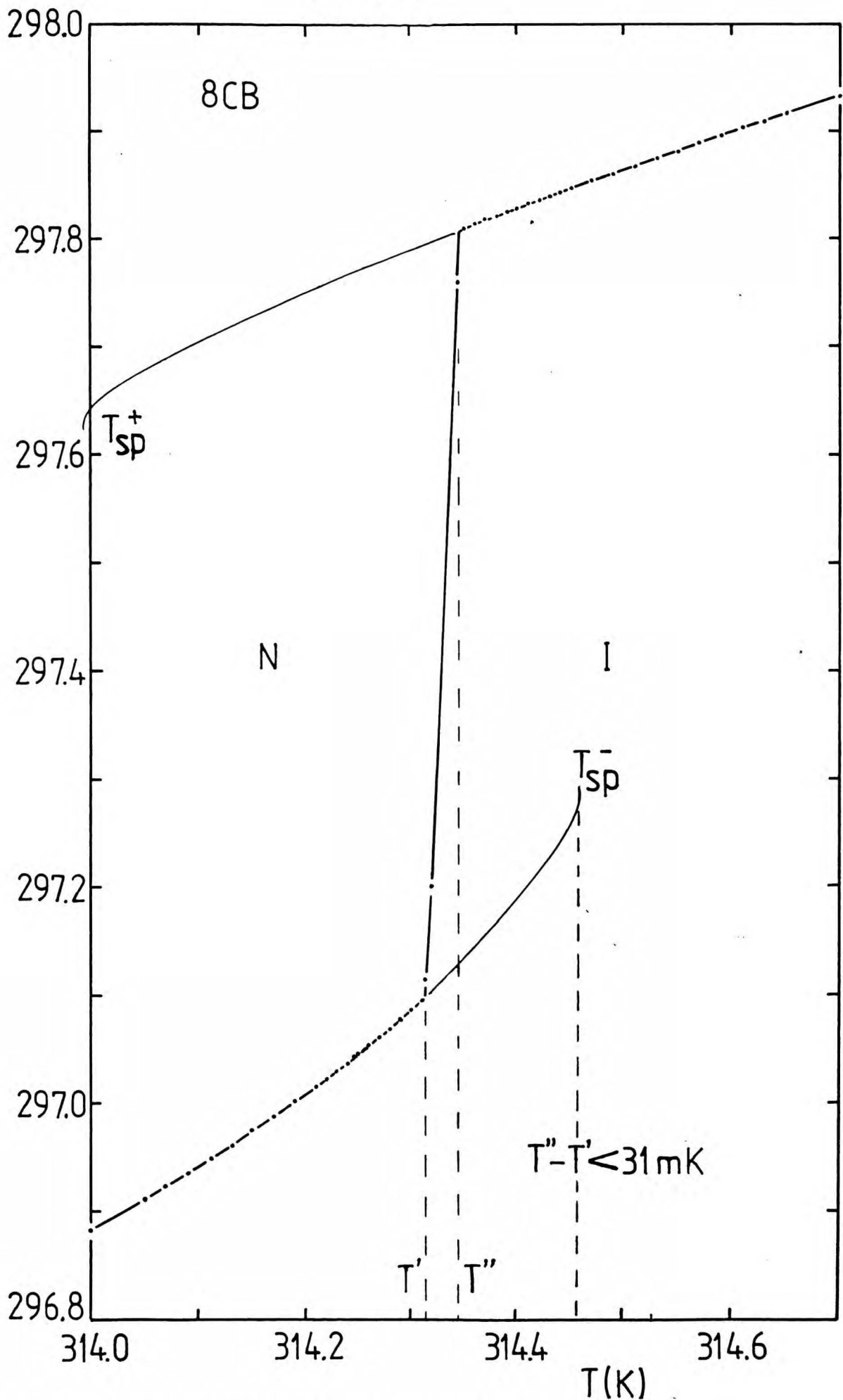
Nie przedstawiono prób wyznaczenia wykładników α i α' ponieważ parametry te są silnie skorelowane z T_{sp}^+ i T_{sp}^- , a zatem zależnie od parametrów startowych w obliczeniach można otrzymać równie dobry opis przy wielu różnych zestawach parametrów. Narzucono modelowe wartości wykładników $\alpha = \alpha' = 1/2$. Teoretyczny wykładnik $\alpha = 0$ pola średniego nie może dobrze opisać danych w fazie izotropowej ponieważ zależność $V(T)$ wykazuje duże odchylenia od liniowości widoczne wyraźnie na wykresie roboczym narysowanym w dużej skali.

Jak widać z Tabeli 9.18 "temperatura spinodalna" fazy izotropowej, T_{sp}^+ , jest stosunkowo odległa od $T_{NI}(t_{sp}^+ \cong 10^{-3})$ i jej wyznaczenie wymaga dalekiej ekstrapolacji. Pomimo to rozrzut wartości T_{sp}^+ wyznaczonych z danych z trzech zakresów temperatury jest bardzo niewielki, a odległość "temperatury spinodalnej" od temperatury przejścia wynosi $T_{NI} - T_{sp}^+ = (0.33 \pm 0.01)$ K. Jakość opisu fazy izotropowej z wykładnikiem krytycznym $\alpha = 1/2$ jest bardzo dobra (standardowe odchylenie opisu wynosi $\sigma \cong 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

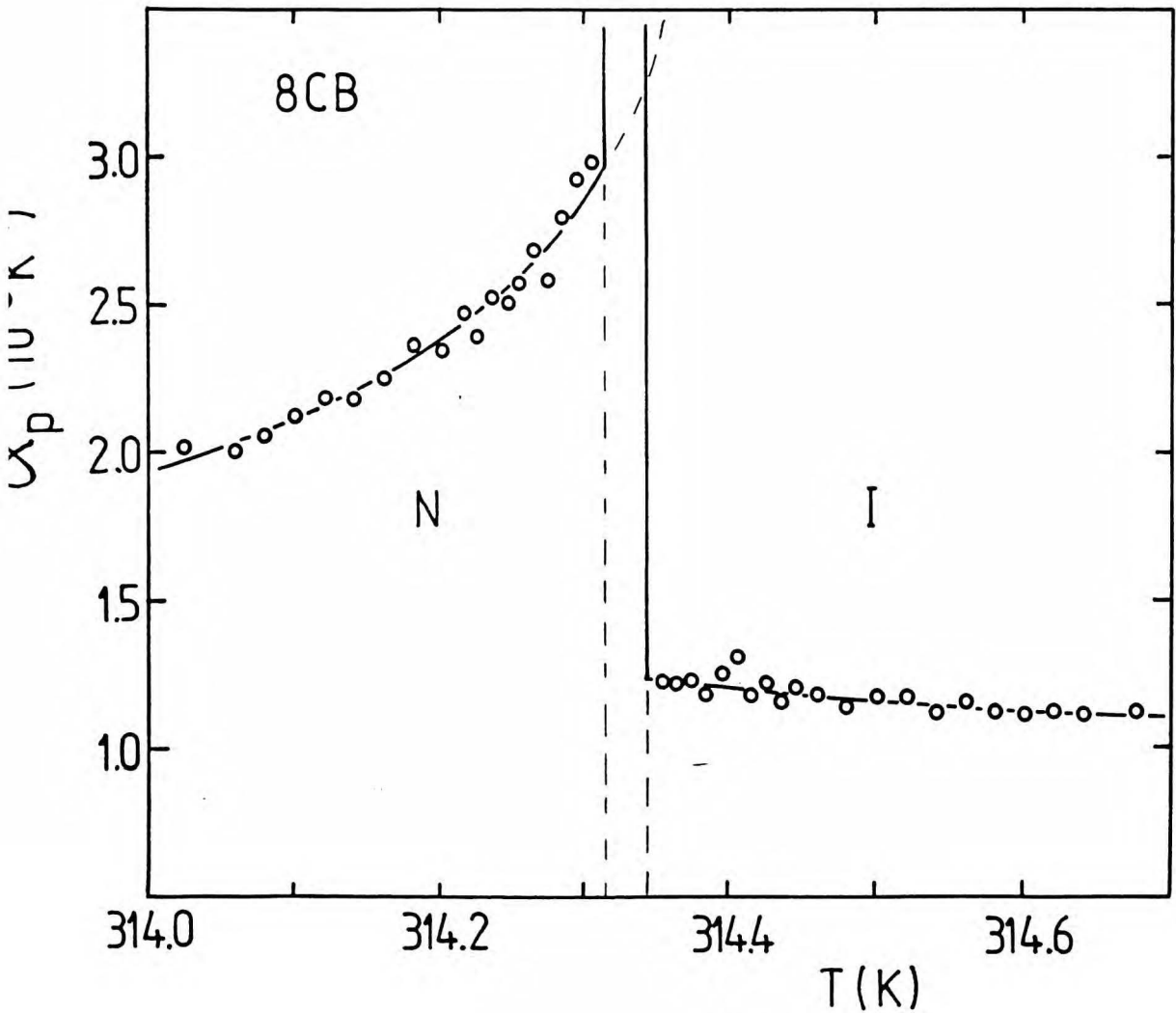
Opis fazy nematycznej jest nieco gorszy ($\sigma = 1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), natomiast ze względu na silniejszy efekt przedprzejściowy lepiej określona jest "temperatura spinodalna", T_{sp}^- , a różnica "temperatury spinodalnej" i temperatury przejścia wynosi $T_{sp}^- - T_{NI} = (0.11 \pm 0.06)$. Według przewidywań teorii pola średniego⁽⁵⁶⁾ stosunek różnic $(T_{NI} - T_{sp}^+) / (T_{sp}^- - T_{NI}) = 8$ (patrz r-nia 4.62). Z naszych pomiarów otrzymujemy stosunek tych różnic równy 3.

Skok objętości w przejściu fazowym wyznaczony jako różnica objętości faz izotropowej i nematycznej na krańcach obszaru dwufazowego wynosi $\Delta V_{NI}^{\max} = 0.716 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, co odpowiada wartości względnej $\Delta V_{NI}^{\max} / V_N = 0.241\%$. Wyznaczenie skoku objętości z uwzględnieniem ekstrapolacji krzywej $V(T)$ w fazie nematycznej do temperatury przejścia T_{NI} daje nieco mniejszą wartość skoku objętości $\Delta V_{NI}^{\min} = 0.684 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($\Delta V_{NI}^{\min} / V_N = 0.230\%$). Wyznaczone wartości ΔV_{NI} wstawione do równania Clausiusa-Clapeyrona (r-nie 4.15) wraz z wyznaczonym przez Thoena i współprac.⁽⁴²⁾ skokiem entalpii $\Delta H = (612 \pm 5) \text{ J mol}^{-1}$ dają wartość nachylenia krzywej współistnienia faz $(dp/dT)_{NI} = (27.84 \pm 0.86) \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$.

W naszym eksperymencie w dwóch temperaturach nieco wyższych od T_{NI} , a odległych o ok. 0.06 K wyznaczono ciśnienia, przy których zaczyna się pojawiać faza nematyczna (ciśnienie zmieniano



Rys. 41. Zależność objętości molowej 8CB od temperatury w bliskim otoczeniu przejścia fazowego N-I; $(T'' - T')$ - szerokość obszaru dwufazowego.



Rys. 42. Zależność współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej 8CB od temperatury: punkty odpowiadają wartościom $\bar{\alpha}_p$ (wzór 9.8) obliczonym z par sąsiednich punktów $V(T)$, a krzywe obliczono jako $\alpha_p(T) = V^{-1}(dV/dT)_p$, używając równań (9.20a) i (9.20b) do obliczenia analitycznej pochodnej $(dV/dT)_p$.

TABELA 9.18. Parametry równań(9.20a) i (9.20b) opisujących dane $V(T)$ ECB w fazach izotropowej i nematycznej w otoczeniu przejścia fazowego N-I. Temperaturę przejścia $T_{NI} = 314.345$ K ustalono na podstawie obserwacji w trakcie eksperymentu; "temperatury spinodalne" T_{sp}^+ i T_{sp}^- są parametrami dobieranymi; trzy analizowane zakresy temperatury w każdej z faz odpowiadają maksymalnym temperaturom zredukowanym $t_{max} = (5.0; 2.5; 1.0) \times 10^{-3}$.

Lp. Faza	T_{max} (K)	A ($cm^3 mol^{-1}$)	B ($cm^3 mol^{-1}$)	C ($cm^3 mol^{-1}$)	T_{sp}^+ (K)	$T_{NI} - T_{sp}^+$ (K)	$10^4 \sigma$ ($cm^3 mol^{-1}$)
1 I	315.753	0.1074 ± 0.0029	68.679 ± 3.179	279.7021 ± 0.003	313.997 ± 0.006	0.348	1.1
2 I	315.100	0.0965 ± 0.0038	70.891 ± 0.601	297.7131 ± 0.004	314.016 ± 0.010	0.329	1.0
3 I	314.652	0.1060 ± 0.0016	66.775 ± 1.035	297.7036 ± 0.002	314.018 ± 0.009	0.327	1.0
Lp. Faza	T_{min}	A'	B'	C'	T_{sp}^-	$T_{sp}^- - T_{NI}$	$10^4 \sigma$
4 N	312.656	-0.1677 ± 0.0023	-64.876 ± 0.361	297.2933 ± 0.002	314.456 ± 0.002	0.111	1.8
5 N	313.650	-0.1575 ± 0.0039	-67.042 ± 1.051	297.2845 ± 0.004	314.449 ± 0.003	0.104	1.7
6 N	314.050	-0.1828 ± 0.0014	-56.497 ± 1.045	297.3087 ± 0.002	314.461 ± 0.002	0.116	1.6

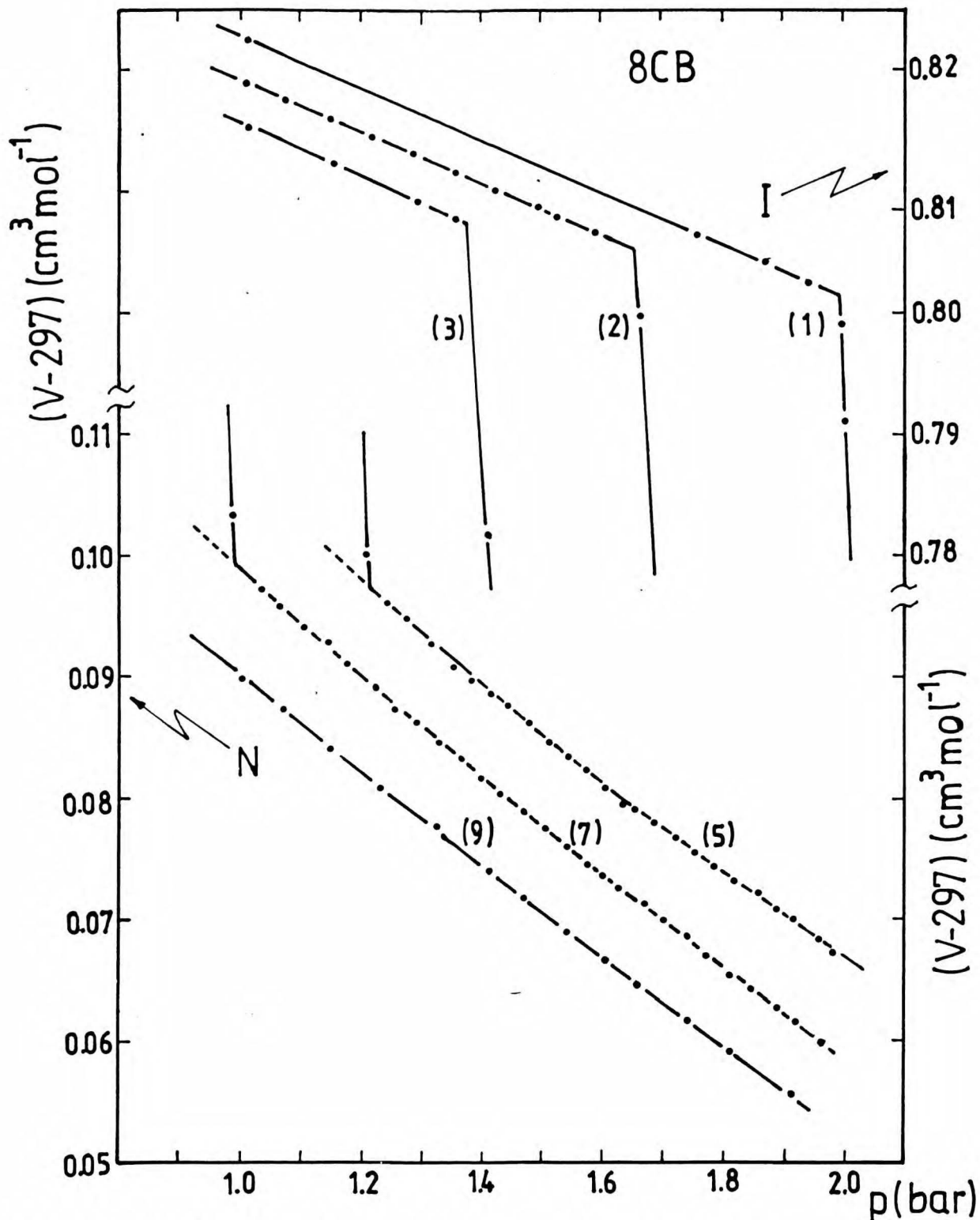
co 0.013 bar). Wyznaczona w ten sposób wartość $(\Delta p / \Delta T)_{NI} = (27.8 \pm 0.2) \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ zgadza się bardzo dobrze z obliczoną z równania Clausiusa-Clapeyrona wykazując dobrą zgodność danych ΔV i ΔH wyznaczonych w różnych laboratoriach na różnych próbkach. Dokładnie tą samą wartość $(dp/dT)_{NI}$ otrzymali Shashidhar i Venkatesh.⁽¹⁴⁹⁾ Inne natomiast wartości $31 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ i $31.5 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ otrzymali odpowiednio Shirikawa i współprac.⁽¹¹⁹⁾ oraz Kasting i współprac.⁽¹⁴⁸⁾ Różnice te mogą wynikać z faktu, że Shashidhar i Venkatesh⁽¹⁴⁹⁾ aproksymują dane $p(T)$ równaniem kwadratowym i obliczają $(dp/dT)_{NI}$, a pozostali autorzy^(119,148) przybliżają zależność $p(T)$ w dużym zakresie ciśnień linią prostą.

Wartości ΔV_{NI} wyznaczone przez Leadbettera i współprac.⁽¹²²⁾ oraz Dunmura i Miller⁽¹⁴⁷⁾ (podane w Tab. 8.2) różnią się od wyznaczonych w tej pracy, ale nie są też spójne z danymi ΔH Thoena i współprac.⁽⁴²⁾

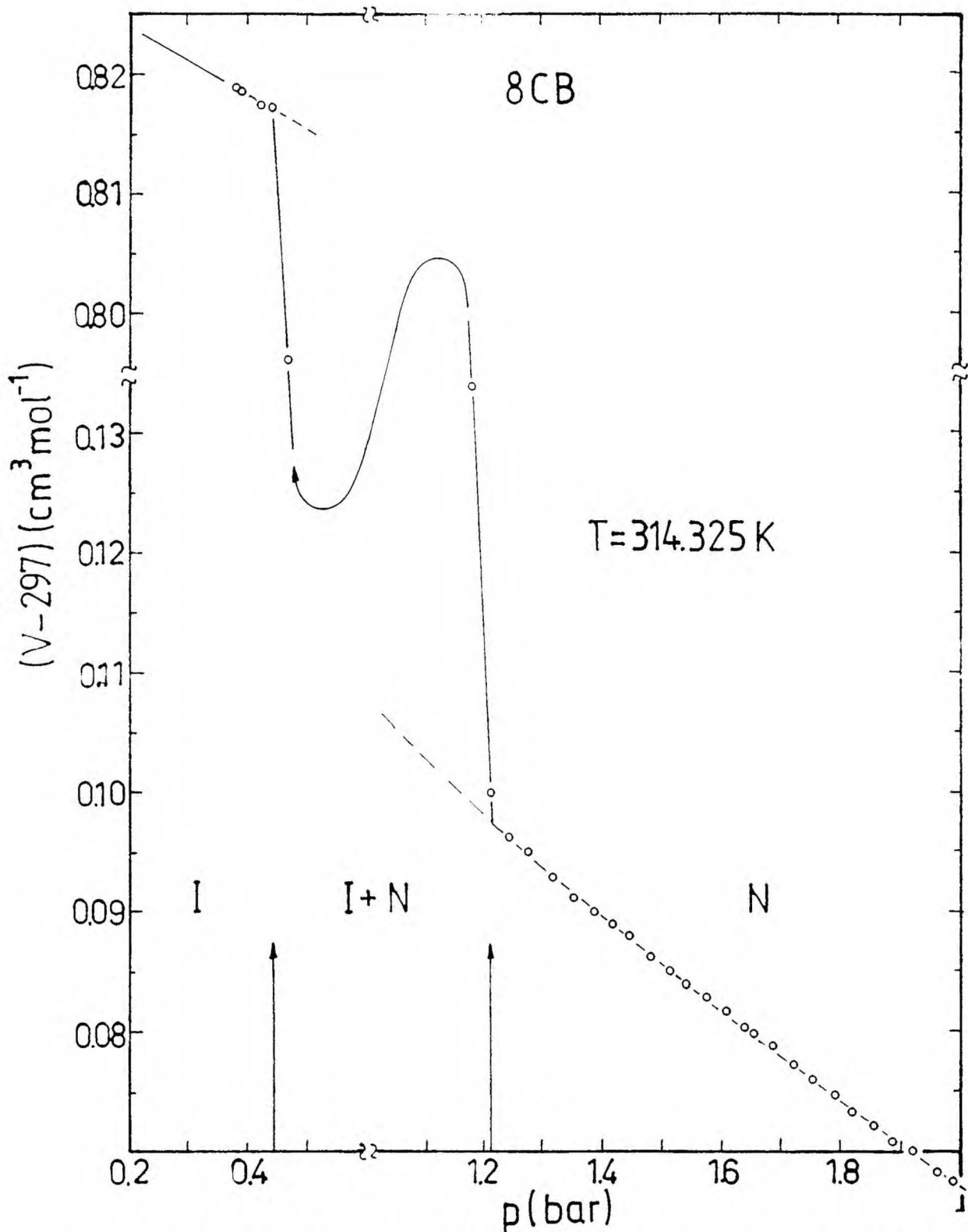
Używając analitycznej pochodnej $(dV/dT)_p$ liczonej z równania (9.20a) i (9.20b) obliczono temperaturową zależność izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T) = V^{-1}(dV/dT)_p$. Zależność tę pokazano na rys. 42 jako ciągłą linię, a zaznaczone punkty są wartościami α_p z Tab. D4 liczonymi z par sąsiednich punktów (wzór 9.8).

9.5.2. Objętość w funkcji ciśnienia

W trzech temperaturach niższych od T_{NI} i w trzech wyższych od T_{NI} zmierzono izotermicznie zależności objętości od ciśnienia zmieniając ciśnienie co $0.03 \div 0.04$ bar w zakresie $1.0 \div 2.0$ bar. Izotermy te przedstawiono na rys. 43. Dane $V(p)$ w fazie izotropowej wykazują zależność liniową z bardzo ostro zaznaczonym skokiem objętości w przejściu fazowym. W fazie nematycznej zależność $V(p)$ wykazuje wyraźne odchylenia od liniowości. Tylko w temperaturze 314.325 K (najbliższej T_{NI} pod ciśnieniem normalnym) możliwe było, zmieniając ciśnienie w zakresie $0.38 \div 1.98$ bar, otrzymanie pełnego wykresu przejścia fazowego z efektem przedprzejściowym w fazie nematycznej, obszarem dwufazowym w zakresie $0.46 \div 1.21$ bar i liniową zależnością w fazie izotropowej. Tę izotermę pokazano na rys. 44 w całym badanym zakresie ciśnień. Dane liczbowe wszystkich zbadanych izoterm zestawiono w Tabeli D5 (dodatek).



Rys. 43. Izotermy $V(p)$ 8CB w pobliżu przejścia fazowego N-I:
 (1) $T = 314.382\text{K}$, (2) $T = 314.372\text{K}$, (3) $T = 314.362\text{K}$,
 (5) $T = 314.325\text{K}$, (7) $T = 314.315\text{K}$, (9) $T = 314.305\text{K}$,
 oznaczenia izoterm odpowiadają oznaczeniom parametrów
 w Tab. 9.19, z których obliczono krzywe przybliżające
 punkty eksperymentalne.



Rys. 44. Izotermiczna zależność objętości 8CB, V , od ciśnienia, p , w bliskim otoczeniu przejścia fazowego nematyk - faza izotropowa; w celu rozciągnięcia skali konieczne było przerwanie osi p i V w obszarze dwufazowym; strzałki oznaczają początek i koniec obszaru dwufazowego I+N.

Do opisu fazy nematycznej zastosowano równanie wynikające z zależności (4.64) wyprowadzonej w rozdz. 4.5.3.

$$p = A_1(A_2 - V)^2 + A_3 \quad (9.22)$$

gdzie: $A_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)$; $A_2 = V_{sp}$; $A_3 = p_{sp}$.

Równanie to wyprowadzono zakładając, że w punkcie przejścia $(\partial p / \partial V) = 0$. W przypadku izoterm bardziej odległych od T_{NI} , gdy duża jest różnica $(p - p_{sp})$, powyższe założenie nie jest prawdziwe i równanie musi zawierać człon liniowy. Ze względu na mało widoczny efekt przedprzejściowy w fazie izotropowej zanedbywalny staje się człon 2-go stopnia. Dlatego też do opisu fazy izotropowej zastosowano równanie

$$p = A_1(A_2 - V) \quad (9.23)$$

gdzie: $A_1 = (\partial p / \partial V)$; $A_2 = V(p=0)$.

W celu sprawdzenia jak silny jest efekt przedprzejściowy w fazie nematycznej wszystkie izotermy opisano wstępnie równaniem (9.23) otrzymując systematyczne odchylenia punktów doświadczalnych. Wyniki obliczeń dopasowujących parametry równań (9.22) i (9.23) do danych $p(V)$ zestawiono w Tabeli 9.19.

Opis fazy izotropowej (obl. 1÷3) równaniem liniowym (9.23) jest bardzo dobry. Standardowe odchylenie opisu przeliczone na odchylenie objętości molowej σ_V jest porównywalne (a nawet mniejsze) od standardowego odchylenia opisu danych $V(T)$.

W fazie nematycznej dla izotermy $T = 314.325$ K, najbliższej T_{NI} , otrzymano trzykrotnie lepszy opis używając r-nia kwadratowego (obliczenie 5) zamiast liniowego (obliczenie 4). Wyznaczony w obliczeniu 5 parametr $A_3 = p_{sp}$ ma wartość ujemną, co nie ma sensu fizycznego, ale wskazuje na odległość punktu spinodalnego, charakteryzowanego przez p_{sp} , od przejścia fazowego określonego przez obszar dwufazowy $p''_{NI} - p'_{NI} = 0.749$ bar. Różnica $p''_{NI} - p_{sp} = 1.358$ bar wydaje się za mała w stosunku do szerokości obszaru dwufazowego.

Skok objętości w przejściu fazowym wyznaczony dla tej izotermy jako różnica objętości na granicach obszaru dwufazowego wynosi

TABELA 9.19. Parametry równań opisujących izotermy $p(V)$ w fazach izotropowej i nematycznej 8CB w bliskim otoczeniu przejścia fazowego N-I. W obliczeniach 5, 7 i 9 zastosowano r-nie (9.22), a w pozostałych r-nie (9.23); σ_p jest standardowym odchyleniem opisu $p(V)$, a σ_v jest tym samym odchyleniem przeliczonym na jednostki objętości molowej $\sigma_v = \sigma_p \cdot (dV/dp)_T$; średnią wartość współczynnika ściśliwości $\bar{\beta}_T$ w badanym zakresie ciśnień obliczono z liniowych zależności (9.23); typowe standardowe odchylenia dobieranych parametrów podano w obliczeniach 1, 4 i 5.

Lp.	Faza	T (K)	A_1 (bar·mol·cm ⁻³)	A_2 (cm ³ mol ⁻¹)	A_3 (bar)	σ_p (bar)	$10^4 \cdot \sigma_v$ (cm ³ mol ⁻¹)	$10^4 \bar{\beta}_T$ (bar ⁻¹)
1	I	314.382	45.950 ±0.114	297.8448 ±0.0001		0.005	1.1	0.731
2	I	314.372	46.085	297.8410		0.002	0.5	0.729
3	I	314.362	45.914	297.8375		0.002	0.5	0.731
4	N	314.325	25.763 ±0.026	297.1440 ±0.0001		0.007	2.5	1.307
5	N	314.325	95.144 ±1.302	297.2171 ±0.0018	-0.144 ±0.024	0.003	0.9	

TABELA 9.19. - ciąg dalszy

Lp.	Faza	T (K)	A ₁ (bar·mol·cm ⁻³)	A ₂ (cm ³ mol ⁻¹)	A ₃ (bar)	$\tilde{\sigma}_p$ (bar)	10 ⁴ \tilde{G}_V (cm ³ mol ⁻¹)	10 ⁴ $\tilde{\beta}_T$ (bar ⁻¹)
6	N	314.315	25.071	297.1379		0.008	3.1	1.343
7	N	314.315	95.033	297.2098	-0.162	0.007	3.0	
8	N	314.305	26.259	297.1281		0.008	3.0	1.282
9	N	314.305	brak zbieżności		→ -∞	<0.007	<3.0	

$\Delta V_{NI}(T = 314.325 \text{ K}) = V(p = 0.4293 \text{ bar}) - V(p = 1.2422 \text{ bar}) = 0.721 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Wartość ta zgadza się z $\Delta V_{NI}^{\text{max}}$ wyznaczoną z danych $V(T, p = 1.013 \text{ bar})$ w rozdz. 9.5.1.

Druga izoterma (obliczenia 6 i 7) zmierzona w temperaturze 314.315 K (bardziej odległa od T_{NI}) daje się opisać równie dobrze równaniem liniowym (9.23) jak i kwadratowym (9.22). Świadczy to o bardzo płaskiej zależności $p(V)$. W tej temperaturze, zmniejszając ciśnienie nawet do próżni nie udało się otrzymać czystej fazy izotropowej. "Ciśnienie spinodalne" jest tu bardziej "ujemne", a różnica $p_{NI}'' - p_{sp} = 1.154 \text{ bar}$ nieco mniejsza.

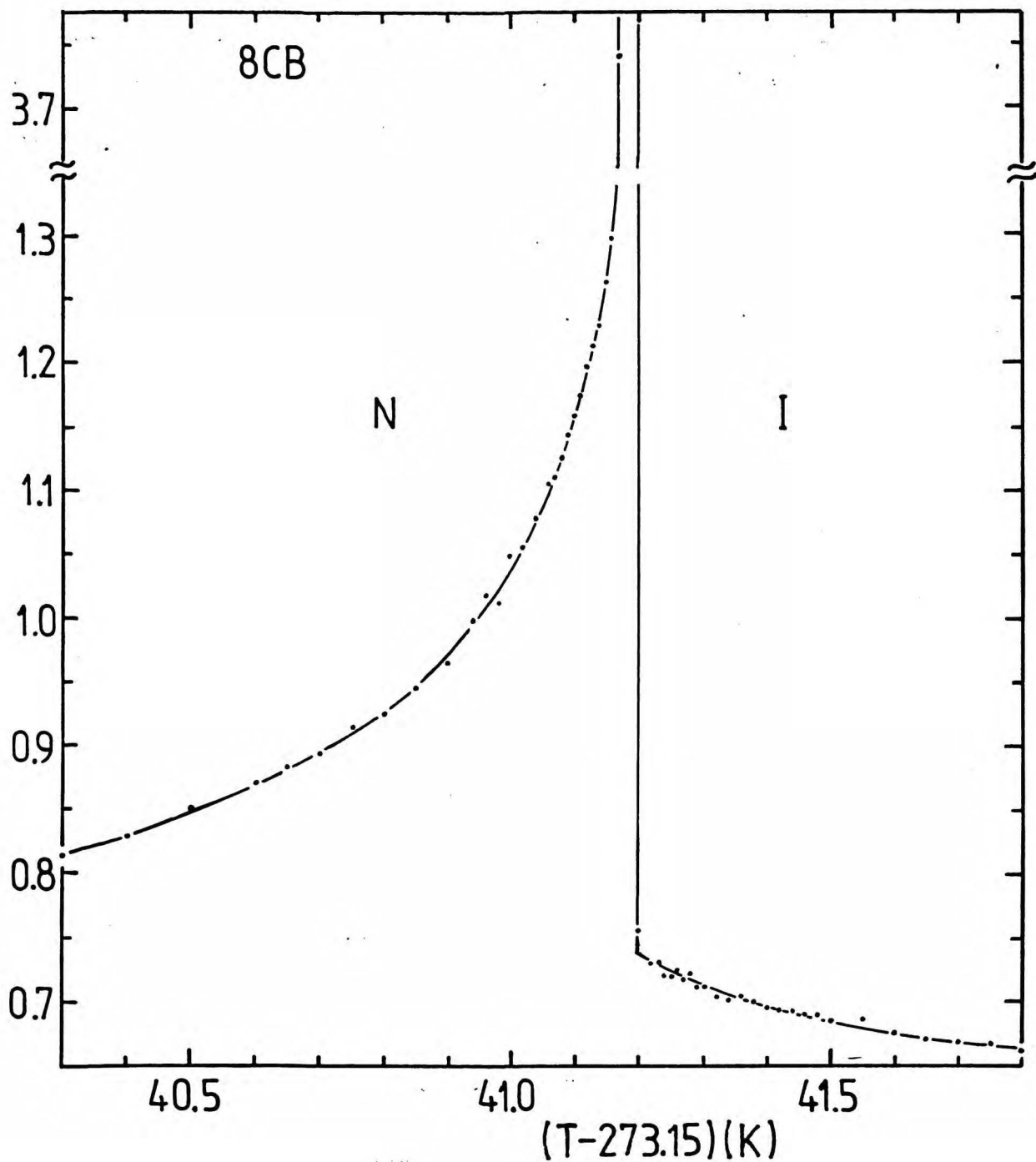
W przypadku trzeciej izotermy $T = 314.305 \text{ K}$ sytuacja jest taka sama. Otrzymuje się dość dobry opis danych linią prostą. Przy obliczaniu parametrów równania kwadratowego nie można uzyskać zbieżności procedury minimalizującej χ^2 , a wartość parametru $A_3 = p_{sp}$ rozbiega do bardzo dużych wartości ujemnych.

Zestawione w Tab. 9.19 średnie wartości współczynnika ściśliwości $\bar{\beta}_T$ obliczone z parametrów równania liniowego zgadzają się bardzo dobrze z wartościami β_T wyznaczonymi bezpośrednio w trakcie pomiarów $V(T)$ przy ciśnieniach 1.013 bar i ok. 1.8 bar (rozdz. 9.5.3).

9.5.3. Izotermiczne pomiary ściśliwości

W bliskim otoczeniu przejścia fazowego N-I w 8CB wyznaczono temperaturową zależność izotermicznego współczynnika ściśliwości $\beta_T(T)$, zgodnie z procedurą opisaną w rozdz. 7.4.2. Wyniki pomiarów w całym badanym zakresie temperatury zawiera Tabela D4, a punkty z zakresu 0.9 K poniżej i 0.6 K powyżej temperatury przejścia T_{NI} pokazano na rys. 45. Wyznaczona przy chłodzeniu temperatura przejścia $T_{NI} = 314.35 \text{ K}$, w której zaobserwowano nagły wzrost współczynnika ściśliwości jest wyższa tylko o 5 mK od temperatury przejścia wyznaczonej w pomiarach $V(T)$ pod ciśnieniem normalnym. Różnica ta jest tak mała ponieważ w temperaturach nieznacznie wyższych od T_{NI} mierzono ściśliwość stosując podciśnienie, aby przez zwiększenie ciśnienia nie spowodować wcześniejszego pojawienia się fazy nematycznej.

Na wykresie $\beta_T(T)$ na rys. 45 widać silny efekt przedprzejścia



Rys. 45. Zależność współczynnika izotermicznej ścisłości 8CB od temperatury w otoczeniu przejścia fazowego N-I. Krzywą przybliżającą bezpośrednie dane obliczono z równań (9.24a) i (9.24b) z parametrami z Tab. 9.20 (obl. 2 i 5).

TABELA 9.20. Parametry równań (9.24a) i (9.24b) opisujących zależność współczynnika izotermicznej ściśliwości β_T od temperatury w otoczeniu przejścia fazowego N-I w 8CB. Temperatura przejścia fazowego $T_{NI} = 314.35$ K; w obliczeniach 1+4 /faza izotropowa/ pokazano zależność jakości opisu od "temperatur spinodalnych" T_{sp}^+ /nawias oznacza, że parametr ten nie był dobierany w trakcie obliczeń, a narzucono wartość stałą/; w fazie nematycznej /obliczenia 5 i 6/ "temperatura spinodalna" T_{sp}^- stanowiła parametr dobierany.

Lp.	Faza	T_{max} (K)	T_{min} (K)	n, n'	T_{sp}^+, T_{sp}^- (K)	A_1, A_1' (10^{-6} bar^{-1})	A_2, A_2' (10^{-6} bar^{-1})	$\bar{\sigma}$ (10^{-6} bar^{-1})
1	I	315.6438	314.3711	36	(314.080)	17.33	56.676	0.36
2	I	315.6438	314.3711	36	(314.060)	17.41	56.380	0.35
3	I	315.6438	314.3711	36	(314.040)	17.57	56.185	0.36
4	I	314.8509	314.3711	23	(314.130)	15.53	58.472	0.39
5	N	314.3108	312.6561	32	314.456 ± 0.006	86.022 ± 0.51	52.714 ± 0.64	0.46
6	N	314.3108	313.6499	25	314.435 ± 0.008	87.64 ± 0.48	56.482 ± 0.58	0.46

wy po stronie fazy nematycznej i bardzo małe odchylenia od liniowości w fazie izotropowej. Do analizy numerycznej danych $\beta_T(T)$ zastosowano równania podobne do równań opisujących zależność $\alpha_p(T)$ i stanowiących zróżniczkowaną formę równań (9.20a) i (9.20b)

$$\beta_T = \begin{cases} A_1 \left| \frac{T - T_{sp}^+}{T_{NI} - T_{sp}^+} \right|^{-\frac{1}{2}} + A_2, & T > T_{NI} \\ A'_1 \left| \frac{T - T_{sp}^-}{T_{NI} - T_{sp}^-} \right|^{-\frac{1}{2}} + A'_2, & T < T_{NI} \end{cases} \quad (9.24a)$$

$$(9.24b)$$

gdzie: T_{sp}^+ i T_{sp}^- są "temperaturami spinodalnymi", w których $\beta_T \rightarrow \infty$.

Ze względu na silną współzależność wykładnika α i "temperatury spinodalnej" T_{sp} , a także słaby efekt przedprzejściowy w fazie izotropowej, dokładne wyznaczenie T_{sp}^+ i α jest trudne. Sprawdzone więc tylko modelowy wykładnik $\alpha = 1/2$. Wyniki obliczeń 1÷3 z Tabeli 9.20 (zakres 1.3K) z narzuconymi stałymi wartościami T_{sp}^+ pokazują, że jakość opisu bardzo słabo zależy od wartości T_{sp}^+ . Zmiany T_{sp}^+ o 0.01÷0.02 K powodują różnice standardowego odchylenia rzędu 10^{-9} bar^{-1} (ok. 0.001% w stosunku do wielkości mierzonej). Wyznaczone w ten sposób minimum σ odpowiada $T_{sp}^+ = 314.06 \text{ K}$ (obl. 2), przy czym wartość ta jest obarczona bardzo dużą niepewnością. Różnica $T_{NI} - T_{sp}^+ = 0.29 \text{ K}$ jest nieco mniejsza od wyznaczonej z pomiarów $V(T)$.

W mniejszym zakresie temperatury (0.48 K powyżej T_{NI}) postępowano tak jak to opisano wyżej, ale w Tab. 9.20 podano tylko wynik odpowiadający minimum σ (obl. 4). Standardowe odchylenie najlepszego opisu danych $\beta_T(T)$ wynosi $\sigma = 0.354 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ i daje błąd względny rzędu 0.55%.

W fazie nematycznej, ze względu na silniejszy efekt przedprzejściowy, "temperatura spinodalna" T_{sp}^- jest lepiej określona, a standardowe odchylenie opisu zmienia się przy zmianach T_{sp}^- na poziomie milikelwinów. Dlatego tutaj dobierano T_{sp}^- stosując metodę nieliniowych najmniejszych kwadratów. Obliczenia 5 i 6

w Tab. 9.20 pokazują wyniki opisu danych $\beta_T(T)$ w fazie nematicznej z zakresu temperatury 1.7 K poniżej T_{NI} . Minimum $\sigma = 0.52 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ (błąd względny 0.6%) znaleziono przy $T_{sp}^- = 314.456 \text{ K}$ (wartość ta zgadza się z wyznaczoną z danych $V(T)$). W mniejszym zakresie temperatury (0.66 K poniżej T_{NI}) opis jest nieco lepszy, a wyznaczona wartość $T_{sp}^- = 314.435 \text{ K}$ (obl. 6) różni się nieznacznie od wyznaczonej w obliczeniu 5. Różnica $T_{sp}^- - T_{NI} = (0.085 \div 0.106) \text{ K}$ jest również bliska wyznaczonej z pomiarów $V(T)$. Wyznaczony z danych $\beta_T(T)$ stosunek $(T_{NI} - T_{sp}^+) / (T_{sp}^- - T_{NI}) \cong 3$ jest bliski wyznaczonemu z pomiarów $V(T)$, ale różni się od obliczonego w teorii pola średniego i wynoszącego 8.⁽⁵⁶⁾ Ta niezgodność z teorią nie ma znaczenia ponieważ żadna teoria pola średniego nie może dać poprawnych wartości liczbowych tego typu stosunków, a pozwala jedynie na uzyskanie jakościowego obrazu zjawiska.

9.5.4. Termiczny współczynnik ciśnienia w fazie nematycznej

Z tożsamości termodynamicznej podanej r-niem (4.12) w rozdz. 4.1. wynika zależność termicznego współczynnika ciśnienia

$$\chi_V = (dp/dT)_V \text{ od } \alpha_p \text{ i } \beta_T$$

$$\chi_V = \frac{\alpha_p}{\beta_T} \quad (9.25)$$

Z wyznaczonych w niniejszej pracy danych $\alpha_p(T, p=1)$ i $\beta_T(T, p=1)$ możliwe było obliczenie temperaturowej zależności współczynnika $\chi_V(T, p=1)$ dla fazy nematycznej w otoczeniu przejścia fazowego N-I. W obliczeniach wykorzystano zmierzone bezpośrednio dane $\beta_T(T, p=1)$ oraz obliczone z zależności $V(T, p=1)$ dla tych samych temperatur wygładzone wartości $\alpha_p(T, p=1)$. Wartości α_p w poszczególnych temperaturach obliczono opierając się na równaniu (9.20b) ze stałymi z obliczenia 4 w Tab. 9.18. Wyznaczone w ten sposób wartości χ_V w poszczególnych temperaturach dla $p=1$ zostały pokazane na rys. 46.

Interesujące było stwierdzenie jakiego typu zależność powinna opisywać dane $\chi_V(T, p=1)$. Do równania (9.25) wstawiono proste zależności opisujące $\alpha_p(T)$ i $\beta_T(T)$ (r-nie 9.24b), przyjmując tę samą wartość "temperatury spinodalnej T_{sp} " w obu przypadkach

$$\chi_V = \frac{AZ^{-1/2} + B}{A'Z^{-1/2} + B'} \quad (9.26)$$

gdzie $Z = (T_{sp} - T)/(T_{sp} - T_{NI})$.

Po prostych przekształceniach otrzymuje się równanie

$$\chi_V = [AA' + (A'B - AB')Z^{1/2} - BB'Z]/(A'^2 - B'^2Z). \quad (9.27)$$

Równanie powyższe wskazuje, że zależność $\chi_V(T, p=1)$ jest parabolą typu $\chi_V \sim T^{1/2}$ ze skończoną wartością $\chi_V(T_{sp}, p=1)$. Obliczone dane $\chi_V(T, p=1)$ opisano zatem równaniem

$$\chi_V = A(1 + Dt)^{1/2} + Bt + C, \quad (9.28)$$

w którym: $t = (T_{NI} - T)/T_{NI}$ jest temperaturą zredukowaną,
a parametr D jest związany z "temperaturą spinodalną"
zależnością $1 + Dt = Z$, skąd wynika

$$T_{sp} = T_{NI}(1 + 1/D), \quad p=1 \text{ bar.} \quad (9.29)$$

W wyniku obliczeń otrzymano opis danych $\gamma_v(T, p=1)$ ze standardowym odchyleniem $\sigma = 0.06 \text{ barK}^{-1}$ (ok. 0.2%), a parametry równania (9.28) przyjęły następujące wartości:

$$A = (-3.95 \pm 0.13) \text{ barK}^{-1};$$

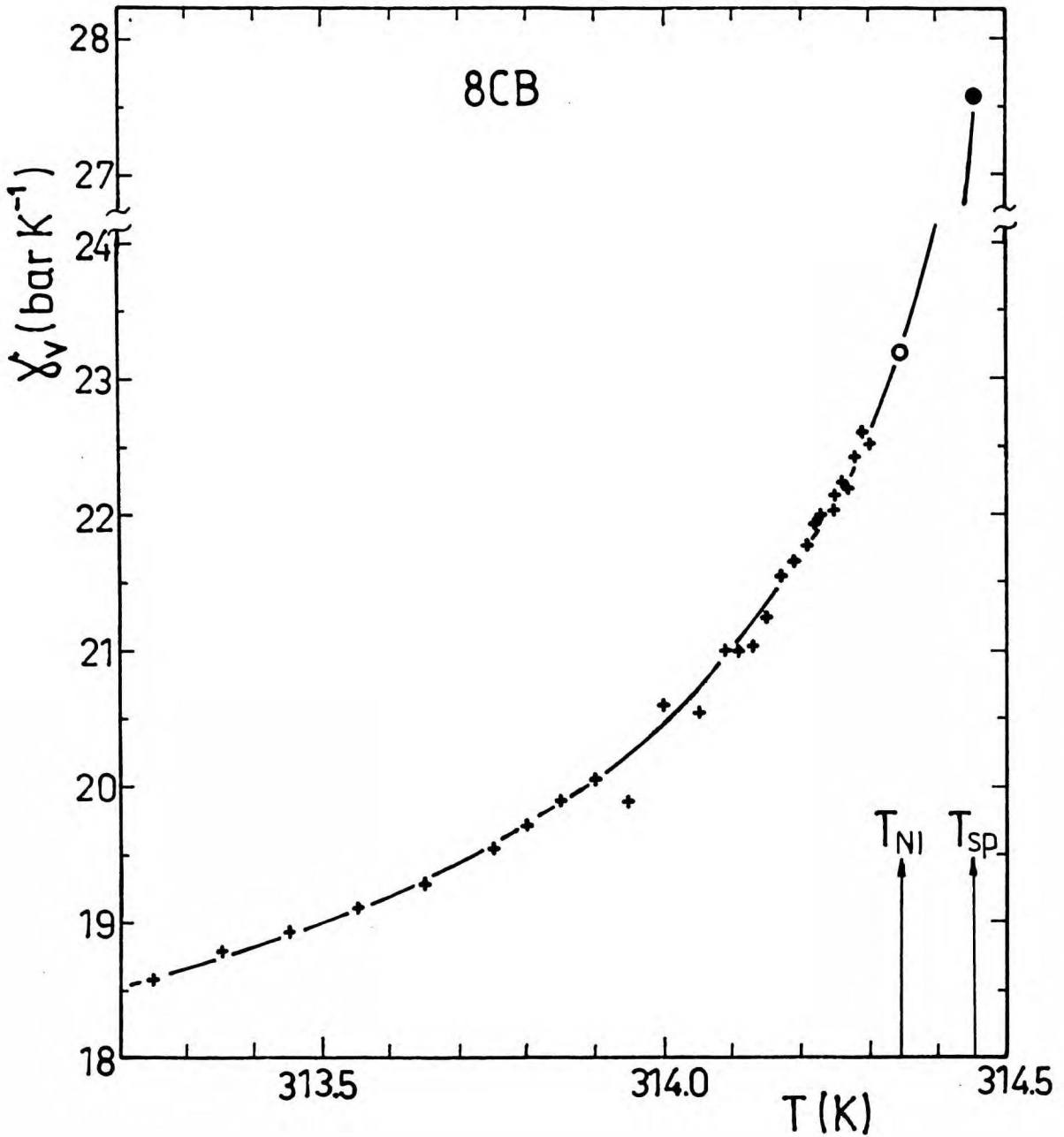
$$B = (1216 \pm 20) \text{ barK}^{-1};$$

$$C = (27.12 \pm 0.18) \text{ barK}^{-1};$$

$$D = 2709 \pm 103 .$$

Z równania (9.29) obliczono "temperaturę spinodalną"

$T_{sp}(p=1) = 314.461 \text{ K}$ zgodną w granicach błędu z wartością wyznaczoną z funkcji $V(T, p=1)$ i $\beta_T(T, p=1)$. Obliczona z równania (9.28) wartość termicznego współczynnika ciśnienia w temperaturze przejścia wynosi $\gamma_v(T_{NI}, p=1) = 23.17 \text{ barK}^{-1}$, a ekstrapolowana do "temperatury spinodalnej" $\gamma_v(T_{sp}, p=1) = 27.57 \text{ barK}^{-1}$.



Rys. 46. Zależność temperaturowego współczynnika ciśnienia γ_v w fazie nematycznej 8CB od temperatury: linia ciągła została obliczona z równania (9.28), (+) - wartości obliczone z bezpośrednich danych β_T , (o) - wartość $\gamma_v(T_{NI})$ obliczona z r-nia (9.28), (•) - wartość $\gamma_v(T_{sp})$ obliczona z r-nia (9.28).

9.5.5. Powierzchnia p-V-T w obszarze przejścia fazowego nematyk - faza izotropowa

Dysponując danymi objętości molowej w funkcji temperatury (jedna izobara $V(T, p=1)$) i objętości molowej w funkcji ciśnienia (dwie izotermy $V(T_1, p)$, $V(T_2, p)$) podjęto próbę przedstawienia powierzchni p-V-T w bliskim otoczeniu przejścia fazowego N-I. Zakres zmienności objętości fazy nematycznej odpowiadający badanemu zakresowi ciśnienia i wynoszący $\Delta V \cong 0.029 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ odpowiada na osi temperatury zakresowi $\Delta T = 314.313 \text{ K} - 314.278 \text{ K} = 0.035 \text{ K}$. W tym zakresie temperatury w fazie nematycznej zmierzono tylko 4 punkty $V(T, p=1)$, które z niewielkim odchyleniem leżą na prostej. Oznacza to, że szukana powierzchnia jest bardzo płaska. Rysunek z zachowaniem skali nie pokazałby rzeczywistego zakrzywienia powierzchni zarówno w kierunku osi T jak i osi p. Powierzchnia fazy izotropowej jest jeszcze mniej zakrzywiona. Dlatego na rys. 47 poglądowo przedstawiono powierzchnię p-V-T w obszarze przejścia fazowego N-I nie zachowując skali.

Zakrzywienie powierzchni jest powiększone, natomiast zmniejszony jest skok objętości w przejściu ΔV_{NI} widoczny na rys. 47 jako prawie pionowa płaszczyzna. W rzeczywistości skok objętości $\Delta V_{NI} = 0.721 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ jest ok. 25-krotnie większy od zakresu zmienności objętości odpowiadającego badanemu zakresowi ciśnień ($\Delta V = 0.029 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Znacznie ciekawsze informacje można uzyskać ekstrapolując powierzchnię $V(T, p)$ odpowiadającą fazie nematycznej za linię przejścia fazowego N-I do obszaru metastabilnego, otrzymując w ten sposób linię punktów spinodalnych (w których $(dV/dT)_p \rightarrow \infty$ i $(dV/dp)_T \rightarrow \infty$) w przestrzeni p-V-T. W celu sparametryzowania szukanej powierzchni konieczne było znalezienie temperaturowej zależności stałych w równaniu (9.22) opisującym dane $p(V)$. Równanie (9.22) przekształcono do postaci $V(T, p)$ zapisując stałe parametry jako funkcje temperatury

$$V(T, p) = - \left(\frac{p - p_{sp}(T)}{A_1(T)} \right)^{1/2} + V_{sp}(T, p_{sp}). \quad (9.30)$$

Z izoterm $T_1 = 314.315$ K i $T_2 = 314.325$ K (obl. 5 i 7 w Tab. 9.19), zakładając liniowość parametru $A_1(T)$ z temperaturą znaleziono

$$A_1(T) = A_1(T_1) + (T-T_1) \frac{A_1(T_2)-A_1(T_1)}{T_2-T_1} . \quad (9.31)$$

Założono również, że $p_{sp}(T)$ zmienia się liniowo z temperaturą i odpowiednie równanie znaleziono prowadząc prostą przez dwa punkty spinodalne: $(T_1, p_{sp}(T_1))$ wyznaczony z izotermy T_1 (obl. 7 w Tab. 9.19) i $(T_{sp}(p_1), p_1)$ wyznaczony z izobary $p_1 = 1.013$ bar (obl. 4 w Tab. 9.18).

Otrzymano równanie

$$p_{sp}(T) = p_{sp}(T_1) + (T-T_1) \frac{p_1-p_{sp}(T_1)}{T_{sp}(p_1)-T_1} . \quad (9.32)$$

Zależność objętości od temperatury została zmierzona tylko dla ciśnienia p_1 i opisuje ją równanie (9.20b), które tutaj zapisano zmieniając oznaczenia parametrów

$$V(T, p_1) = a \left(\frac{T_{sp}(p_1)-T}{T_{sp}(p_1)-T_{NI}} \right)^{1/2} + b \cdot \frac{T_{NI}-T}{T_{NI}} + c . \quad (9.33)$$

Ponieważ izotermy opisywane zależnością (9.30) w każdej temperaturze T_i muszą przeciąć się z izobarą opisaną r-niem (9.33), obliczone z tych dwóch równań wartości $V(T, p=1)$ muszą być równe. Wstawiając do r-nia (9.33) wartość $V(T, p_1)$ obliczoną z r-nia (9.30) można obliczyć

$$V_{sp}(T, p_{sp}) = a \left(\frac{T_{sp}-T}{T_{sp}-T_{NI}} \right)^{1/2} + b \cdot \frac{T_{NI}-T}{T_{NI}} + c + \left(\frac{p_1-p_{sp}(T)}{A_1(T)} \right)^{1/2} . \quad (9.34)$$

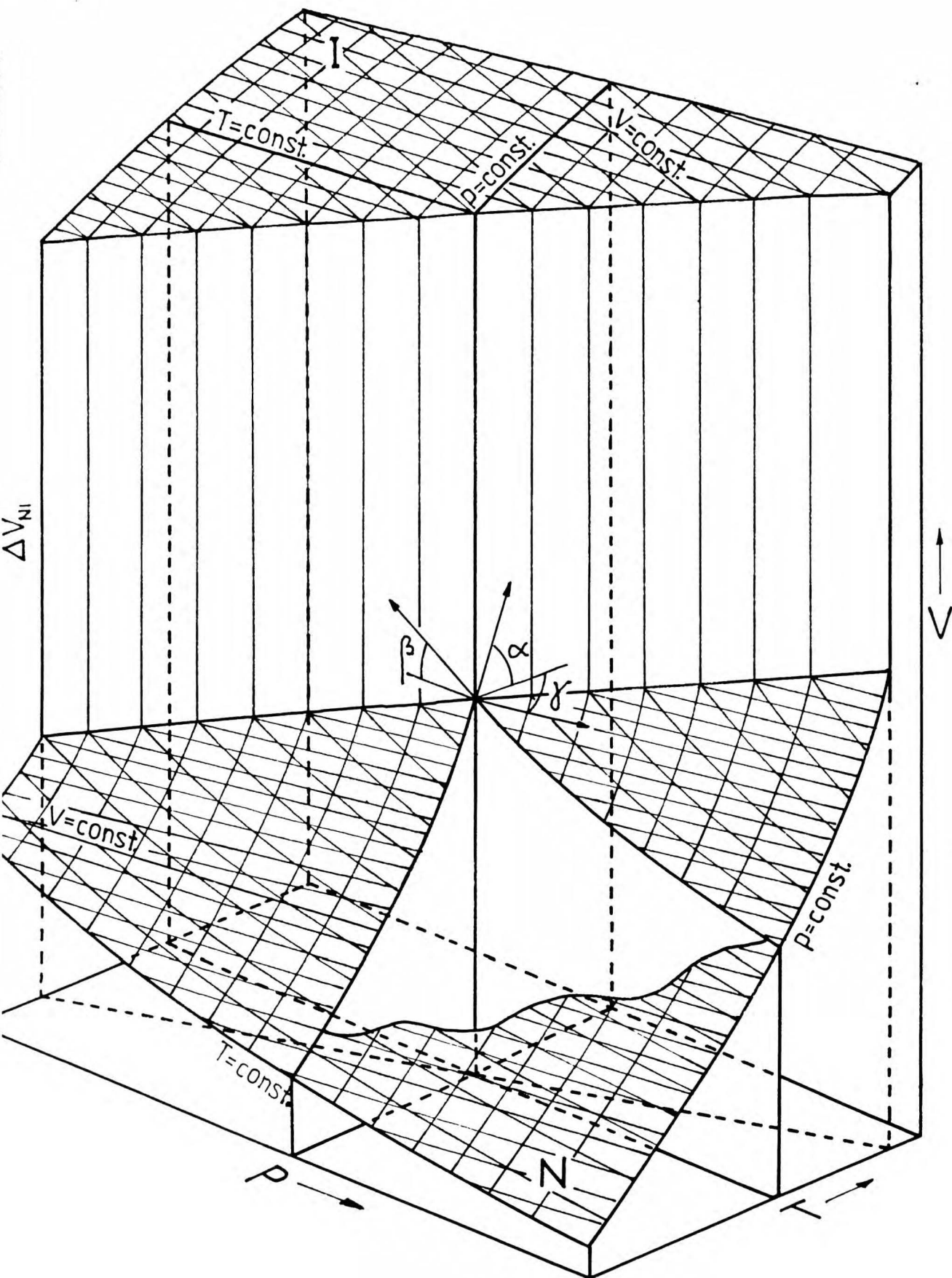
Obliczone w ten sposób wartości $V_{sp}(T, p_{sp})$ w r-niu (9.30) decydują o równoległym przesunięciu izoterm $V(T_i, p)$ wzdłuż osi V , tak aby przecięły się z izobarą $V(T, p_1)$.

Podstawiając zatem r-nia (9.31), (9.32) i (9.34) do r-nia (9.30) otrzymuje się równanie powierzchni $V(T,p)$ opisujące również obszar metastabilny fazy nematycznej powyżej temperatury przejścia fazowego T_{NI} . Równanie to po podstawieniu $c' = c - 297$, $T' = T - 314$, $p' = 0.1p$ i właściwych wartości pozostałych parametrów wygląda następująco:

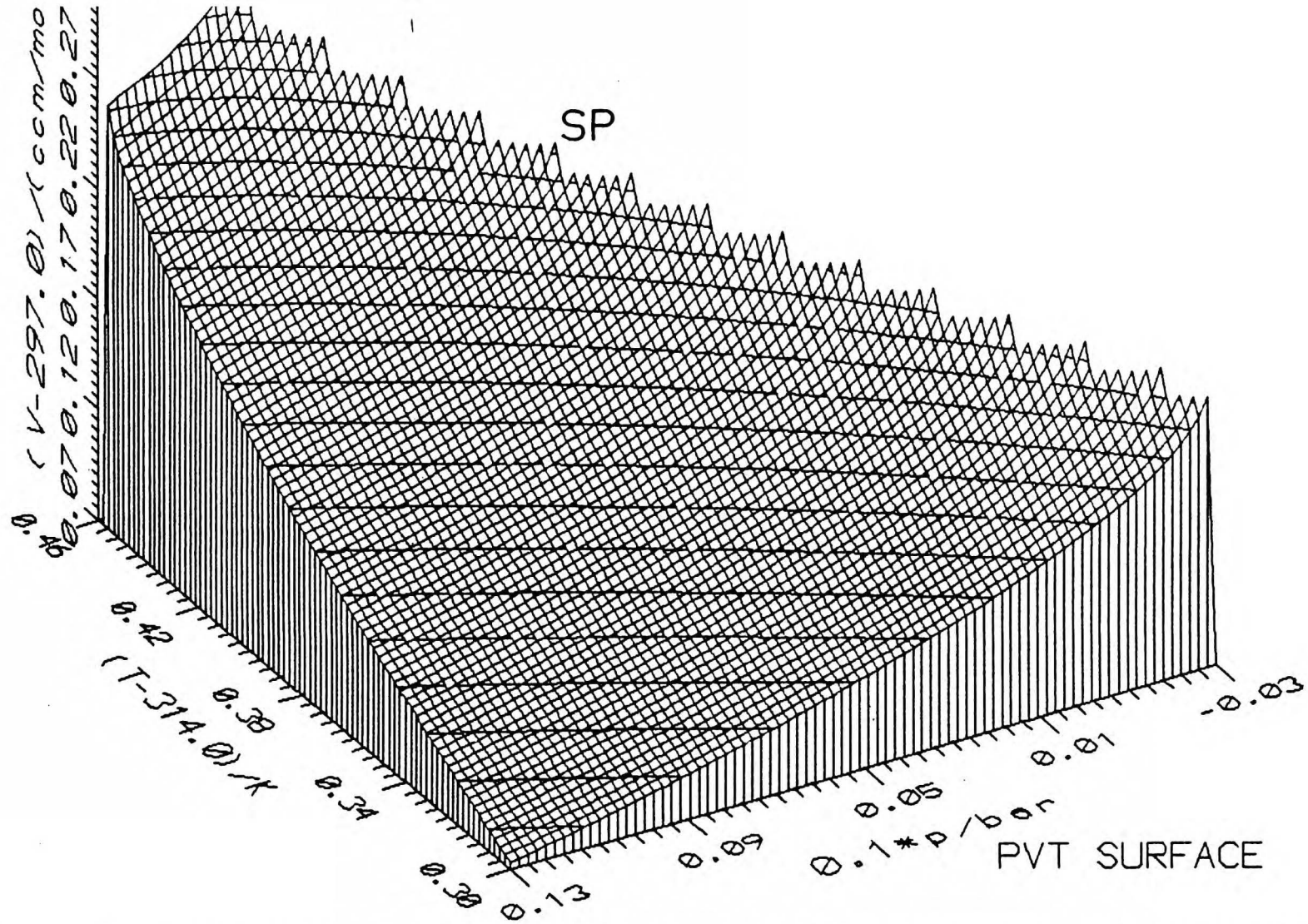
$$V - 297 = 0.2933 - 0.2064(0.345 - T') - 0.5034(0.456 - T')^{1/2} + \\ + ((3.802 - 8.333 T')/(11.1 T' + 91.536))^{1/2} + \quad (9.35) \\ - ((10 p' + 2.789 - 8.333 T')/(11.1 T' + 91.536))^{1/2}$$

Opisaną powyższym równaniem powierzchnię $V(T,p)$ wykreślono używając mikrokomputera IBM PC/XT i modyfikując w tym celu standardowy program SURFER. Powierzchnia ta, przedstawiona na rys. 48 kończy się linią punktów spinodalnych SP, wzdłuż której pochodne $(dV/dT)_p$ i $(dV/dp)_T$ rozbiegają się do nieskończoności. Położenie linii punktów spinodalnych w przestrzeni p - V - T i jej rzuty na płaszczyzny p - V , p - T i V - T pokazano na rys. 50. Na rysunkach 49a, b i c pokazano widok powierzchni $V(T,p)$ wzdłuż poszczególnych osi. Widoczne na rys. 49c (widok z góry) poziomicie będące liniami $p(T)$ przy $V = \text{const}$ pokazują, że w miarę zbliżania się do linii punktów spinodalnych SP pochodna $(dp/dT)_V = \chi'_V$ dąży do stałej wartości $(dp/dT)_{sp} = 27.57 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ będącej nachyleniem linii SP. Krzywe $p(T)$ przy $V = \text{const}$ są styczne do linii SP, a termiczny współczynnik ciśnienia χ'_V nie ma rozbieżności w punkcie spinodalnym. Powyższy wniosek jest zgodny z wynikami obliczeń przedstawionych w rozdz. 9.5.4. Warto zaznaczyć, że nachylenie linii punktów spinodalnych $(dp/dT)_{sp} = 27.57 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ jest z niewielkim przybliżeniem równe nachyleniu linii równowagowej przejścia NI $(dp/dT)_{NI} = (27.8 \pm 0.2) \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ jak to wyznaczono w rozdz. 9.5.1.

Pomimo uproszczeń wynikających z założenia liniowych zależności parametrów $p_{sp}(T)$ i $A_1(T)$ wyprowadzone r-nie (9.35) dobrze odtwarza kształt powierzchni $V(T,p)$ dla fazy nematycznej w obszarze przejścia N-I, a także w obszarze metastabilnym powyżej temperatury przejścia. Jest to pierwsza próba opisu danych $V(T,p)$ fazy nematycznej w obszarze przejścia fazowego N-I. Należy zaznaczyć, że inni autorzy^(119,123) dysponując danymi p - V - T w większym zakresie ciśnień nie podjęli próby opisu powierzchni $V(T,p)$.

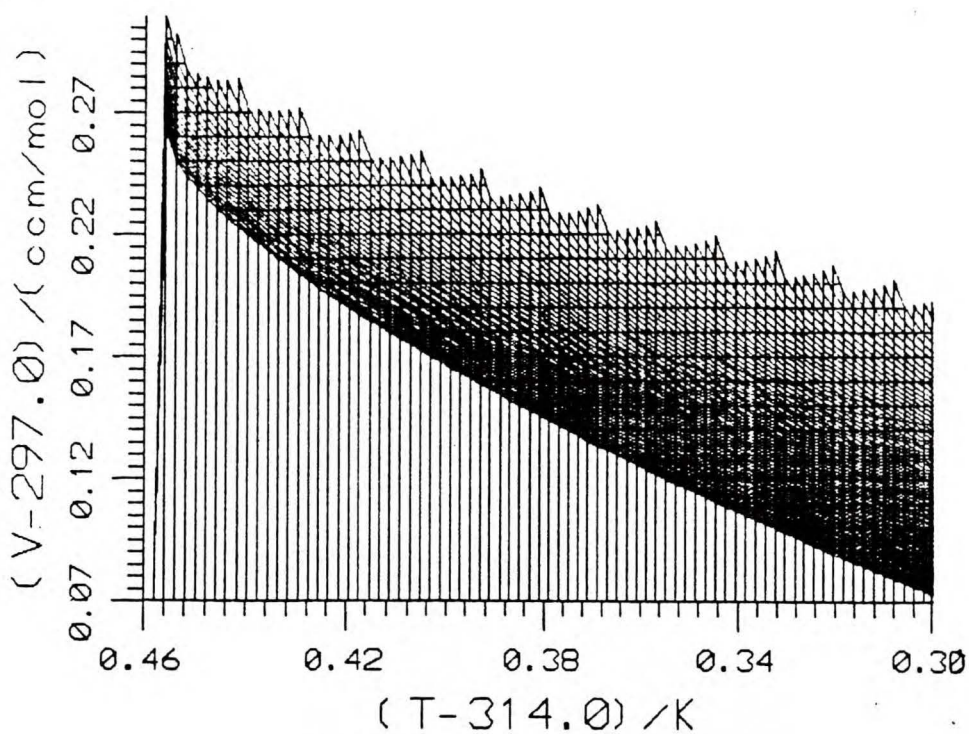


Rys. 47. Powierzchnia $V(T, p)$ w otoczeniu przejścia fazowego nematyk-faza izotropowa (bez zachowania skali); na linii przejścia fazowego zaznaczono kąty α , β i γ , których tangensy są odpowiednimi pochodnymi: $\text{tg } \alpha = V \cdot \alpha_p(T_{NI})$; $\text{tg } \beta = V \cdot \beta_T(T_{NI})$; $\text{tg } \gamma = \gamma_V(T_{NI})$.

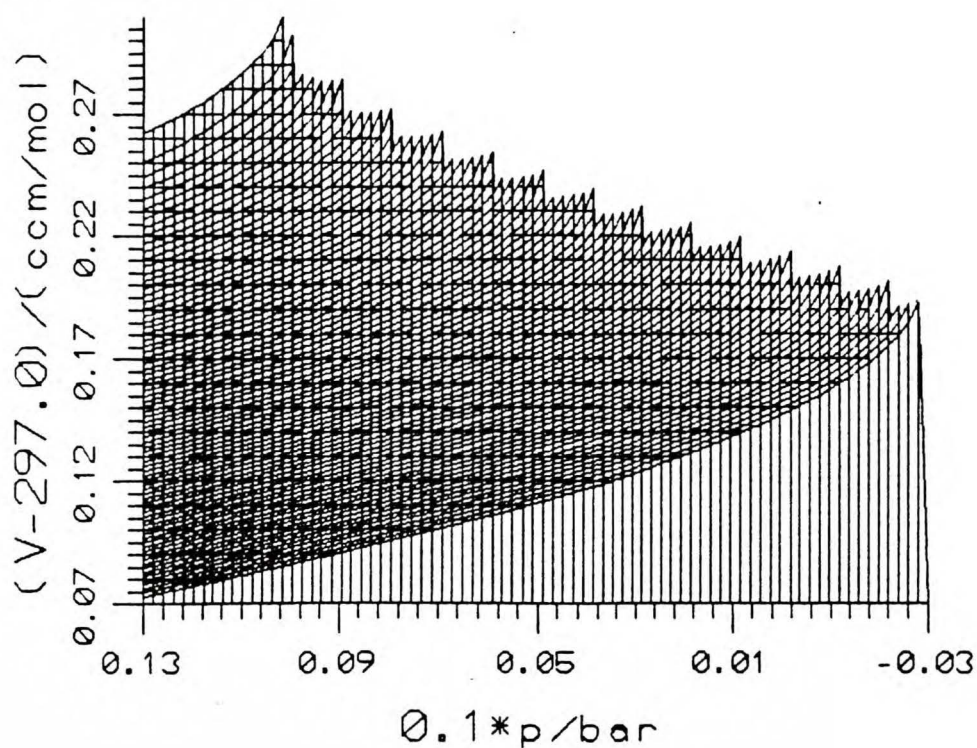


Rys. 48. Powierzchnia p-V-T metastabilnych stanów fazy nematycznej ekstrapolowana do linii punktów spinodalnych SP, a obliczona z równania (9.35).

(a)

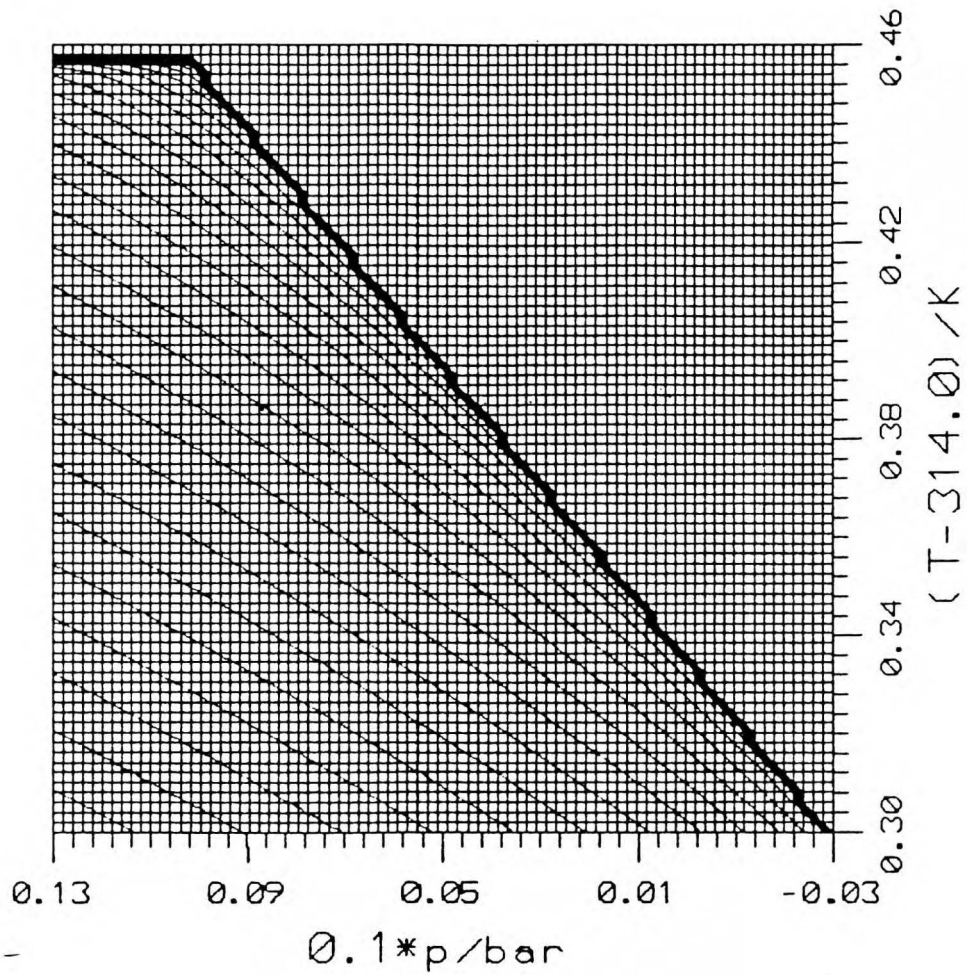


(b)

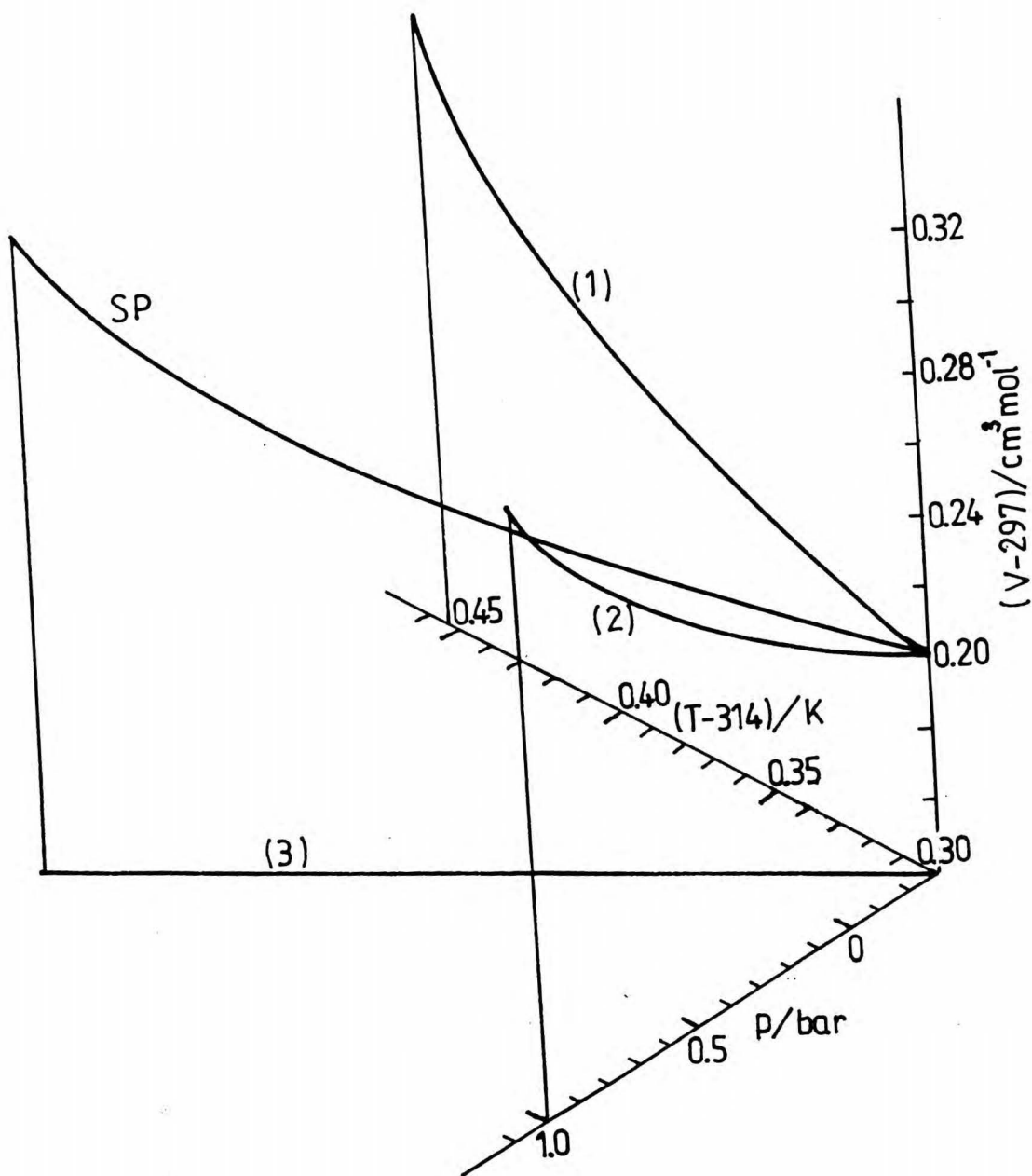


Rys. 49. Widok powierzchni p-V-T wzdłuż osi p (rys. a) i wzdłuż osi T (rys. b). Widok wzdłuż osi V przedstawiono na następnej stronie.

(c)



Rys. 49c. Widok powierzchni p-V-T z góry (wzdłuż osi V):
cienkie linie $V = \text{const}$. są styczne do linii
punktów spinodalnych (linia gruba).



Rys. 50. Położenie linii punktów spinodalnych SP w przestrzeni p-V-T oraz jej rzuty: (1) - na płaszczyznę T-V; (2) - na płaszczyznę p-V; (3) - na płaszczyznę p-T.

10. Zestawienie ważniejszych wyników pracy

1. Opracowano termostat z układem regulacji temperatury zapewniającym stabilność temperatury ± 0.1 mK (295 K) do ± 0.5 mK (360 K) (rozdz. 7.3, str. 58).
2. Skonstruowano kilka wersji dylatometrów. Wersja ostatnia (rys. 15d str. 57) zapewnia precyzję pomiaru objętości ~ 0.3 ppm i dokładność pomiaru współczynnika izotermicznej ścisłości $\sim 1\%$ (rozdz. 7.4, str. 62).
3. Stwierdzono nieprzydatność densymetru z oscylatorem mechanicznym (firmy A. Paar) do pomiaru gęstości lepkich faz smektycznych z powodu rozbieżności rzędu 5×10^{-4} g/cm³ (rozdz. 7.5, str. 75).
4. Zastosowano nową metodę oczyszczania badanych ciekłych kryształów polegającą na ekstrakcji głównego składnika metanolem ze stopionej fazy ciekłokrystalicznej i bardzo powolnej krystalizacji z metanolu. Oczyszczone próbki $\bar{8}S5$, $\bar{10}S5$ i $8CB$ (nazwy i wzory związków podano w rozdz. 8.2) miały czystość lepszą niż 99.9%, zakres temperatury przejścia do fazy izotropowej mniejszy niż 0.03 K i temperatury przejść wyższe od cytowanych w literaturze (rozdz. 8 str. 77 i tab. 8.1).
5. Zmierzono objętości molowe w funkcji temperatury $V(T)$ trzech składów mieszaniny $\bar{8}S5 + \bar{7}S5$ w otoczeniu punktu NAC (rozdz. 5.2). Stwierdzono, że przejścia fazowe $SmA-SmC$ i $SmA-N$ są ciągłe, a przejście $SmC-N$ jest słabo I-go rodzaju (rozdz. 9.1.1).
6. Zbadano zjawisko powracającej fazy nematycznej (reentrant nematyk - RN) w mieszaninie $8OCB + 6OCB$. Na podstawie pomiarów $V(T)$ i wyznaczonych współczynników rozszerzalności termicznej $\alpha_p(T)$ stwierdzono ciągłe przejścia $N-SmA$ i $SmA-RN$ oraz ten sam kierunek efektów przedprzejściowych w każdym z przejść (rozdz. 9.1.2).

7. Zbadano monotropowe przejście fazowe SmB-SmC w $\overline{10S5}$ znajdując skok objętości ΔV 2.5 krotnie większy od ΔV w przejściu N-I w tej substancji. Wyznaczono średnie współczynniki α_p obu faz i współczynnik izotermicznej ściśliwości β_T fazy SmC w bliskim otoczeniu przejścia fazowego (rozdz. 9.2).
8. Zbadano przejście fazowe SmA-SmC w substancjach $\overline{8S5}$ i $\overline{10S5}$ stwierdzając osobliwość stanowiącą punkt kątowy (ang. "cusp") na krzywej zmian objętości w funkcji temperatury (rys. 24 str. 98 i rys. 25 str. 103).
9. Zastosowano nowe równanie (rozdz. 9.3.1.2, r-nie 9.5b) do opisu danych $V(T)$ w otoczeniu przejścia SmA-SmC w $\overline{8S5}$ (rozdz. 9.3.1.2) i w $\overline{10S5}$ (rozdz. 9.3.2); metodą nieliniowych najmniejszych kwadratów (str. 82) wyznaczono współczynniki liczbowe równań (9.5a) i (9.5b) potwierdzając ciągłość badanych przejść fazowych. Standardowe odchylenia opisu w większości przypadków wyniosły $\sigma \approx 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ (tab. 9.2 i tab. 9.4).
10. Stwierdzono stosowalność modelu pola średniego do przejścia SmA-SmC w zgodności z kryterium Ginzburga (str. 106).
11. Wyznaczono skok współczynnika rozszerzalności termicznej $\Delta\alpha_p(T_{AC}) = \alpha_p(T_{AC}^-) - \alpha_p(T_{AC}^+)$ w przejściu SmA-SmC dla $\overline{8S5}$ i $\overline{10S5}$. Dla $\overline{8S5}$ z danych $\Delta\alpha_p(T_{AC})$, $V(T_{AC})$ i T_{AC} oraz literaturowej wartości $\Delta C_p(T_{AC})$ znaleziono z r-nia (4.17) wartość współczynnika $(dp/dT)_{AC}$ zgodną z wynikiem bezpośrednich pomiarów ciśnieniowych (z literatury) (str. 99).
12. Przeprowadzono ekstrapolację parametru t_0 jako funkcji parametru $r = 1 - T_{AC}/T_{AN}$ (rys. 8 i r-nie 9.5b) do $t_0 = 0$ wyznaczając tym samym położenie punktu trójkrytycznego dla $r = 0.005$, a więc bardzo blisko punktu NAC (rys. 27, str. 107).
13. Stwierdzono brak osobliwości współczynnika ściśliwości $\beta_T(T)$ w przejściu SmA-SmC w $\overline{10S5}$ (str. 108 i rys. 25).

Zbadano przejście fazowe SmA-N w czterech czystych substancjach $\overline{8S5}$, $\overline{10S5}$, 8OCB i 8CB (rozdz. 9.4).

Stwierdzono niewielką histerezę w przebiegach $V(T)$ w otoczeniu przejścia SmA-N w $\overline{10S5}$. Oszacowano skok objętości w przejściu $\Delta V = (0.127 \pm 0.001) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($\Delta V/V = 2.6 \times 10^{-4}$) wykazując tym samym po raz pierwszy, że niewątpliwie jest to przejście I-go rodzaju (rozdz. 9.4.4.1, rys. 37).

Opisano dane $V(T)$ w otoczeniu przejścia SmA-N równaniami z wykładnikiem krytycznym α (r-nia 9.9a i 9.9b). Przy użyciu metody nieliniowych najmniejszych kwadratów wyznaczono współczynniki liczbowe równań (w tym α) stwierdzając, że przejście SmA-N w $\overline{8S5}$, 8OCB i 8CB jest ciągłe (rozdz. 9.4.1, 9.4.2 i 9.4.3.1). Standardowe odchylenie opisów $\sigma < 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (tabele 9.7, 9.9 i 9.11), a w $\overline{10S5}$ (pkt. 15) $\sigma \leq 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ (tab. 9.15).

Zmierzono objętość 8CB w funkcji ciśnienia $V(p)$ dla czterech izoterm bliskich T_{AN} w zakresie ciśnień 0.7÷1.9 bar (str. 134). Z określonych dla dwóch izoterm wartości ciśnienia przejścia p_{AN} (rys. 34) wyznaczono współczynnik $(dp/dT)_{AN} = (41.6 \pm 4.8) \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ (str. 136) w zgodności z danymi literaturowymi (tab. 8.1).

Po raz pierwszy zbadano temperaturową zależność $\beta_T(T)$ w otoczeniu przejścia SmA-N w 8CB (przejście ciągłe) i w $\overline{10S5}$ (I-go rodzaju). W 8CB w zakresie 0.6 K zmierzono β_T w 66 temperaturach (blisko przejścia co 5 mK) (rozdz. 9.4.3.2 i 9.4.4.2).

Opisano dane $\beta_T(T)$ w otoczeniu przejścia SmA-N w 8CB i $\overline{10S5}$ przy pomocy równań (9.18a) i (9.18b) z trzema dobraćalnymi parametrami otrzymując błąd względny opisu 0.5% w 8CB i $\sim 1\%$ w $\overline{10S5}$ (tabele 9.13 i 9.17).

Stwierdzono, że wartość wykładnika krytycznego opisującego osobliwość $\beta_T(T)$ w przejściu SmA-N jest zgodna z wartością literaturową wykładnika α opisującego osobliwość $\alpha_p(T)$ i $C_p(T)$ (str. 141 i 154).

21. Stwierdzono spójność wyznaczonych wykładników krytycznych α z wyznaczonymi w innych ośrodkach wykładnikami $\nu_{||}$ i ν_{\perp} . Wykładniki te dobrze spełniają anizotropową relację skalowania (r-nie 4.49; str. 125 i 148).
22. Stwierdzono, że wykładniki krytyczne α dla różnych substancji w miarę wzrostu stosunku T_{AN}/T_{NI} przechodzą w sposób ciągły (ang. "crossover") od osobliwości krytycznej w $\overline{8S5}$ (klasa uniwersalności 3D XY, $\alpha = -0.026$) do osobliwości trójkrytycznej w $\overline{10S5}$ ($\alpha = 1/2$). (rozdz. 9.4.5, str. 154).
23. Zbadano przejście od fazy nematycznej do izotropowej w 8CB (substancja o najwyższej czystości spośród badanych w tej pracy). Znalaziono ostry skok objętości $\Delta V_{NI} = (0.684 \pm 0.716) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($\Delta V_{NI}/V_N = 0.0024$) (rozdz. 9.5.1, str. 158).
24. Obliczono z danych ΔV_{NI} i ΔH_{NI} (z literatury) współczynnik $(dp/dT)_{NI} = (27.8 \pm 0.9) \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ (str. 160), zgodny z wartością wyznaczoną bezpośrednio (str. 164) i z cytowaną w literaturze (tab. 8.1, str. 80).
25. Opisano dane $V(T)$ 8CB przy przejściu fazowym N-I równaniami z teorii pola średniego z modelowymi wykładnikami $\alpha = \alpha' = 1/2$ (r-nia 9.20a i 9.20b) wyznaczając "temperatury spinodalne" T_{sp}^+ i T_{sp}^- jako parametry dobieralne (tab. 9.18, str. 163).
26. Zbadano zależność $V(p)$ wzdłuż trzech izoterm w fazie izotropowej i trzech w fazie nematycznej. Stwierdzono liniową zależność $p(V)$ w fazie izotropowej i zależność drugiego stopnia w nematyku. Wyznaczono hipotetyczne "ciśnienie spinodalne" przesunięte względem ciśnienia przejścia o $p_{NI} - p_{sp} = 1.358 \text{ bar}$. Szerokość obszaru dwufazowego wzdłuż osi ciśnienia wynosi 0.749 bar, a skok objętości ΔV_{NI} jest zgodny z wyznaczonym z danych $V(T)$ (rozdz. 9.5.2, str. 164 i tab. 9.19).
27. Zmierzono i opisano równaniami z wykładnikiem krytycznym $\alpha = 1/2$ dane $\beta_T(T)$ 8CB przy przejściu N-I znajdując hipotetyczne "temperatury spinodalne" T_{sp}^+ i T_{sp}^- bardzo bliskie wyznaczonym z danych $V(T)$. Błąd względny opisu $< 0.6\%$ (rozdz. 9.5.3. str. 169 i tab. 9.20).

28. Obliczono z r-nia (4.12) temperaturową zależność termicznego współczynnika ciśnienia $\gamma_v = (dp/dT)_v$ dla fazy nematycznej blisko przejścia N-I (rozdz. 9.5.4.). Zależność $\gamma_v(T)$ nie ma osobliwości w T_{sp}^- i daje się opisać równaniem (9.28). Wartości γ_v ekstrapolowane do temperatury przejścia i do "temperatury spinodalnej" wynoszą odpowiednio: $\gamma_v(T_{NI}) = 23.17 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ i $\gamma_v(T_{sp}^-) = 27.57 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ (str. 175). Wyniki te potwierdzają prawidłowość założenia o regularności $(dp/dT)_v$ przyjętego przy wyprowadzeniu r-nia (4.66) na str. 34.
29. Wprowadzono po raz pierwszy r-nie powierzchni $V(T,p)$ dla fazy nematycznej w bliskim otoczeniu przejścia fazowego N-I oraz w obszarze metastabilnym powyżej T_{NI} (rozdz. 9.5.5, r-nie 9.35). Powierzchnię tę w przestrzeni p-V-T pokazano na rys. 48.

WNIOSKI OGÓLNE

Niniejsza praca pokazała, że precyzyjne pomiary objętości w zależności od temperatury pozwalają na dokładne i całkowicie jednoznaczne wyznaczenie wykładnika krytycznego α . Wyznaczone wykładniki krytyczne i zbadane własności termodynamiczne stanowią ważny materiał i zbiór danych uzupełniający obecny stan wiedzy o przejściach fazowych w ciekłych kryształach. Szczególnie ważne są wyniki badania przejść między mezofazami SmC, SmA i N. Przejście SmA-N ciągle jeszcze uważane jest za mało poznane, nawet z punktu widzenia badań teoretycznych.

Badania opisane w niniejszej pracy wskazują celowość zbadania zależności wykładników krytycznych w przejściu SmA-N od T_{AN}/T_{NI} w seriach homologicznych z uwzględnieniem mieszanin i zbadania otoczenia punktu trójkrytycznego przejścia SmA-SmC (również w mieszaninach). Najciekawsze jednak i najważniejsze wydaje się zbadanie zależności efektów przedprzejściowych od ciśnienia. Wpływ ciśnienia jest ciągle mało poznany i nie jest też uwzględniany w pracach teoretycznych.

11: Literatura

1. J.G. Aston, "Plastic Crystals" w Physics and Chemistry of the Organic Solid State, wyd. D. Fox, M.M. Labes i A. Weissberger, Interscience Pub., New York, 1963, str. 543-583.
2. S. Friberg, Lyotropic Liquid Crystals, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976.
3. P.G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon, Oxford, 1974.
4. S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge University Press, Cambridge, 1980.
5. R.S. Pindak, C.C. Huang i J.T. Ho, Solid State Commun., 14, 821 (1974).
6. H. Stegemayer, Th. Blumel, K. Hiltrop, H. Onusseit i F. Porsch, Liquid Crystals, 1, 3 (1986).
7. W.L. McMillan, Phys. Rev. A4, 1238 (1971).
8. A. de Vries, Liquid Crystals and Ordered Fluids, tom 4, wyd. A.C. Griffin i J.F. Johnson, Plenum Press (1983) s. 137.
9. C.W. Garland, C. Chiang i F. Hardouin, Liq. Cryst., 1, 81 (1986).
10. G. Sigaud, F. Hardouin, M.F. Achard i H. Gasparoux, J. Physique Colloq., 40, C3-356 (1979).
11. A.M. Levelut, J. Physique Lett., 45, L-603 (1984).
12. T.R. Taylor, S.L. Arora i J.L. Fergason, Phys. Rev. Lett., 25, 722 (1970).
13. S. Kumar i T.L. Polgreen, Liquid Crystals and Ordered Fluids, tom 4, wyd. A.C. Griffin i J.F. Johnson, Plenum Press (1983) s. 1131.
14. R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki i P. Keller, J. Physique Lett., 36, L69 (1975).
15. N.A. Clark i S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett., 36, 899 (1980).
16. J. Zacharski, Praca doktorska, Instytut Fizyki Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1984.
17. S. Dumrongrattana i C.C. Huang, Phys. Rev. Lett., 56, 464 (1986).
18. J.W. Goodby i G.W. Gray, J. Physique Colloq., 40, C3-363 (1979).

19. J.D. Litster i R.J. Birgeneau, *Physics Today*, 35, 26 (1982).
20. J.M. Viner i C.C. Huang, *Phys. Rev.* A27, 2763 (1983).
21. A.J. Leadbetter, J.P. Gaughan, B. Kelly, G.W. Gray i J. Goodby, *J. Physique Colloq.*, 40, C3-178 (1979).
22. J.W. Goodby i G.W. Gray, *ibid*, 40, C3-27 (1979).
23. S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva i K.A. Suresh, *Pramana*, 9, 471 (1977).
24. S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, N.V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar i G. Venkatesh, *J. Physique Colloq.*, 40, C3-120 (1979).
25. C. Destrade, H. Gasparoux, P. Foucher, Nguyen Hun Tinh, J. Malthete i J. Jaques, *J. Chimie Physique*, 80, 137 (1983).
26. A.M. Levelut, *ibid*, 80, 149 (1983).
27. H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford 1971.
28. I. Landau i E. Lifszyc, *Fizyka Statystyczna*, PWN, Warszawa, 1959.
29. H.B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley and Sons, New York, 1960.
30. J.S. Rowlinson i F.L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth Scientific, London 1982.
31. J. Klamut, J. Sznajd, K. Durczewski, *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Zakł. Narod. im. Ossolińskich, Wrocław, 1979.
32. J. Stecki, *Termodynamika statystyczna*, PWN, Warszawa, 1971.
33. J. Stecki, *Acta Physica Polonica* A53, 189 (1978).
34. V.L. Ginsburg, *Sov. Phys. Solid State*, 2, 1824 (1960).
35. S.K. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, *Frontiers in Physics* 76, Reading, Benjamin, 1976.
36. J.V. Sengers i J.M.H. Levelt Sengers, *Critical Phenomena in Classical Fluids*, rozdz. 4 (str. 103-174) w "Progress in Liquid Physics", wyd. C. Croxton, Wiley, New York, 1978.
37. K.G. Wilson i M.E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, 28, 240 (1972).
38. P.G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 21, 49 (1973).
39. D.L. Johnson, *J. Chimie Physique*, 80, 45 (1983).
40. A. Żywociński, S.A. Wieczorek i J. Stecki, *Phys. Rev.*, A36, 1901 (1987).
41. T.C. Lubensky, *J. Chimie Physique*, 80, 31 (1983).

42. J. Thoen, H. Marynissen i W. Van Dael, Phys. Rev., A26, 2886 (1982).
43. G.S. Rushbrooke, J. Chem. Phys., 39, 842 (1963).
44. R.B. Griffiths, Phys. Rev. Lett., 14, 623 (1965).
R.B. Griffiths, J. Math. Phys., 5, 1215 (1964).
45. B.D. Josephson, Proc. Phys. Soc., 92, 269 (1967).
46. P.R. Roach, D.H. Douglas, Phys. Rev. Lett., 19, 287 (1967).
47. P.R. Roach, Phys. Rev., 170, 213 (1968).
48. M.R. Moldover, Phys. Rev., 182, 342 (1969).
49. B. Widom, J. Chem. Phys., 43, 3892 (1965).
B. Widom, *ibid.*, 43, 3898 (1965).
50. C.C. Huang i S.C. Lien, Phys. Rev., A31, 2621 (1985).
51. A. Żywociński i S.A. Wieczorek, Phys. Rev., A31, 479 (1985).
52. A. Żywociński i S.A. Wieczorek, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 151, 399 (1987).
53. C.C. Huang i J.M. Viner, Phys. Rev. A25, 3385 (1982).
54. C.R. Safinya, M. Kaplan, J. Als-Nielsen, R.J. Birgeneau, D. Davidov, J.D. Litster, D.L. Johnson i M.E. Neubert, Phys. Rev. B21, 4149 (1980).
55. P.G. de Gennes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 12, 193 (1971).
56. F. Gramsbergen, L. Longa i W.H. de Jeu, Physics Reports, 135, 195 (1986).
57. J. Thoen i G. Menu, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 97, 163 (1983).
58. M.A. Anisimov, V.M. Mamnitskii i E.L. Sorkin, J. Eng. Phys. (USSR), 39, 1385 (1981).
59. R.F. Kayser i J.J. Reveché, Phys. Rev. A17, 2067 (1978).
60. L. Borkowski, J. Stecki i J.F. Nagle, Mol. Phys., 40, 333 (1980).
61. L. Borkowski, Praca doktorska, IChF PAN, Warszawa, 1978.
62. G.R. Van Hecke i J. Stecki, Phys. Rev. A25, 1123 (1982).
63. R.B. Griffiths, J. Chem. Phys., 60, 195 (1974).
64. D.R. Nelson i M.E. Fisher, Phys. Rev. B11, 1030 (1975).
65. P.H. Keyes, H.T. Weston, W.J. Lin i W.B. Daniels, J. Chem. Phys., 63, 5006 (1975).
66. R. Shashidhar i S. Chandrasekhar, J. Physique Colloq., 36, C1-49 (1975).
67. K.J. Lushington, G.B. Kasting i C.W. Garland, Phys. Lett., 74A, 143 (1979).

68. C. Fan i M.J. Stephen, Phys. Rev. Lett., 25, 500 (1970).
69. R.M. Hornreich, Phys. Lett., 109A, 232 (1985).
70. A.J. Nicastro i P.H. Keyes, Phys. Rev. A30, 3156 (1984).
71. C.C. Huang, Solid State Commun., 43, 883 (1982).
72. B.M. Ocko, R.J. Birgeneau i J.D. Litster, Z. Phys. B, 62, 487 (1986).
73. M.E. Huster, K.J. Stine i C.W. Garland, Phys. Rev. A36, 2364 (1987).
74. B.M. Ocko, R.J. Birgeneau, J.D. Litster i M.E. Neubert, *ibid*, 52, 208 (1984).
75. A. Kloczkowski, J. Stecki, Mol. Phys., 55, 1223 (1985).
76. R.L. Humphries i G.R. Luckhurst, Mol. Phys., 35, 1201 (1978).
77. H. Marynissen, J. Thoen i W. Van Dael, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 124, 195 (1985).
78. J. Thoen, H. Marynissen i W. Van Dael, Phys. Rev. Lett., 52, 204 (1984).
79. R. DeHoff, R. Biggers, D. Brisbin, D.L. Johnson, Phys. Rev. A25, 472 (1982).
80. R.M. Hornreich, M. Luban i S. Shtrikman, Phys. Rev. Lett., 35, 1678 (1975).
81. D. Brisbin, D.L. Johnson, H. Fellner i M.E. Neubert, Phys. Rev. Lett., 50, 178 (1983).
82. R. Shashidhar, B.R. Ratna, S. Krishna Prasad, Phys. Rev. Lett., 53, 2141 (1984).
83. R. Shashidhar, Physica, 139 i 140B, 609 (1986), Proceedings of the AIRAPT High Pressure Conference, Amsterdam, 1986.
84. L.J. Martinez-Miranda, A.R. Kortan, R.J. Birgeneau, Phys. Rev. Lett., 56, 2264 (1986).
85. L. Solomon i J.D. Litster, *ibid*, 56, 2268 (1986).
86. L.J. Martinez-Miranda, A.R. Kortan, R.J. Birgeneau, Phys. Rev. A36, 2372 (1987).
87. M. A. Anisimov, V.P. Voronov, A.O. Kulkov i F. Kholmurodov, J. Physique, 46, 2137 (1985).
88. J. Stecki, A. Żywociński i S.A. Wieczorek, Phys. Rev. A28, 434 (1983).
89. C.C. Huang i S.C. Lien, Phys. Rev. Lett., 47, 1917 (1981).
90. P.E. Cladis, *ibid*, 35, 48 (1975).

91. P.E. Cladis, R.K. Bogardus, W.B. Daniels i G.N. Taylor, *ibid*, 39, 720 (1977).
92. D. Guillon, P.E. Cladis i J. Stamatoff, *ibid*, 41, 1598 (1978).
93. F.R. Bouchet i P.E. Cladis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 64, 81 (1980).
94. A. Żywociński, K.W. Sadowska i J. Stecki, w przygotowaniu.
95. N.R. Chen, S.K. Hark i J.T. Ho, *Phys. Rev.* A24, 2843 (1981).
96. K.J. Lushington, G.B. Kasting i C.W. Garland, *Phys. Rev.* B22, 2569 (1980).
97. N.A. Clark, *J. Physique Colloq.*, 40, C3-345 (1979).
98. P.S. Pershan i J. Prost, *J. Physique Lett.*, 40, L-27 (1979).
99. S. Krishna Prasad, R. Shashidhar, K.A. Suresh, A.N. Kalkura, G. Heppke i R. Hopf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 99, 185 (1983).
100. M. Domon i J. Billard, *J. Physique Colloq.*, 40, C3-413 (1979).
101. W. Weissflog, G. Pelzl, A. Wiegeleben, D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 56, 295 (1980).
102. N.K. Sharma, G. Pelzl, D. Demus, W. Weissflog, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 261, 579 (1980).
103. D. Demus, M. Hauser, G. Pelzl, U. Böttger i S. Schönburg, *Cryst. Res. and Technol.*, 20, 381 (1985).
104. Z. Raszewski, R. Dąbrowski, Z. Stolarzowa i J. Żmija, *Cryst. Res. and Technol.*, 22(6), 835 (1987).
105. K.W. Sadowska, A. Żywociński, J. Stecki i R. Dąbrowski, *J. Physique*, 43, 1673 (1982).
106. K. Araya i Y. Matsunaga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 67, 153 (1981).
107. B. Engelen i F. Schneider, *Z. Naturforsch.*, 33a, 1077 (1978).
108. K. Czupryński, Praca doktorska, WAT, Warszawa, 1987.
109. R. Dąbrowski i J. Szulc, *J. Physique*, 45, 1213 (1984).
110. K. Czupryński, R. Dąbrowski, J. Przedmojski i A. Żywociński, *J. Physique*, 47, 1577 (1987).
111. R. Dąbrowski, B. Ważyńska i B. Sosnowska, *Liq. Cryst.*, 1, 415 (1986).
112. M.E. Neubert, K. Leung i W.A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 135, 283 (1986).

113. G.S. Kell, J. Phys. Chem. Ref. Data, 6(4), 1109 (1977).
G.S. Kell, J. Chem. Eng. Data, 12(1), 66 (1967).
114. W.G. Brombacher, D.P. Johnson i J.L. Cross, Mercury Barometers and Manometers, National Biureau of Standards, Monograph 8, Washington, 1960.
115. E. Whalley, Experimental Thermodynamics vol. II rozdz. 9, wyd. B. Le Neindre i B. Vodar, Butterworths, London, 1973.
116. J.P. Handa i G.C. Benson, Fluid Phase Equilibria, 3, 185 (1979).
117. R. Battino, Chemical Reviews, 71, 5 (1971).
118. G.R. Van Hecke i L. J. Theodore, J. Phys. Chem., 82, 1669 (1978).
119. T. Shirikawa, T. Inoue i T. Tokuda, ibid, 86, 1700 (1982).
120. R.K. Sarna, B. Bahadur i V.G. Bhide, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 51, 117 (1979).
121. S. Torza i P.E. Cladis, Phys. Rev. Lett., 32, 1406 (1974).
122. A.J. Leadbetter, J.L.A. Durrant i M. Rugman, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 34, 231 (1977).
123. P.H. Keyes i W.B. Daniels, J. de Physique, 40, C3-380 (1979).
124. R.V. Tranfield i P.J. Collings, Phys. Rev. A25, 2744 (1982).
125. D. Armitage i F.P. Price, J. Appl. Phys., 47, 2735 (1976).
126. D. Armitage i F.P. Price, Phys. Rev. A15, 2069 (1977).
127. J. Bernhardt i H. Pauly, J. Phys. Chem., 84, 158 (1980).
128. B.J. Barman i Z. Rahim, Rev. Sci. Instrum., 48, 1695 (1977).
129. J.L. Hales, J. Phys. E, Sci. Instrum., 3, 855 (1970).
130. M. Diaz Peña i M.L. McGlashan, Trans. Faraday Soc., 55, 2018 (1959).
131. W. Van Dael, Experimental Thermodynamics, tom II, rozdz. 11, wyd. B. Le Neindre i B. Vodar, Butterworths, London, 1973.
132. J.V. Rao i C.R.K. Murthy, Z. Naturforsch., 36a, 1002 (1981).
133. C.A. Schantz i D.L. Johnson, Phys. Rev. A17, 1504 (1978).
134. G.B. Kasting, K.J. Lushington i C.W. Garland, Phys. Rev. B22, 321 (1980).
135. J.D. LeGrange i J.M. Mochel, Phys. Rev. A23, 3215 (1981).
136. N. Fuschillo, Rev. Sci. Instr., 27, 410 (1956).
137. K.E. Bett, K.E. Weale i D.M. Newitt, British Journal of Appl. Phys., 5, 243 (1954).

138. G.S. Kell i E. Whalley, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 258a, 565 (1965).
139. "External Measuring Cell - Instruction Manual DMA" Anton Paar K.G., Graz, Austria.
140. A. Koźdoń, *Praca doktorska*, CUJM, Warszawa, 1969.
141. D. Brisbin, R. DeHoff, T.E. Lockhardt i D.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1171 (1979).
142. A.N. Kalkura, S. Krishna Prasad i R. Shashidhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 99, 193 (1983).
143. P.E. Cladis, D. Guillon, J.S. Stamatoff, D. Aadsen, W.B. Daniels, M.E. Neubert i R.E. Griffith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 49, 279 (1979).
144. P.E. Cladis, D. Guillon, F.R. Bouchet i P.L. Finn, *Phys. Rev.* A23, 2594 (1981).
145. D.L. Johnson, C.F. Heyes, R.J. DeHoff i C.A. Schantz, *Phys. Rev.* B18, 4902 (1978).
146. P.E. Cladis, R.K. Bogardus, W.B. Daniels i G.N. Taylor, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 720 (1977).
147. D.A. Dunmur i W.H. Miller, *J. Physique Colloq.*, 40, C3-141 (1979).
148. G.B. Kasting, C.W. Garland i K.J. Lushington, *J. Physique*, 41, 879 (1980).
149. R.S. Shashidhar i G. Venkatesch, *J. Physique, Colloq.*, 40, C3-396 (1979).
150. P.H. Keyes i W.B. Daniels, *J. Physique Colloq.*, 40, C3-380 (1979).
151. C.W. Garland, M. Meichle, B.H. Ocko, A.R. Kortan, C.R. Safinya, L.J. Yu, J.D. Litster i R.J. Birgeneau, *Phys. Rev.* A27, 3234 (1983).
152. P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw - Hill, New York, 1969.
153. R.J. Birgeneau, C.W. Garland, A.R. Kortan, J.D. Litster, M. Meichle, B.M. Ocko, C. Rosenblatt, L.J. Yu i J. Goodby, *Phys. Rev.* A27, 1251 (1983).
154. T.E. Lockhart, E. Gelerinter i M.E. Neubert, *Phys. Rev.* A25, 2262 (1982).
155. M. Meichle i C.W. Garland, *Phys. Rev.* A27, 2624 (1983).
156. G. Nounesis, C.C. Huang, T. Pitchford, E. Hobbie i S.T. Lagerwall, *Phys. Rev.* A35, 1441 (1987).

157. C.W. Garland i M.E. Huster, Phys. Rev. A35, 2365 (1987).
158. J.M. Viner i C.C. Huang, Solid State Commun., 39, 789 (1981).
159. I. Hatta i T. Nakayama, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 66, 97 (1981).
160. J.D. Litster, J. Als-Nielsen, R.J. Birgeneau, S.S. Dana, D. Davidov, F. Garcia-Golding, M. Kaplan, C.R. Safinya i R. Schaetzing, J. Physique Colloq., 40, C3-339 (1979).
161. C.C. Huang, R.S. Pindak i J.T. Ho, Solid State Commun., 25, 1015 (1978).
162. L. Liebert i W.B. Daniels, J. Physique Lett., 38, L-333 (1977).
163. P.L. Sherrell i D.A. Crellin, J. Physique Colloq., 40, C3-211 (1979).
164. E.K. Riedel i F.J. Wegner, Phys. Rev. Lett., 29, 349 (1972).
165. Po napisaniu niniejszej pracy ukazał się komunikat o znalezionym doświadczalnie przejściu fazowym I-go rodzaju smektyk-A - smektyk-C* (chiralny) co dowodzi istnienia punktu trójkrytycznego:
B.R. Ratna, R. Shashidhar, Geetha G. Nair, S. Krishna Prasad, Ch. Bahr i G. Heppke, Phys. Rev. A37, 1824 (1988) oraz Phys. Rev. Lett., 61, 547 (1988).

TABELE WYNIKÓW POMIARÓW

DODATEK

TABELA D1. Dane termodynamiczne 4-n-oktyloksybenzoianu 4-n'-pentylofenyliolu ($\bar{S}5$): temperatura (T), objętość molowa (V), gęstość (ρ) i współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej ($\bar{\alpha}_p$) liczony z par sąsiednich punktów. Masa cząsteczkowa $M = 412.640 \text{ g mol}^{-1}$

n	T (K)	V ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ρ (g cm^{-3})	$\bar{\alpha}_p$ (K^{-1})
faza smektyczna-C				
1	326.7594	405.6746	1.017170	
2	327.1503	405.8007	1.016854	.7952D-03
3	327.6501	405.9635	1.016446	.8026D-03
4	328.1505	406.1283	1.016034	.8107D-03
5	328.3505	406.1946	1.015868	.8166D-03
6	328.5504	406.2609	1.015702	.8165D-03
7	328.6512	406.2945	1.015618	.8212D-03
8	328.7505	406.3276	1.015535	.8181D-03
9	328.8510	406.3613	1.015451	.8262D-03
10	328.9507	406.3947	1.015368	.8238D-03
11	329.0034	406.4128	1.015322	.8456D-03
12	329.0508	406.4287	1.015283	.8260D-03
13	329.0712	406.4358	1.015265	.8513D-03
14	329.0916	406.4427	1.015248	.8347D-03
faza smektyczna-A				
15	329.1125	406.4494	1.015231	.7974D-03
16	329.1320	406.4555	1.015216	.7671D-03
17	329.1515	406.4621	1.015199	.8277D-03
18	329.1715	406.4683	1.015184	.7678D-03
19	329.2024	406.4786	1.015158	.8165D-03
20	329.2516	406.4943	1.015119	.7853D-03
21	329.3028	406.5110	1.015077	.8039D-03
22	329.3512	406.5265	1.015038	.7868D-03
23	329.4011	406.5427	1.014998	.8006D-03
24	329.4510	406.5590	1.014957	.8023D-03
25	329.5509	406.5913	1.014877	.7946D-03
26	329.6512	406.6236	1.014796	.7929D-03
27	329.7510	406.6559	1.014715	.7945D-03
28	329.9510	406.7207	1.014554	.7965D-03
29	330.1515	406.7856	1.014392	.7968D-03
30	330.3496	406.8499	1.014231	.7975D-03
31	330.6496	406.9478	1.013987	.8022D-03
32	331.1518	407.1130	1.013576	.8079D-03
33	331.5516	407.2452	1.013247	.8124D-03
34	334.5615	408.3166	1.010588	.8729D-03
35	335.1530	408.5339	1.010051	.8993D-03
36	335.6513	408.7241	1.009581	.9339D-03
37	335.8988	408.8214	1.009340	.9624D-03
38	336.1514	408.9232	1.009089	.9854D-03
39	336.2494	408.9637	1.008989	.1012D-02
40	336.3512	409.0063	1.008884	.1022D-02

TABELA D1 - $\bar{8S5}$ - ciąg dalszy

n	T (K)	V ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ρ (g cm^{-3})	$\bar{\alpha}_p$ (K^{-1})
41	336.4515	409.0495	1.008778	.1053D-02
42	336.4518	409.0496	1.008777	.8580D-03
43	336.5005	409.0708	1.008725	.1065D-02
44	336.5511	409.0927	1.008671	.1058D-02
45	336.5722	409.1023	1.008648	.1104D-02
46	336.5909	409.1108	1.008627	.1116D-02
47	336.5990	409.1141	1.008618	.9837D-03
48	336.6033	409.1162	1.008613	.1246D-02
49	336.6084	409.1185	1.008608	.1076D-02
50	336.6465	409.1360	1.008564	.1121D-02
51	336.6508	409.1382	1.008559	.1267D-02
52	336.6988	409.1606	1.008504	.1142D-02
53	336.7049	409.1634	1.008497	.1116D-02
54	336.7090	409.1656	1.008491	.1310D-02
55	336.7255	409.1737	1.008471	.1200D-02
56	336.7369	409.1795	1.008457	.1240D-02
57	336.7402	409.1812	1.008453	.1307D-02
58	336.7468	409.1845	1.008445	.1209D-02
59	336.7469	409.1845	1.008445	.8577D-03
60	336.7486	409.1855	1.008442	.1403D-02
faza nematyczna				
61	336.7514	409.1872	1.008438	.1421D-02
62	336.7659	409.1938	1.008422	.1120D-02
63	336.7676	409.1946	1.008420	.1185D-02
64	336.7885	409.2044	1.008396	.1142D-02
65	336.7970	409.2081	1.008387	.1076D-02
66	336.8091	409.2134	1.008374	.1072D-02
67	336.8295	409.2226	1.008351	.1094D-02
68	336.8489	409.2310	1.008330	.1058D-02
69	336.8493	409.2312	1.008330	.1553D-02
70	336.8691	409.2398	1.008309	.1059D-02
71	336.8910	409.2493	1.008285	.1056D-02
72	336.8996	409.2529	1.008276	.1030D-02
73	336.9100	409.2575	1.008265	.1071D-02
74	336.9509	409.2750	1.008222	.1046D-02
75	337.0002	409.2957	1.008171	.1027D-02
76	337.0533	409.3183	1.008115	.1039D-02
77	337.1513	409.3590	1.008015	.1016D-02
78	337.3497	409.4406	1.007814	.1004D-02
79	337.6486	409.5618	1.007516	.9906D-03

TABELA D2. Dane termodynamiczne 4-n-decyloksybenzoesu 4'-n'-pentylofenyliolu ($\overline{10S5}$): temperatura (T), objętość molowa (V), gęstość (ρ), współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej ($\overline{\alpha}_p$) liczony z par sąsiednich punktów i współczynnik izotermicznej ściśliwości (β_T). Masa cząsteczkowa $M = 440.694 \text{ g mol}^{-1}$

n	T (K)	V ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ρ (g cm^{-3})	$\overline{\alpha}_p$ (K^{-1})	β_T (bar^{-1})
faza smektyczna-B					
1	318.0431	462.7439	.952350		
2	319.0354	463.0824	.951654	.7369D-03	
3	321.0369	463.7811	.950220	.7532D-03	
4	322.0977	464.1752	.949413	.8007D-03	
przejście fazowe SmB-SmC - obszar dwufazowy					
5	322.1020	464.2180	.949326	.2144D-01	
6	322.1118	464.3842	.948986	.3653D-01	
7	322.1168	464.5459	.948656	.6961D-01	
8	322.1271	464.7463	.948246	.4188D-01	
9	322.1392	464.9998	.947729	.4508D-01	
10	322.1470	465.2284	.947264	.6300D-01	
11	322.1572	465.4564	.946800	.4804D-01	
12	322.1667	465.6569	.946392	.4533D-01	
13	322.1750	465.8671	.945965	.5436D-01	
14	322.1847	466.0557	.945582	.4173D-01	
15	322.1926	466.2231	.945243	.4545D-01	
16	322.1985	466.2920	.945103	.2506D-01	
17	322.2088	466.3398	.945006	.9963D-02	
faza smektyczna-C					
18	322.2186	466.3483	.944989	.1848D-02	
19	322.2297	466.3526	.944980	.8349D-03	.5912D-04
20	322.2398	466.3563	.944973	.7728D-03	
21	322.2479	466.3594	.944966	.8405D-03	
22	322.2680	466.3671	.944951	.8154D-03	
23	322.2883	466.3746	.944936	.8002D-03	.5981D-04
24	322.3083	466.3824	.944920	.8327D-03	
25	322.3297	466.3904	.944904	.8030D-03	
26	322.3498	466.3980	.944888	.8026D-03	
27	322.4497	466.4368	.944810	.8335D-03	.6174D-04
28	322.6499	466.5047	.944672	.7270D-03	
29	323.1499	466.6979	.944281	.8282D-03	.5987D-04
30	323.6496	466.8842	.943904	.7988D-03	
31	324.1508	467.0697	.943529	.7926D-03	.5911D-04
faza smektyczna-C - chłodzenie					
32	322.2300	466.3529	.944980	.7996D-03	
33	322.2094	466.3453	.944995	.7937D-03	
34	322.1906	466.3380	.945010	.8295D-03	
35	322.1707	466.3304	.945025	.8180D-03	

TABELA D2. - $\overline{10S5}$ - ciąg dalszy

n	T (K)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\alpha}_p$ (K ⁻¹)	β_T (bar ⁻¹)
przejście do fazy smektycznej-B (dwie fazy)					
36	322.1603	466.0644	.945565	.5487D-01	
37	322.1602	465.8388	.946023	.4842D+01	
38	322.1501	przejście do fazy stałej			
faza smektyczna-C - ogrzewanie (ciąg dalszy)					
39	324.1508	467.0697	.943529		
40	324.6506	467.2552	.943155	.7942D-03	
41	325.1520	467.4404	.942781	.7906D-03	.6114D-04
42	326.1527	467.8107	.942035	.7913D-03	.6149D-04
43	327.1539	468.1799	.941292	.7879D-03	
44	328.1541	468.5484	.940552	.7867D-03	.6215D-04
45	329.0479	468.8773	.939892	.7849D-03	
46	330.1499	469.2844	.939077	.8792D-03	.5988D-04
47	331.1499	469.6553	.938335	.7900D-03	.5966D-04
48	331.6499	469.8408	.937964	.7898D-03	
49	332.1473	470.0266	.937594	.7948D-03	
50	332.6471	470.2127	.937223	.7918D-03	.6078D-04
51	333.1510	470.4004	.936849	.7923D-03	.6051D-04
52	333.6505	470.5867	.936478	.7927D-03	.6193D-04
53	333.8510	470.6594	.936333	.7696D-03	
54	334.1523	470.7720	.936109	.7942D-03	.5989D-04
55	334.6520	470.9602	.935735	.7998D-03	
56	334.9014	471.0542	.935548	.8007D-03	
57	335.1534	471.1496	.935359	.8031D-03	
58	335.4026	471.2441	.935171	.8046D-03	
59	335.6529	471.3391	.934983	.8057D-03	
60	335.9022	471.4338	.934795	.8060D-03	
61	336.1540	471.5299	.934605	.8092D-03	.6150D-04
62	336.4032	471.6252	.934416	.8111D-03	.6213D-04
63	336.6536	471.7211	.934226	.8123D-03	
64	336.9010	471.8168	.934036	.8198D-03	
65	337.1531	471.9140	.933844	.8166D-03	
66	337.4030	472.0107	.933653	.8202D-03	.6168D-04
67	337.6534	472.1054	.933465	.8009D-03	.6126D-04
68	337.9027	472.1997	.933279	.8016D-03	
faza smektyczna-A - chłodzenie					
69	339.3526	472.7497	.932193	.8028D-03	.6232D-04
70	339.0519	472.6358	.932418	.8011D-03	.6189D-04
71	338.8524	472.5604	.932567	.8004D-03	.6206D-04
72	338.6519	472.4848	.932716	.7974D-03	.6218D+00
73	338.5023	472.4282	.932827	.8012D-03	.6189D-04
74	338.1535	472.2961	.933088	.8014D-03	.6194D-04
75	337.9525	472.2203	.933238	.7989D-03	.6207D-04
76	337.7530	472.1448	.933387	.8011D-03	.6183D-04
77	337.6530	472.1071	.933462	.8003D-03	.6208D-04
78	337.5530	472.0693	.933537	.8004D-03	.6186D-04
79	337.5026	472.0503	.933574	.7960D-03	.6194D-04
80	337.4532	472.0315	.933611	.8085D-03	.6213D-04
81	337.4304	472.0229	.933628	.7931D-03	.6187D-04
82	337.4110	472.0157	.933643	.7948D-03	.6211D-04

TABELA D2. - 10S5 - ciąg dalszy

n	T (K)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	α_p (K ⁻¹)	β_T (bar ⁻¹)
przejście do fazy smektycznej-C					
83	337.3916	472.0083	.933657	.8014D-03	.6186D-04
84	337.3719	472.0009	.933672	.8010D-03	
85	337.3525	471.9935	.933687	.8080D-03	.6224D-04
86	337.3413	471.9893	.933695	.7973D-03	
87	337.3319	471.9858	.933702	.7754D-03	.6192D-04
88	337.3222	471.9820	.933709	.8277D-03	
89	337.3125	471.9783	.933717	.8146D-03	.6187D-04
90	337.3027	471.9745	.933724	.8315D-03	.6228D-04
91	337.2930	471.9705	.933732	.8671D-03	.6196D-04
92	337.2807	471.9657	.933742	.8226D-03	.6208D-04
93	337.2709	471.9619	.933749	.8185D-03	.6203D-04
94	337.2610	471.9582	.933757	.8095D-03	.6182D-04
95	337.2515	471.9544	.933764	.8334D-03	.6214D-04
96	337.2405	471.9500	.933773	.8480D-03	
97	337.2310	471.9463	.933780	.8200D-03	.6193D-04
98	337.2120	471.9390	.933794	.8133D-03	
99	337.1926	471.9314	.933809	.8343D-03	.6201D-04
100	337.1728	471.9238	.933825	.8159D-03	
101	337.1531	471.9161	.933840	.8269D-03	.6222D-04
102	337.1285	471.9067	.933858	.8072D-03	
103	337.1098	471.8995	.933872	.8141D-03	
104	337.0906	471.8921	.933887	.8174D-03	.6184D-04
105	337.0712	471.8846	.933902	.8279D-03	
106	337.0514	471.8769	.933917	.8160D-03	.6215D-04
107	337.0305	471.8689	.933933	.8116D-03	
108	337.0108	471.8614	.933948	.8141D-03	
109	336.9913	471.8537	.933963	.8298D-03	.6136D-04
110	336.9718	471.8462	.933978	.8168D-03	
111	336.9521	471.8385	.933993	.8271D-03	.6172D-04
112	336.8992	471.8180	.934034	.8224D-03	
113	336.8508	471.7996	.934070	.8062D-03	.6198D-04
114	336.8010	471.7803	.934109	.8223D-03	
115	336.7521	471.7614	.934146	.8181D-03	.6156D-04
116	336.7016	471.7419	.934185	.8175D-03	
117	336.6527	471.7230	.934222	.8181D-03	.6113D-04
118	336.6022	471.7038	.934260	.8074D-03	
119	336.5529	471.6849	.934297	.8135D-03	.6178D-04
120	336.4532	471.6467	.934373	.8114D-03	
121	336.3534	471.6085	.934449	.8131D-03	.6230D-04
122	336.2522	471.5699	.934525	.8084D-03	
123	336.1525	471.5317	.934601	.8116D-03	.6247D-04
124	335.9522	471.4553	.934753	.8096D-03	
125	335.7529	471.3795	.934903	.8065D-03	.6265D-04
126	335.5530	471.3033	.935054	.8091D-03	
127	335.3535	471.2274	.935204	.8065D-03	
128	335.1538	471.1520	.935354	.8020D-03	.6211D-04
129	334.9024	471.0569	.935543	.8022D-03	
130	334.6532	470.9632	.935729	.7989D-03	.6283D-04

TABELA D2. - $\overline{10S5}$ - ciąg dalszy

n	T (K)	V ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ρ (g cm^{-3})	$\bar{\alpha}_p$ (K^{-1})	β_T (bar^{-1})
faza smektyczna-A - ogrzewanie (ciąg dalszy)					
131	339.3526	472.7497	.932193	.8057D-03	
132	339.8514	472.9405	.931817	.8092D-03	
133	340.4020	473.1519	.931401	.8116D-03	.6316D-04
134	341.1532	473.4411	.930832	.8133D-03	.6348D-04
135	342.1537	473.8291	.930069	.8189D-03	
136	343.1561	474.2213	.929300	.8253D-03	.6638D-04
137	344.1523	474.6155	.928528	.8342D-03	
138	345.1532	475.0164	.927745	.8435D-03	.6536D-04
139	346.1539	475.4228	.926952	.8545D-03	
140	347.1540	475.8352	.926148	.8670D-03	.6660D-04
141	347.6031	476.0222	.925785	.8750D-03	
142	349.1539	476.6880	.924492	.9013D-03	.6817D-04
143	350.1541	477.1336	.923628	.9341D-03	
144	350.6500	477.3613	.923187	.9624D-03	.7086D-04
145	351.1504	477.5965	.922733	.9840D-03	.7047D-04
146	351.3980	477.7133	.922507	.9884D-03	.7204D-04
147	351.6486	477.8357	.922271	.1022D-02	.7267D-04
148	351.8978	477.9599	.922031	.1043D-02	.7377D-04
149	352.1490	478.0879	.921784	.1066D-02	.7394D-04
150	352.3489	478.1920	.921584	.1089D-02	.7426D-04
151	352.5486	478.2986	.921378	.1117D-02	.7445D-04
152	352.7490	478.4088	.921166	.1149D-02	.7509D-04
153	352.9492	478.5222	.920948	.1184D-02	.7598D-04
154	353.1517	478.6416	.920718	.1232D-02	.7724D-04
155	353.2500	478.7028	.920601	.1299D-02	
156	354.8491	480.5617	.917039	.2424D-02	
157	353.2496	478.7017	.920603	.2425D-02	
158	354.8485	480.5612	.917040	.2425D-02	
159	354.8490	480.5614	.917040		
160	354.8492	480.5615	.917040		.9614D-04
161	353.1483	478.6418	.920718	.2353D-02	.7884D-04
162	353.2486	478.7026	.920601	.1266D-02	
163	354.8475	480.5624	.917038	.2425D-02	
164	353.1493	478.6424	.920717	.2357D-02	.7935D-04
165	353.2477	478.7025	.920601	.1276D-02	.7849D-04
166	353.3482	478.7656	.920480	.1313D-02	.8074D-04
167	353.4484	478.8301	.920356	.1343D-02	.8196D-04
168	353.5484	478.8974	.920226	.1406D-02	.8337D-04
169	353.6485	478.9668	.920093	.1448D-02	.8506D-04
170	353.7484	479.0400	.919952	.1531D-02	.8685D-04
171	353.7996	479.0789	.919878	.1585D-02	.8823D-04
172	353.8502	479.1187	.919801	.1640D-02	.8961D-04
173	353.8978	479.1584	.919725	.1742D-02	.9187D-04
174	353.9488	479.2014	.919643	.1761D-02	.9261D-04
175	353.9982	479.2456	.919558	.1865D-02	.9542D-04
176	354.0488	479.2931	.919467	.1960D-02	.9770D-04
177	354.0964	479.3419	.919373	.2138D-02	.1003D-03
178	354.1488	479.3979	.919266	.2231D-02	.1044D-03

TABELA D2. - 10S5 - ciąg dalszy

n	T (K)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\alpha}_p$ (K ⁻¹)	β_T (bar ⁻¹)
179	354.1686	479.4219	.919220	.2521D-02	.1059D-03
180	354.1880	479.4466	.919172	.2658D-02	.1118D-03
181	354.2080	479.4725	.919122	.2707D-02	.1142D-03
182	354.2279	479.5002	.919070	.2897D-02	.1200D-03
183	354.2492	479.5310	.919011	.3012D-02	.1228D-03
184	354.2693	479.5640	.918947	.3433D-02	.1314D-03
185	354.2793	479.5809	.918915	.3513D-02	.1339D-03
186	354.2875	479.5975	.918883	.4223D-02	.1380D-03
187	354.2984	479.6183	.918843	.3984D-02	.1459D-03
188	354.3086	479.6410	.918800	.4630D-02	.1547D-03
189	354.3189	479.6652	.918753	.4899D-02	.1641D-03
190	354.3288	479.6930	.918700	.5857D-02	.1787D-03
191	354.3367	479.7217	.918645	.7563D-02	.1993D-03
192	354.3487	479.7741	.918545	.9106D-02	.2456D-03
przejście do fazy nematycznej (obszar dwufazowy)					
193	354.3590	479.8887	.918325	.2319D-01	.4414D-03
194	354.3682	479.9773	.918156	.2006D-01	.5702D-03
195	354.3771	480.0096	.918094	.7571D-02	.3804D-03
faza nematyczna					
196	354.3874	480.0355	.918045	.5223D-02	.1888D-03
197	354.3978	480.0573	.918003	.4379D-02	.1675D-03
198	354.4078	480.0761	.917967	.3908D-02	.1525D-03
199	354.4173	480.0943	.917932	.3999D-02	.1424D-03
200	354.4280	480.1117	.917899	.3391D-02	.1366D-03
201	354.4378	480.1276	.917868	.3378D-02	.1331D-03
202	354.4491	480.1442	.917837	.3052D-02	.1279D-03
203	354.4573	480.1580	.917810	.3503D-02	.1269D-03
204	354.4677	480.1710	.917785	.2615D-02	.1231D-03
205	354.4876	480.1985	.917733	.2874D-02	.1202D-03
206	354.5070	480.2237	.917685	.2699D-02	.1167D-03
207	354.5270	480.2481	.917638	.2541D-02	.1151D-03
208	354.5477	480.2724	.917592	.2446D-02	.1122D-03
209	354.5676	480.2948	.917549	.2347D-02	.1097D-03
210	354.5999	480.3302	.917481	.2279D-02	.1078D-03
211	354.6505	480.3833	.917380	.2187D-02	.1055D-03
faza nematyczna - chłodzenie					
212	354.6185	480.3514	.917441	.2079D-02	.1072D-03
213	354.5846	480.3151	.917510	.2230D-02	
214	354.5145	480.2345	.917664	.2392D-02	
215	354.4807	480.1924	.917745	.2596D-02	
216	354.4514	480.1519	.917822	.2878D-02	
217	354.4110	480.0893	.917942	.3229D-02	
218	354.3790	480.0253	.918064	.4167D-02	
219	354.3579	479.9515	.918205	.7286D-02	
faza smektyczna-A - chłodzenie					
220	354.3370	479.7530	.918585	.1979D-01	
221	354.3076	479.6605	.918762	.6563D-02	
222	354.2575	479.5610	.918953	.4138D-02	.1324D-03

TABELA D2. - 10S5 - ciąg dalszy

n	T (K)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\alpha}_p$ (K ⁻¹)	β_T (bar ⁻¹)
faza nematyczna - ogrzewanie (ciąg dalszy)					
223	354.1971	479.4720	.919123	.3073D-02	.1183D-03
224	354.1251	479.3678	.919323	.3020D-02	
225	354.6505	480.3866	.917374	.4041D-02	.1050D-03
226	354.7004	480.4364	.917279	.2076D-02	.1023D-03
227	354.7490	480.4860	.917184	.2123D-02	.1057D-03
228	354.7985	480.5319	.917096	.1930D-02	.1032D-03
229	354.8498	480.5790	.917006	.1913D-02	.1030D-03
230	354.7490	480.4863	.917183	.1914D-02	.1058D-03
231	354.6987	480.4375	.917276	.2022D-02	.1056D-03
232	354.8498	480.5790	.917006	.1950D-02	
233	354.8995	480.6231	.916922	.1844D-02	.9806D-04
234	354.9502	480.6679	.916837	.1838D-02	.9691D-04
235	355.0507	480.7538	.916673	.1778D-02	.9639D-04
236	355.1527	480.8382	.916512	.1721D-02	.9431D-04
237	355.2527	480.9198	.916357	.1697D-02	.9426D-04
238	355.3528	480.9996	.916204	.1659D-02	.9345D-04
239	355.4517	481.0779	.916055	.1644D-02	.9251D-04
240	355.5518	481.1554	.915908	.1611D-02	.9325D-04
241	355.6517	481.2315	.915763	.1582D-02	.9195D-04
242	355.7521	481.3069	.915620	.1561D-02	.9174D-04
243	355.8523	481.3823	.915476	.1563D-02	.9170D-04
244	356.0518	481.5307	.915194	.1546D-02	.9212D-04
245	356.2529	481.6786	.914913	.1526D-02	.9140D-04
246	356.4525	481.8247	.914636	.1520D-02	.9111D-04
247	356.6521	481.9708	.914358	.1519D-02	.9169D-04
248	356.9714	482.2035	.913917	.1512D-02	.9298D-04
249	356.9714	482.2034	.913917		.9132D-04
250	358.1524	483.0967	.912227	.1567D-02	.9714D-04
251	359.3012	484.1228	.910294	.1847D-02	
252	359.3016	484.1231	.910293	.1418D-02	.1229D-03
253	359.6116	485.0369	.908578	.6083D-02	
faza izotropowa					
254	359.6520	485.9671	.906839	.4742D-01	

TABELA D3. Dane termodynamiczne 4-n-oktyloksy-4'-cyjano-dwufenylu (8OCB): temperatura (T), objętość molowa (V), gęstość (ρ) i współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej ($\bar{\alpha}_p$) liczony z par sąsiednich punktów. Masa cząsteczkowa $M = 307.440 \text{ g mol}^{-1}$

n	T (K)	V ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ρ (g cm^{-3})	$\bar{\alpha}_p$ (K^{-1})
faza smektyczna-A				
1	338.0706	306.7833	1.002141	
2	338.4008	306.8699	1.001858	.8545D-03
3	338.6508	306.9360	1.001642	.8611D-03
4	338.7510	306.9624	1.001556	.8594D-03
5	338.8527	306.9894	1.001468	.8653D-03
6	338.9528	307.0163	1.001380	.8765D-03
7	339.0522	307.0431	1.001293	.8773D-03
8	339.1529	307.0705	1.001203	.8868D-03
9	339.2524	307.0973	1.001116	.8757D-03
10	339.3521	307.1246	1.001027	.8931D-03
11	339.4523	307.1520	1.000938	.8887D-03
12	339.5524	307.1798	1.000847	.9062D-03
13	339.6523	307.2075	1.000757	.9013D-03
14	339.7015	307.2214	1.000711	.9227D-03
15	339.7524	307.2359	1.000664	.9253D-03
16	339.7981	307.2493	1.000621	.9531D-03
17	339.8512	307.2647	1.000570	.9443D-03
18	339.8999	307.2789	1.000524	.9477D-03
19	339.9515	307.2944	1.000474	.9812D-03
20	339.9606	307.2971	1.000465	.9529D-03
21	339.9710	307.3003	1.000455	.9835D-03
faza nematyczna				
22	339.9906	307.3069	1.000433	.1102D-02
23	340.0103	307.3137	1.000411	.1124D-02
24	340.0304	307.3199	1.000391	.9975D-03
25	340.0503	307.3259	1.000371	.9803D-03
26	340.0699	307.3319	1.000352	.9966D-03
27	340.0880	307.3372	1.000334	.9632D-03
28	340.1092	307.3435	1.000314	.9671D-03
29	340.1294	307.3494	1.000295	.9502D-03
30	340.1518	307.3559	1.000274	.9393D-03
31	340.1999	307.3698	1.000228	.9420D-03
32	340.2476	307.3834	1.000184	.9251D-03
33	340.3061	307.4002	1.000129	.9377D-03
34	340.3583	307.4148	1.000082	.9066D-03
35	340.3947	307.4255	1.000047	.9537D-03
36	340.4529	307.4418	.999994	.9153D-03
37	340.4548	307.4423	.999993	.7406D-03
38	340.4948	307.4537	.999955	.9314D-03
39	340.6507	307.4977	.999812	.9180D-03
40	340.7524	307.5263	.999720	.9125D-03
41	340.8526	307.5544	.999628	.9133D-03

TABELA D3. - 80CB - ciąg dalszy

n	T (K)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\alpha}_p$ (K ⁻¹)
42	340.9521	307.5824	.999537	.9162D-03
43	341.0511	307.6100	.999447	.9050D-03
44	341.1528	307.6386	.999354	.9156D-03
45	341.3524	307.6946	.999172	.9119D-03
faza nematyczna - chłodzenie				
46	340.1482	307.3548	1.000277	.9178D-03
47	340.0479	307.3255	1.000373	.9483D-03
48	340.0379	307.3223	1.000383	.1054D-02
49	340.0275	307.3190	1.000394	.1010D-02
50	340.0174	307.3160	1.000404	.9967D-03
51	340.0074	307.3127	1.000414	.1045D-02
52	339.9974	307.3095	1.000425	.1045D-02
faza smektyczna-A - chłodzenie				
53	339.9885	307.3060	1.000436	.1290D-02
54	339.9784	307.3025	1.000447	.1117D-02
55	339.9667	307.2992	1.000458	.9357D-03
56	339.9567	307.2963	1.000468	.9334D-03
57	339.9476	307.2933	1.000477	.1076D-02
58	339.9277	307.2870	1.000498	.1028D-02
59	339.8996	307.2786	1.000525	.9730D-03

TABELA D4. Dane termodynamiczne 4-n-octylo-4'-cyjanodwufenyłu (8CB): temperatura (T), objętość molowa (V), gęstość (ρ), współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej ($\bar{\alpha}_p$) liczony z par sąsiednich punktów i współczynnik izotermicznej ściśliwości (β_T). Masa cząsteczkowa $M = 291.441 \text{ g mol}^{-1}$

n	T (K)	V ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ρ (g cm^{-3})	$\bar{\alpha}_p$ (K^{-1})	β_T (bar^{-1})
faza smektyczna-A					
1	302.1110	293.0328	.994568		.5637D-04
2	302.6109	293.1542	.994156	.8290D-03	.5639D-04
3	303.1129	293.2776	.993738	.8379D-03	.5679D-04
4	303.6142	293.4044	.993308	.8629D-03	.6054D-04
5	304.1155	293.5316	.992878	.8646D-03	.6104D-04
6	304.6160	293.6601	.992443	.8739D-03	.6164D-04
7	305.1177	293.7917	.991999	.8932D-03	.6300D-04
8	305.1179	293.7928	.991995		
9	305.3476	293.8553	.991784	.9251D-03	.6419D-04
10	305.5475	293.9090	.991603	.9143D-03	.6528D-04
11	305.7474	293.9643	.991416	.9418D-03	.6457D-04
12	305.9480	294.0207	.991226	.9555D-03	.6525D-04
13	306.0482	294.0491	.991131	.9642D-03	.6523D-04
14	306.1499	294.0785	.991031	.9845D-03	.6626D-04
15	306.2501	294.1078	.990933	.9928D-03	.6610D-04
16	306.3500	294.1377	.990832	.1019D-02	.6699D-04
17	306.4490	294.1679	.990730	.1036D-02	.6830D-04
18	306.4981	294.1827	.990680	.1028D-02	.6772D-04
19	306.5485	294.1983	.990628	.1052D-02	.6858D-04
20	306.5974	294.2134	.990577	.1049D-02	.6875D-04
21	306.6476	294.2292	.990524	.1073D-02	.6924D-04
22	306.6656	294.2354	.990503	.1167D-02	.6915D-04
23	306.6860	294.2417	.990482	.1046D-02	.6987D-04
24	306.7063	294.2482	.990460	.1093D-02	.6948D-04
25	306.7261	294.2547	.990438	.1116D-02	.7015D-04
26	306.7455	294.2610	.990417	.1097D-02	.7048D-04
27	306.7667	294.2680	.990393	.1117D-02	.7097D-04
28	306.7850	294.2741	.990373	.1133D-02	.7111D-04
29	306.8064	294.2815	.990348	.1179D-02	.7107D-04
30	306.8244	294.2879	.990326	.1220D-02	.7168D-04
31	306.8449	294.2945	.990304	.1087D-02	.7186D-04
32	306.8546	294.2981	.990292	.1251D-02	.7133D-04
33	306.8649	294.3017	.990280	.1186D-02	.7234D-04
34	306.8751	294.3051	.990268	.1140D-02	.7169D-04
35	306.8857	294.3088	.990256	.1185D-02	.7312D-04
36	306.8931	294.3116	.990247	.1270D-02	.7310D-04
37	306.9038	294.3152	.990234	.1162D-02	.7304D-04
38	306.9137	294.3187	.990223	.1188D-02	.7308D-04
39	306.9239	294.3223	.990210	.1222D-02	.7353D-04
40	306.9336	294.3258	.990199	.1214D-02	.7338D-04
41	306.9406	294.3286	.990189	.1346D-02	.7391D-04
42	306.9481	294.3313	.990180	.1236D-02	.7405D-04
43	306.9535	294.3332	.990174	.1206D-02	.7410D-04

TABELA.D4. - 8CB - ciąg dalszy

n	T (K)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\alpha}_p$ (K ⁻¹)	β_T (bar ⁻¹)
faza smektyczna-A (ciąg dalszy)					
44	306.9583	294.3349	.990168	.1190D-02	.7408D-04
45	306.9618	294.3360	.990164	.1105D-02	
46	306.9704	294.3395	.990152	.1377D-02	.7501D-04
47	306.9758	294.3415	.990146	.1229D-02	.7506D-04
48	306.9797	294.3428	.990141	.1170D-02	
49	306.9893	294.3467	.990128	.1352D-02	.7502D-04
50	306.9995	294.3504	.990116	.1257D-02	.7536D-04
51	307.0088	294.3539	.990104	.1282D-02	.7612D-04
52	307.0194	294.3583	.990089	.1400D-02	.7675D-04
53	307.0294	294.3622	.990076	.1308D-02	.7692D-04
54	307.0396	294.3664	.990062	.1399D-02	.7735D-04
55	307.0505	294.3708	.990047	.1393D-02	.7824D-04
56	307.0608	294.3754	.990032	.1513D-02	.8039D-04
57	307.0623	294.3759	.990030	.1139D-02	.7973D-04
58	307.0665	294.3780	.990023	.1712D-02	.8078D-04
59	307.0666	294.3781	.990023	.	.8040D-04
60	307.0728	294.3807	.990014	.1450D-02	.8187D-04
61	307.0778	294.3831	.990006	.1596D-02	.8228D-04
62	307.0830	294.3859	.989996	.1833D-02	.8359D-04
63	307.0873	294.3883	.989988	.1894D-02	.8606D-04
64	307.0924	294.3915	.989978	.2153D-02	.8761D-04
faza nematyczna (T _{AN} = 307.0942 K)					
65	307.0967	294.3956	.989964	.3208D-02	.9867D-04
66	307.1021	294.3991	.989952	.2230D-02	.1010D-03
67	307.1066	294.4015	.989944	.1807D-02	.1009D-03
68	307.1145	294.4059	.989929	.1870D-02	.9336D-04
69	307.1198	294.4083	.989921	.1548D-02	.8738D-04
70	307.1253	294.4108	.989913	.1555D-02	.8571D-04
71	307.1304	294.4129	.989906	.1399D-02	.8319D-04
72	307.1358	294.4152	.989898	.1451D-02	.8151D-04
73	307.1420	294.4180	.989889	.1527D-02	.8092D-04
74	307.1466	294.4200	.989882	.1453D-02	.7982D-04
75	307.1502	294.4223	.989874	.2241D-02	
76	307.1536	294.4230	.989872		.7942D-04
77	307.1595	294.4255	.989863	.1424D-02	.7921D-04
78	307.1693	294.4295	.989850	.1372D-02	.7843D-04
79	307.1794	294.4334	.989837	.1330D-02	.7780D-04
80	307.1895	294.4373	.989824	.1306D-02	.7705D-04
81	307.1992	294.4411	.989811	.1325D-02	.7691D-04
82	307.2093	294.4448	.989798	.1246D-02	.7692D-04
83	307.2192	294.4484	.989786	.1236D-02	.7618D-04
84	307.2296	294.4523	.989773	.1266D-02	.7561D-04
85	307.2399	294.4558	.989761	.1174D-02	.7520D-04
86	307.2502	294.4603	.989746	.1466D-02	.7536D-04
87	307.2507	294.4598	.989748		.7579D-04
88	307.2600	294.4631	.989737	.1204D-02	.7415D-04
89	307.2704	294.4670	.989724	.1255D-02	.7526D-04
90	307.2803	294.4704	.989712	.1175D-02	.7461D-04

TABELA. D4. - 8CB - ciąg dalszy

n	T (K)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\alpha}_p$ (K ⁻¹)	β_T (bar ⁻¹)
faza nematyczna (ciąg dalszy)					
91	307.2903	294.4740	.989700	.1211D-02	.7457D-04
92	307.2996	294.4774	.989689	.1242D-02	.7446D-04
93	307.3198	294.4844	.989665	.1175D-02	.7401D-04
94	307.3390	294.4909	.989643	.1158D-02	.7410D-04
95	307.3599	294.4981	.989619	.1168D-02	.7360D-04
96	307.3796	294.5048	.989597	.1163D-02	.7381D-04
97	307.3993	294.5116	.989574	.1163D-02	.7400D-04
98	307.4178	294.5180	.989552	.1178D-02	.7369D-04
99	307.4295	294.5223	.989538	.1231D-02	.7393D-04
100	307.4388	294.5252	.989528	.1074D-02	.7393D-04
101	307.4602	294.5322	.989505	.1111D-02	.7277D-04
102	307.4796	294.5389	.989482	.1176D-02	.7338D-04
103	307.4800	294.5388	.989482		.7286D-04
104	307.4979	294.5450	.989462	.1159D-02	.7283D-04
105	307.5502	294.5620	.989405	.1107D-02	.7300D-04
106	307.6002	294.5783	.989350	.1105D-02	.7261D-04
107	307.6509	294.5948	.989294	.1105D-02	.7251D-04
108	307.7003	294.6107	.989241	.1095D-02	.7270D-04
109	307.7507	294.6269	.989187	.1088D-02	.7202D-04
110	307.8001	294.6428	.989133	.1092D-02	.7239D-04
111	307.8506	294.6589	.989079	.1084D-02	.7225D-04
112	307.9006	294.6747	.989026	.1071D-02	.7233D-04
113	307.9508	294.6907	.988973	.1081D-02	
114	307.9992	294.7062	.988920	.1091D-02	.7232D-04
115	308.0500	294.7221	.988867	.1060D-02	
116	308.1514	294.7541	.988760	.1072D-02	.7245D-04
117	308.2512	294.7856	.988654	.1068D-02	.7237D-04
118	308.3498	294.8164	.988551	.1062D-02	.7186D-04
119	308.4501	294.8477	.988446	.1057D-02	.7194D-04
120	308.5511	294.8793	.988340	.1060D-02	.7149D-04
121	308.6498	294.9102	.988237	.1061D-02	.7189D-04
122	308.6508	294.9104	.988236		.6328D-04
123	308.6509	294.9107	.988235		.6118D-04
124	309.6529	295.2284	.987171	.1075D-02	.6398D-04
125	310.6544	295.5558	.986078	.1107D-02	.6635D-04
126	311.6566	295.8998	.984932	.1160D-02	.6860D-04
127	312.3064	296.1358	.984146	.1227D-02	.7130D-04
128	312.3069	296.1360	.984146	.9741D-03	
129	312.3070	296.1360	.984146	.1183D-02	.7107D-04
130	312.6561	296.2699	.983701	.1295D-02	.7349D-04
131	312.8565	296.3499	.983436	.1346D-02	.7486D-04
132	313.0508	296.4303	.983169	.1396D-02	.7665D-04
133	313.2548	296.5173	.982880	.1439D-02	.7920D-04
134	313.3503	296.5591	.982742	.1476D-02	.8001D-04
135	313.4506	296.6045	.982591	.1524D-02	.8152D-04
136	313.5506	296.6508	.982438	.1563D-02	.8310D-04
137	313.6499	296.6983	.982281	.1612D-02	.8516D-04
138	313.7503	296.7482	.982116	.1672D-02	.8733D-04
139	313.7998	296.7733	.982032	.1715D-02	.8847D-04
140	313.8503	296.7996	.981945	.1752D-02	.8963D-04

TABELA.D4. - 8CB - ciąg dalszy

n	T (K)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\alpha}_p$ (K ⁻¹)	β_T (bar ⁻¹)
faza nematyczna (ciąg dalszy)					
141	313.9002	296.8263	.981857	.1806D-02	.9146D-04
142	313.9501	296.8544	.981764	.1893D-02	.9491D-04
143	313.9999	296.8822	.981672	.1884D-02	.9467D-04
144	314.0503	296.9123	.981573	.2008D-02	.9856D-04
145	314.0702	296.9241	.981534	.2003D-02	
146	314.0900	296.9362	.981494	.2053D-02	.9977D-04
147	314.1099	296.9487	.981452	.2116D-02	.1017D-03
148	314.1297	296.9615	.981410	.2180D-02	.1036D-03
149	314.1502	296.9747	.981366	.2174D-02	.1048D-03
150	314.1698	296.9878	.981323	.2237D-02	.1056D-03
151	314.1898	297.0018	.981277	.2356D-02	.1079D-03
152	314.2104	297.0161	.981230	.2343D-02	.1105D-03
153	314.2202	297.0233	.981206	.2467D-02	.1111D-03
154	314.2304	297.0305	.981182	.2379D-02	.1126D-03
155	314.2400	297.0377	.981158	.2533D-02	.1144D-03
156	314.2463	297.0436	.981139	.3150D-02	.1154D-03
157	314.2512	297.0462	.981130	.1804D-02	.1158D-03
158	314.2609	297.0536	.981106	.2561D-02	.1175D-03
159	314.2610	297.0540	.981105		.1207D-03
160	314.2706	297.0613	.981080	.2588D-02	.1199D-03
161	314.2811	297.0694	.981054	.2573D-02	.1212D-03
162	314.2910	297.0776	.981027	.2788D-02	.1230D-03
163	314.3010	297.0862	.980998	.2918D-02	.1264D-03
164	314.3108	297.0949	.980969	.2979D-02	.1297D-03
początek przejścia do fazy izotropowej (dwie fazy)					
165	314.3208	297.2011	.980619	.3575D-01	.3743D-03
faza izotropowa (chłodzenie)					
166	315.7534	298.2511	.977167		.6351D-04
167	315.6538	298.2223	.977261	.9688D-03	.6370D-04
168	315.5533	298.1933	.977356	.9673D-03	.6416D-04
169	315.4538	298.1642	.977451	.9833D-03	.6382D-04
170	315.3539	298.1347	.977548	.9910D-03	.6439D-04
171	315.3035	298.1196	.977597	.9998D-03	.6486D-04
172	315.2538	298.1050	.977646	.9886D-03	.6497D-04
173	315.2035	298.0898	.977695	.1013D-02	.6553D-04
174	315.1540	298.0748	.977745	.1020D-02	.6526D-04
175	315.1002	298.0586	.977798	.1005D-02	.6616D-04
176	315.0505	298.0432	.977848	.1039D-02	.6564D-04
177	315.0004	298.0279	.977898	.1028D-02	.6643D-04
178	314.9508	298.0124	.977949	.1047D-02	.6609D-04
179	314.9006	297.9967	.978001	.1052D-02	.6652D-04
180	314.8509	297.9809	.978052	.1063D-02	.6705D-04
181	314.8006	297.9649	.978105	.1073D-02	.6720D-04
182	314.7516	297.9491	.978157	.1080D-02	.6763D-04
183	314.7011	297.9327	.978211	.1087D-02	.6882D-04
184	314.6516	297.9162	.978265	.1119D-02	.6852D-04
185	314.6310	297.9094	.978287	.1105D-02	.6900D-04

TABELA. D4. - 8CB - ciąg dalszy

n	T (K)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\alpha}_p$ (K ⁻¹)	β_T (bar ⁻¹)
faza izotropowa (ciąg dalszy)					
186	314.6104	297.9025	.978310	.1125D-02	.6903D-04
187	314.5905	297.8959	.978332	.1114D-02	.6947D-04
188	314.5696	297.8890	.978354	.1120D-02	.6946D-04
189	314.5497	297.8821	.978377	.1161D-02	.6962D-04
190	314.5297	297.8754	.978399	.1115D-02	.7006D-04
191	314.5096	297.8684	.978422	.1168D-02	.7063D-04
192	314.4901	297.8616	.978444	.1173D-02	.7030D-04
193	314.4711	297.8551	.978466	.1150D-02	.7044D-04
194	314.4514	297.8482	.978488	.1180D-02	.7125D-04
195	314.4403	297.8442	.978502	.1210D-02	.7118D-04
196	314.4305	297.8408	.978513	.1153D-02	.7244D-04
197	314.4204	297.8372	.978525	.1221D-02	.7162D-04
198	314.4103	297.8337	.978536	.1156D-02	.7284D-04
199	314.4006	297.8299	.978549	.1316D-02	.7215D-04
200	314.3909	297.8263	.978560	.1248D-02	.7201D-04
201	314.3807	297.8228	.978572	.1130D-02	.7373D-04
202	314.3806	297.8227	.978572		.7322D-04
203	314.3713	297.8192	.978584	.1248D-02	.7236D-04
204	314.3711	297.8192	.978584	.1234D-02	.7304D-04
205	314.3613	297.8155	.978596	.1261D-02	.7356D-04
206	314.3497	297.8114	.978609	.1177D-02	.7431D-04
początek przejścia do fazy nematycznej (dwie fazy)					
207	314.3496	297.8113	.978610	.5197D-02	.7568D-03
208	314.3448	297.7615	.978773	.3478D-01	.1006D-03
209	314.3139	297.1130	.980910	.7057D-01	

TABELA D5. Zmierzone izotermicznie dane 4-n-oktylo-
-4'-cyjanodwufenylu (8CB): ciśnienie (p), objętość
molowa (V), gęstość (ρ) i współczynnik izotermicznej
ściśliwości ($\bar{\beta}_T$) liczony z par sąsiednich punktów.
Masa cząsteczkowa $M = 291.441 \text{ g mol}^{-1}$

n	p (bar)	V ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ρ (g cm^{-3})	$\bar{\beta}_T$ (bar^{-1})
IZOTERMA T = 308.098 K				
faza nematyczna				
1	1.0122	294.7374	.988816	
2	1.1404	294.7346	.988825	.7484D-04
3	1.2918	294.7312	.988837	.7656D-04
4	1.4177	294.7284	.988846	.7442D-04
5	1.5392	294.7259	.988855	.7154D-04
6	1.6560	294.7234	.988863	.7059D-04
7	1.8382	294.7197	.988875	.6888D-04
IZOTERMA T = 307.107 K				
faza nematyczna				
1	.8963	294.4063	.989928	
2	1.0078	294.4031	.989939	.9706D-04
3	1.1599	294.3987	.989953	.9675D-04
4	1.2724	294.3956	.989964	.9607D-04
5	1.4188	294.3915	.989978	.9427D-04
6	1.5343	294.3882	.989989	.9761D-04
faza smektyczna-A				
7	1.5559	294.3874	.989991	.1205D-03
8	1.6812	294.3828	.990007	.1258D-03
9	1.8586	294.3777	.990024	.9813D-04
IZOTERMA T = 307.097 K				
faza nematyczna				
1	.7357	294.4062	.989928	
2	.8834	294.4014	.989944	.1104D-03
3	1.0131	294.3977	.989957	.9808D-04
4	1.1136	294.3944	.989968	.1120D-03
faza smektyczna-A				
5	1.1578	294.3932	.989972	.9324D-04
6	1.2840	294.3881	.989989	.1353D-03
7	1.4192	294.3841	.990002	.1000D-03
8	1.5564	294.3803	.990015	.9497D-04
9	1.6868	294.3769	.990027	.8833D-04
10	1.8921	294.3719	.990044	.8379D-04
IZOTERMA T = 307.078 K				
faza smektyczna-A				
1	.5953	294.3962	.989962	
2	1.0103	294.3832	.990006	.1063D-03
3	1.2367	294.3774	.990025	.8697D-04
4	1.4984	294.3709	.990047	.8432D-04
5	1.8413	294.3630	.990073	.7764D-04

TABELA. D5. Izotermy 8CB - ciąg dalszy

n	p (bar)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\beta}T$ (bar ⁻¹)
IZOTERMA T = 314.305 K				
faza nematyczna				
1	1.9056	297.0616	.981079	
2	1.8054	297.0658	.981066	.1407D-03
3	1.7383	297.0689	.981055	.1568D-03
4	1.6603	297.0723	.981044	.1457D-03
5	1.6073	297.0747	.981036	.1539D-03
6	1.5419	297.0777	.981026	.1551D-03
7	1.4692	297.0811	.981015	.1589D-03
8	1.4109	297.0841	.981005	.1708D-03
9	1.3206	297.0882	.980992	.1524D-03
10	1.2286	297.0922	.980978	.1481D-03
11	1.1458	297.0961	.980965	.1576D-03
12	1.0724	297.1001	.980952	.1826D-03
13	1.0034	297.1035	.980941	.1657D-03
IZOTERMA T = 314.315 K				
faza nematyczna				
1	1.9602	297.0601	.981084	
2	1.9212	297.0617	.981079	.1402D-03
3	1.8870	297.0629	.981075	.1193D-03
4	1.8820	297.0631	.981075	.9899D-04
5	1.8450	297.0643	.981070	.1132D-03
6	1.8098	297.0655	.981066	.1154D-03
7	1.7698	297.0672	.981061	.1381D-03
8	1.7387	297.0687	.981056	.1621D-03
9	1.7027	297.0700	.981052	.1240D-03
10	1.6693	297.0714	.981047	.1429D-03
11	1.6332	297.0727	.981043	.1235D-03
12	1.6040	297.0735	.981040	.9001D-04
13	1.5772	297.0745	.981037	.1267D-03
14	1.5415	297.0761	.981032	.1449D-03
15	1.5076	297.0776	.981027	.1494D-03
16	1.4715	297.0790	.981022	.1362D-03
17	1.4343	297.0804	.981017	.1207D-03
18	1.3975	297.0818	.981013	.1352D-03
19	1.3638	297.0834	.981007	.1546D-03
20	1.3270	297.0848	.981003	.1260D-03
21	1.2918	297.0863	.980998	.1480D-03
22	1.2558	297.0875	.980994	.1133D-03
23	1.2216	297.0893	.980988	.1768D-03
24	1.1784	297.0912	.980982	.1449D-03
25	1.1448	297.0930	.980976	.1824D-03
26	1.1050	297.0943	.980972	.1067D-03
27	1.0650	297.0954	.980968	.9843D-04
28	1.0340	297.0969	.980963	.1618D-03
29	.9915	297.0987	.980957	.1441D-03
30	.9550	297.1007	.980950	.1794D-03
przejście do fazy izotropowej - dwie fazy (N+I)				
31	.9207	297.1081	.980926	.7258D-03
32	.8843	297.1218	.980880	.1274D-02
33	.8818	297.1223	.980879	.5857D-03

TABELA.D5. Izotermy 8CB - ciąg dalszy

n	p (bar)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\beta}\tau$ (bar ⁻¹)
IZOTERMA T = 314.325 K				
faza nematyczna				
1	1.9804	297.0672	.981061	
2	1.9562	297.0685	.981057	.1773D-03
3	1.9152	297.0701	.981051	.1336D-03
4	1.8852	297.0709	.981049	.9083D-04
5	1.8517	297.0722	.981044	.1334D-03
6	1.8156	297.0733	.981041	.1040D-03
7	1.7885	297.0744	.981037	.1368D-03
8	1.7519	297.0756	.981033	.1047D-03
9	1.7205	297.0769	.981029	.1416D-03
10	1.6861	297.0781	.981025	.1176D-03
11	1.6524	297.0792	.981021	.1052D-03
12	1.6356	297.0797	.981020	.1015D-03
13	1.6055	297.0811	.981015	.1552D-03
14	1.5733	297.0824	.981011	.1407D-03
15	1.5427	297.0835	.981007	.1256D-03
16	1.5111	297.0847	.981003	.1215D-03
17	1.4795	297.0863	.980998	.1763D-03
18	1.4445	297.0879	.980993	.1456D-03
19	1.4168	297.0887	.980990	.1032D-03
20	1.3836	297.0899	.980986	.1165D-03
21	1.3508	297.0909	.980983	.1083D-03
22	1.3162	297.0927	.980977	.1754D-03
23	1.2760	297.0949	.980969	.1864D-03
24	1.2422	297.0963	.980965	.1328D-03
przejście do fazy izotropowej - dwie fazy (N+I)				
25	1.2130	297.1056	.980934	.1071D-02
26	1.1766	297.1339	.980841	.2619D-02
27	1.1467	297.1781	.980695	.4986D-02
28	.4913	297.7713	.978741	.3042D-02
29	.4645	297.7961	.978660	.3106D-02
30	.4293	297.8173	.978590	.2026D-02
faza izotropowa				
31	.4212	297.8175	.978589	.5777D-04
32	.3908	297.8187	.978585	.1385D-03
33	.3832	297.8188	.978585	.6246D-04
IZOTERMA T = 314.3622 K				
faza izotropowa				
1	1.0123	297.8154	.978596	
2	1.1544	297.8124	.978606	.7121D-04
3	1.2938	297.8093	.978616	.7471D-04
4	1.3568	297.8079	.978621	.7297D-04
przejście do fazy nematycznej - dwie fazy (N+I)				
5	1.4191	297.7813	.978708	.1436D-02

TABELA.D5. Izotermy 8CB - ciąg dalszy

n	p (bar)	V (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$\bar{\beta}_T$ (bar ⁻¹)
IZOTERMA T = 314.3720 K				
faza izotropowa				
1	1.0111	297.8190	.978584	
2	1.0752	297.8178	.978588	.6749D-04
3	1.1486	297.8161	.978594	.7414D-04
4	1.2151	297.8147	.978599	.7467D-04
5	1.2872	297.8132	.978604	.7003D-04
6	1.3547	297.8118	.978608	.6960D-04
7	1.4237	297.8102	.978613	.7735D-04
8	1.4935	297.8087	.978618	.7274D-04
9	1.5245	297.8079	.978621	.7633D-04
10	1.5899	297.8065	.978625	.7216D-04
przejście do fazy nematycznej - dwie fazy (N+I)				
11	1.6627	297.7967	.978658	.4558D-03
12	1.7319	297.7364	.978856	.2924D-02
13	1.8857	297.6384	.979178	.2140D-02
IZOTERMA T = 314.3821 K				
faza izotropowa				
1	1.0103	297.8228	.978572	
2	1.7631	297.8064	.978626	.7323D-04
3	1.8701	297.8043	.978633	.6531D-04
4	1.9440	297.8024	.978639	.8428D-04
przejście do fazy nematycznej - dwie fazy (N+I)				
5	1.9936	297.7986	.978651	.2629D-03
6	2.0070	297.7911	.978676	.1855D-02



B 270/89

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.270/1989



7000000001945