

Г.П. Петрова

АНИЗОТРОПНЫЕ ЖИДКОСТИ. БИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Рекомендовано УМО по классическому университетскому образованию РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности

010701-Физика



Москва

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

2005

Петрова Г.П. Анизотропные жидкости. Биологические структуры. М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. 112 с.

Данное учебное пособие написано на основе курса лекций, которые в течение ряда лет читались автором на кафедре молекулярной физики физического факультета МГУ студентам 4-го и 5-го курсов сначала как раздел общего курса «Физика жидкости», а затем как самостоятельный курс «Жидкие кристаллы и биологические структуры».

В книге рассмотрены термотропные и лиотропные системы. Изложены основы теории упругости (в основном, на примере нематических жидких кристаллов).

Приводятся экспериментальные данные, полученные автором с сотрудниками, при исследовании различных типов теплового молекулярного движения в термотропных жидких кристаллах и в лиотропных системах, таких, как растворы биополимеров.

Пособие не претендует на всеобъемлющее изложение всех проблем физики жидких кристаллов (таких, например, как дефекты структуры, реологические свойства и т.д.), сведения о которых могут быть найдены в рекомендованной литературе.

Для студентов и аспирантов, а также для научных работников, специализирующихся в области молекулярной физики, медицинской физики и физической экологии.

Рецензент: профессор *Ю.М. Петрусевич*

© Петрова Г.П., 2005.

© Физический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова, 2005.

ВВЕДЕНИЕ

1. Ближний и дальний порядок в конденсированной среде, ориентационное упорядочение.

Известно, что все 3 состояния вещества отличаются порядком в расположении молекул и характером их теплового движения.

Согласно Френкелю*) «дальний порядок» или «координационный порядок» соответствует правильному расположению атомов (молекул) в узлах кристаллической решетки.

«Ближний порядок» – это порядок на малых расстояниях в относительном расположении соседних атомов или молекул.

Различается также «ориентационный порядок» в химически однородных телах, образованных двухатомными или более сложными молекулами, соответствующий упорядочению по ориентациям.

В кристаллах, как правило, существует как дальний, так и ориентационный порядки.

Координационный порядок не связан с ориентационным. Могут, например, существовать такие кристаллические состояния, в которых координационный порядок сохраняется, а ориентационный – нарушается. Это происходит в веществах, называемых пластическими кристаллами. Эти вещества состоят из молекул сферической формы.

Например, в кристаллах HCl при некоторой температуре наблюдается фазовый переход, при котором правильное расположение молекул в узлах решетки сохраняется, а их взаимная ориентация нарушается. Молекулы могут свободно вращаться, направления их вращения хаотическое, при этом вращающиеся молекулы не очень сильно расталкивают своих соседей и не нарушают плотную упаковку кристалла. Это так называемое «газокристаллическое» или «ротационно кристаллическое» состояние.

С другой стороны, возможно состояние среды, при котором координационный порядок разрушается, а ориентационный сохраняется. Такое состояние среды получило название «жидкокристаллическое».

Структура и физические свойства конденсированной среды зависят от химической индивидуальности образующих ее частиц и от характера и интенсивности сил, действующих между ними.

Размер и форма молекул и силы межмолекулярного взаимодействия определяют характер относительного расположения и относительного движения частиц жидкости.

*) Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей, М., 1945.

В курсе «Физика жидкости» рассматриваются, в основном, так называемые простые жидкости, состоящие из сферически-симметричных бездипольных частиц и имеющие наименьшую квазикристалличность структуры.

Вода уже не является простой жидкостью. Дело обстоит еще сложнее с многоатомными жидкостями, образованными молекулами со сложными силами взаимодействия, к которым относятся большинство органических жидкостей.

Жидкие кристаллы, или «анизотропные жидкости», также являются сложными органическими соединениями.

Жидкокристаллическое состояние является промежуточным между аморфной жидкостью и кристаллом и имеет еще одно название — «мезоморфное», то есть промежуточное.

Это состояние отличается тем, что ориентационный порядок, то есть взаимная ориентация соседних молекул – сохраняется, когда координационный порядок исчезает полностью или частично.

2. История открытия жидких кристаллов и этапы развития.

Впервые это состояние было обнаружено в 1888 г. австрийским ботаником Фридрихом Рейнитцером. Он наблюдал под микроскопом плавление органического вещества «холестерилбензоата», имеющего в основе холестерин, и обнаружил, что это вещество имеет две стадии плавления. Сначала кристаллическое вещество переходило в мутный расплав, а затем при дальнейшем нагревании мутный расплав превращался в прозрачную жидкость.

Рейнитцер предположил, что имеет дело со смесью двух соединений, одно из которых плавится при более низкой температуре, и в этом расплаве остаются кристаллики другого вещества. Он передал свой препарат известному немецкому физика Отто Леману — профессору в Дрездене.

О. Леман, который считается создателем метода поляризационной микроскопии в кристаллографии, убедился, что препарат химически однороден и что при его плавлении образуется некая новая фаза, промежуточная между истинно твердой и истинно жидкой. Эта новая фаза сочетает в себе свойства кристаллов и свойства жидкостей:

1. вещество в этой фазе является текучим и принимает форму сосуда, в котором находится, обладает поверхностным натяжением;
2. обладает анизотропией оптических свойств – двойным лучепреломлением (за счет этого препарат кажется мутным, непрозрачным).

О. Леман назвал это состояние «жидким кристаллом». Вскоре Леман нашел аналогичные свойства еще у некоторых соединений (например у азоксибенитола).

Промежуточные, мезоморфные свойства были обнаружены также не только при плавлении, но и при растворении некоторых соединений. Оказалось, что такие, так называемые лиотропные, жидкие кристаллы очень многочисленны и играют важную роль в процессах жизнедеятельности живых тканей. Многие клетки живых организмов, белки, ДНК (нуклеиновые кислоты), вирусы, мембраны находятся в жидкокристаллическом состоянии.

Таким образом, жидкие кристаллы (ЖК) были сразу разделены на две большие группы – термотропные и лиотропные, т.е. образующиеся при нагревании и при растворении (греческое «лио» – растворяю).

Исследования жидких кристаллов развивалось следующими этапами:

1. Интенсивно изучались с начала века до 40-х годов. Этим занималась группа физиков в Ленинграде — В.К. Фредерикс, В.В. Золина, В.Н.Цветков. С их именами связаны многие понятия в физике жидких кристаллов. Во Франции исследованиями ЖК занимался Жорж Фридель, в Германии — Отто Леман (в Дрездене), Д. Форлендер (в Халле).

2. Затем наблюдался период затишья, когда жидкими кристаллами занимались лишь отдельные энтузиасты, в частности, в России профессор В.К.Семенченко на физфаке МГУ, профессор А.П. Капустин в Институте Кристаллографии, группа исследователей в городе Иваново под руководством профессора И.Г. Чистякова.

3. В 60-х годах начинается активное развитие работ по применению жидких кристаллов.

Толчок этому этапу развития был дан выдачей первого патента в 1963 г. в США по использованию жидких кристаллов для регистрации СВЧ-излучения.

В 1968 г. в Англии был предложен и запатентован экран индикатора на жидких кристаллах. В это время организуются мощные группы физиков и химиков, в которых исследуются и синтезируются новые жидкокристаллические соединения.

Это группа в городе Орсе во Франции под руководством профессора П. Де Жена, группа исследователей при университете в городе Кенте в США, группа профессора Грэя в Англии. В Японии, в основном, проводились исследования прикладных задач. В Индии исследованиями ЖК занимались в Бангалоре (проф. С.Чадра-

секхар), в НИИ органических продуктов и красителей (НИОПИК), в Ленинградском гос. университете на кафедре полимеров физического факультета проводились работы под руководством профессора В.Н.Цвекова.

Сильная группа химиков под руководством профессора Д.Демуса работала в г. Хале (Германия).

В начале 70-х годов появилось новое направление – жидкокристаллические полимеры. Одним из родоначальников этого направления является профессор кафедры высокомолекулярных соединений химфака МГУ В.П.Шибяев.

Было проведено более 30 международных конференций. С 1990 г. функционирует общество ученых-«жидкокристаллыщиков» «Содружество». Наконец, в 89-90-х годах две группы наших ученых (Л.М. Блинова и И.И.Титова) получили государственные премии, а известный французский физик П. Де Жен получил Нобелевскую премию за работы по жидким кристаллам.

К настоящему времени синтезировано уже более сотни тысяч новых жидкокристаллических соединений и продолжается синтезирование все новых и новых с уже заранее заданными свойствами (как правило это гомологические серии (ряды)).

В последние годы большой интерес проявляется к исследованию биологических аспектов жидких кристаллов, поскольку сущность всего живого связана с упорядоченным строением клеток живых организмов. По-видимому, возникновение жидкокристаллического состояния сыграло и определяющую роль в эволюции жизни на Земле, хотя до сих пор еще остается неясным механизм синтеза самовоспроизводящихся молекул.

Таким образом, развитие физики жидких кристаллов, понимание природы жидкокристаллического состояния вещества важно как с точки зрения исследования конденсированного состояния вещества, физики фазовых переходов, так и с точки зрения биофизики и медицины.

Раздел I

ТЕРМОТРОПНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

I.1. СИСТЕМА КЛАССИФИКАЦИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В начале XX века французский физик Жорж Фридель, основываясь на наблюдении текстур, то есть микроскопических конфигураций в поляризованном свете, предложил основную классификацию жидких кристаллов. Он же ввел термин «мезофаза».

Было обнаружено, что независимо от химической природы соединения, жидкие кристаллы образуют ограниченное количество оптических картин при исследовании их с помощью поляризационного микроскопа.

Жорж Фридель связал тип наблюдаемых картин с характером расположения молекул в тонких слоях препаратов – на этой основе им была предложена классификация, которая употребляется и до настоящего времени.

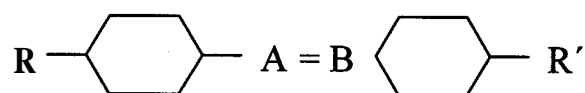
Для характеристики расположения молекул в мезофазе вводится единичный вектор директор \bar{n} , который указывает направление преимущественной ориентации осей молекул среды.

Жидкие кристаллы можно классифицировать в зависимости от ориентации директора по отношению к центрам масс молекул.

Четких представлений о том, какие молекулы могут образовывать жидкие кристаллы пока нет. По-видимому, к ним должны относиться молекулы, имеющие жесткое ядро и гибкие окончания. Например, парафины, имеющие длинные молекулы, но не имеющие жесткого ядра, ЖК-состояния не образуют.

До недавнего времени считалось, что мезофазу образуют органические вещества с молекулами удлиненной формы (rod-like – стержнеобразные), а также молекулы плоские, удлиненной формы, имеющие одно или несколько бензольных(фенильных) колец.

Общая форма таких, наиболее распространенных молекул:



В качестве $\text{A} = \text{B}$ могут выступать группы $\text{N} = \text{N}$, $\text{CN} = \text{N}$. R, R' — это алифатические цепочки различной длины ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$).

Типичные размеры такой молекулы (твердого стержня) $L \sim 20 \text{ \AA}$, $d \sim 5 \text{ \AA}$.

Ж. Фридель классифицировал так называемые термотропные вещества (то есть изменяющие свои свойства под воздействием нагрева). К этим соединениям относятся энантиотропные, для которых появление жидкокристаллического состояния обратимо при нагревании с переходом в изотропную фазу, и при обратном охлаждении, и - монотропные, которые образуют мезофазу, только при охлаждении из изотропного расплава.

Термотропные жидкие кристаллы Ж. Фридель разделил на 3 класса:

1.1. Нематические жидкие кристаллы

Это наиболее симметричные жидкие кристаллы, однако симметрия нематических жидких кристаллов ниже, чем у изотропной жидкости, то есть нематическая фаза более упорядочена.

В расположении центров тяжести молекул дальний порядок отсутствует. Корреляция в положении центров тяжести молекул такая же, как и у обычной жидкости, однако имеется определенный порядок в направлении осей молекул. Молекулы устанавливаются параллельно некоторой общей оси по направлению вектора-директора \bar{n} . Среда оптически однородная, оптическая ось направлена по \bar{n} , состояния n и $-\bar{n}$ — неразличимы.

Молекулы жидких кристаллов имеют, в большинстве случаев, собственный дипольный момент, равный нескольким дебаям (D).

В случае нематической фазы число диполей, направленных по \bar{n} и против — одинаково. Могут встречаться соединения, у которых диполи направлены вдоль длинной оси молекулы («клин») и перпендикулярно ей («банан»). Направление диполя может составлять также некоторый угол с осью молекулы.

В среднем, однако, среда остается электрически нейтральной.

Молекулы нематических жидких кристаллов тождественны своему зеркальному изображению.

1.2. Параметр порядка нематической фазы и функция ориентационного распределения молекул

Для количественной оценки упорядочения нематической фазы вводится характеристика, называемая параметром порядка Q .

Если $Q = 1$ — полное ориентационное упорядочение, $Q = 0$ — полный беспорядок (изотропная жидкость).

Реально молекулы совершают хаотические ориентационные

колебания вокруг направления усредненной ориентации. Амплитуда этих колебаний возрастает по мере приближения к температуре перехода в изотропную жидкость, так называемой температуре просветления или прояснения — T_c («clearing point»).

Рассмотрим простейший случай (рис.1) молекул, имеющих форму круглых, твердых стержней, \bar{a} — единичный вектор вдоль оси стержня:

$$a_x = \sin \vartheta \cos \varphi,$$

$$a_y = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad a_z = \cos \vartheta.$$

Характеристику упорядочения длинных осей можно было бы определить средним $\cos \vartheta$, однако $\langle \cos \vartheta \rangle = \langle \bar{a} \bar{n} \rangle \equiv 0$, так как $\bar{n} = -\bar{n}$ (средний по ансамблю дипольный момент равен 0). Поскольку средний дипольный момент отсутствует, следующим электрическим моментом, который может быть использован для определения упорядочения молекул среды является квадрупольный момент:

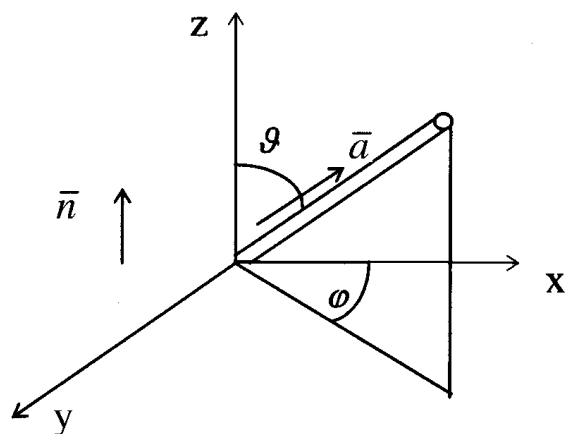


Рис. 1. Ориентация молекул-стержней относительно вектора директора

$$Q = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \vartheta - 1) \rangle, \text{ для } \vartheta = 0 \text{ — } Q = 1, \text{ для } \langle \cos^2 \vartheta \rangle = \frac{1}{3} \text{ — } Q = 0. \quad (1)$$

Эта величина в качестве параметра порядка нематической среды была предложена В.Н. Цвековым.

В общем случае, упорядоченную нематическую фазу можно охарактеризовать функцией распределения $f(\theta, \varphi)$, которая определяет вероятность того, что в случае, если задана ориентация молекулы 1, то длинная ось молекулы 2 будет заключена в телесном угле $d\omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, относительно ориентации 1-й молекулы.

Функция f не зависит от φ , т.к. имеется полная симметрия вращения относительно \bar{n} (рис. 2).

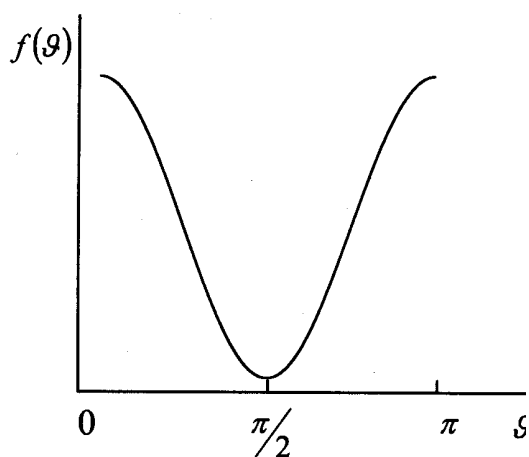


Рис. 2. График для $f(\vartheta)$

Если $\vartheta = \pi/2$ (перпендикулярное расположение), то $Q = -1/2$. Так как $\bar{n} = -\bar{n}$, то для функции f справедливо $f(\vartheta) = f(\pi - \vartheta)$.

Параметры порядка могут быть определены как

$$\langle \cos \vartheta \rangle = (\overline{an}) = \int f(\vartheta) \cos \vartheta d\omega \equiv 0 \quad \langle P_1 \rangle,$$

$$Q = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \vartheta - 1) \rangle = \int f(\vartheta) \left(\frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right) d\omega = \langle P_2 \rangle. \quad (2)$$

В общем случае можно записать

$$Q = \langle P_l \rangle = \int f(\vartheta) P_l(\cos \vartheta) d\omega, \quad (3)$$

где l — четное число. Таким образом, функция ориентационного распределения молекул нематической фазы может быть представлена с учетом вкладов следующих мультиполей, которые записываются в виде полиномов Лежандра:

$$f(\vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos \vartheta),$$

при этом коэффициенты C_l могут быть представлены в виде

$$C_l = (2l + 1)/2 \langle P_l(\cos \vartheta) \rangle.$$

В общем случае для коэффициентов P (моментов распределения) справедлива формула

$$P_n = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n \left[(\cos^2 \vartheta - 1)^n \right]}{(d\omega)^n}, \quad n = 0, \quad n! = 1.$$

В частности,

$$P_0 = 1, \quad P_1 = \cos \vartheta, \quad P_2 = \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2}, \quad P_3 = \frac{1}{2} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta) \equiv 0,$$

$$P_4 = \frac{1}{8} \{ 35 \cos^4 \vartheta - 30 \cos^2 \vartheta + 3 \},$$

Для функции ориентационного распределения имеем

$$f(\vartheta) = \sum_l \frac{2l + 1}{2} \langle P_l \rangle P_l(\cos \vartheta),$$

где $\langle P_l \rangle = \int P_l(\cos \vartheta) f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta$ — параметр нематического ориентационного порядка.

Следующие за $\langle P_2 \rangle$ скалярные параметры порядка учитывают молекулярные флуктуации в среде из твердых стержней.

В некоторых физических экспериментах, например, при изучении флуоресценции или комбинационного рассеяния в жидких кристаллах удается определить не только $\langle P_2 \rangle = Q$, но и $\langle P_4 \rangle$.

Уточненные значения параметра порядка с учетом более высоких членов полинома Лежандра приводит к лучшему согласию теоретических расчетов параметра порядка с экспериментальными данными.

1.3. Тензорный параметр порядка нематической фазы

Простой скалярной формой для параметра порядка Q можно ограничиться, если молекулы имеют строго цилиндрическую форму. Если в среде растворены примесные молекулы с более низкой симметрией, или, если вращение молекул вокруг длинной оси не свободно, то появляется ненулевая степень упорядочения по осям x и y .

В этом случае параметр порядка вводится в тензорной форме.

Обозначим $\alpha, \beta = a, b, c$ — ортогональные единичные векторы, связанные с молекулой; i, k — оси x, y, z , тогда

$$Q_{ik}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle (3\alpha_i\beta_k - \delta_{ik}\delta_{\alpha\beta}) \rangle, \quad \delta_{ik, \alpha\beta} \text{ — символы Кронекера } (\delta = 1, \text{ при } \alpha = \beta \text{ и } i = k, \text{ и } \delta = 0 \text{ при } i \neq k, \alpha \neq \beta).$$

Пусть Z — ось молекулы, β — угол между Z и \bar{n} (внешний угол), γ — угол вращения молекулы вокруг оси Z . Вероятность найти молекулу с некоторой специфической ориентацией $f(\beta, \gamma)$ может быть получена с помощью разложения по набору сферических гармоник:

$$f(\beta, \gamma) = \sum_{L,n} f_{L,n} D_{0n}^L(\beta, \gamma),$$

где $D_{0n}^L(\beta, \gamma)$ — вигнеровская матрица. Для $\langle D_{0n}^L \rangle$ справедливо соотношение

$\langle D_{0n}^{L*} \rangle = (-1)^n \langle D_{0n}^L \rangle$. Набор этих матриц позволяет полностью характеризовать функцию распределения и называется ориентационными параметрами порядка. В случае матрицы второго порядка $\langle D_{0n}^{2*} \rangle$ — таких параметров 5.

Тензорный параметр порядка может быть представлен в виде диагональной матрицы с нулевым следом:

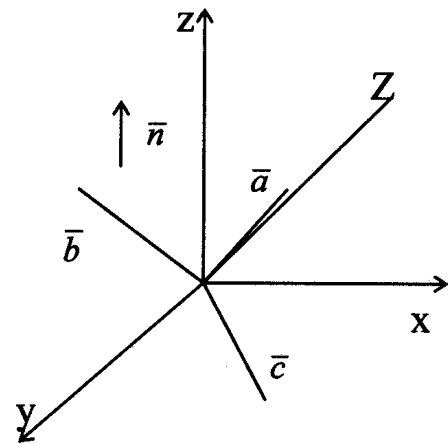


Рис.3. Анизотропная молекула

$$Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0,$$

где

$$Q_{xx} = \left\langle \frac{3}{2} \sin^2 \beta \cos^2 \gamma - \frac{1}{2} \right\rangle,$$

$$Q_{yy} = \left\langle \frac{3}{2} \sin^2 \beta \sin^2 \gamma - \frac{1}{2} \right\rangle,$$

$$Q_{zz} = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right\rangle,$$

при этом $Q_{zz} = \langle D_{00}^2 \rangle = P_2(\cos \beta)$.

Для двухосных молекул возможно существование пяти параметров порядка:

$$D_{00}^0(\beta, \gamma) = 1, \quad D_{00}^2(\beta, \gamma) = P_2(\cos \beta), \quad D_{0\pm 2}^2(\beta, \gamma) = \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta e^{\mp i 2\gamma},$$

$$D_{00}^4(\beta, \gamma) = P_4(\cos \beta),$$

$$D_{0\pm 2}^4(\beta, \gamma) = \sqrt{10} \left\{ 14 \cos^6 \frac{\beta}{2} - 14 \cos^4 \frac{\beta}{2} + 3 \cos^2 \frac{\beta}{2} \right\} e^{\pm i 2\gamma},$$

$$D_{0\pm 4}^4(\beta, \gamma) = \sqrt{70} \cos^4 \frac{\beta}{2} \sin^4 \frac{\beta}{2} e^{\mp i 4\gamma}.$$

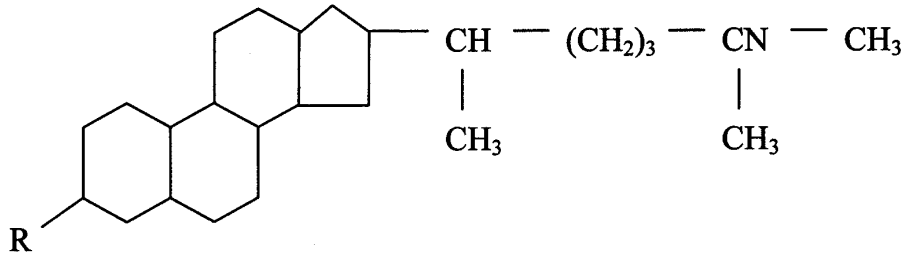
$\langle D_{00}^2 \rangle$ — определяет упорядочение осей Z молекул по отношению к директору.

$\text{Re} \langle D_{02}^2 \rangle$ — двуосный параметр порядка, который показывает различие в ориентации молекул жидких кристаллов по осям x и y , или имеет смысл для молекул с затрудненным вращением вокруг осей x и y .

1.4. Холестерические жидкие кристаллы

Ж. Фридель отнес их к одному типу с нематическими ЖК, но только для случая таких молекул, которые обладают свойством хиральности (от слова «хейр» – рука). Эти молекулы отличны от своего зеркального изображения, оптически активны, имеют асимметричное строение.

Пример хиральной молекулы — молекула холестерилпеларгоната:



Локально холестерические жидкие кристаллы очень похожи на нематические – отсутствует дальний порядок в расположении центров тяжести, и имеется преимущественное направление молекул вдоль оси \bar{n} .

Однако это направление в пространстве изменяется по спирали. Локально $\bar{n} = -\bar{n}$. Расстояние по Z , на котором директор \bar{n} делает полный цикл вращения, называется шагом спирали L .

Закручивание (закрутка) на единицу длины $2\pi/L = |q_0|$ — определяет данное холестерическое соединение.

Компоненты \bar{n} могут быть определены:

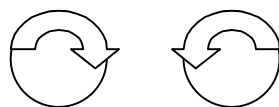
$$\begin{cases} n_x = \cos(q_0 z + \varphi), \\ n_y = \sin(q_0 z + \varphi), \\ n_z = 0. \end{cases}$$

Длина холестерической спирали L имеет обычно размеры порядка $3000 \div 5000 \text{ \AA}$.

Расстояния между квазинематическими слоями $d \sim 5 \div 6 \text{ \AA}$.

Для заданного вещества знак и величина q_0 имеют вполне определенные значения (определяют упорядочение спирали в пространстве). При заданных условиях — T (температура), p (давление), состав атмосферы — q_0 всегда одно и то же для данного соединения. С изменением внешних условий q_0 изменяется.

Различаются право- и левозакрученные спирали:



правозакрученная левозакрученная

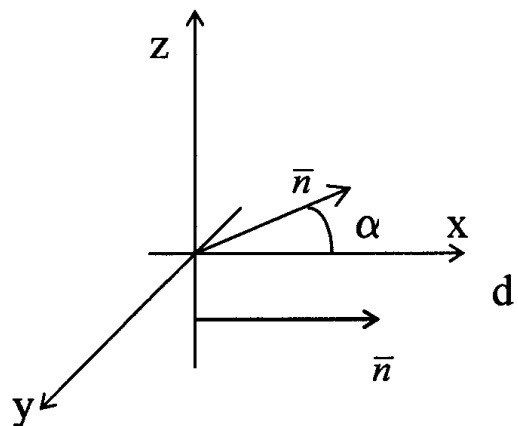


Рис. 4. Ориентация молекул холестерического кристалла по слоям

Для смесей право- и левозакрученных спиралей при некоторой температуре $T = T^*$, когда длина холестерической спирали $L \rightarrow \infty$ (рис. 5), холестерическое вещество становится подобным нематическому. Эта температура зависит от состава смеси.

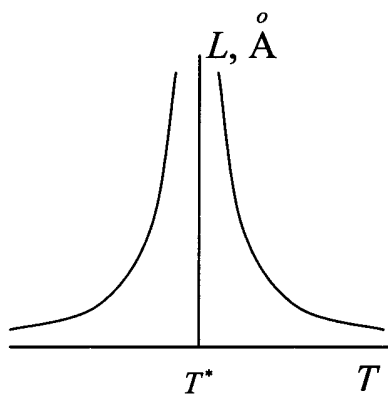


Рис.5. Температурная зависимость длины спирали рацемической смеси

При дальнейшем нагревании выше T^* , вещество опять становится холестерическим, но знак вращения спирали меняется на обратный. При этом, все остальные физические свойства вещества остаются неизменными. T^* — это так называемая температура компенсации. Рацемическая смесь — это смесь, имеющая свойства нематика, но с одинаковым количеством правых и левых холестерических молекул.

Если рассматривать в общем случае закрученную структуру $\left\{ \begin{matrix} n_x = \cos \theta(z) \\ n_y = \sin \theta(z) \end{matrix} \right\}$ и

найти форму свободной энергии, как функцию кручения $q = \frac{\partial \theta}{\partial z}$, то оказываются существенными два случая зависимости свободной энергии от параметра q ($F = f(q)$):

- 1) правая и левая форма неразличимы (рис.6а). Молекула не отличается от своего зеркального изображения;
- 2) хиральные молекулы (рис.6б).

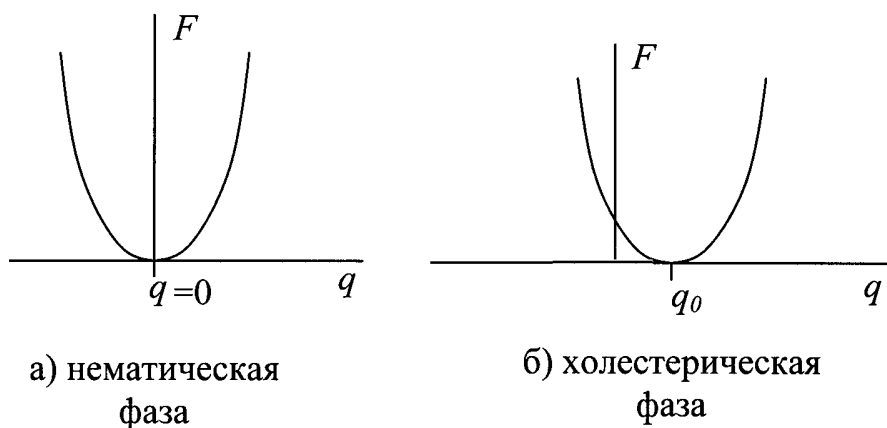


Рис.6. Зависимость свободной энергии от параметра кручения

В этом случае молекулам энергетически выгоднее ориентироваться в пространстве по спирали.

Параметр упорядочения холестерической спирали (аналог параметра порядка) — $|q|=2\pi/L$, при этом компоненты вектора-директора будут $n(\cos qz, \sin qz, 0)$.

Холестерическую фазу могут образовывать и нематические кристаллы с добавками активных молекул.

Причины образования холестерической мезофазы до конца еще не поняты. Существуют различные взгляды на процесс образования закрученной структуры. Предполагается, что на ориентацию молекул влияние оказывают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса и силы дипольного взаимодействия. Здесь проявляется эффект «самосборки». Аналогичные эффекты самосборки наблюдаются и в нативных системах – в молекулах ДНК, вирусов и т.д.

Интересной является теория Китинга, который считает, что молекулы совершают постоянные вращательные и колебательные движения. При этом внутреннее молекулярное поле соседнего квазинематического слоя препятствует хаотическим колебаниям, и, вследствие асимметрии молекул, для молекул второго слоя появляется ненулевое среднее значение угла закручивания и так далее, если первый слой ориентирован на поверхности подложки.

Однако все теории пока являются качественными, и точного ответа на вопросы о причинах образования спиральной структуры и связях шага спирали с параметрами молекул, не дают.

1.5. Оптические свойства холестерических жидких кристаллов

Холестерические ЖК имеют целый ряд интересных оптических свойств:

1. ЖК обладают гигантской оптической активностью – высоким значением вращения линейно поляризованного света.

Для сравнения — оптическая активность кварца — порядка $300^\circ/\text{см}$, оптическая активность холестерического жидкого кристалла может достигать $10^5/\text{см}$.

2. Отраженная световая волна идентична по форме со спиралью холестерического жидкого кристалла (рис.7).

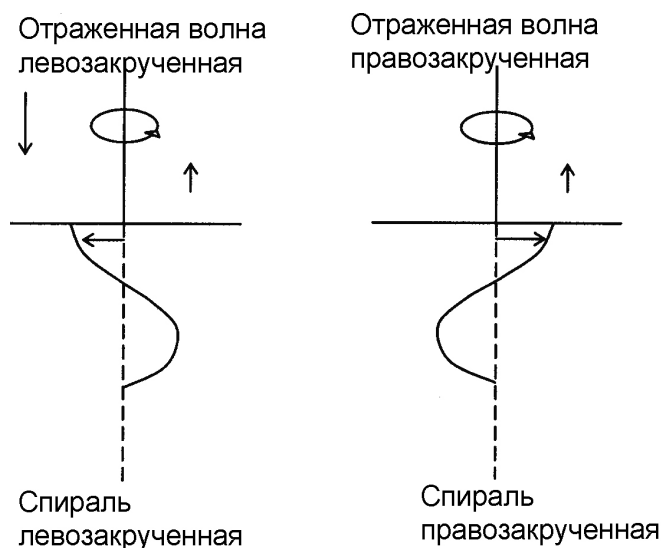
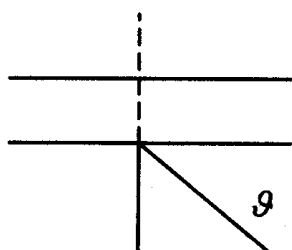


Рис.7. Свойства волны, отраженной от холестерического кристалла

3. Спиральная структура холестерического жидкого кристалла подобна дифракционной решетке для света (рис. 8). Поэтому справедливо соотношение Вульфа-Брегга:

$$2d \sin \vartheta = m\lambda.$$



$$d = \frac{L}{2}$$

При $\vartheta = 90^\circ$, $2d = m\lambda$, $m = 1$ (возможен только один дифракционный максимум)

$$\max \lambda = 2d = 2 \frac{L}{2} = L.$$

Рис. 8

При изменении L изменяется цвет селективно отраженного света.

На шаг спирали влияют внешние поля — давление P , электрическое и магнитное поля E и H , а также температура и химические примеси.

4. Муаровые эффекты. При освещении естественным светом холестерический ЖК отражает яркие цвета. Длина волны отраженного света есть функция двух углов: $\lambda_{\text{отр. света}} = f(\vartheta_{\text{пад.}} \text{ и } \vartheta_{\text{отр.}})$ и при $\vartheta_{\text{пад.}} = \vartheta_{\text{отр.}} = 0$ длина отраженной волны максимальна: $\lambda_{\text{отр.}} = \lambda_{\text{max}}$.

5. Так как $\alpha \sim T$ и увеличивается с ростом температуры, то $L = 2\pi d / \alpha$, где α — угол поворота от слоя к слою. Поэтому L уменьшается с увеличением температуры: $L \sim \frac{1}{T}$, $\frac{dL}{dT} < 0$ (рис. 9), $\max \lambda_{\text{отр. света}} = L$ (шагу холестерической спирали).

На рис. 9 изображена зависимость L от T для холестерилно-наноата. При изменении температуры всего на 12 °С длина шага спирали проходит диапазон, соответствующий длинам волн видимого света.

6. Коэффициент отражения от слоя холестерического кристалла зависит от длины волны (рис. 10). Наблюдается избирательное отражение света:

$$\max \lambda_{\text{отр. света}} = L \text{ (шаг холестерической спирали).}$$

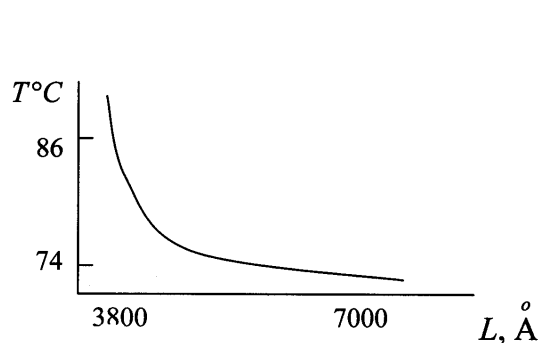


Рис.9. Зависимость длины холестерической спирали для холестерилно-наноата

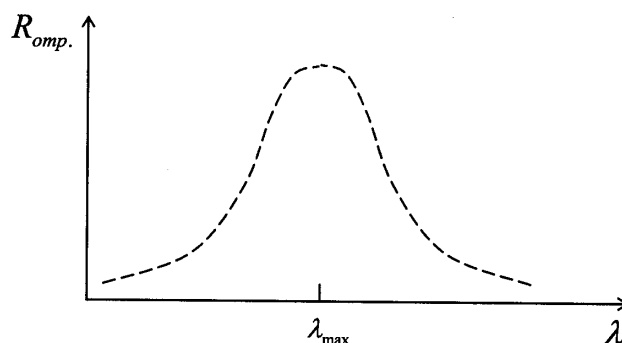


Рис. 10. Селективное отражение света от слоя холестерического кристалла (для планарной текстуры при нормальном падении).

1.6. Сметические жидкокристаллические фазы

Это наименование было дано Ж. Фриделем для мезофазы с механическими свойствами подобными мылам («сметга» по-гречески – мыло).

Все сметические кристаллы – слоистые структуры с хорошо определенным межслоевым пространством (самые упорядоченные структуры жидких кристаллов с самой низкой симметрией).

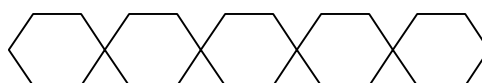
1) *Сметическая фаза А (СЖКА).*

Простейший тип сметического кристалла.

Пример – вещество терефтал-бис-бутил-анилин (ТББА):



Еще один пример – пентафенил:



Это вещество имеет очень высокую температуру существования сметической фазы (~ 400 °С).

Толщина слоя смектического ЖКА $d \approx l_{\text{молекулы}}$. Внутри каждого слоя центры тяжести молекул не обладают дальним порядком в расположении. Система оптически одноосна с оптической осью перпендикулярной плоскости слоя. Направления z и $-z$ эквивалентны.

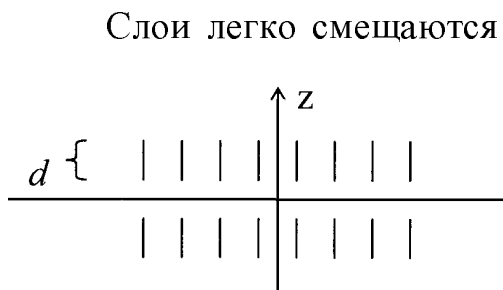


Рис.11. Схема расположения молекул в слоях смектического кристалла типа А

Слои легко смещаются один относительно другого, но на растяжение эта система реагирует вполне определенным образом — возникают волнообразные дефекты.

2) Смектическая фаза С (СЖКС).

Толщина слоя d равна: $d \sim l \cos \vartheta$.

Внутри слоев центры тяжести молекул не обладают дальним порядком в расположении.

Каждый слой — двумерная жидкость, вещество оптически дву-

осное (рис. 12,а).

Если в такой смектический кристалл добавить хиральное вещество, появится структура жидкого кристалла, закрученная по слоям (рис. 12,б).

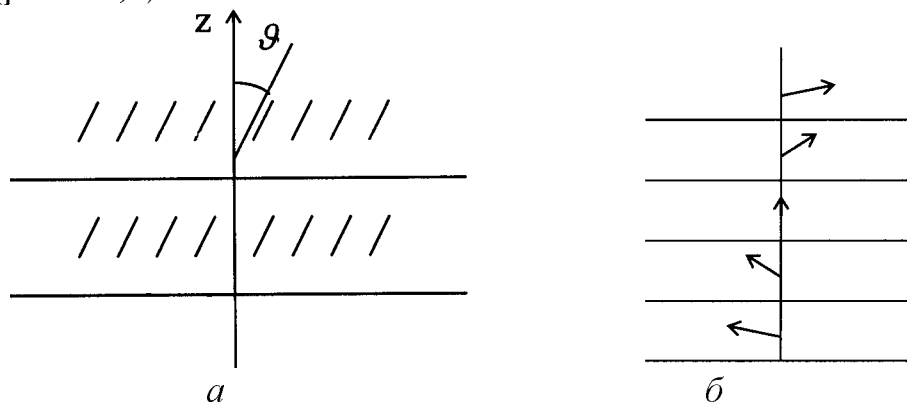


Рис. 12. Смектические фазы С (а) и С* (б)

В этой фазе молекулы каждого слоя повернуты на некоторый угол.

1.7. Смектические фазы со структурными слоями

В смектических кристаллах наблюдается большое число модификаций фаз: фазы В, D, F, H, G и т.д.

3) Сметическая фаза В.

В каждом слое имеется подобие двумерной кристаллической решетки, имеющей гексагональную упаковку.

Вязкость такой фазы, как у меда.

4) Сметическая фаза G.

То же самое, что и в предыдущем случае, но расположение молекул в слое наклонное.

5) Сметическая фаза D.

В основе упорядочения в слое – двумерная кубическая решетка.

6) Сметическая фаза F.

Наблюдается квазитрехмерное упорядочение молекул соседних слоев, образующих орторомбическую решетку.

В отличие от истинно кристаллических веществ в жидких кристаллах со структурными слоями имеет место свободное скольжение слоев друг относительно друга и вращение молекул вокруг их длинных осей.

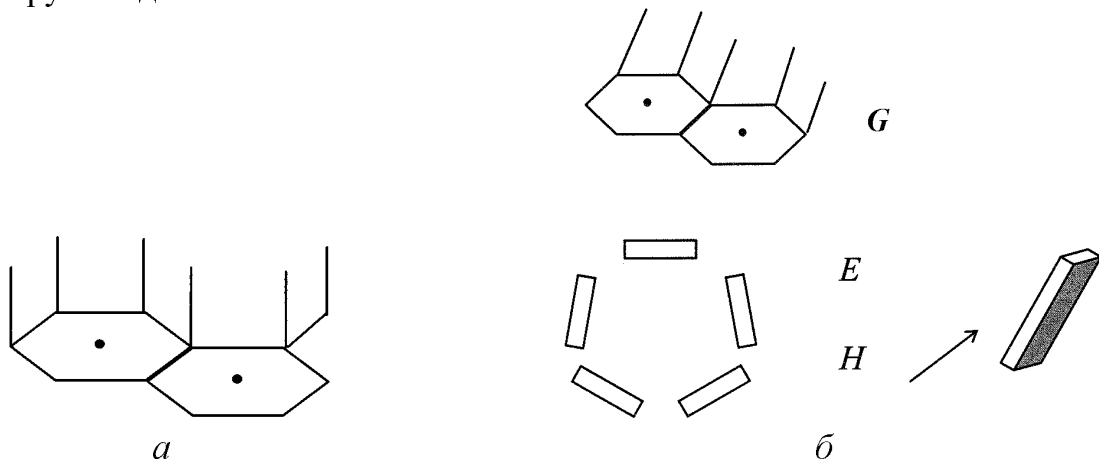


Рис. 13. Расположение молекул: а — в слое сметической фазы В, б — в фазах G, E и H. (Фазы E и H образованы молекулами – планками)

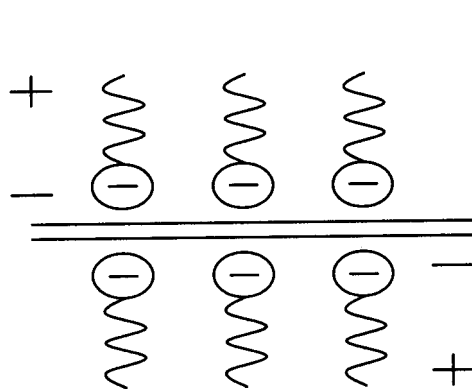


Рис. 14. Двойной сметический слой

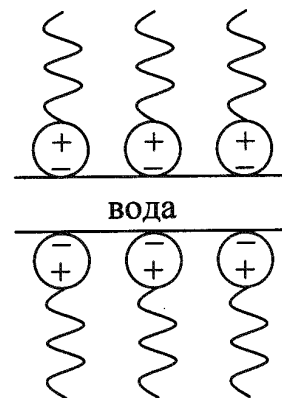
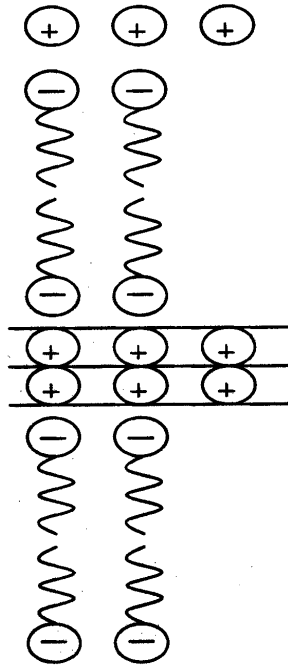


Рис. 15. Схема мыльного пузыря

Двойная периодичность
слоев



$$d \approx l, \quad d \approx 2l,$$

где l — длина молекулы

Рис.16. Двойной смектический слой из амфифильных молекул

молекул (рис. 16), при кристаллизации переходит в нематическую фазу (рис. 17).

Если такую систему из двойных слоев нагреть, она переходит в нематик N . При охлаждении возникает сжатие среды. Когда два одиночных слоя с одинаковыми зарядами приближаются друг к другу, возникает сильное отталкивание одноименных зарядов, и происходит взаимопроникновение одного слоя в другой. Таким образом, опять образуется нематическая фаза (N), а затем, при дальнейшем охлаждении, возникает решетка из одинарных слоев. То есть наблюдается «затягивание» процесса кристаллизации.

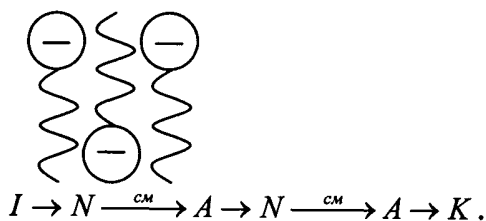


Рис.17. Образование нематической фазы при охлаждении смектической.

Особое место в смектических кристаллах занимают смектики с упаковкой в виде двойных слоев, состоящих из полярных молекул, имеющих отрицательно заряженную часть (например, CO_2^-) между соприкасающимися слоями.

В качестве примера такой структуры рассмотрим мыльный пузырь (рис.15). Это довольно сложная система, состоящая из молекул воды и амфифильных молекул, имеющих дипольную часть и алкильный (углеводородный или парафиновый) хвост.

Пленка пузыря устроена так: тонкая прослойка воды окружена с двух сторон дипольными молекулами. Поверхность пленки абсолютно нейтральна, так как хвосты молекул не несут на себе никаких электрических зарядов, пленка ни к чему не прилипает, вода испаряется медленно (поверхностное натяжение). Так же, как в смектиках A , в этом случае молекулы ориентированы перпендикулярно к слою воды и могут свободно перемещаться вдоль его поверхности.

Смектический кристалл типа A , образованный двойными слоями амфифильных молекул (рис. 16), при кристаллизации переходит в нематическую фазу (N), а затем, при дальнейшем охлаждении, возникает решетка из одинарных слоев. То есть наблюдается «затягивание» процесса кристаллизации.

Это явление плавления при охлаждении или «реентная» (возвратная) фаза было открыто в 1979 г.

Для смектической фазы принято определять параметр порядка с помощью понятия волны плотности.

Определим ρ как $\rho = \rho(z+d)$. Разложим эту функцию в ряд по косинусам от величины $q = \frac{2\pi m}{d}$ (где $m = 0, 1, 2, 3$):

$\rho(z) = \sum_q \rho_q \cos(qz)$, и ограничим ряд:

$$\rho(z) = \rho_0 \left(1 + |\Psi| \cos\left(\frac{2\pi}{d}z + \varphi\right) \right), \quad (5)$$

где $m=1$, φ — фаза. Амплитуда $|\Psi|$ — описывает величину смектического упорядочения (смектический параметр порядка). $q = \frac{2\pi}{d}$ — волновой вектор волны плотности.

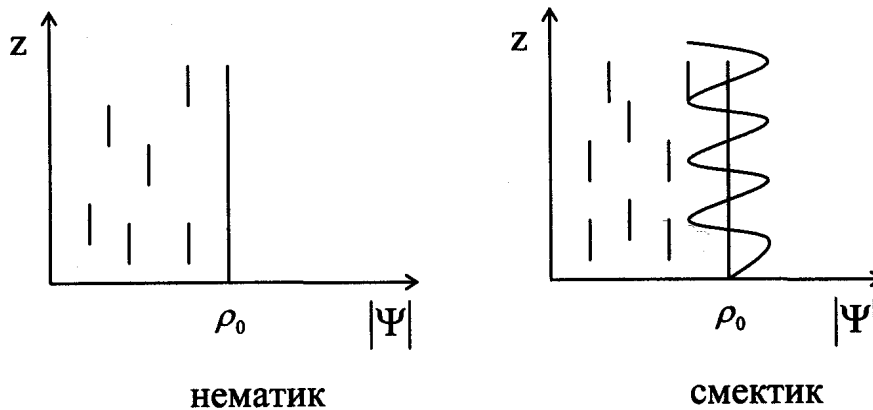


Рис.18. «Волна плотности» в смектической фазе

1.8. Дискковые фазы

В 1977 г. в индийском научном центре в городе Бангалоре были синтезированы новые мезофазы, в которых в отличие от только что рассмотренных жидкокристаллических систем с вытянутыми молекулами, вещества состоят из плоских дискообразных молекул (disk-like).

Такие жидкокристаллические фазы могут быть образованы молекулами, упакованными в жидкие колонки или столбики с $d \approx d_{\text{диска}}$.

В каждом столбце молекулы параллельны друг другу, расстояния между ними произвольны. Молекулы могут двигаться вдоль столбиков (жидкие нити).

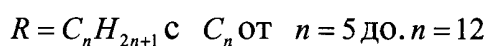
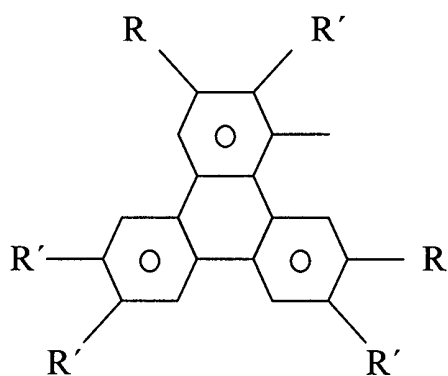


Рис. 19. Типичная дискообразная молекула

что если при коксовании графит проходит через пековую (жидкокристаллическую) фазу, качество графита получается наивысшим. Таким образом, дисковые фазы являются удобным низкотемпературным объектом (модельной системой) для исследования особенностей углеродистых фаз.

Столбцы могут быть выстроены в периодические ряды с гексагональной упаковкой. При увеличении температуры периодические ряды превращаются в жидкие нити, затем строгий порядок в столбцах нарушается и возникает трехмерный нематический кристалл (D_N — фаза).

Следует обратить внимание на то, что подобное строение имеют, так называемые, «углеродистые» или «пековые» фазы, которые образуются при коксовании угля. Пековые фазы образуются при высоких температурах $\sim 500 + 800^\circ\text{C}$. Известно,

1.2. ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Для рассмотрения фазовых переходов в жидких кристаллах используется теория континуума. В этом случае при температурах не очень близких к точке фазового перехода параметр порядка является слабо меняющейся функцией температуры, и это функция непрерывна. Характер фазовых переходов между мезофазой и изотропной жидкостью, а также между различными мезофазами тесно связан с самой природой мезофаз. Свойства мезофазы предопределяются еще в предыдущей фазе до наступления фазового перехода, что сказывается на свойствах многих параметров жидкокристаллической фазы.

2.1. Теория фазовых переходов Ландау–де Жена (для нематической фазы)

Нематические жидкие кристаллы наиболее симметричные; молекулы не имеют дальнего порядка относительно их центров тяжести, но сохраняют порядок по ориентациям. Для количественного

описания упорядочения вводятся скалярный параметр порядка $Q = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \vartheta - 1) \rangle$, если $\cos^2 \vartheta = \frac{1}{3}$ — ориентация полностью беспорядочна — $Q = 0$ — соответствует изотропной фазе.

Так как жидкокристаллическая среда является существенно анизотропной, для определения упорядочения используется тензорный параметр порядка Q_{ij} — тензор второго ранга с нулевым следом.

Для дальнейшей работы нам удобнее выразить изменение ориентации, связанное с изменением параметра порядка, в локальной системе координат через компоненты директора $\bar{n}(0,0,1)$

$Q_{ij} = Q \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right)$, $\delta_{ij} = 1, i = j$, $\delta_{ij} = 0, i \neq j$, Q — скалярный параметр порядка

$$Q_{ij} = Q \begin{bmatrix} n_x n_x = -\frac{1}{3} & n_y n_x = 0 & n_z n_x = 0 \\ n_x n_y = 0 & n_y n_y = -\frac{1}{3} & n_z n_y = 0 \\ n_x n_z = 0 & n_y n_z = 0 & n_z n_z = \frac{2}{3} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

В изотропной фазе нет дальнего порядка в направлении ориентации молекул — Q_{ij} — исчезает. Однако, если рассматривать молекулы на малых масштабах, то локально и в изотропной фазе они остаются параллельными друг другу. Это локальное упорядочение существует вплоть до некоторого характерного расстояния $\xi(T)$, называемого длиной когерентности или радиусом корреляции.

Для описания фазовых переходов, в частности, наиболее распространенного перехода нематическая фаза — изотропная жидкость, используется идея теории фазовых переходов Ландау. Эта теория была распространена на жидкие кристаллы Полем Де-Женом. В основе этой теории лежат два основных положения:

- 1) возможность описать систему с помощью параметра порядка;
- 2) аналитичность свободной энергии в окрестности фазового перехода.

Второе положение — аналитичность свободной энергии — предполагает, что для описания свойств среды по обе стороны от точки фазового перехода используется одна потенциальная функция. При этом считается, что параметр порядка Q_{ij} мал в окрестности фазового перехода. Поэтому можно разложить плотность свободной

энергии в ряд по степеням тензорного параметра порядка

$$F = F_0 + \frac{1}{2}AQ_{ij}Q_{ji} + \frac{1}{3}BQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{1}{4}CQ_{ij}Q_{jk}Q_{kl}Q_{li} + \dots, \quad (7)$$

F_0 — плотность свободной энергии изотропной фазы, A, B, C — коэффициенты разложения, функции T и p .

Все слагаемые инвариантны относительно осей x, y, z . В разложении нет слагаемого, линейного по Q_{ij} . Это объясняется тем, что, по условию, в состоянии с минимальной свободной энергией, F зависит только от Q , поэтому при дифференцировании не было бы абсолютного минимума, так как появилась бы постоянная величина.

Инвариант третьего порядка появляется потому, что свободная энергия в состоянии с $-Q_{ij}$ отличается от свободной энергии в состоянии с Q_{ij}

$$-Q_{ij} = Q \begin{vmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & -2/3 \end{vmatrix}.$$

Для нематической структуры неизменными компонентами тензора являются $Q_{zz} = -2Q_{xx} = -2Q_{yy}$.

Плоскость xu — плоскость зеркального отражения такой структуры.

Состояние Q_{ij} соответствует ориентации \bar{n} по z , а состояние с $-Q_{ij}$ — ориентации \bar{n} в плоскости $xu \perp z$.

Поскольку эти состояния не эквивалентны (нет такого симметричного преобразования, которое переводило бы одно состояние в другое), в разложении для F имеется инвариант третьего порядка. Преобразуем выражение для F с учетом зависимости Q_{ij} от Q .

Для $(1/2)AQ_{ij}Q_{ji}$ имеем:

$$\frac{1}{2}AQ^2 \begin{vmatrix} -1/3 & & \\ & -1/3 & \\ & & 2/3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1/3 & & \\ & -1/3 & \\ & & 2/3 \end{vmatrix} = \frac{1}{2}AQ^2 \frac{6}{9} = \frac{1}{3}AQ^2.$$

Проведем аналогичные вычисления для остальных членов в разложении F ; в результате получим:

$$F = F_0 + \frac{1}{3}AQ^2 - \frac{2}{27}BQ^3 + \frac{1}{18}CQ^4. \quad (8)$$

В теории полагается, что B и C от T не зависят, а коэффициент $A = A'(T - T^*)$, где $T^* < T_C$ — температуры перехода в изотропную фазу (T_C — температура просветления или прояснения — clearing point).

Устойчивыми состояниями будут такие, которым соответствует $\frac{\partial F}{\partial Q} = 0$ (минимум свободной энергии).

$$\frac{\partial F}{\partial Q} = \frac{2}{3}AQ - \frac{2}{9}BQ^2 + \frac{2}{9}CQ^3 = 0. \quad (9)$$

Одно из решений $Q = 0$ соответствует изотропной фазе.

Проведем преобразования последнего уравнения для случая, когда $Q \neq 0$:

$$\begin{aligned} \frac{2}{3}A - \frac{2}{9}BQ + \frac{2}{9}CQ^2 &= 0, \\ Q^2 - \frac{B}{C}Q + \frac{3A}{C} &= 0. \end{aligned}$$

Решение это уравнения при $Q \neq 0$:

$$Q = \frac{B}{2C} \pm \sqrt{\frac{B^2}{4C^2} - \frac{3A}{C}} = \frac{B}{2C} \pm \frac{B}{2C} \sqrt{1 - \frac{12AC^2}{B^2C}} = \frac{B}{2C} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{12AC}{B^2}} \right).$$

Для того, чтобы определить, какой знак — плюс или минус — оставить, найдем, при каком значении Q решение будет устойчивым. Решение устойчиво, если $\frac{\partial^2 F}{\partial Q^2} > 0$ (min):

$$-\frac{1}{3}B + \frac{2}{3}CQ > 0, \quad \frac{2}{3}CQ > \frac{1}{3}B, \quad 2CQ > B, \quad Q > \frac{B}{2C}.$$

Поэтому параметр порядка нематической фазы может быть записан:

$$Q = \frac{B}{2C} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{12AC}{B^2}} \right), \quad (10)$$

где $A = A'(T - T^*)$.

Найдем Q при T_C . Определим, при какой $T = T_C$ будет наблюдаться переход из нематической фазы в изотропную жидкость. Это $T_C > T^*$. В точке перехода при $T = T_C$ — с одной стороны, $\frac{\partial F}{\partial Q} = 0$, а с другой стороны $F = F_0$ (свободная энергия изотропной фазы).

Решим вместе уравнения (9) и (11):

$$F_0 + \frac{1}{3}AQ^2 - \frac{2}{27}BQ^3 + \frac{1}{18}CQ^4 = F_0, \quad (11)$$

$$\begin{cases} \frac{2}{3}AQ - \frac{2}{9}BQ^2 + \frac{4}{18}CQ^3 = 0, \\ \frac{1}{3}AQ^2 - \frac{2}{27}BQ^3 + \frac{1}{18}CQ^4 = 0, \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} A'(T_C - T^*)Q - \frac{1}{3}BQ^2 + \frac{1}{3}CQ^3 = 0 \\ A'(T_C - T^*)Q - \frac{2}{9}BQ^2 + \frac{1}{6}CQ^3 = 0 \end{cases} \quad (12)$$

Вычитая из первого уравнения второе, получим:

$$-\frac{1}{9}BQ^2 + \frac{1}{6}CQ^3 = 0,$$

$$\frac{1}{6}CQ = \frac{1}{9}B,$$

$$Q = \frac{6B}{9C} = \frac{2B}{3C} \quad \text{— в точке } T = T_C. \quad (13a)$$

Подставим (13) в одно из уравнений (12), тогда получим:

$$A'T_C - A'T^* - \frac{2B^2}{9C} + \frac{4B^2}{27C} = 0,$$

откуда
$$T_C = T^* + \frac{2}{27} \frac{B^2}{A'C}. \quad (14)$$

Итак, в точке $T = T_C$ параметр порядка равен $Q_C = \frac{2B}{3C}$, T_C определяется формулой (14).

Найдем значения Q^* при $T = T^*$. Для этого в выражение $Q = \frac{B}{2C} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{12AC}{B^2}} \right]$ подставим $A = A'(T^* - T^*) = 0$. Получим предельное значение параметра порядка в состоянии, когда устойчива только нематическая фаза

$$Q^* = \frac{B}{2C}(1+1) = \frac{B}{C}. \quad (13b)$$

Также возможны такие состояния, когда устойчива только изотропная фаза. Имеется только один устойчивый минимум в точке $Q = 0$ (рис. 20). Это означает, что Q равно другому предельному

значению, при котором может быть устойчиво решение

$$Q^{**} = \frac{B}{2C}, \quad \left(Q > \frac{B}{2C} \right); \quad (13B)$$

$$1 - \frac{12AC}{B^2} = 0,$$

$$1 - \frac{12A'(T^{**} - T^*)C}{B^2} = 0,$$

$$T^{**} = T^* + \frac{B^2}{12A'C}. \quad (15)$$

Итак, возможны следующие состояния нематического ЖК (рис. 20):

- 1) $T > T_C$
 $Q = 0$ — функция имеет только один минимум (устойчива только изотропная фаза);
- 2) $T = T_C$ — два равнозначных минимума $\begin{matrix} Q = 0 \\ Q \neq 0 \end{matrix}$.
- 3) $T = T^* < T_C$ — один минимум $Q \neq 0$. Устойчива только нематическая фаза. $A = 0$ и $Q = 0$ не удовлетворяет уравнению.
- 4) $T_C > T > T^*$ — два минимума не равнозначны по энергиям при $Q = 0$ F больше, чем при $Q \neq 0$. При этих температурах могут сосуществовать обе фазы, но изотропная является метастабильной, так как ей соответствует большая энергия.
- 5) T^{**} — верхний предел существования нематической фазы, имеется только один минимум, соответствующий $Q = 0$. Нет минимума при $Q \neq 0$.
- 6) $T^{**} > T > T_C$ — могут быть два минимума, но минимум при $Q = 0$ имеет меньшую величину F , чем при $Q \neq 0$. Метастабильной является нематическая фаза.

Из вышеизложенного следует, что переход нематический жидкий кристалл – изотропная жидкость – это переход первого рода:

1) при температуре фазового перехода сосуществуют две фазы; аналитически это обусловлено наличием третьего порядка в уравнении для разложения свободной энергии, что приводит к появлению второго минимума на кривой зависимости свободной энергии от Q ;

2) имеется температурный гистерезис – существование метастабильных состояний – перегрева и переохлаждения.

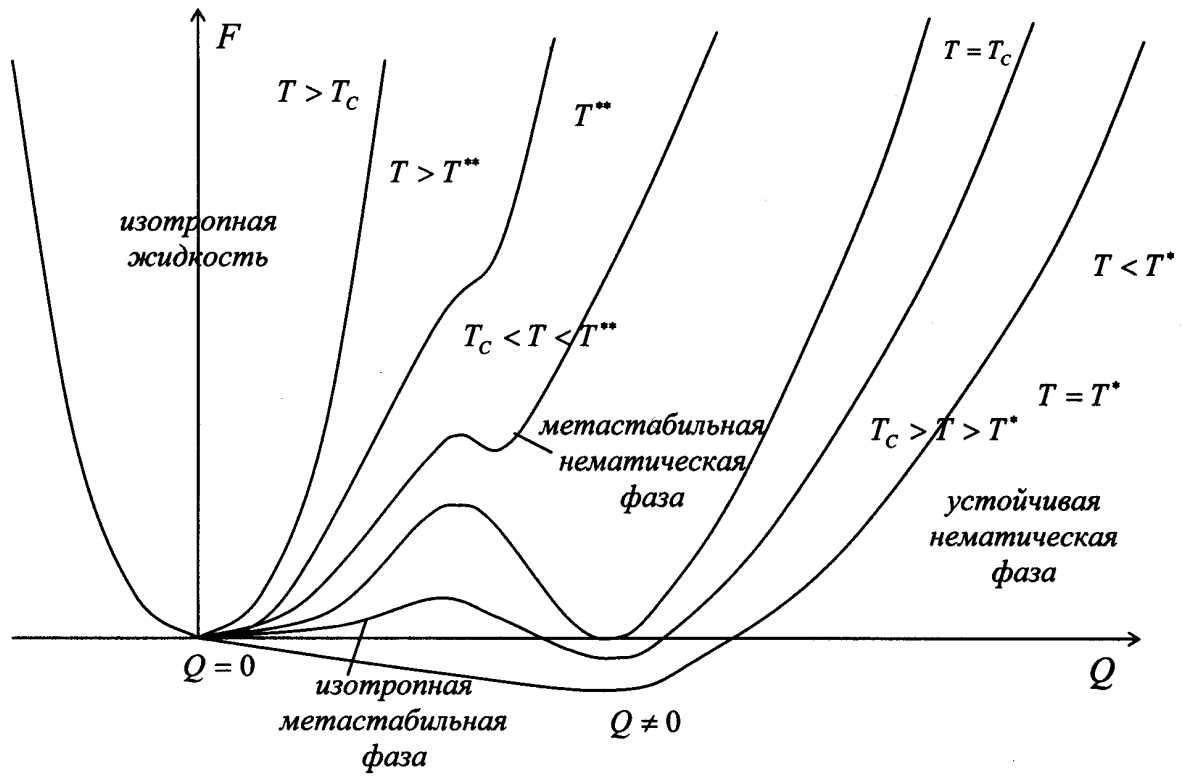


Рис. 20

Найдем температурную зависимость параметра порядка при фазовом переходе нематическая фаза – изотропная жидкость. Из формулы

$$Q = \frac{B}{2C} \left[1 + \left(1 - \frac{12A'C(T-T^*)}{B^2} \right)^{1/2} \right],$$

учитывая формулу (14) получим:

$$Q = \frac{B}{2C} \left[1 + \left(1 - \frac{24(T-T^*)}{27(T_C-T^*)} \right)^{1/2} \right] = \frac{B}{2C} \left[1 + \left(1 - \frac{8(T-T^*)}{9(T_C-T^*)} \right)^{1/2} \right]. \quad (16)$$

Для $Q = f(T)$ получается зависимость вида $(T - T^*)^{1/2}$ (рис. 21).

Определим, как изменяется теплоемкость в точке фазового перехода:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_p, \quad S = - \frac{\partial F}{\partial T} \text{ при } F = F_0,$$

Так как $A = A'(T_C - T^*)$, то для $S|_{Q_C} = - \frac{1}{3} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{T_C} Q_C^2 = - \frac{1}{3} A' Q_C^2$,

учитывая (16), получим

$$C_p = C_0 \left[\left(1 - \frac{8(T - T^*)}{9(T_C - T^*)} \right)^{-1/2} + 1 \right], \quad (17)$$

где $C_0 \sim \frac{2}{27} \frac{A'T_C B^2}{(T_C - T^*)C^2} \frac{1}{1 - \frac{8}{9}(T - T^*)/(T_C - T^*)}$ (рис. 22).

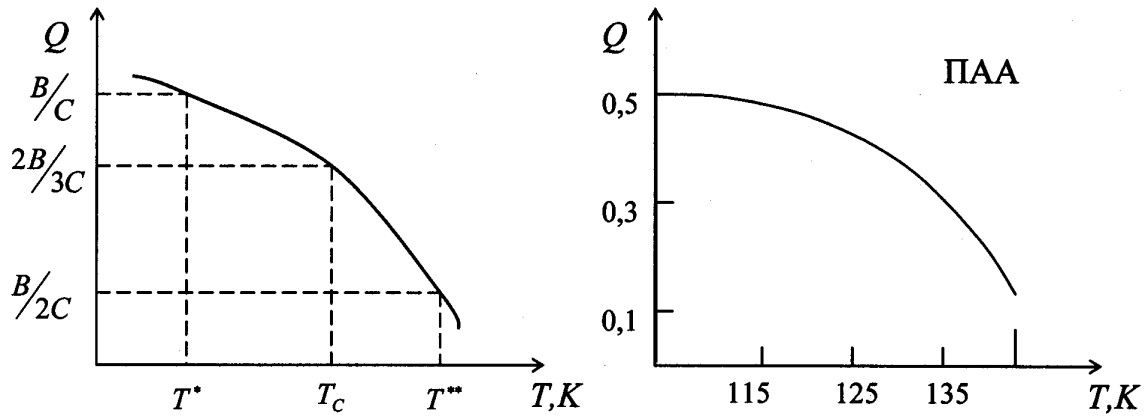


Рис. 21. Типичные кривые $Q=f(T)$ для перехода первого рода – плавное уменьшение до T_c и резкое падение при $T > T_c$

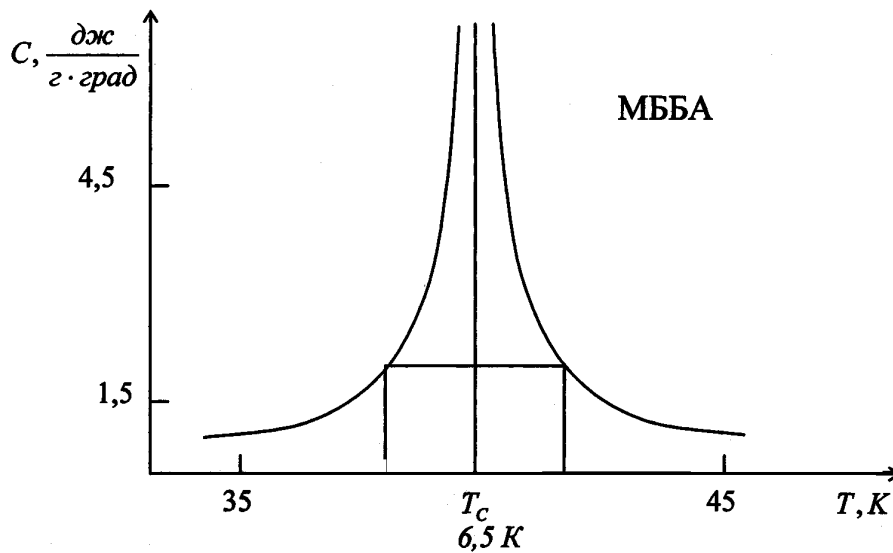
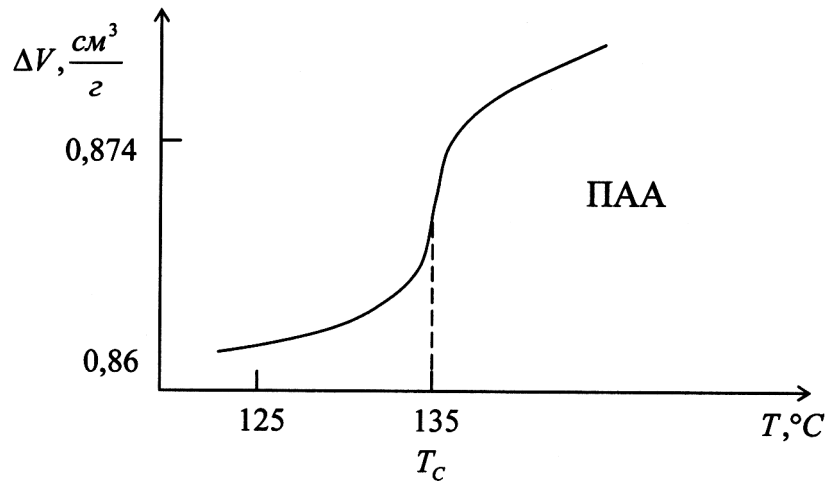


Рис. 22. Температурная зависимость C_p для МББА (резко возрастает при подходе к точке T_c)

Из экспериментальных данных по C_p в МББА были получены численные значения коэффициентов разложения плотности свободной энергии F :

$$A' = 0,017 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \times \text{град}}, \quad B = 0,065 \frac{\text{Дж}}{\text{г}}, \quad C = 0,038 \frac{\text{Дж}}{\text{г}}.$$

Из этих данных была определена область метастабильности $T^{**} - T^* = 0,22^\circ\text{C}$. Как видно, она очень мала, и ее очень трудно зафиксировать экспериментально.



(скачок на 0,35%)

Рис.23. Изменение удельного объема для пара-азоксианизола

Удельный объем $\frac{\partial F}{\partial p} = \Delta V$ — изменяется скачком, но величина этого изменения очень мала (рис. 23).

2.2. Особенности рэлеевского рассеяния света в жидких кристаллах. Циботаксические группы

Эксперименты показывают, что для S_p критический показатель имеет величину $= 0.3$, а из теории фазовых переходов Ландау-де-Жена, следует, что критический показатель равен 0.5 . Несогласие теории и эксперимента может объясняться возникновением флуктуаций упорядоченных групп в области фазового перехода — так называемых, циботаксических групп, поэтому параметр порядка должен зависеть от пространственных координат.

Циботаксические группы имеют флуктуационную природу, случайным образом возникая в каком-либо месте объема и через некоторое время разрушаясь, возникают в другом месте. Таким образом, параметр порядка Q изменяется от точки к точке.

Равновесное значения Q в изотропной фазе равно 0, однако из-

за флуктуаций параметра порядка, рассеяние света имеет аномальное температурное поведение.

ЖК в изотропной фазе рассеивает свет значительно слабее, чем в нематической, однако, по сравнению с рассеянием в обычных жидкостях рассеяние в ЖК намного выше. Это как раз и обусловлено наличием флуктуационных двупреломляющих областей – беспорядочно расположенных анизотропных циботаксических групп. Размеры этих циботаксических групп имеют порядок радиуса корреляции $\xi(T)$. В окрестности $T = T_c$ (температура перехода изотропная жидкость – нематическая фаза) $\xi(T) \cong 200 \text{ \AA}$, что примерно равно 10 длинам молекул (в области корреляции – циботаксической группе имеется ~ 1000 молекул). Длина корреляции $\xi \ll \lambda$ – длины волны видимого света, поэтому интенсивность рассеяния не зависит от угла наблюдения (рэлеевское рассеяние).

Амплитуда рассеяния света в некотором локальном объеме пропорциональна флуктуациям тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} , который определяется микроскопическим тензором параметра порядка Q_{ij} . Интенсивность рассеяния можно выразить:

$$I = c \int \langle Q(\vec{R}_1) Q(\vec{R}_2) \rangle e^{i\vec{k}\vec{R}_{1,2}} d\vec{R}_{1,2},$$

здесь \vec{k} – волновой вектор рассеянного света, \vec{R}_1, \vec{R}_2 – радиус-векторы, $\vec{R}_{1,2}$ – расстояние между произвольными точками объема, c – некоторая постоянная. R имеет порядок ξ ($R \geq \xi$). Функция корреляции $\langle Q(0) Q(\vec{R}) \rangle$, согласно теории Орнштейна–Цернике, имеет вид:

$$\langle Q(0) Q(\vec{R}) \rangle \approx \text{const} \frac{e^{-R/\xi}}{R}.$$

Так как $R \approx \xi \ll \lambda$, то приближенно $kR \approx 0$ ($|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$).

Для интенсивности рассеяния можно написать следующее выражение:

$$I = c \int \langle Q(\vec{R}_1) Q(\vec{R}_2) \rangle e^{i\vec{k}\vec{R}_{1,2}} d\vec{R}_{1,2},$$

$$I = c \int \frac{e^{-R/\xi}}{R} 4\pi R^2 dR,$$

поскольку ($e^{ikR} \approx 1$), то

$$e^{-R/\xi} \approx \frac{1}{e}(\text{const}),$$

$$I \approx \int 4\pi R dR = 4\pi\xi^2. \quad (18)$$

Согласно теории Ландау, температурная зависимость радиуса корреляции имеет вид:

$$\xi = \xi_0 \left(\frac{T^*}{T - T^*} \right)^{1/2} \quad (\xi_0 \text{ — длина молекулы}).$$

Эта зависимость подтверждается экспериментально (рис. 24). В обычных жидкостях с увеличением температуры общее рассеяние растет (т.е. ход зависимости $1/I_p$ от T обратный). Для жидких кристаллов:

$$I \cong \xi_0 \frac{T^*}{T - T^*} \approx \frac{1}{T - T^*}. \quad (18a)$$

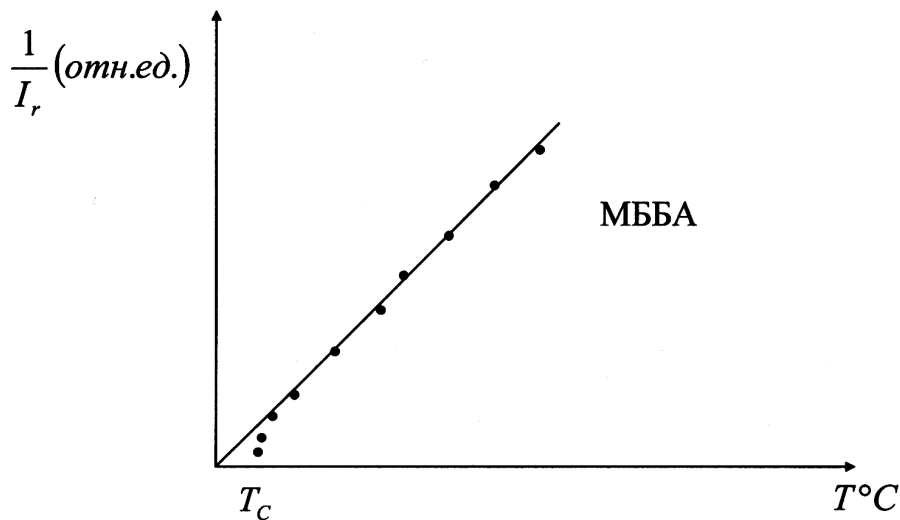


Рис. 24 Температурная зависимость обратной интенсивности рассеяния света (эксперимент Массачузетской группы)

Физический смысл температуры T^* — это температура, при которой циботаксические группы становятся бесконечно большими (самая низкая температура, до которой можно переохладить изотропную фазу).

1.3. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Основной вопрос теории жидкокристаллического состояния это вопрос о том, какими свойствами должны обладать молекулы, чтобы в веществе образовался дальний ориентационный порядок.

Делались попытки определить термодинамические свойства мезофазы из особенностей электронной структуры молекул.

Такие исследования проводились на различных уровнях сложности, а именно:

1. простейший уровень — молекулы рассматриваются как жесткие стержни,
2. второй уровень — молекулы рассматриваются как плоские пластинки, имеющие собственные диполи, которые могут быть направлены под углом к оси молекулы,
3. третий уровень — рассматривается реальное строение молекул.

Даже на уровне 1 остается много не решенных вопросов (определение параметра упорядоченности хиральной смектической фазы, степень связи между смектическими слоями). На уровне 2 остаются не решенными проблемы, связанные со способностью молекул к вращению и т.д. На уровне 3 необходимо учитывать корреляцию концевых цепочек молекул, ориентации одних молекулярных фрагментов относительно других.

Тем не менее на уровне 1 были получены важные качественные результаты, в основном, для нематической фазы, которые могут быть использованы и для рассмотрения других мезофаз (как термотропных так и лиотропных).

В задачу молекулярно статистической теории жидких кристаллов входит расчет функции распределения молекул по ориентациям и вычисление различных термодинамических параметров, включая параметр порядка.

По выражению Де Жена «статистическая механика жидкости трудна, статистическая механика нематических жидких кристаллов еще хуже».

Основная проблема заключается в нахождении потенциала взаимодействия одной молекулы с окружением. Поэтому водится приближенное понятие «молекулярного поля» т.е. усредненного внутреннего поля, с которым взаимодействует избранная молекула. Метод внутреннего поля был теоретически обоснован для ферромагнетиков Вейсом и Борном.

3.1. Различные типы межмолекулярного взаимодействия в жидких кристаллах

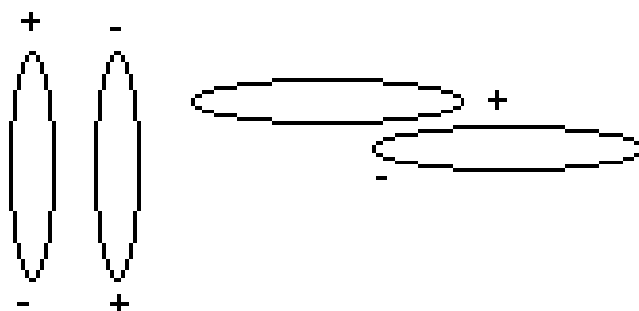
Жидкие кристаллы состоят из сложных анизотропных молекул и поэтому невозможно учесть все виды взаимодействия между молекулами.

Вопрос о природе мезофазы — это прежде всего вопрос о природе межмолекулярных сил.

Возможны различные типы межмолекулярных сил

1. Кулоновские силы взаимодействия двух заряженных молекул. Энергия взаимодействия $W_{qq} = q_1q_2/r$ (для одноименных зарядов – силы отталкивания)

2. Диполь-дипольное взаимодействие. Молекулы электрически нейтральны, но центры масс положительных и отрицательных зарядов не совпадают:



Участки молекул, заряженные разноименно будут притягиваться к друг другу и молекулы будут стремиться расположиться антипаралельно, или «голова к хвосту». Энергия взаимодействия двух диполей с моментами μ_1 и μ_2 может быть выражена соотношением:

$$W_{12} = -2\mu_1\mu_2/r^3 \quad (r - \text{расстояние между молекулами}). \quad (19)$$

Это дальнедействующие силы, довольно медленно затухающие с расстоянием. Отметим что учет взаимной ориентации двух диполей $W_{\mu\mu} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3} f(\cos\vartheta, \sin\vartheta)$ при усреднении приводит к следующей формуле*):

$$W_{\mu\mu} = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2\mu_2^2}{r^6}. \quad (20)$$

*) Гирифельдер Дж., Кертис К., Бёрд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.

3. Каждый диполь индуцирует наведенный диполь в соседней молекуле. Величина наведенного диполя $\mu_{нав} \approx \alpha$ (индукционной поляризуемости молекулы):

$$W_{д.инд.д.} = -2\mu^2\alpha/r^6 \quad (21)$$

— энергия взаимодействия постоянного и индуцированного диполей (короткодействующие силы).

4. Силы взаимодействия, возникающие за счет внешних мультиполей – квадруполей, октополей и т.д., – малы. Они являются короткодействующими силами притяжения и пропорциональны, соответственно, $1/r^8$, $1/r^{10}$.

5. Для неполярных молекул наиболее вероятными силами притяжения являются силы дисперсионного взаимодействия. Эти силы обусловлены наличием внешних, слабо связанных, с ядром электронов. Внешние электроны ответственны за дисперсию света, поэтому эти силы называются дисперсионными. Эти силы являются результатом взаимодействия между мгновенными мультипольными моментами, переменными по величине и по направлению. Дисперсионное взаимодействие присуще дипольным и бездипольным молекулам. Энергия взаимодействия наведенных диполей определяется из квантовомеханических представлений (по Лондону):

$$W_q = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}.$$

Энергия дисперсионного взаимодействия оценивается приблизительно с учетом потенциалов ионизации взаимодействующих молекул $I_1 = h\nu_a$ и $I_2 = h\nu_b$, при этом α_1 и α_2 — их поляризуемости. Все силы взаимодействия аддитивны. Полная энергия взаимодействия молекул, обладающих дипольным моментом μ , характеризуемых поляризуемостью α и потенциалом ионизации, имеет вид:

$$W = -\frac{2\mu^2}{r^3} - \left(2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4} I\alpha^2 \right) \frac{1}{r^6}.$$

Как правило, молекулы жидких кристаллов имеют жесткое ядро, жесткость определяется бензольными кольцами или силой сопряженных связей. Дипольный момент μ изменяется от 0 до 5D и локализуется на атомах O или N, (пример – пентил-цианобифенил – ПЦБ).

Рядом авторов проводились оценки, которые показали, что вклады диполь-дипольного взаимодействия и индукционного взаимодействия невелики, преобладающий вклад вносит дисперсионное взаимодействие. Однако известно, например, что для небольших органических молекул с большим дипольным моментом глав-

ный вклад в энергию взаимодействия вносит ориентационное взаимодействие — W_{op} . Для молекул с небольшим дипольным моментом, энергия дисперсионного взаимодействия может быть на несколько порядков (в $10^3, 10^4$ раз) превышать W_{op} . Для молекул CO $\mu = 0,12D$, и $W_{дисп}$ в 10^4 раз больше, чем W_{op} .

6. Силы отталкивания – короткодействующие. Они возникают при взаимном проникновении электронных облаков молекул. Энергия отталкивания $W_{от} \approx 1/r^{12}$.

3.2. Теория Майера–Заупе

На основе учета дисперсионного взаимодействия построена простая феноменологическая теория Майера–Заупе (Maier–Saure) наиболее употребляемая и наглядная.

Рассматривается система жестких молекул с длинной осью $\bar{\alpha}$. Положение каждой молекулы может быть задано одним углом ϑ между единичным вектором $\bar{\alpha}$ и осью $z \parallel \bar{n}$.

Для характеристики упорядочения в системе используется скалярный параметр порядка:

$$Q = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 2 \langle \cos^2 \vartheta \rangle - 1 \rangle = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \vartheta \rangle,$$

$$Q = 1, \quad \sin^2 \vartheta = 0,$$

$$Q = 0, \quad \sin^2 \vartheta = 2/3.$$

Для взаимодействия молекул рассматривается приближение аналогичное приближению среднего молекулярного поля для ферромагнетиков. Учесть все дисперсионные силы, с которыми действуют друг на друга молекулы в мезофазе, невозможно, поэтому в данном случае это так называемое приближение «самосогласованного» поля. Рассматривается эффективный потенциал W_i i -й молекулы, на которую действуют все другие, сферические симметрично расположенные молекулы (при этом эффекты ближнего порядка не учитываются). Эффективный потенциал зависит от ориентации. При этом минимум потенциала в нематической фазе соответствует $\bar{\alpha} \parallel \bar{n}$, а максимум — $\bar{\alpha} \perp \bar{n}$. В изотропной фазе потенциал равен 0. Такая угловая зависимость имеет вид: $1 - (3/2) \sin^2 \vartheta_i$.

Эффективный потенциал можно представить таким образом:

$$W_i \approx -(A_0/V^2) \left(1 - (3/2) \sin^2 \vartheta_i\right).$$

Здесь ϑ_i — угол ориентации i молекулы, v — молярный объем, слабо зависящий от T . Постоянная A_0 не зависит от упорядоченности среды, но определяется поляризуемостью молекул и расстоянием между ними. В свою очередь, эффективный потенциал зависит от ориентации, поэтому он должен быть пропорционален Q :

$$W_i \approx -\frac{A_0 Q}{V^2} \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta_i\right).$$

Для дисперсионного взаимодействия $A_0/V^2 = a \sum_i r_i^{-6}$, где a — постоянная, зависящая от параметров молекулы, r_i — радиус-вектор i -й молекулы.

Изменение W_i зависит только от ϑ_i — угла ориентации i -й молекулы. Для различных ϑ_i справедливо больцмановское распределение:

$$\langle \sin^2 \vartheta_i \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sin^2 \vartheta_i e^{-W/kT} \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi}{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} e^{-W/kT} \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi}. \quad (23)$$

Решая уравнение (23), можно найти величину средней ориентации i -й молекулы $\langle \sin^2 \vartheta_i \rangle$. Усреднение по телесному углу $d\Omega = \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi$ симметрично относительно угла φ . Проведем некоторые преобразования:

$$\begin{aligned} \langle \sin^2 \vartheta_i \rangle &= \frac{\int_0^{\pi/2} \sin^2 \vartheta_i e^{-W/kT} \sin \vartheta_i d\vartheta_i}{\int_0^{\pi/2} e^{-W/kT} \sin \vartheta_i d\vartheta_i} = \frac{\int_0^{\pi/2} \frac{A_0 Q}{V^2 kT} (1 - 3/2 \sin^2 \vartheta) \sin^2 \vartheta d \cos \vartheta}{\int_0^{\pi/2} \frac{A_0 Q}{V^2 kT} (1 - 3/2 \sin^2 \vartheta) d \cos \vartheta}, \\ \langle \sin^2 \vartheta_i \rangle &= \frac{\int_0^{\pi/2} \frac{3 A_0 Q}{2 V^2 kT} d \cos \vartheta_i - \int_0^{\pi/2} \frac{3 A_0 Q}{2 V^2 kT} \sin^2 \vartheta_i \cos^2 \vartheta_i d \cos \vartheta_i}{\int_0^{\pi/2} \frac{3 A_0 Q}{2 V^2 kT} \sin^2 \vartheta_i d \cos \vartheta_i}. \end{aligned}$$

Положим $\frac{3}{2} \frac{A_0}{V^2 kT} = \beta$, тогда:

$$\langle \sin^2 \vartheta_i \rangle = 1 - \frac{\int_0^1 e^{\beta Q \cos^2 \vartheta_i} \cos^2 \vartheta_i d \cos \vartheta_i}{\underbrace{\int_0^1 e^{\beta Q \cos^2 \vartheta_i} d \cos \vartheta_i}_D}.$$

Интеграл $\int e^{\beta Q \cos^2 \vartheta_i} \cos^2 \vartheta_i d \cos \vartheta_i$ можно взять по частям:

$$\int e^{\alpha x^2} x^2 dx = \int u dv, \text{ где } du = \frac{1}{2} dx, v = \frac{1}{\alpha} e^{\alpha x^2}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int u dv &= uv - \int v du = \frac{x}{2\alpha} e^{\alpha x^2} \Big|_0^1 - \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{1}{\alpha} e^{\alpha x^2} dx = \\ &= \frac{1}{2\alpha} e^{\alpha} - \frac{1}{2\alpha} \underbrace{\int_0^1 e^{\alpha x^2} dx}_D = \frac{1}{2\alpha} e^{\alpha} - \frac{D}{2\alpha D}, \end{aligned}$$

Отсюда

$$\langle \sin^2 \vartheta_i \rangle = 1 - \frac{1}{2\beta Q D} e^{\beta Q} + \frac{1}{2\beta Q}. \quad (24)$$

Так как $Q = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \vartheta_i \rangle$, мы получили интегральное уравнение, с помощью которого можно найти $Q(T)$ для различных значений параметра $-\beta = \frac{3}{2} \frac{A_0}{V^2 kT}$.

Условие самосогласования можно записать так:

$$\langle \sin^2 \vartheta_i \rangle = \langle \sin^2 \vartheta \rangle. \quad (25)$$

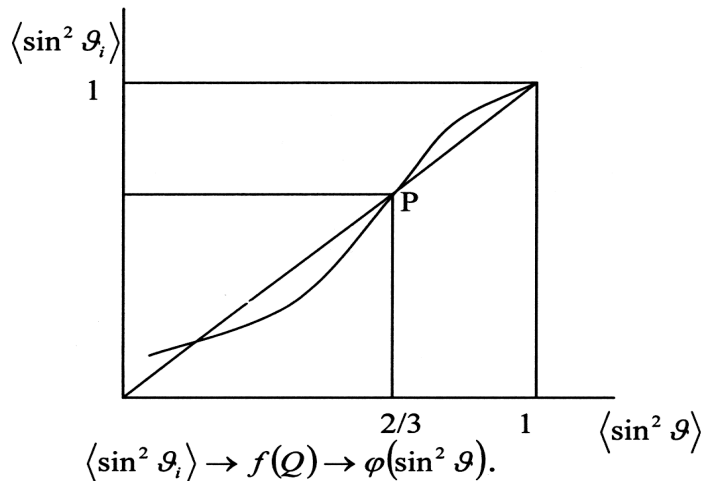


Рис.25. Условие самосогласования. Точка P соответствует изотропной фазе

Средняя ориентация любой молекулы должна совпадать со средней ориентацией других молекул. Полученное уравнение может быть численно проинтегрировано: число решений зависит от параметра β .

Для $\sin^2 \vartheta = \frac{2}{3}$ $Q = 0$.

Параметр β зависит от температуры согласно формуле $\beta = \frac{3 A_0}{2 V^2 k T}$, т.е. если T падает, то β растет.

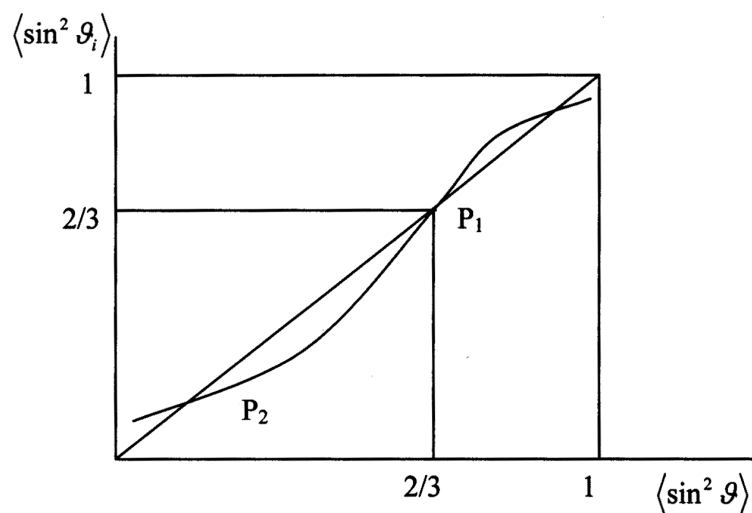


Рис.26. Точки пересечения соответствуют возможным решениям уравнения (24) совместно с уравнением (25)

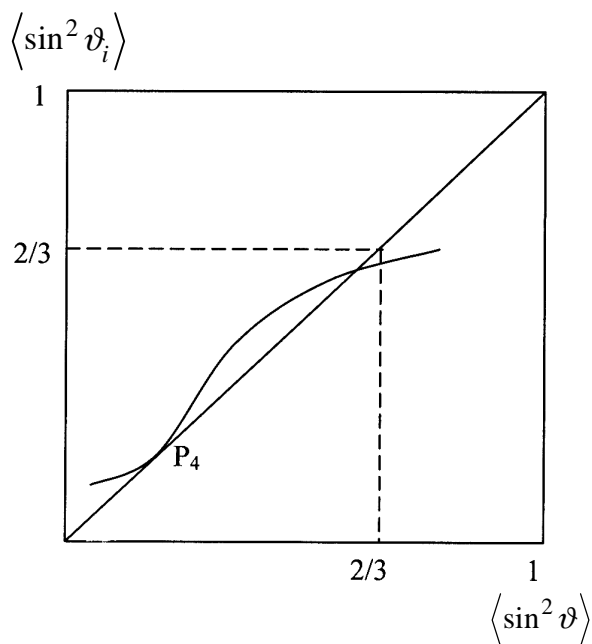


Рис.27. К определению температуры $T^*(P_4 \rightarrow T^{**})$

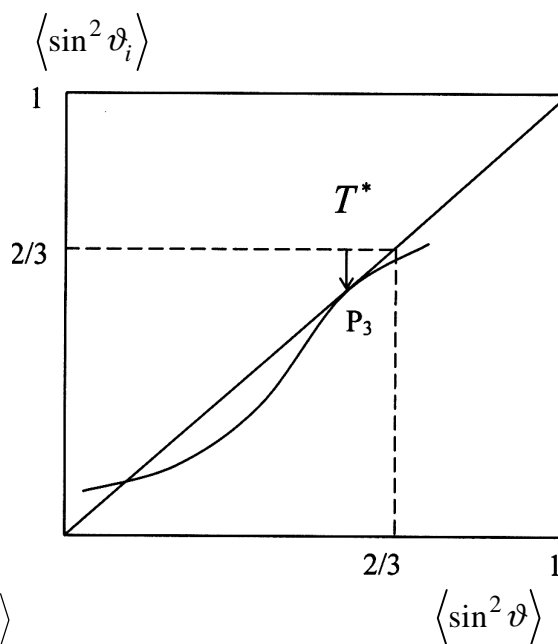


Рис.28. Определение T^*

Точки пересечения на графиках соответствуют состояниям равновесия. Точки P_4 и P_3 на рисунках 27 и 28 соответствуют температурам T^{**} и T^* .

При $\sin^2 \vartheta > \frac{2}{3}$, параметр порядка $Q < 0$. Это соответствует случаю перпендикулярной ориентации: $\bar{a} \perp \bar{n}$.

При $\sin^2 \vartheta < \frac{2}{3}$, $Q > 0$ — соответствует нематической фазе

При температуре перехода T_c одновременно выполняется $\left. \begin{matrix} Q = 0 \\ Q > 0 \end{matrix} \right\}$. При этом $\beta = \frac{3}{2} \cdot 4,54$.

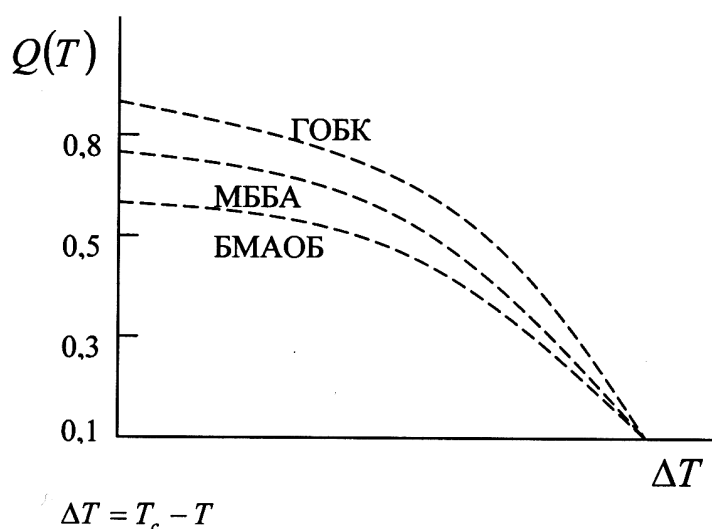


Рис.29. Изменение параметра порядка для ЖК – ГОБК, МББА, БМАОБ с изменением относительной температуры

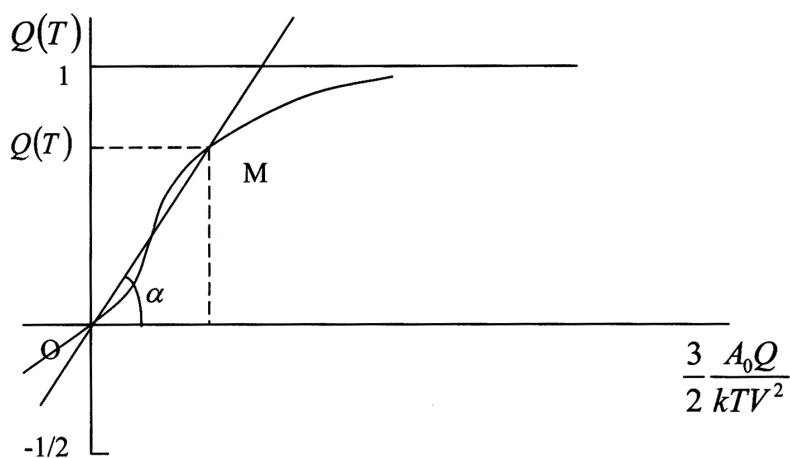


Рис.30. Графическое решение уравнения $tg \alpha = \frac{2kTV^2}{3A_0}$

В теории Майера–Заупе предполагается, что внутренняя энергия $u = \frac{A_0}{V^2}$ и не зависит от T , поэтому получаем, что

$$\beta = \frac{3}{5} \cdot 5 \text{ — наибольшее, если } T \text{ — наименьшая;}$$

$$\beta = \frac{3}{5} \cdot 4,49 \text{ — наименьшее, если } T \text{ — наибольшая.}$$

Если kTV^2/A_0 мало, уравнение имеет два решения: точка М на графике рис. 30 соответствует нематической фазе, точка О – изотропной фазе. T_c — определяется равенством:

$$\frac{kT_c V^2}{A_0} = \frac{1}{4,55}, \text{ откуда } T_c = \frac{A_0}{4,55kV^2}.$$

Если $T < T_c$, то устойчива нематическая фаза, если $T > T_c$ — устойчива изотропная фаза.

При $T = T_c$ — переход первого рода.

Для параметра порядка в точке фазового перехода получается универсально значение $Q_c = 0,4292$.

Таким образом, по теории Майера–Заупе значение Q_c должно быть одинаковым для всех нематических кристаллов при переходе из нематической фазы в изотропную.

Теория Майера–Заупе дает качественно удовлетворительное согласие с экспериментом. Она хорошо описывает переход из изотропной в нематическую фазу, предсказывает перегрев и переохлаждение. Зависимость F от Q имеет тот же вид, что и в теории Ландау–Де Жена.

Основные допущения теории Майера–Заупе:

1. При введении понятия самосогласованного поля теория пренебрегает угловыми корреляциями между соседними молекулами.

2. Силы отталкивания и силы притяжения постоянных диполей (если они присущи молекулам) не учитываются.

3. Учитывается только диполь-дипольное дисперсионное взаимодействие.

4. Предполагается, что все молекулы находятся в основном энергетическом состоянии.

5. Задача сферически симметрична.

Суммирование по окружающим молекулам при сферической симметрии справедливо лишь для удаленных молекул, таким образом, эффекты ближнего порядка не учитываются.

При сравнении с экспериментом наблюдаются значительные расхождения экспериментальных данных с теоретическими расчетами удельной теплоемкости C_V и коэффициента изотермической сжимаемости β_T в нематической фазе.

В теории Майера–Заупе предполагается, что энергия взаимодействия (параметр A_0) не зависит от T , в этом случае Q будет универсальной функцией от T/T_c . Однако дополнительные расчеты показывают, что на самом деле существует резкая зависимость A_0 от T .

Индийские физики Чандрасекхар и Мадхусудана рассматривали модель, в которой предполагается, что молекулы образуют малые кластеры по 2-3 молекулы в каждом, и что потенциал отдельной взаимодействующей частицы соответствует потенциалу кластера. В этом случае получаются разумные значения для C_V и β_T .

3.3. Моделирование ЖК-фазы с помощью машинных экспериментов

Теория Майера–Заупе, основанная на введении самосогласованного поля пренебрегает угловыми корреляциями между соседними молекулами (стержнями), которые существенны вблизи точки фазового перехода.

На эти вопросы могут дать ответ точные машинные расчеты для частиц различной формы. Поэтому получили широкое распространение машинные эксперименты, позволяющие решать статистические задачи определения структуры и термодинамических свойств системы большого числа частиц.

Например, в одной из работ такого рода*) была изучена трехмерная модель жидкого кристалла методом молекулярной динамики. Основным образцом содержал 100 эллипсоидов вращения.

На грани образца накладывались периодические граничные условия, что позволило изучать бесконечно большую систему.

Потенциал парного взаимодействия рассматривался в трех видах:

1) потенциал “мягкого” отталкивания Φ_1 для анизотропных частиц в зависимости от их взаимной ориентации и r_{12} ;

*) Цыкало А.Л., Багмет А.Д. (1976).

2) модифицированный потенциал Φ_2 Леннарда-Джонса, параметры которого зависят от ориентации взаимодействующих частиц;

3) потенциал отталкивательного типа Φ_3 — отталкивательная часть потенциала Леннарда-Джонса.

Положение эллипсоидов задавалось пятью координатами — тремя декартовыми координатами и двумя полярными углами, характеризующими ориентацию длинной оси молекулы. В ходе расчетов делались проверки соответствия полной энергии термодинамическому равновесию системы. Найдены автокорреляционные функции, ориентационный параметр порядка, внутренняя и полная энергии.

Как можно видеть (рис. 32), функция распределения центров тяжести частиц жидко-кристаллической системы в слое $2,5\sigma_0$ имеет типично жидкостной характер — дальнего порядка нет.

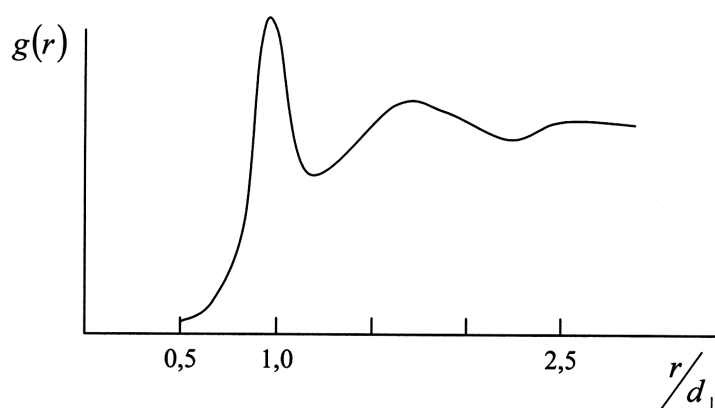


Рис.32. Расчет функции радиального распределения

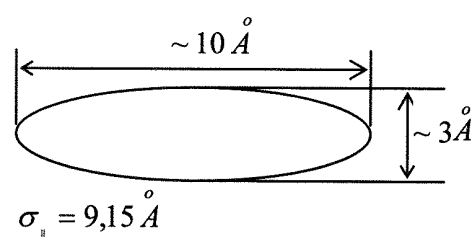


Рис. 33. Типичные размеры молекулы ЖК

Для ПАА параметры для вычисления потенциала Φ_1 были взяты равными: $\sigma_{\perp} = 2,37 \text{ \AA}$, $\epsilon_0/k = 3730 \text{ К}$, $\epsilon_0/k = 3730 \text{ К}$.

Параметр порядка S оказался ближе всего к экспериментальным значениям для расчетов с потенциалом Φ_3 (мягкого отталкивания).

Это позволяет сделать вывод, что основную роль в установлении ориентационной упорядоченности играют отталкивательные силы. Поэтому основные качественные особенности могут быть предсказаны на основе изучения модели твердых частиц или частиц с “мягким” отталкиванием.

I.4. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Еще самые первые наблюдения жидких кристаллов показали, что эти вещества хотя и обладают свойствами жидкостей, но в то же время имеют сильное двулучепреломление.

Образец жидкого кристалла мутный. Ранее это объясняли тем, что имеется большое число роев — областей, в которых молекулы ориентированы одинаковым образом, и эта ориентация изменяется от участка к участку хаотически.

Исходя из теории континуума мезофаза рассматривается как непрерывное состояние, изменения параметра порядка гладкое.

Можно говорить о существовании областей (роев) только в изотропной фазе, где существуют циботаксические группы, в которых молекулы локально остаются параллельными друг другу. Эта локальная упорядоченность существует до некоторого характерного расстояния $\xi(T)$ — длины когерентности. Поэтому более правильно объяснять мутность образцов рассеянием света на флуктуациях ориентации молекул.

Это объясняет также, почему принято исследовать это состояние в тонких ориентированных слоях, где, в основном, проявляются все интересные эффекты жидких кристаллов.

Все основные закономерности были обнаружены при наблюдении тонких слоев жидкокристаллического препарата в слоях $\sim 10 \div 100$ микрон.

Существуют различные способы получения однородно ориентированных образцов — планарная, гомеотропная и закрученная ориентации.

Одно из первых теоретических описаний свойств жидкокристаллической фазы было сделано в рамках теории упругости. Ее создатели — Цохер и Озеен (1933 г.) и в современном виде — английский физик Франк (1950-е гг.).

Теория упругости основывается на том факте, что в жидком кристалле существует корреляция направлений ориентации длинных осей молекул. Это означает, что если по какой-либо причине произошло небольшое нарушение согласованной ориентации молекул в соседних точках, то возникнут силы, которые будут стараться восстановить порядок, т.е. согласованную ориентацию молекул. Исходной микроскопической причиной таких возвращающих сил является силы взаимодействия между отдельными молекулами.

Феноменологическая теория упругости не рассматривает молекулярные аспекты строения жидких кристаллов, а описывает их как сплошную среду с упругими свойствами.

4.1. Изгибные деформации жидкокристаллических слоев. Модули Франка

В основе теории упругости жидких кристаллов лежит экспериментальный факт, что для этих сред деформации сжатия и растяжения малы, а деформация сдвига приводит к течениям.

Поэтому рассматриваются изгибные деформации.

Наиболее устойчивым в термодинамически равновесном состоянии жидкого кристалла является одинаковое по всему образцу упорядоченное состояние. Если жидкий кристалл деформируется (с помощью поверхности, полей E и H), то длинные оси молекул будут иметь различные направления в разных частях объема.

Для деформированного образца для описания преимущественного направления ориентации в каждой точке объема применяется поле локальных директоров $\vec{n}(r)$. В каждой точке образца рассматривается сопутствующая система координат с началом в данной точке. \vec{n}_0 — локальный директор направлен по оси z сопутствующей системы координат. Искажение поля директора описывается производными изменений директора по координатам $a_i = \partial n_i / \partial x_k$.

Все деформации, которые можно наблюдать экспериментально, имеют протяженность много большую линейных размеров молекул.

В отличие от твердого тела, в жидкокристаллической среде нет деформации растяжения и сжатия слоев, так как происходит проскальзывание слоев. Деформация кручения не приводит к сдвигу, появляется только поворот молекулярных осей.

В жидких кристаллах различаются шесть видов элементарных деформаций. Все деформации являются изгибовыми.

1. Поперечный изгиб (splay – веерный).

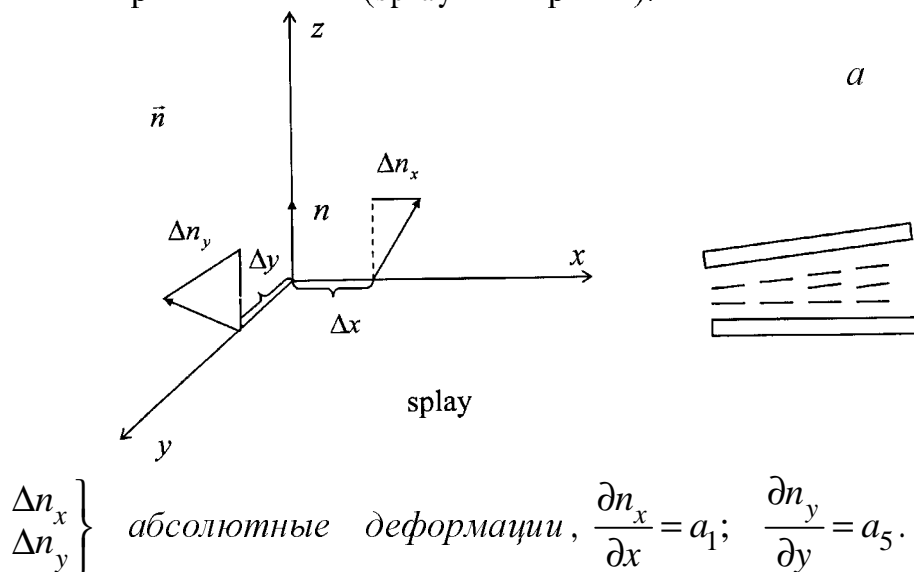
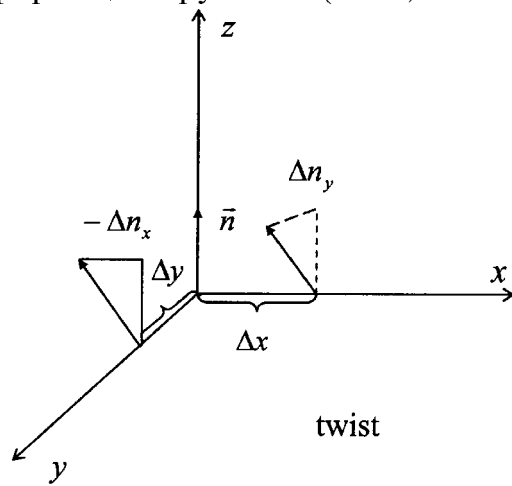


Рис. 34, а. К расчету величины деформации

2. Деформация кручения (twist).

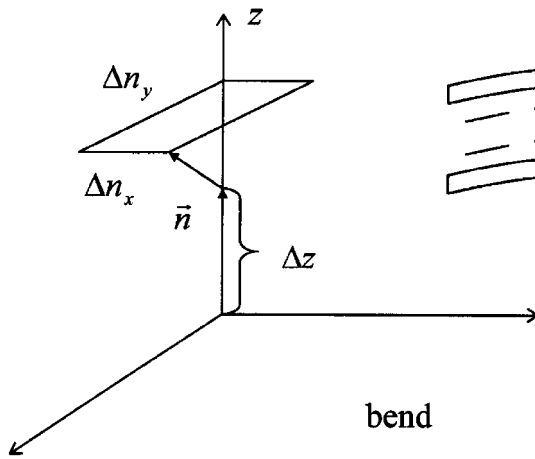


б

twist

$$-\frac{\partial n_x}{\partial z} = a_2; \quad \frac{\partial n_y}{\partial z} = a_1.$$

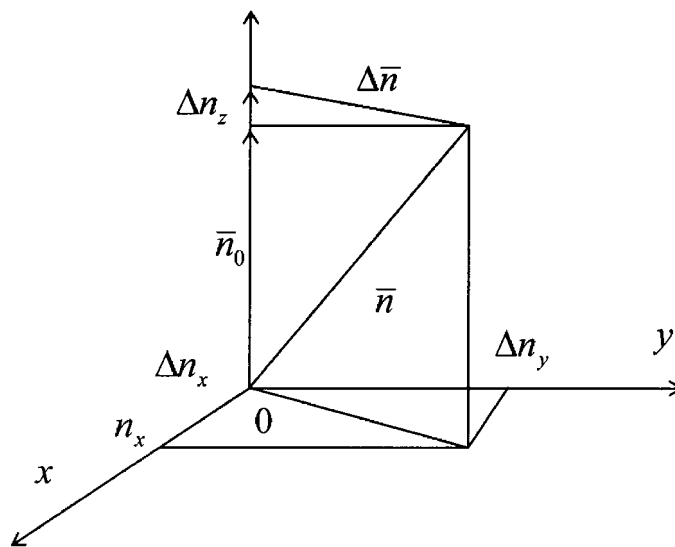
3. Деформация продольного изгиба.



в

bend

$$-\frac{\partial n_x}{\partial z} = a_3; \quad \frac{\partial n_y}{\partial z} = a_6.$$



г

Рис. 34, б, в, г. К расчету величины деформации

Абсолютное изменение директора в некоторой точке O (рис. 34, z): $\Delta \vec{n} = \vec{n} - \vec{n}_0$, $n_x = \Delta n_x$, $n_y = \Delta n_y$. Из рис. 34, z видно, что $n^2 = \Delta n_x^2 + \Delta n_y^2 + (n_0 - \Delta n_z)^2$, $n^2 = \Delta n_x^2 + \Delta n_y^2 + n_0^2 - 2n_0 \Delta n_z + \Delta n_z^2$, $n \sim n_0$, поэтому $\Delta n_z \sim \frac{\Delta n_x^2 + \Delta n_y^2}{2n_0}$ — величина второго порядка малости.

Величиной Δn_z обычно пренебрегают, и компоненты директора для малых деформаций $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ можно записать так:

$$\begin{aligned} n_z &= 1 + O(r^2), \\ n_x &= a_1 x + a_2 y + a_3 z + O(r^2), \\ n_y &= a_4 x + a_5 y + a_6 z + O(r^2), \end{aligned}$$

или в виде матрицы

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ a_4 & a_5 & a_6 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Тензор изгибовых деформаций $\left(a_i = \frac{\partial n_i}{\partial x_i} \right)$ имеет 9 компонент, но, так как $\Delta n_z \sim 0$, то их остается 6.

Однородное по всему образцу состояние жидкого кристалла является термодинамически равновесным, и, следовательно, характеризуется минимумом свободной энергии. Деформированное состояние уже не равновесно: $F = F_0 + \Delta F$, здесь F_0 — свободная энергия недеформированного образца, ΔF — энергия изгибовых деформаций, или упругая энергия изгибовых деформаций.

Если изгибовые деформации малы, то плотность свободной энергии можно разложить в ряд по степеням деформаций:

$$F = F_0 + \sum k_i a_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{ij} a_i a_j. \quad (26)$$

Данное уравнение является аналогом закона Гука, согласно которому малые изгибовые деформации пропорциональны изгибовым напряжениям. Коэффициенты k_i и k_{ij} играют роль упругих постоянных, при этом тензор k_{ij} — симметричный: $k_{ij} = k_{ji}$.

(Возможно 6 упругих постоянных k_i и 36 — k_{ij}).

Константы k_i и k_j называются модулями упругости Франка.

Результирующее уравнение для плотности свободной энергии деформированного образца будет зависеть от конкретного вида симметрии жидкого кристалла. Для нематических кристаллов ($\bar{n} = -\bar{n}$, молекулы не хиральны) k_1 и $k_2 = 0$.

Для холестерических кристаллов $k_2 \neq 0$.

С учетом значений a_1 , a_2 и т.д. плотность свободной энергии (в эрг/см³) может быть выражена:

$$F = F_0 - \frac{1}{2} \left[k_{11} \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 + k_{22} \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} + \frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 + k_{33} \left(\left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right) \right]$$

$$\begin{matrix} (a_1 + a_5)^2 & (-(a_2 + a_4))^2 & a_3^2 + a_6^2 \end{matrix}$$

Можно представить это уравнение в векторной форме. Так как

$$\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} = \operatorname{div} n,$$

$$\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} = (001) \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & 0 \\ n_x & n_y & 1 \end{vmatrix} = (n \cdot \operatorname{rot} n),$$

то вклад деформаций можно записать в векторной форме:

$$\left(\frac{\partial n_x}{\partial z} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 = (\operatorname{div} \bar{n})^2 \quad (\text{splay})$$

$$\left(-\frac{\partial n_x}{\partial y} + \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 = (\bar{n} \cdot \operatorname{rot} \bar{n})^2 \quad (\text{twist})$$

$$\left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 = [\bar{n} \cdot \operatorname{rot} \bar{n}]^2 \quad (\text{bend})$$

Для нематической фазы энергия, приходящаяся на 1 см³, (плотность энергии) F выражается формулой:

$$F = \frac{1}{2} k_{11} (\operatorname{div} \bar{n})^2 + \frac{1}{2} k_{22} (\bar{n} \cdot \operatorname{rot} \bar{n})^2 + \frac{1}{2} k_{33} [\bar{n} \cdot \operatorname{rot} \bar{n}]^2. \quad (27)$$

Для холестерических кристаллов имеется постоянное кручение, поэтому вместо k_{22} имеем: $k_{22} (\bar{n} \cdot \operatorname{rot} \bar{n} + k_2/k_{22})^2$, где

$k_2/k_{22} = q_0$ — волновой вектор холестерической спирали, $q_0 = 2\pi/L$. Поскольку n — безразмерная величина, то упругие постоянные деформаций k_{11} (splay), k_{22} (twist), k_{33} (bend) имеют размерность энергии, деленной на длину — эрг/см [дина].

k имеет порядок u/a , где u — энергия взаимодействия между молекулами, a — молекулярный размер.

Расчет показывает, что, если $u \sim 2$ ккал/моль = 0,1 эВ = 10^3 К \cong $\cong 1,4 \cdot 10^{-13}$ эрг и $a \approx 14 \text{ \AA}$, то

$$k \sim \frac{1,4 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}}{1,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}} \approx 10^{-6} \text{ дин.}$$

Для ППА значения констант упругости, измеренные в нематической фазе при 120 °С, равны:

$$\begin{aligned} k_{11} &= 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ дин,} \\ k_{22} &= 0,43 \cdot 10^{-6} \text{ дин,} \\ k_{33} &= 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ дин.} \end{aligned}$$

Для МБА, соответственно:

$$\begin{aligned} k_{11} &= 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ дин,} \\ k_{22} &= 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ дин,} \\ k_{33} &= 7,45 \cdot 10^{-6} \text{ дин.} \end{aligned}$$

Таким образом, нематический кристалл легче всего подвергнуть деформации кручения. Как видно из расчета, коэффициент упругости деформации продольного изгиба много больше остальных.

Наглядно это легко понять, если рассматривать молекулы в виде твердых стержней.

Для качественного рассмотрения иногда пользуются одноконстантным приближением:

$$k_{11} = k_{22} = k_{33} = k,$$

и энергия искажения имеет вид $\Phi = \frac{1}{2}k \left((\text{div } n)^2 + (\text{rot } n)^2 \right)$.

Упругие постоянные или модули Франка учитываются практически при всех расчетах устройств на жидких кристаллах.

Все искажения в жидкокристаллическом слое, происходящие под воздействием внешних полей, определяются его упругими свойствами.

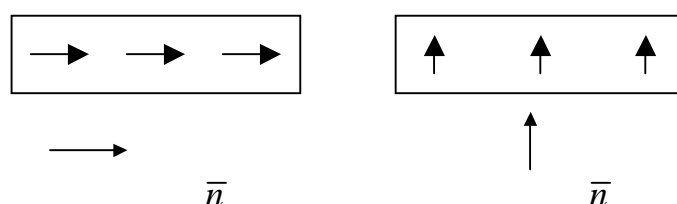
Интересно, что при изгибовых деформациях в жидкокристаллических пленках, состоящих из молекул с собственным дипольным моментом возникает полярная ось, при этом на электродах возникают электрические заряды.

Наблюдается также обратный эффект – возникновение деформации под действием низкочастотного переменного электрического поля. Это так называемый флексоэлектрический эффект (открыт в 1969 г.) – аналогия с передачей импульса по нервным волокнам.

1.5. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

5.1. Анизотропия электрических и магнитных свойств ЖК

Основные физические свойства жидких кристаллов исследовались в тонких ориентированных слоях. В тонком слое нематический жидкий кристалл будет аналогичен кристаллической пластинке, вырезанной различным образом:



Анизотропия формы молекул приводит к анизотропии их электрических свойств.

Значение поляризуемости молекул жидкого кристалла вдоль длинной оси отличается от ее значения в поперечном направлении. Диэлектрическая проницаемость жидкого кристалла описывается полярным тензором второго ранга ϵ_{ij} . Если привести тензор ϵ_{ij} к главным осям системы координат с $\vec{n} \parallel z$, то он будет иметь матрицу из двух отличных от нуля компонент:

$$\epsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{vmatrix}.$$

Диэлектрическая анизотропия определяется как $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, ϵ_{\parallel} — диэлектрическая проницаемость для поля, направленного вдоль директора, ϵ_{\perp} — перпендикулярно директору.

$\Delta\epsilon$ может быть как больше нуля, так и меньше нуля.

Для МББА $\epsilon \sim 2$, $\Delta\epsilon = -0,59$.

То есть для МББА $\epsilon_{\perp} > \epsilon_{\parallel}$ — отрицательная диэлектрическая анизотропия (рис. 35).

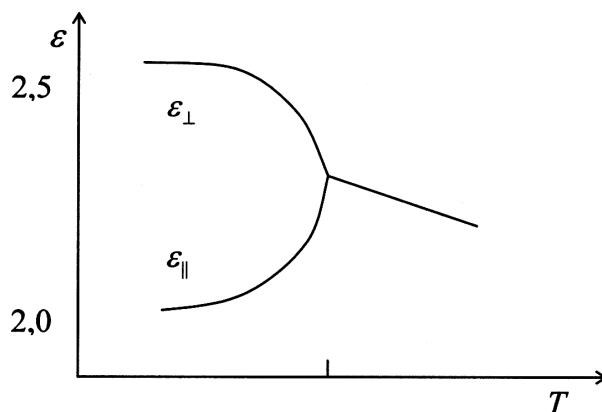


Рис. 35. Диэлектрическая анизотропия в МББА

Для этокси-бензилиден-амино-бензонитрила диэлектрическая анизотропия изменяется при переходе из нематической в смектическую фазу. Молекулы ЭБАБН полярны.

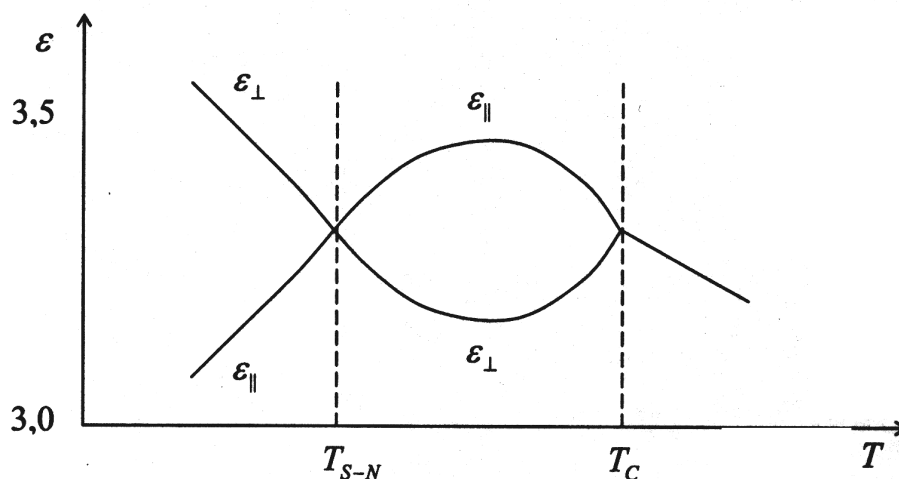


Рис.36. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в этокси-бензилиден-амино-бензонитриле (ЭБАБН)

В нематической фазе ЭБАБН продольные компоненты диполей упакованы антипараллельно — ϵ_{\parallel} уменьшается, в

сметической фазе поперечные диполи устанавливаются параллельно друг другу, при этом возрастает ϵ_{\perp} .

Диэлектрическая анизотропия в статических полях и при низких частотах для нематических жидких кристаллов может быть как больше нуля, так и меньше.

Анизотропия показателя преломления всегда больше нуля.

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_o$$

Это связано с тем, что показатель преломления жидкого кристалла не зависит от ориентационной части поляризуемости, а включает в себя только электронную и атомную составляющие. Поэтому на оптических частотах анизотропия Δn определяется только конфигурацией самих молекул.

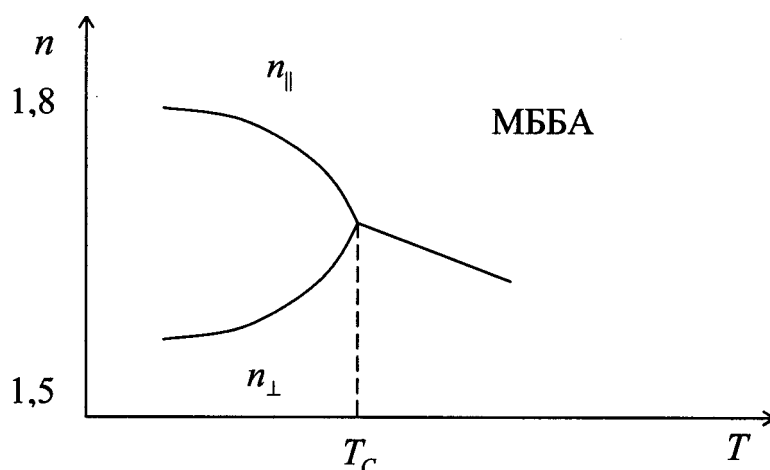


Рис.37. Температурная зависимость показателя преломления в МББА

Молекулы жидких кристаллов диамагнитны (магнитные восприимчивости отрицательны). Диамагнитные восприимчивости также описываются полярным тензором второго ранга

$$\chi_{ij} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix}$$

$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ — диамагнитная анизотропия может быть больше нуля и меньше нуля.

Для нематических и смектических жидких кристаллов $\Delta\chi > 0$, для холестерических — $\Delta\chi < 0$. $\Delta\chi \sim 10^{-7}$ ед.СГСМ.

5.2. Влияние внешних полей. Переходы Фредерикса

Во внешних электрических и магнитных полях ансамбль молекул жидкого кристалла стремится ориентироваться так, чтобы его ориентация соответствовала минимуму свободной энергии объема упорядоченных молекул.

Если $\Delta\varepsilon > 0$, то есть $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$, и, если направления приложенного поля \vec{E} не соответствует минимуму свободной энергии F , то молекулы в объеме образца стремятся установиться длинными осями $\parallel \vec{E}$ ($\vec{n} \parallel \vec{E}$), если $\Delta\varepsilon < 0$, они будут стремиться установиться $\perp \vec{E}$ ($\vec{n} \perp \vec{E}$). Аналогичные эффекты наблюдаются и в магнитных полях. Эти эффекты впервые были изучены Фредериксом, Цвекковым и Золиной и получили название «переходов Фредерикса». Эффекты носят пороговый характер, и это связано как раз с тем, что для изменения своей ориентации молекулам нужно преодолеть силы упругости. Если жидкий кристалл помещен во внешнее H -поле, то в дополнение к упругой энергии, появится слагаемое, описывающее взаимодействие поля H и жидкий кристалл,

$$F_M = -\frac{1}{2} \Delta\chi (\vec{n} \times \vec{H})^2.$$

Условия минимума F требуют, чтобы при $\Delta\chi < 0$ было $\vec{H} \perp \vec{n}$, а при $\Delta\chi > 0$ $\vec{H} \parallel \vec{n}$.

Фредериксом было впервые эмпирически установлено, что существует предельная минимальная толщина слоя, для которой при данной величине H_c еще наблюдается переориентация, то есть $d_0 H_c = \text{const}$.

Величина H_c должна быть достаточна для преодоления сил сцепления молекул с опорными поверхностями.

Эта предельная толщина, или предельное расстояние до опорной поверхности, ближе которого H -поле не влияет на ориентацию молекул называется магнитной длиной когерентности.

В случае H -поля магнитная длина когерентности

$$\xi_M = \frac{1}{H} \left(\frac{k}{\Delta\chi} \right)^{1/2}. \quad (28)$$

Оценки дают следующие значения: $k = 10^{-6}$ дин, $\Delta\chi = 10^{-7}$ ед. СГСМ, $H = 10^4$ Э $\xi_M \approx 3\mu$ — на таком расстоянии от опорной поверхности молекулы будут ориентироваться магнитным полем.

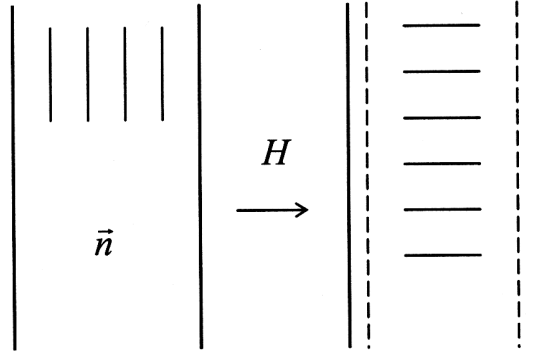


Рис. 38. Нематический кристалл с планарной ориентацией в магнитном поле

Для случая splay-деформации (поперечный изгиб) имеем $H_c = \frac{\pi}{a} \left(\frac{k_{\parallel}}{\Delta\chi} \right)^{1/2}$, где a — толщина слоя жидкого кристалла.

Аналогичная ситуация наблюдается и при наложении электрического поля, только в этом случае учитывается диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$.

Для $\Delta\epsilon > 0$ энергетически выгодна ориентация длинных осей молекул по полю, для $\Delta\epsilon < 0$ — перпендикулярно полю.

Пороговая напряженность поля $E_c = \frac{\pi}{a} \left(\frac{4\pi k}{\Delta\epsilon} \right)^{1/2}$, при этом критическое напряжение $V_c = \pi \left(\frac{4\pi k}{\Delta\epsilon} \right)^{1/2}$ и не зависит от толщины слоя кристалла.

Электрическая длина когерентности

$$\xi_E = \frac{1}{E} \left(\frac{4\pi k}{\Delta\epsilon} \right)^{1/2}. \quad (29)$$

Для $\Delta\epsilon \approx 0,1$ $V_c \approx 2$ В.

Если приравнять $\xi_H = \xi_E$ (сравнить действия электрического и магнитного полей), то можно записать: $E = \left(\frac{4\pi\Delta\chi}{\Delta\epsilon} \right)^{1/2} H$.

Расчет показывает, что поле $H \approx 1$ эрстед равносильно по воздействию напряженности поля ≈ 1 В/см.

Для холестерической спирали при воздействии H -поля наблюдается возникновение так называемых 180° -ных стенок.

$$H_c = \left(\frac{\pi^2}{2L} \right) \left(\frac{k_{22}}{\Delta\chi} \right)^{1/2}, \quad E_c = \left(\frac{\pi^2}{2L} \right) \left(\frac{4\pi k_{22}}{\Delta\varepsilon} \right)^{1/2}. \quad (30)$$

Если $k_{22} \sim 10^{-6}$ дин, $\Delta\chi \sim 10^{-7}$ ед. СГСМ, $L \sim 2 \cdot 10^{-3}$ см, то $H_c \approx 15$ кЭ. L — длина холестерической спирали.

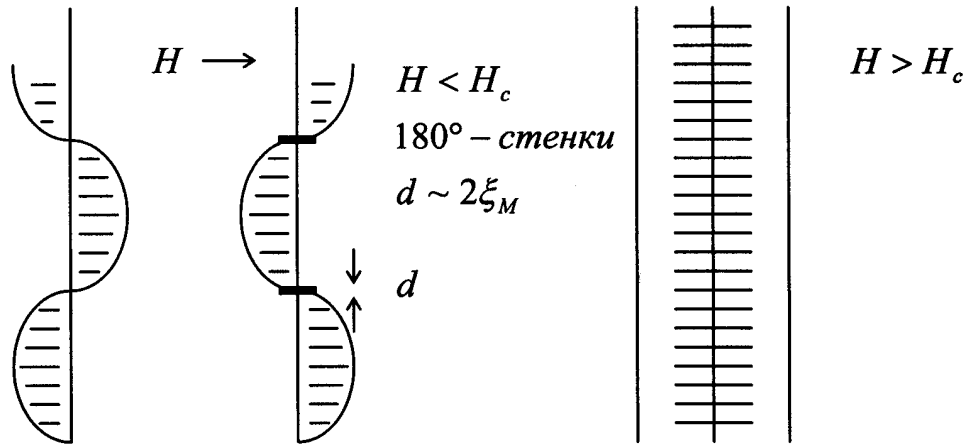


Рис. 39. Холестерическая спираль в магнитном поле. Появление 180° -ных стенок

На этих эффектах основаны принципы работы электрооптических ячеек.

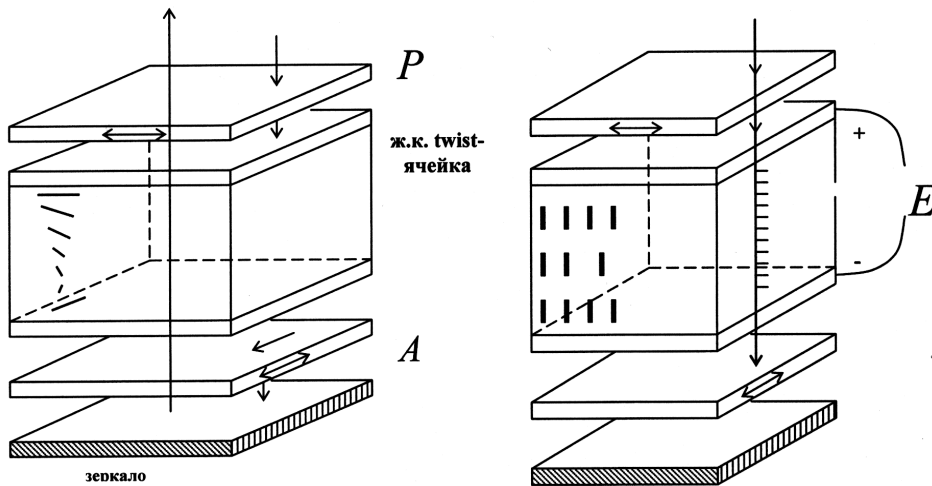


Рис.40. Электрооптическая твист-ячейка

Возможно создание ячеек с переключением цвета. В такую ячейку вносится дихроичный краситель («гость»), спектр поглощения которого зависит от поляризации падающего света.

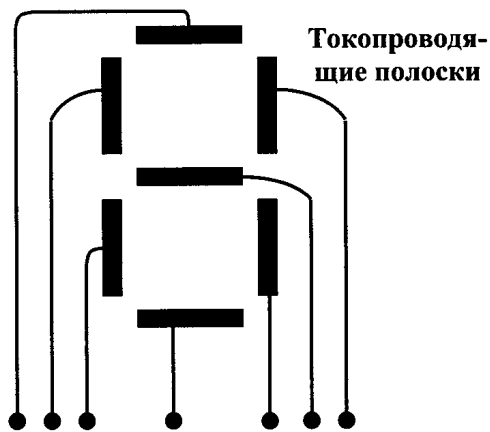


Рис. 41. Элемент жидкокристаллического экрана с электрооптическими ячейками

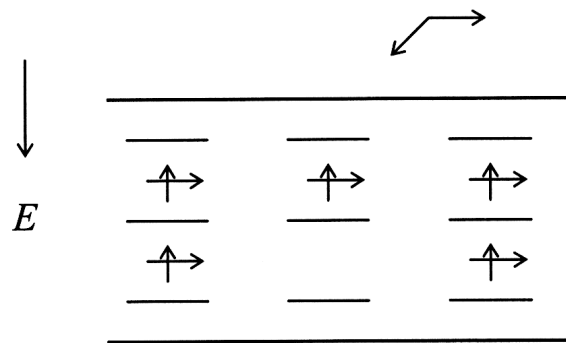


Рис. 42. Ячейка "гость-хозяин"

Ионная проводимость жидкого кристалла $\sigma \sim 10^{-8} \div 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Анизотропия проводимости $\sigma_{//} / \sigma_{\perp} \sim 1,5$.

С помощью жидких кристаллов возможно создание экранов и табло.

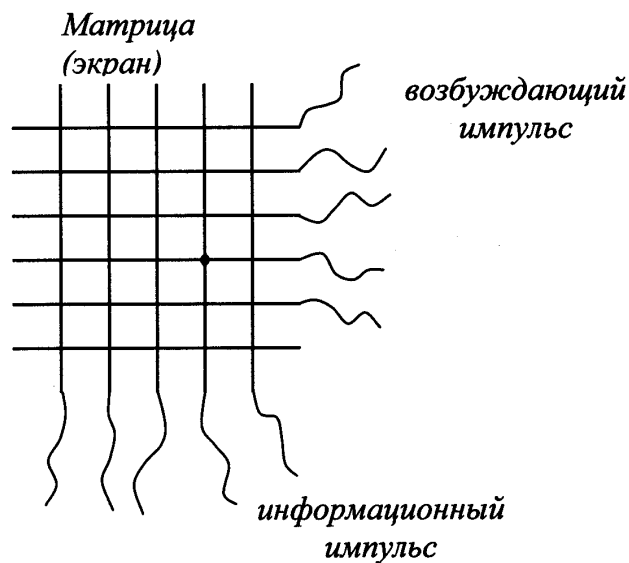


Рис. 43. Экран на жидком кристалле

Яркость элементов экрана обусловлена амплитудой информационных импульсов.

При наложении электрического поля в слое жидкого кристалла начинает течь ток, что приводит к переориентации вектора директора и появлению так называемых доменов.

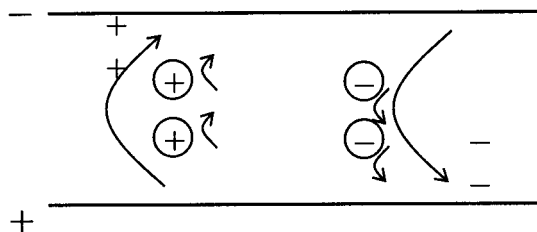


Рис. 44. Домены. Ток в жидких кристаллах приводит к переориентации \bar{n}

Группы ионов двигаются под действием поля, появляется поток (замкнутые вихри — домены).

Холестерические жидкие кристаллы различаются право и лево закрученными спиралью. При добавлении в нематический жидкий кристалл холестерического соединения можно создать т.н. холестерический нематик, длина спирали которого может достигать величин $L \approx 3000 \div 5000 \text{ \AA}$.

1.6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Специфика строения молекул и межмолекулярные взаимодействия в жидких кристаллах приводят к существованию многообразных форм теплового молекулярного движения — трансляционных движений, вращательных движений вокруг различных осей, а также более сложных коллективных коррелированных движений.

Молекулы жидких кристаллов обладают высокой вращательной и трансляционной подвижностью, в то же время коррелированные движения, связанные с существованием больших молекулярных комплексов с преимущественной ориентацией молекул, представляют собой сравнительно медленные процессы. Характерные времена релаксации этих процессов могут отличаться на несколько порядков (от 10^{-12} до 10^{-6} с).

Динамика молекулярных процессов в жидкокристаллических средах в столь широком интервале частот не может быть изучена с помощью какого либо одного физического метода. С этой целью возможно использование таких методов, как, например, распространение ультразвуковых волн, спектроскопия рассеяния Мандельштама–Бриллюэна, поляризованная люминесценция и т.д.

Эти методы позволяют исследовать различные области спектра молекулярной подвижности, причем каждый из них может дать информацию только об одной из форм движений — трансляционной или вращательной.

6.1. Ультразвуковые свойства жидких кристаллов

К настоящему времени в литературе накоплен обширный материал по ультразвуковым свойствам жидких кристаллов в области частот порядка 10^7 - 10^8 Гц*).

Процессы распространения звуковых волн в этих средах достаточно сложны и поняты только частично. Экспериментальные исследования показали, что акустические свойства жидких кристаллов проявляют резко выраженную анизотропию. На очень низких частотах (много ниже 1 МГц) продольные волны распространяются в ЖК со скоростью, не зависящей от направления c_o . Функция c_o убывает с ростом температуры и имеет минимум вблизи точки перехода в изотропную жидкость.

Упругая волна нарушает первоначальную ориентацию молекул жидкого кристалла, при этом установление нового равновесного состояния носит релаксационный характер. Эффект переориентации сопровождается диссипацией энергии звука, определяемой объемной ζ , сдвиговой η и т.н. вращательной вязкостью, связанной с вращением директора, теплопроводностью и рассеянием звука на циботаксических группах — областях, в которых имеется согласованная ориентация молекул.

В диапазоне ультразвуковых частот в области перехода изотропная жидкость-жидкий кристалл (ИЖ-ЖК), коэффициент поглощения принимает максимальное, а скорость — минимальное значения. Вдали от перехода эти параметры изменяются с температурой незначительно. Механизм этих аномальных явлений заключается в том, что изменения давления в звуковой волне вызывают изменения характера флуктуаций параметра порядка, которые отстают по фазе от изменений давления. Аномалии поведения скорости и поглощения наблюдаются при переходе из нематической и холестерической фазы в изотропную, а также при переходе из холестерической фазы в смектическую.

На рис.45 приведены температурные зависимости скорости ультразвука на различных частотах в ЖК — децилоксибензойной кислоте (ДОБК), имеющей нематическую и смектическую фазу, а также скорости и поглощения в пара-азоксианизоле (ПАА). С ростом частоты упругих волн резкое уменьшение скорости в области фазовых переходов становится менее заметным.

Акустические свойства мезоморфных сред в области гиперзвуковых частот мало изучены.

*) Капустин А.П. (1973 г).

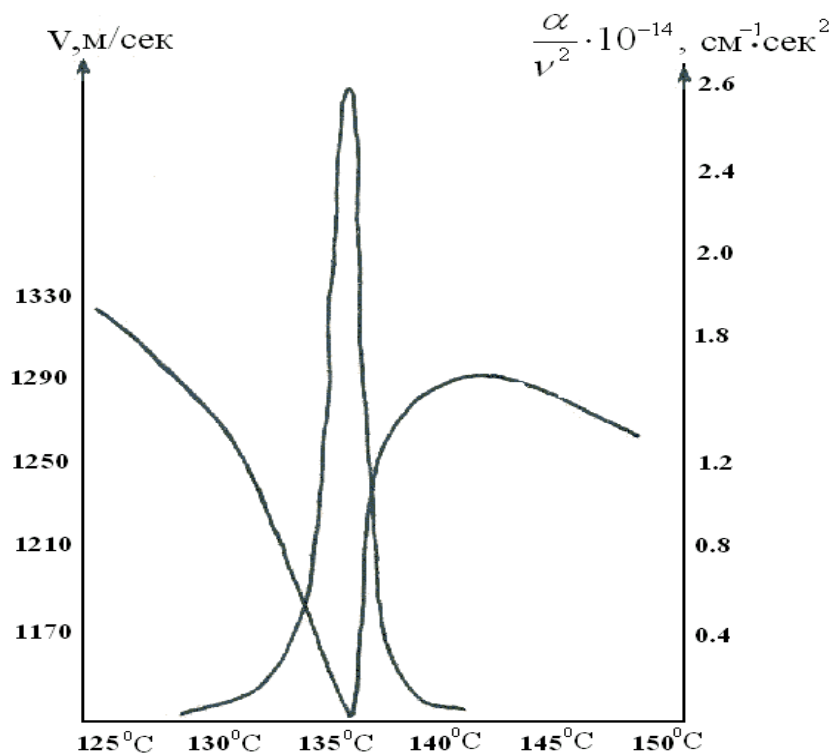
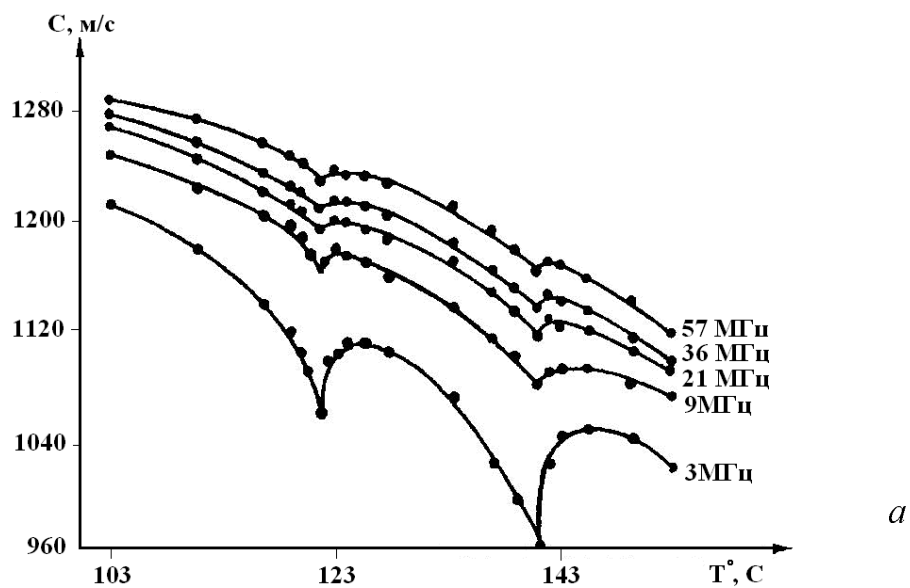


Рис. 45. Температурные зависимости: *а* — скорости УЗ при изменении частоты от 3 до 57 МГц ДОБК (Аникин А.М., Лазарева В.Т., Лагунов А.С., 1977); *б* — скорости и поглощения УЗ на частоте 2 МГц в ПАА (А.П.Капустин 1973)

Исследования акустических свойств жидких кристаллов различных типов с помощью метода бриллюэновского рассеяния в области гиперзвуковых частот (выше 10^{10} Гц) и сравнение ультра и гипер акустических данных позволяют изучать релаксационные процессы, в особенности, вблизи фазовых переходов.

6.2. Дисперсия скорости звука в ЖК

Анализ спектров тонкой структуры рассеянного света (рассеяния Мандельштама–Бриллюэна) позволяет получить данные об акустических свойствах жидких кристаллов на частотах порядка 1–8 ГГц.

Автором с сотрудниками были изучены особенности спектров рассеяния М-Б в изотропной фазе жидких кристаллов различных типов – нематических, смектических и холестерических. Структурные формулы исследованных соединений даны в табл. 1.

Жидкие кристаллы ПАА (пара-азоксианизол), метоксибензилиден-бутил анилин (МББА), этокси-бензилиден-бутил анилин (ЭББА), гексил-оксибензойная кислота (ГСОБК), октил-оксибензойная кислота (ООБК), пентил-цианобифенил (ПЦБ), пентил-фенил-циклогексан (ПФЦБ), гептил-оксибензойная кислота (ГПБК) относятся к нематическим жидким кристаллам. Наиболее изученными веществами являются МББА и ПЦБ, представляющие особый практический интерес, так как это одни из немногих соединений, которые при комнатной температуре находятся в жидкокристаллическом состоянии.

Жидкокристаллические соединения 4-н-гексил-оксифенил-4-ндецилоксибензоат (ГОФДОБ) и 4-нитрофенил-4-ноктилоксибензоат (НФООБ) образуют, кроме нематической фазы, ряд смектических фаз*).

Вещества ПЦБ и ПФЦГ обладают близким строением молекул — это двухкольчатые соединения с одинаковыми концевыми группами (алкильные и CN-группы), одно кольцо всегда фенильное, а другое является фенильным или циклогексановым. Геометрические размеры этих молекул практически одинаковы.

Особенностью спектров М-Б в мезоморфных соединениях является высокая интенсивность центральной компоненты по сравнению с боковыми (до $10-10^2$ раз) (рис.46).

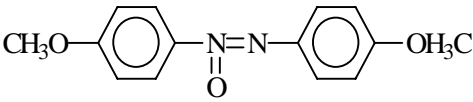
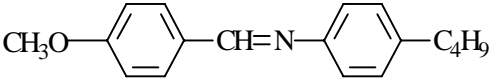
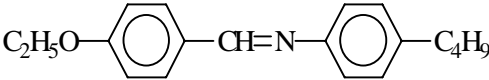
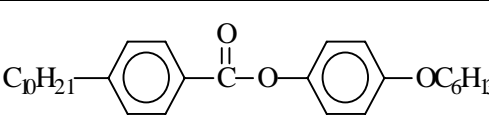
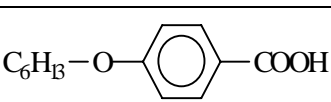
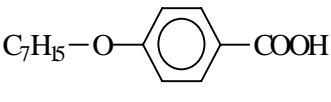
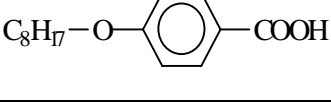
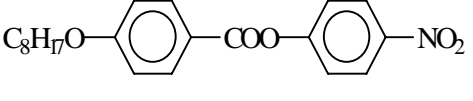
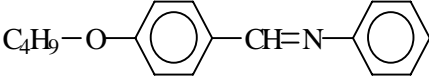
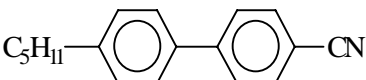
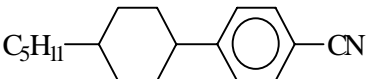
Из данных по смещению боковых компонент H_c (см^{-1}) рассчитывалась скорость гиперзвука $V_{гз}$ по формуле:

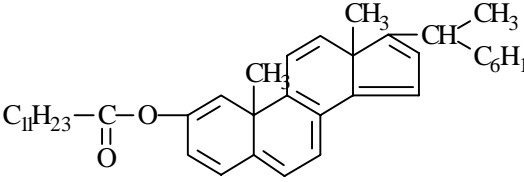
$$\Delta\omega = \left| \frac{\partial \omega}{\partial q} \right| |V_{гз}| = 2 n (\omega/c) |V| \sin \theta/2, \quad (31)$$

где $H = 2\pi f_{\text{см}}$, q — волновой вектор упругой волны, n - показатель преломления среды.

*) Martin-Luter-Univ. Forschungen uber flussige kristalle (НОРДОБ),1983.

Таблица 1

| № | Название соединения | Химическая формула ЖК | Температура перехода |
|----|---|--|---|
| 1 | ПАА пара- азоксианизол |  | $T_c = 135,5^\circ\text{C}$ |
| 2 | МБ1БА метоксибензили- дил-бутиланилин |  | $T_c = 39^\circ\text{C}$ |
| 3 | ЭББА этоксibenзилидил бутианилин |  | $T_c = 78^\circ\text{C}$ |
| 4 | ГОФДОБ гексилоксифе- нилдецилокси- бензоат |  | $T_c = 85,5^\circ\text{C}$ |
| 5 | ГСОБК гексилоксибен- зойная кислота |  | $T_c = 152,5^\circ\text{C}$ |
| 6 | ГПБК гептилоксибе- нойная кислота |  | $T_c = 147^\circ\text{C}$ |
| 7 | ООБК оксилоксибен- зойная кислота |  | $T_c = 146,8^\circ\text{C}$ |
| 8 | ИФООБ нитрофенил- оксиоктилокси- бензоат |  | $T_c = 65,4^\circ\text{C}$ |
| 9 | БАА бутилоксибензоат |  | $T_{к-иж} = 45^\circ\text{C};$ $T_{иж-сжк} = 23,9^\circ\text{C}$ |
| 10 | ПЦБ пентицианобифе- нил |  | $T_c = 35^\circ\text{C}$ |
| 11 | ПФЦГ пентилфенилцик- логексан |  | $T_c = 54^\circ\text{C}$ |

| | | | |
|----|--------------------------------|--|--------------------------|
| 12 | ХП холестерил пеларгонат |  | $T_c = 93^\circ\text{C}$ |
|----|--------------------------------|--|--------------------------|

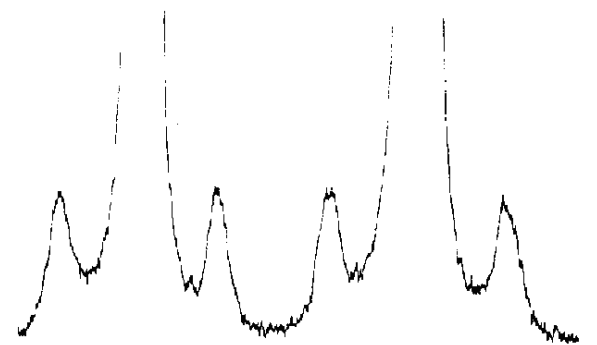


Рис.46. Спектры тонкой структуры рассеянного света в ГОФДОБ при $\Delta T = T - T_c = 5^\circ$

Сопоставление данных для температурной зависимости скорости гипер- и ультразвука показало, что практически для всех изученных веществ в изотропной фазе наблюдается значительная акустическая дисперсия (рис. 47).

Как правило, сравнение высокочастотных параметров, определяемых по спектрам МБ, с ультразвуковыми данными имеет тот недостаток, что образцы жидких кристаллов приготавливаются и эксплуатируются в различных условиях, при этом могут быть расхождения в чистоте образцов и температурах фазовых переходов. Этот недостаток может быть устранен, если с помощью одной методики исследовать вещество в широком частотном интервале.

С помощью оптического метода можно исследовать акустические параметры при различных частотах, меняя величину волнового вектора рассеянного света. С этой целью можно изменять длину волны возбуждающего света или угол между волновыми векторами рассеянного и падающего излучений. Оба эти способа были использованы в ряде исследований*).

Спектры Мандельштама–Бриллюэна были получены с помощью сканирующего интерферометра Фабри–Перо и He-Ne лазера при различных углах рассеяния θ , равных 30° , 40° , 58° , 90° , 100° и 164° . Это позволило исследовать частотные зависимости скорости и поглощения гиперзвука в диапазоне изменения частоты от ~ 1 до 6 ГГц.

Частотные зависимости скорости гиперзвука $V_{ГЗ}$ в изотропной фазе ГОФДОБ показаны на рис.48.

*) Петрова Г.П., Юмагузин Т.Х. // Химическая физика, 1984; Петрова Г.П., Мединцева Т.И. // Химическая физика, 1990.

Величина $V_{ГЗ}$ растет в диапазоне частот от 1 до $\sim 3,5$ ГГц и остается практически постоянной при более высоких частотах для всех значений ΔT .

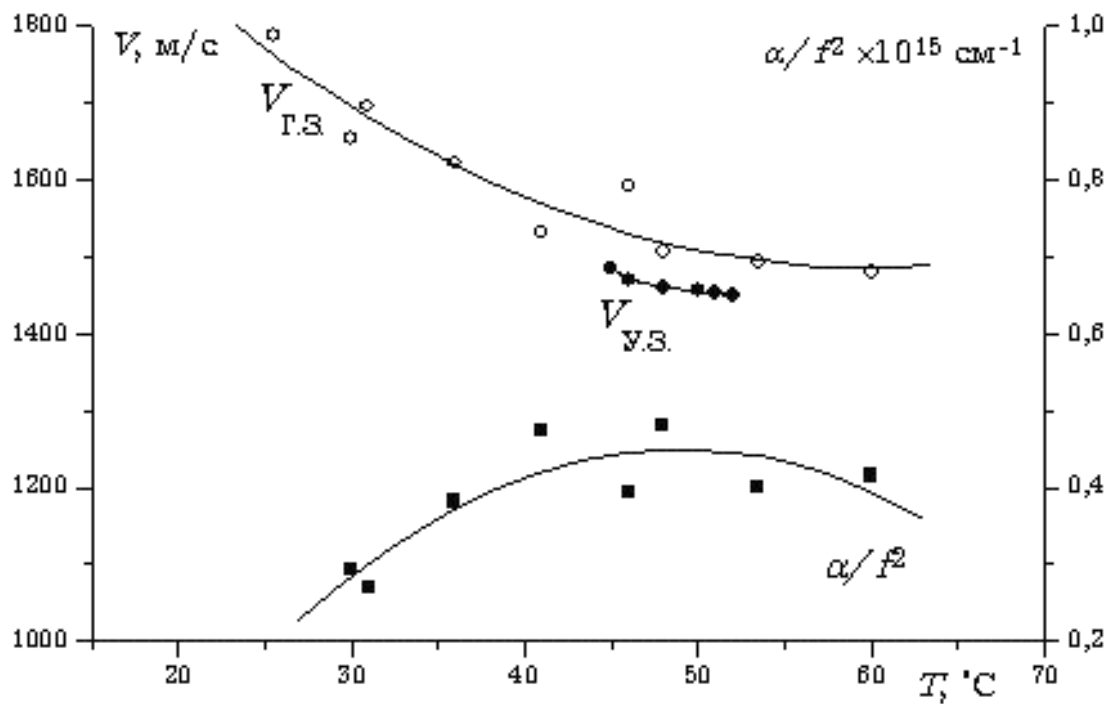
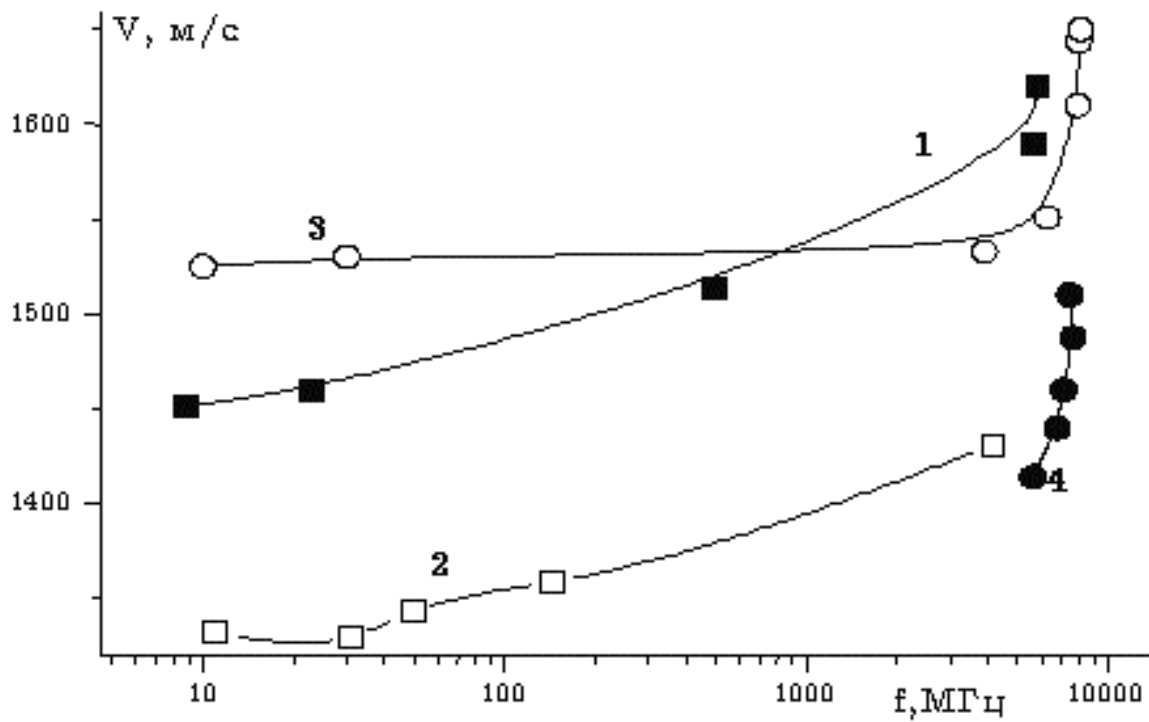


Рис.47. а — Частотные зависимости скорости звука в жидких кристаллах

МББА(1), ЭББА (2), ПЦБ (3) и ПФЦГ (4) при $\Delta T \cong 10^\circ\text{C}$. (Ультразвуковые данные взяты из работ *D.Eden et al // J. Chem. Phys. 1973*; *C.Clark and G.Bradberry // Phys. Lett. 1983*; *Hannissett S.D. et al // Ultrason Conf. 1981*); б — Температурные зависимости скорости и поглощения гиперзвука в монокрипном ББА (ультразвуковые данные — *Алехин Ю.С. // Акустический журнал, 1977*)

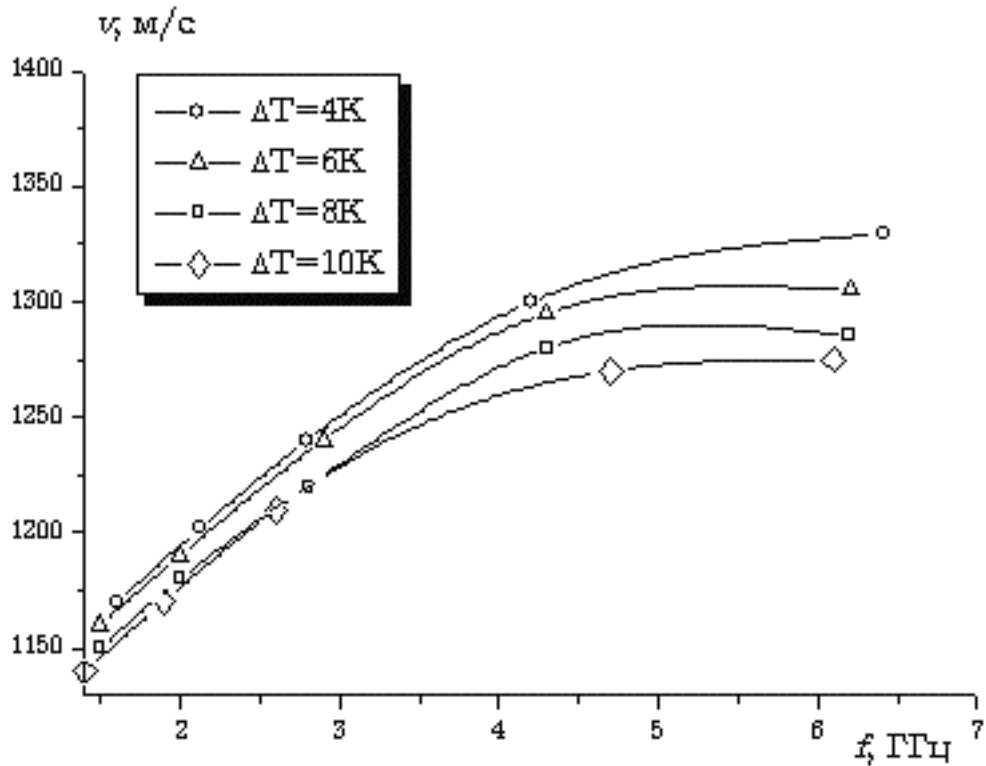


Рис.48 Частотные зависимости скорости гиперзвука в ГОФДОБ при различных температурах в изотропной фазе

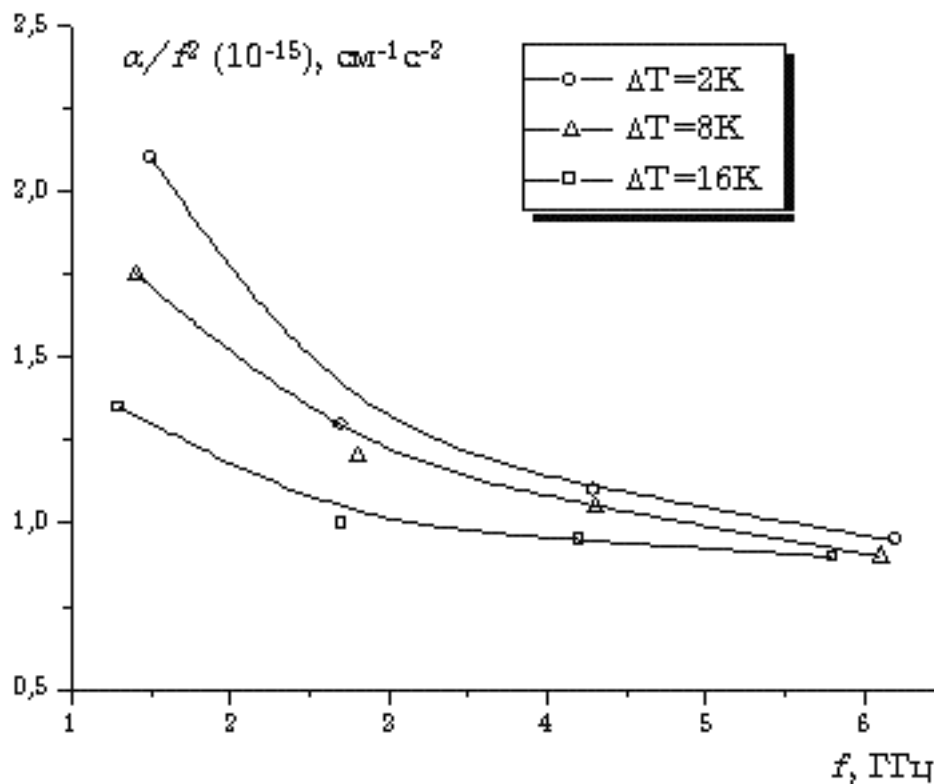


Рис.49. Частотная зависимость параметра поглощения в изотропной фазе ГОФДОБ

Частотные зависимости α/f^2 являются существенно нелинейными в области частот 1–3 ГГц (рис. 49). Такое поведение акустических параметров характерно для релаксационной области.

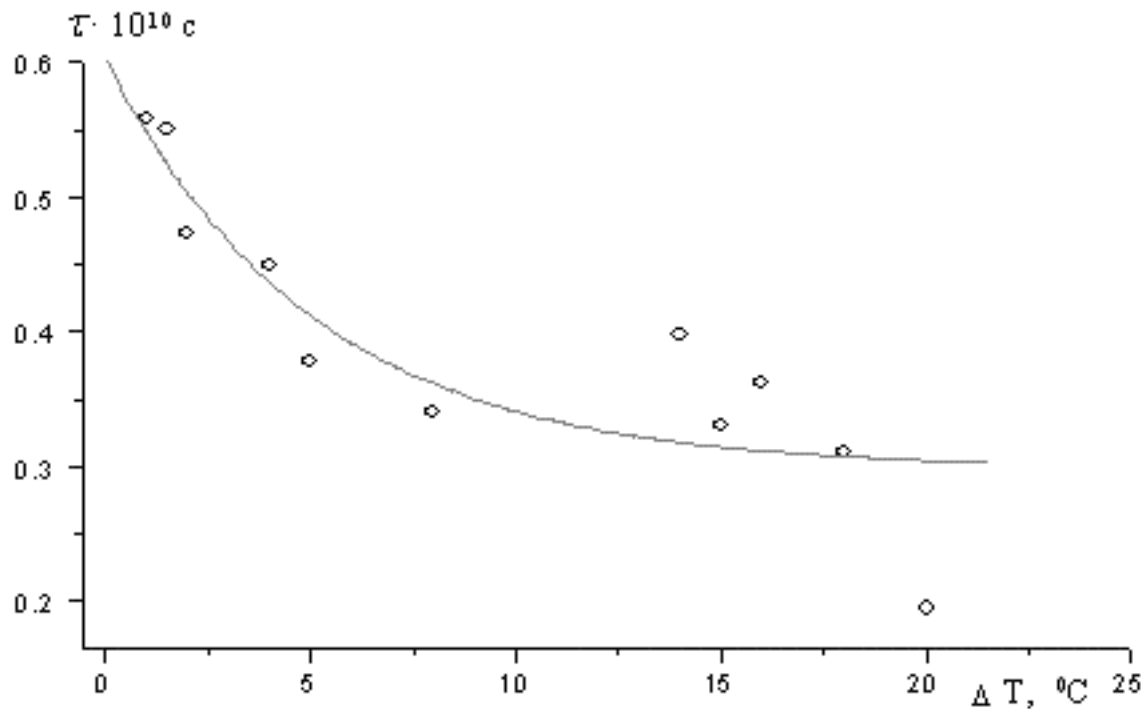


Рис.50. Температурная зависимость времени релаксации в ГОФДОБ

Если предположить, что в исследуемой области частот существенную роль играет один релаксационный процесс, то для определения соответствующего времени релаксации могут быть использованы формулы простой релаксационной теории с одним временем τ^*).

Полученные данные приведены на рис.50. Наблюдается удовлетворительное совпадение значений времен релаксации, рассчитанных из данных по дисперсии скорости и частотной зависимости параметра поглощения. Из экспериментальных данных для $V_{гз}$ и α могут быть рассчитаны также коэффициенты эффективной динамической вязкости $\eta'_{eff} = (4/3)\eta + \zeta$ и найдены их частотные зависимости для различных ΔT (рис.51). На этом же рисунке пунктиром указаны значения статической вязкости $\nu\rho$ для $\omega = 0$. Частотная зависимость коэффициента вязкости η'_{eff} , по всей вероятности, обусловлена механизмом структурной релаксации, который может быть связан как с объемной, так и со сдвиговой деформацией среды.

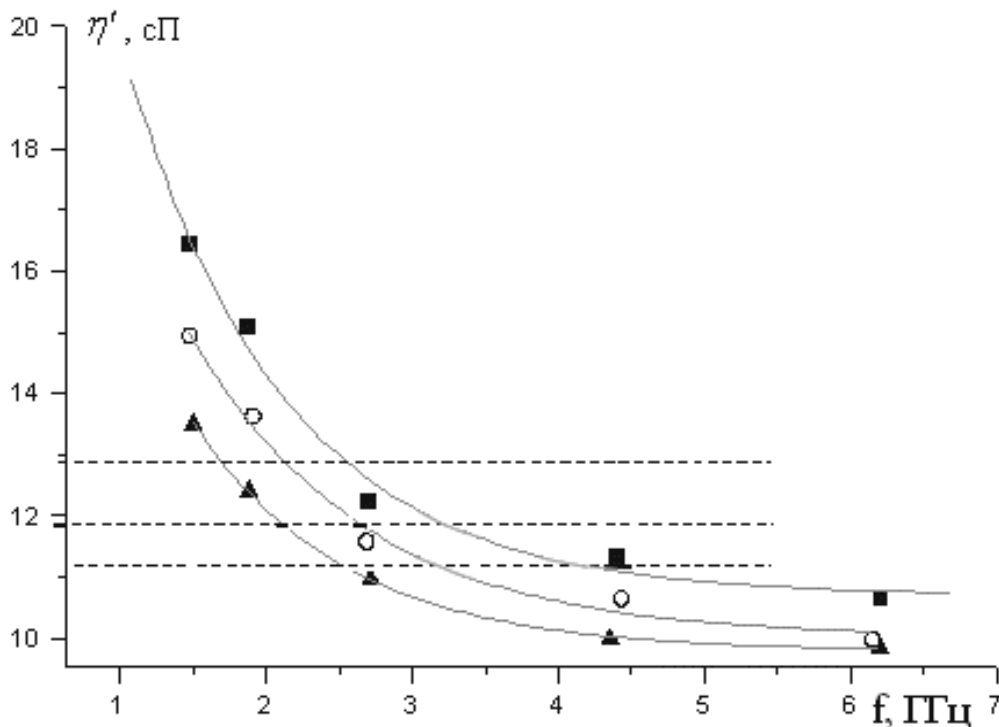


Рис.51. Частотные зависимости эффективной вязкости в ГОФДОБ ($\Delta T = 1,5^\circ\text{C}$ (1), $4,4^\circ\text{C}$ (2), $6,5^\circ\text{C}$ (3)). Пунктирными линиями показаны соответствующие значения статической вязкости

*) Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики (1965).

Тот факт, что величина η'_{eff} несколько превышает $\nu\rho$ для $f < 2$ ГГц, а затем становится меньше этой величины, показывает, что в области частот порядка 2 ГГц объемная вязкость перестает играть существенную роль, и при более высоких частотах начинается процесс релаксации сдвиговой вязкости.

Акустические параметры двух сходных по молекулярному строению цианофенилов — 4-пентил-цианобифенила (ПЦБ) и 4-пентилфенилциклогексана (ПФЦГ) были изучены при изменении частоты упругих волн, что достигалось изменением длины волны возбуждающего света. Измерения были проведены для $\lambda = 4416, 4579$ и 6328 \AA вблизи перехода из изотропной фазы в нематическую фазу*). При изменении угла рассеяния и длины волны возбуждающего света частоты упругих гармоник изменялись в пределах от 4 до 9 ГГц.

Экспериментально измеренные температурные зависимости показателей преломления в изотропной фазе ПЦБ и ПФЦГ могут быть представлены следующими зависимостями:

$$\begin{aligned} 4416 \text{ \AA}: \quad n_{\text{ПЦБ}} &= -4,17 \cdot 10^{-4} T (^{\circ}\text{C}) + 1,6140; \\ & n_{\text{ПФЦГ}} = -5,40 \cdot 10^{-4} T (^{\circ}\text{C}) + 1,5678. \\ 6328 \text{ \AA}: \quad n_{\text{ПЦБ}} &= -5,48 \cdot 10^{-4} T (^{\circ}\text{C}) + 1,5970 \\ & n_{\text{ПФЦГ}} = -4,02 \cdot 10^{-4} T (^{\circ}\text{C}) + 1,5371. \end{aligned}$$

Зависимости скорости $V_{\text{ГЗ}}$ и поглощения α от ΔT являются линейными и монотонно убывающими.

С уменьшением длины волны возбуждающего света для данного угла наблюдения рассеянного света скорость гиперзвука возрастает, а поглощение падает, т.е. наблюдается дисперсия звука и частотная зависимость α . Полученные значения скорости и параметра поглощения на гиперзвуковых частотах сопоставлялись с данными работ: *Eden D. et al*, 1973; *Wergin A. et al*. 1979; *Hannissett S.D. et al.*, 1981. Из частотных зависимостей скорости V и параметра поглощения α/f^2 (рис. 46 и 47) видно, что их поведение имеет типично релаксационный характер. Время релаксации, рассчитанное из данных для V и α/f^2 , имеет экспоненциальную зависимость от температуры (рис. 52).

*) *Петрова Г.П., Мединцева Т.И.* // Химическая физика, 1990.

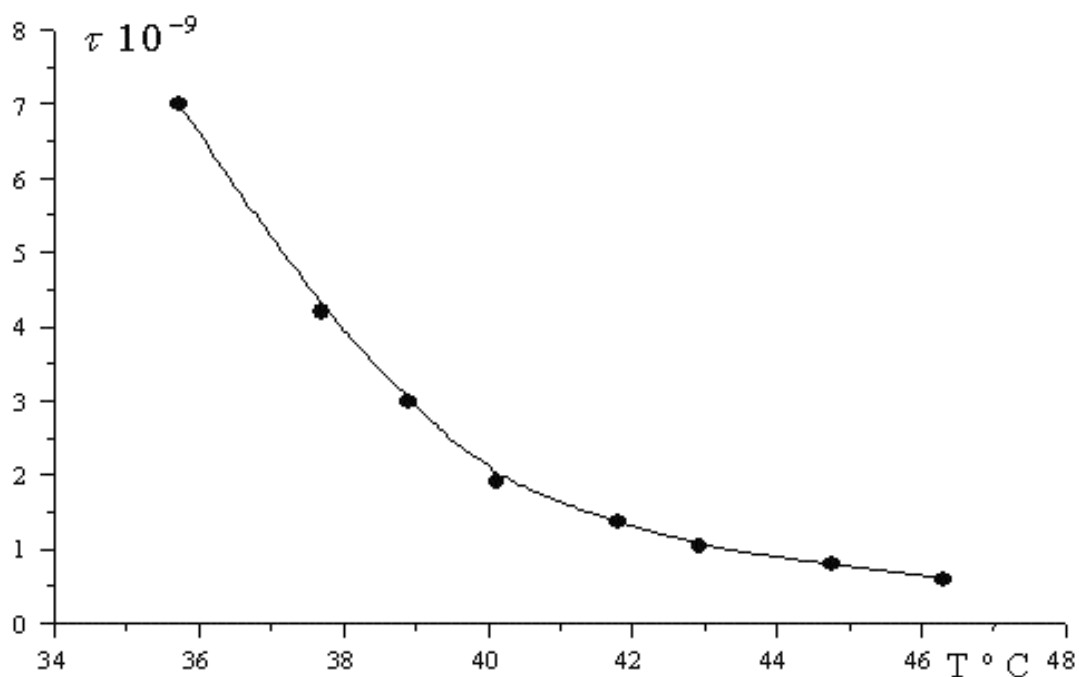


Рис.52. Температурная зависимость времени релаксации τ в изотропной фазе ПЦБ

По температурной зависимости коэффициента поглощения были также рассчитаны коэффициенты эффективной динамической вязкости η'_{eff} (21) в ПЦБ и ПФЦГ. Частотная зависимость η'_{eff} для ПЦБ для $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ показана на рис.53. Пунктиром показаны значения статической вязкости η_o в ПЦБ, измеренные с помощью капиллярного вискозиметра.

Из температурных зависимостей характерных времен релаксации для ГОФДОБ и ПЦБ можно определить энергии активации этого релаксационного процесса. Энергия активации для ГОФДОБ $E_A = 10,5$ ккал/моль, для ПЦБ $E_A = 5,5$ ккал/ моль.

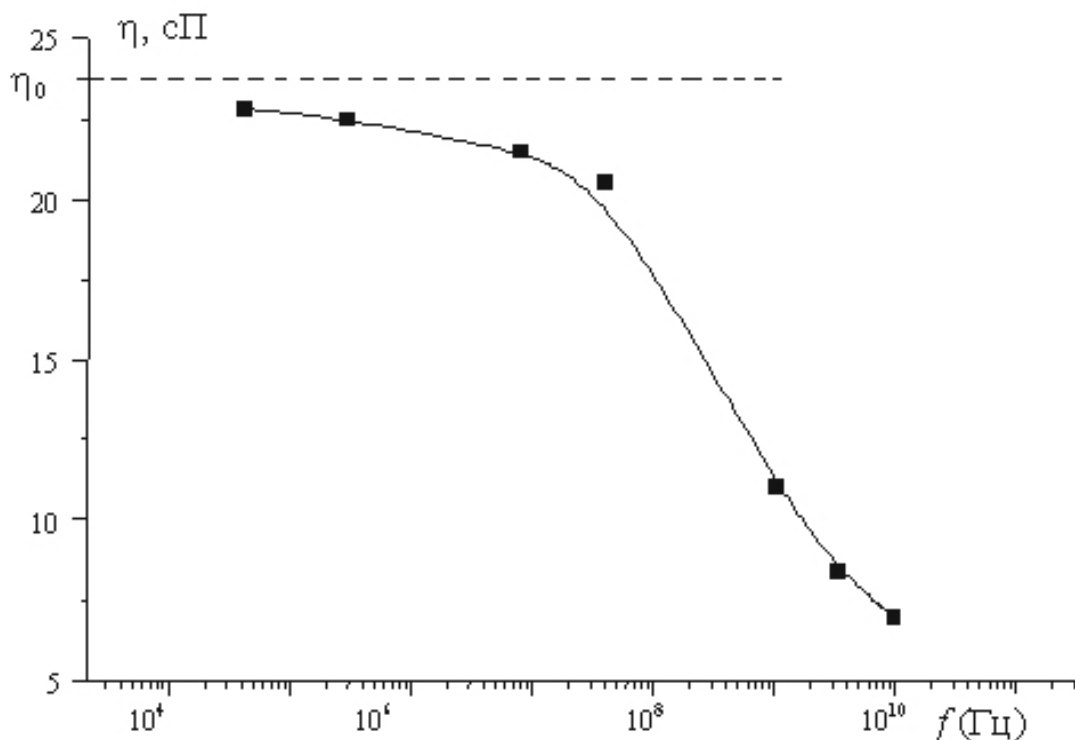


Рис. 53. Частотная зависимость эффективной динамической вязкости в ПЦБ

Были получены также данные для температурных зависимостей скорости гиперзвука и динамической вязкости для холестерического жидкого кристалла — холестерил-пеларгоната на частотах ~ 7 ГГц. Температурная зависимость скорости гиперзвука в изотропной фазе холестерил-пеларгоната приводится на рис. 54. Скорость резко уменьшается при увеличении температуры в изотропной фазе. Как можно видеть (рис 54), V и η'_{eff} зависят от T нелинейным образом.

Статическая вязкость ХП в точке перехода почти в пять раз превышает значение измеренной η'_{eff} . Расчет по формуле Аррениуса показывает, что в этом случае вязкость должна описываться с помощью нескольких релаксационных процессов, так как полученная зависимость $\ln \eta = f(1/T)$ не может быть аппроксимирована одной прямой. Можно предположить, что существуют, по крайней мере, два релаксационных процесса с энергиями активации $E_A = 1,35$ ккал/моль и $1,55$ ккал/моль.

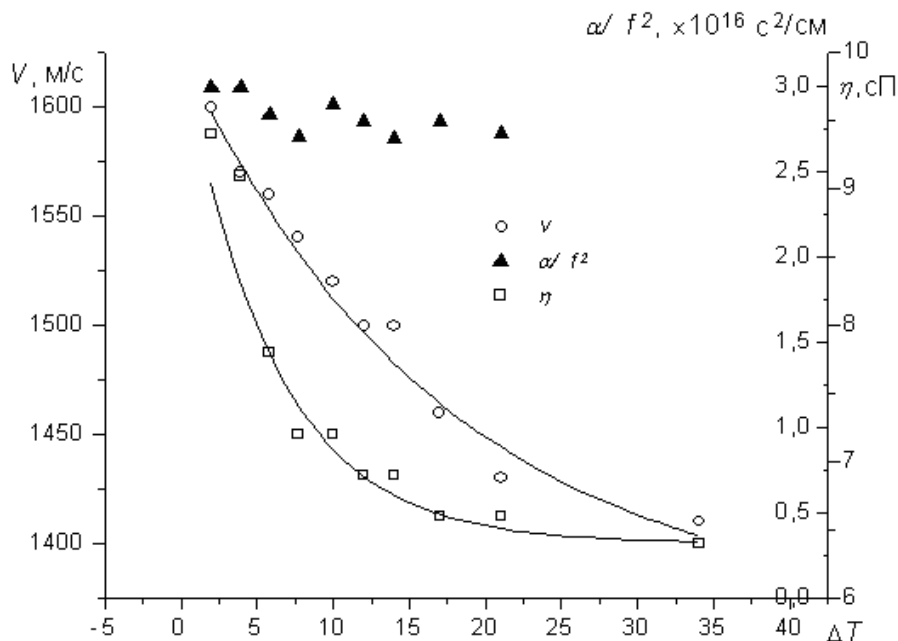


Рис. 54. Температурные зависимости акустических параметров в холестерил-пеларгонате

Это может быть следствием сложного межмолекулярного взаимодействия, которое определяет также возникновение мотропной смектической фазы.

6.3. Распространение ударно-акустического возмущения в жидких кристаллах

Ударные волны, распространяющиеся в жидкостях, имеют особенности, связанные с малой сжимаемостью жидкости по сравнению с газом. Это в первую очередь относится к амплитуде давления на фронте ударной волны, которое в жидкости может превышать на два порядка аналогичное давление на фронте ударной волны в газе, при этом рост температуры, в отличие от газа, будет весьма небольшим. Наибольшая плотность энергии в ударной волне в жидкости локализуется в узкой фронтальной зоне, ударная волна быстро затухает и переходит в сильное акустическое возмущение*).

Практически не изученной областью является распространение ударных волн и сильных акустических возмущений в сложных ани-

*) Селиванов В.В., Соловьев В.С., Сысоев Н.Н. Ударные и детонационные волны (1990).

зотропных средах, в частности, в жидких кристаллах. Как уже упоминалось, существует большое число работ, посвященных исследованию ультразвуковых и гиперзвуковых колебаний в жидких кристаллах, однако до настоящего времени явления, связанные с ударно-акустическими возмущениями в анизотропной жидкой среде, не изучались.

Жидкие кристаллы отличаются тем, что их свойства сильно изменяются под действием различных внешних полей - электрического или магнитного, градиентов давления, температуры и т.д. В связи с этим можно ожидать, что процесс распространения ударного возмущения в жидкокристаллической среде будет иметь специфические особенности.

Наличие градиентов давления в жидком кристалле может привести к нарушению его ориентационной структуры. Резкое изменение молекулярной ориентации под воздействием ударно-акустического возмущения в жидкокристаллической среде повлечет за собой изменение ее оптических свойств.

В качестве объектов исследования использовались жидкие кристаллы с известными ультраакустическими и гиперакустическими свойствами — МББА, ПЦБ и ПФЦГ (см. табл. 1).

Ударно волновое возмущение в ЖК среде инициировалось с помощью оптического пробоя, возникающего при фокусировке лазерного луча.

При практическом использовании «лазерного взрыва» для возбуждения ударного возмущения в жидком кристалле необходимо учитывать, что лазерное излучение нелинейным образом поглощается в жидкой среде.

Чтобы избежать неконтролируемых пробоев вдоль направления лазерного луча при фокусировании его в образце, луч фокусировался не в толщу жидкого кристалла, а на его поверхность, покрытую алюминиевой фольгой. Ударно-акустические возмущения создавались при помощи излучения импульсного рубинового лазера (рис. 55) с длительностью импульса 20 нс и энергией 0,1- 1,0 Дж. Лазерный импульс фокусировался короткофокусной линзой ($f = 20$ см) на алюминиевую фольгу, лежащую на поверхности кристалла, находящегося в плоской кварцевой кювете (20x4x30 мм). Кювета устанавливалась в термостате специальной конструкции с прорезями для наблюдения теневой картины. Температура кристалла измерялась с помощью термопары с точностью 0,05K*).

*) *Mohkovsky A.N., Petrova G.P., Sysoev N.N. // SPIE, 1996.*

В качестве источника подсветки для теневого метода визуализации процесса распространения ударного возмущения в среде использовался световой импульс от высоковольтного разряда в капилляре, характерной особенностью которого является примерно одинаковая интенсивность в видимой области спектра в течение практически всей длительности импульса. Регистрация процесса (щелевая развертка или покадровая съемка) осуществлялась высокоскоростным фоторегистратором ВСК-5.

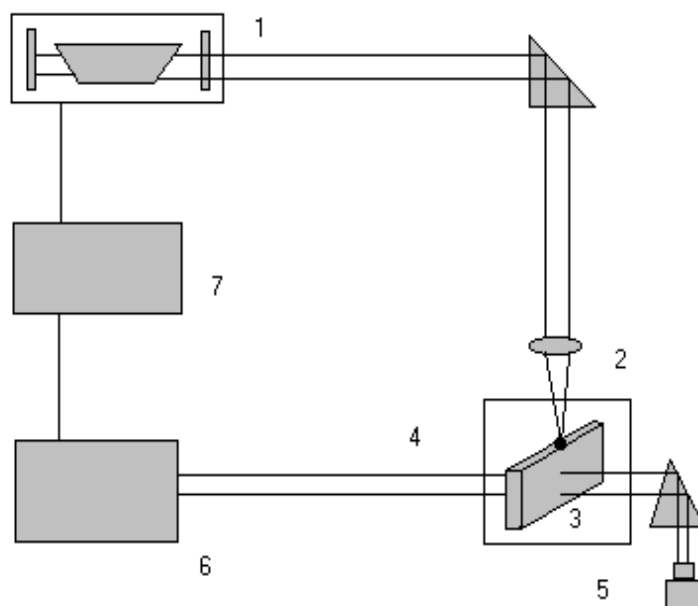


Рис. 55. Схема установки для исследования распространения ударного возмущения в жидких кристаллах. 1 — лазер, 2 — объектив, 3 — плоская кювета с ЖК, 4 — нагревательное устройство, 5 — высокоскоростная фотокамера (ВСК-5), 6 — разрядное устройство

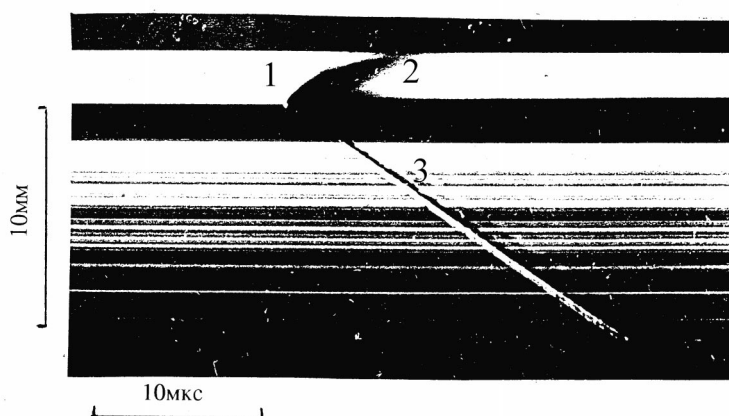


Рис. 56. Теневая развертка распространения акустического возмущения в ЖК МБА, индуцированного мощным лазерным импульсом на поверхности жидкого кристалла (1 — момент «пробоя» лазерного импульса на фольге, лежащей на поверхности кристалла, 2 — ударная волна в воздухе, 3 — акустическое возмущение в изотропной фазе МБА)

Синхронизация производилась с помощью звукового генератора. Все эксперименты проводились с неориентированными образцами жидких кристаллов. На временной развертке процесса (рис. 56) можно видеть теньевую картину распространения ударной волны в жидком кристалле, возникающей в результате оптического пробоя на поверхности фольги и довольно быстро переходящей в сильное акустическое возмущение, и ударной волны в воздухе над поверхностью жидкого кристалла.

Измерения скорости распространения акустического возмущения в жидких кристаллах проводились в диапазоне температур от 20 до 70° С. С помощью фотометрирования определялись интенсивность рассеяния подсветки и время восстановления равновесного состояния (характерного времени релаксации t_p) за фронтом волны акустического возмущения на различных глубинах в кювете.

На рис. 57, 58 приведены температурные зависимости скорости распространения сильного акустического возмущения в двух жидких кристаллах: МБА и ПЦБ. Как можно видеть, для всех исследованных веществ эти зависимости существенно нелинейны и имеют особенность в окрестности температуры фазового перехода нематический кристалл - изотропная жидкость.

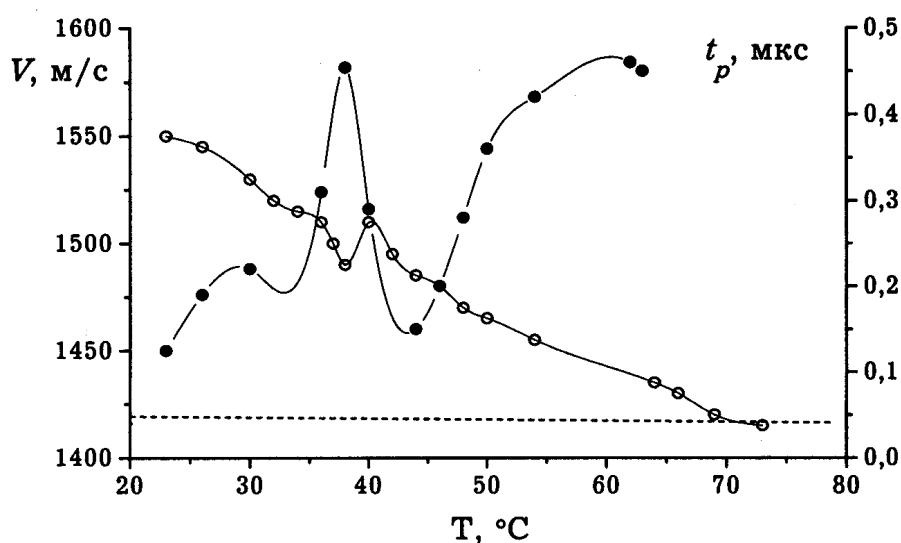


Рис.57. Температурная зависимость скорости сильного акустического возмущения (○) и среднего времени релаксации (*) в ЖК МБА

Для МБА значения скорости распространения акустического возмущения V практически совпадают с данными ультразвуковых исследований*) для частоты $f = 2,99$ МГц. Значения $V_{гз}$, полученные

*) Eden D. et al // J. Chem. Phys, 1973.

с помощью спектроскопии бриллюэновского рассеяния на частоте ~ 6 ГГц^{*}), выше V примерно на 10%.

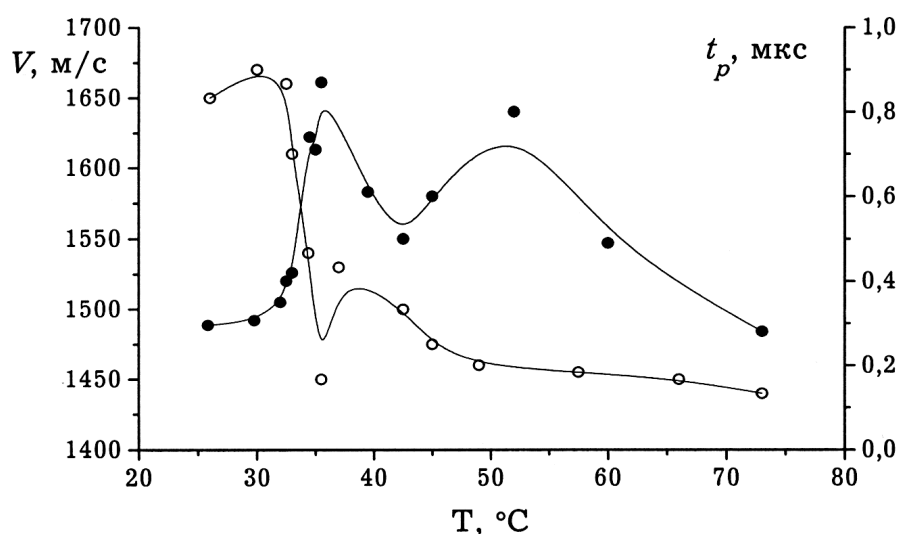


Рис.58. Температурная зависимость скорости сильного акустического возмущения (o) и среднего времени релаксации (•) в ЖК ПЦБ

Аналогичная ситуация наблюдается для кристалла ПЦБ. Скорости распространения ударного возмущения V совпадают со скоростями продольных волн на частоте 10 МГц^{**}) для соответствующих температур и лежат ниже величин $V_{ГЗ}$, определенных по спектрам М-Б для частоты $f \sim 9$ ГГц^{***}).

На графиках рис. 57 и 58 приведены также температурные зависимости t_p для исследованных кристаллов. Как можно видеть, эти зависимости имеют подобный характер. Наблюдается резкое увеличение времени релаксации при подходе к точке фазового перехода T_c , затем уменьшение этой величины при некоторой температуре и снова возрастание при более высоких значениях температуры. Следует отметить, что минимум t_p наблюдается примерно в одной и той же области температур, лежащей примерно на 10°C выше точки фазового перехода и, соответственно, минимума скорости волны возмущения. Полученные значения t_p имеют порядок величины времени диэлектрической релаксации для $\epsilon_{||}$ в области низких частот [см. П. де Жен].

Следует отметить, что в воде при тех же экспериментальных условиях полоса поглощения излучения подсветки была значи-

^{*}) Петрова Г.П. и др. // Оптика и спектроскопия. 1977, 1979.

^{**}) Hannissett S.D. et al., // Int. Ultrason. Conf. 1981.

^{***}) Петрова Г.П., Мединцева Т.И. // Химическая физика. 1990.

тельно уже и не имела особенностей. Соответствующие величины характерного времени релаксации для воды показаны на рис. 57 пунктирной линией.

Поведение времени релаксации t_p для жидких кристаллов в области T_c аналогично тому, что наблюдается для температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука [см. А.П. Капустин]. Взаимодействие акустической волны с флуктуациями порядка существенны в окрестности фазового перехода. Взаимная ориентация и расположение молекул в жидком кристалле может изменяться под воздействием акустического поля, при этом возможна релаксация как объемной, так и сдвиговой вязкостей. Этим же можно объяснить особенности поведения $V_{уз}$ в окрестности T_c .

На гиперзвуковых частотах флуктуации ориентации не существенны, поэтому скорость распространения гиперзвуковых волн существенно выше скорости ультразвука (дисперсия). Наличие акустической релаксации с временами порядка 10^{-7} - 10^{-8} с может объясняться релаксацией объемной вязкости. Релаксационный процесс с временем порядка 10^{-10} с в изотропной фазе нематических кристаллов, который имеет место в области гиперзвуковых частот, связан, вероятно, с релаксацией сдвиговой вязкости.

Появление второго максимума на температурной зависимости t_p может быть объяснено значительным возрастанием вязкости в области возмущения за фронтом сильной акустической волны. Оценки величины давления P , которое может развиваться на фронте возмущения, показывают, что P может достигать значений порядка 20-40 кбар. (Для сравнения можно привести оценки величины давления в звуковой волне при ультразвуковых экспериментах. В интервале частот 1-15 МГц при плотности энергии 1 мВт/см² амплитуда давления $\cong 0.03$ атм).

Известно, что вязкость жидких кристаллов, в данном случае МББА, может достигать значений более 30 сП для $\Delta T > 40$ К при увеличении давления в среде всего до 2 кбар, т.е. иметь такое же значение, как в нематической фазе при $\Delta T = -10$ К (А.С. Diodo, 1984). Можно предположить, что в данном случае сильное акустическое возмущение ориентирует молекулы жидкого кристалла на фронте волны, создавая область нематической фазы при более высоких температурах, чем T_c . При этом из-за значительного увеличения вязкости за фронтом волны установление равновесного состояния замедляется, что и объясняет, по-видимому, возрастание t_p при температурах выше точки фазового перехода изотропная жидкость — нематический кристалл.

6.4. Поляризованная флуоресценция в термотропных жидких кристаллах

Поляризованная флуоресценция является одним из наиболее удобных и информативных методов исследования динамики молекул в термотропных жидких кристаллах.

Этот метод начали применять для исследования жидких кристаллов сравнительно недавно (70-е годы), при этом обычно используется метод флуоресцентной метки — флуорофора, растворенного в жидком кристалле. Эти системы получили название “гость-хозяин”. Молекулы красителя (“гостя”) упорядочиваются в жидкокристаллической матрице, ориентируясь своими длинными осями вдоль длинных осей молекул жидкого кристалла (“хозяина”), что позволило использовать метод флуоресцентного зонда для исследования таких сред. Необходимым условием для успешного использования этого метода является изоморфизм пространственных структур примеси и матрицы.

Данные по флуоресценции зонда, жестко встроенного в жидкокристаллическую матрицу, дают информацию о различных особенностях молекулярных движений и межмолекулярных взаимодействий в исследуемом жидком кристалле.

В теоретических работах, посвященных примесной флуоресценции в ЖК, было получено выражение, связывающее параметр анизотропии флуоресценции с временем жизни флуоресценции, временем ориентационной корреляции молекул и параметрами порядка, характеризующими жидкий кристалл

Метод флуоресцентного зонда связан с проблемой подбора флуорофора, молекулы которого по форме и размерам совпадали бы с молекулами жидкокристаллической матрицы. Из параметров флуоресценции зонда можно получить лишь опосредованную информацию о поведении молекул матрицы.

Новые возможности для флуоресцентной спектроскопии ЖК открывает обнаруженная собственная флуоресценция некоторых мезогенных веществ^{*}).

При возбуждении линейно поляризованным светом электрический вектор флуоресцентного излучения также должен обладать преимущественным направлением. Если дипольные моменты совокупности молекул параллельны, то их флуоресценция будет полностью поляризована. Во всех других случаях флуоресцентное излучение будет поляризовано частично. Для количественной оценки поляризации флуоресценции вводится параметр анизотропии r :

^{*}) Петрова Г.П., Паленсуэла Гардон Д. Препринт физического факультета (1990).

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}, \quad (32)$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} — составляющие интенсивности флуоресценции, соответственно параллельная и перпендикулярная электрическому вектору возбуждающего света.

Основы теории поляризованной флуоресценции для броуновских частиц в растворах были заложены Вавиловым и Левшиным. Ими было предложено описание основных закономерностей флуоресценции с помощью модели анизотропных осцилляторов.

Основной вклад в деполяризацию флуоресценции в жидких средах вносит броуновское вращение молекул. Левшиным и Перреном^{*)} была развита теория вращательной деполяризации флуоресценции в жидких средах, состоящих из классических осцилляторов, с использованием модели вращательной диффузии.

Формула для вращательной деполяризации флуоресценции, называемая формулой Левшина–Перрена имеет вид:

$$r = \frac{r_0}{1 + \tau_f / \tau_r}, \quad (33)$$

где r_0 — предельная анизотропия излучения, τ_f — среднее время жизни возбужденного состояния, τ_r — время вращательной корреляции молекул.

Таким образом, стационарные измерения параметра анизотропии флуоресценции могут дать информацию об ориентационных движениях молекул жидких кристаллов.

Для стационарной флуоресценции в случае, когда моменты диполей поглощения и излучения параллельны оси симметрии, можно воспользоваться следующими формулами для анизотропии поляризации:

$$r = \frac{2 \tau_2^r}{5 \tau_2^r + \tau_f} \cdot \frac{1 - \Delta + \frac{(1 + \Delta)\tau_0^r}{\tau_0^r + \tau_f} - \frac{\tau_2^r}{\tau_2^r + \tau_f}}{\tau_0^r + \tau_f}, \quad (34)$$

где $\Delta = \frac{4 \langle P_2 \rangle + 3 \langle P_4 \rangle - 7 \langle P_2 \rangle^2}{7 - 10 \langle P_2 \rangle + 3 \langle P_4 \rangle}$, τ_0^r — время вращательного коррелированного движения молекулы вокруг короткой оси, перпендикулярной плоскости длинных осей молекул, а τ_2^r — время вращательного коррелированного движения вокруг короткой оси, перпендикулярной вектору директору и лежащей в плоскости длинных

*) Левшин В.Л. Фотолуминесценция жидких и твердых веществ. М., 1951.

осей молекул. В случае, когда $\tau_{0,2}^r \ll \tau_f$, с учетом только членов первого порядка, можно получить:

$$\tau_2^r \cong (5/2)r(1-\Delta)\tau_f. \quad (35)$$

Это выражение даже при грубой аппроксимации $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$ дает хорошее приближение для τ_2^r/r_f^{9*} .

В экспериментах Дозова и соавторов были использованы две системы “гость — хозяин”: раствор красителя DMANS в ЭББА и раствор красителя DPH в 5ЦБ. Температурные зависимости параметра r для обеих систем имеют общие закономерности — в нематической фазе r ниже, чем в изотропной; по мере приближения к фазовому переходу r увеличивается, испытывая скачок в точке T_c (температура прояснения). В изотропной фазе с увеличением температуры r уменьшается. Значения τ_0^r и τ_2^r для системы DMANS в ЭББА, равных, соответственно, 0,3 - 0,2 нс для нематической фазы, при этом значение τ_2^r для изотропной фазы $\cong 1,3$ нс.

Для системы DPH в 5ЦБ в работе Дозова и др. определено только отношение τ_2^r/τ_f .

Обнаруженная собственная флуоресценция дает возможность провести аналогичные эксперименты без использования зондов.

Измерения параметра анизотропии собственной флуоресценции в ПЦБ, ПФЦГ, МББА и ГОФДОБ**) были проведены при возбуждении на $\lambda_b = 441.6$ нм в неориентированных слоях толщиной 5 мм. Флуоресценция наблюдалась под углом 90° к падающему лучу. Температурные зависимости параметра r показаны на рис.59.

В точках фазовых переходов нематик—изотропная жидкость для всех соединений происходит резкое изменение параметра анизотропии r .

Для нематических ЖК 5ЦБ, ПФЦГ и МББА температурные зависимости r очень близки. В нематической фазе r практически постоянно. При переходе в изотропную фазу r скачкообразно возрастает. С ростом температуры в изотропной фазе r постепенно уменьшается.

Для ГОФДОБ с изменением температуры при переходах между различными жидкокристаллическими фазами (смектик А—смектик С) изменений r не обнаружено. При переходе из нематической в изотропную фазу наблюдается скачок r в область отрица-

*) Dozov I. et al. // Liq. Cryst. (1989).

**) Петрова Г.П., Евсеевич А.Н., Борисов Ю.А. // Вестн. МГУ. 1995.
Петрова Г.П., Паленсуэла. Г.Д. Препринт физ. фак-та. 1990.

тельных значений. При дальнейшем нагревании модуль r постепенно уменьшается.

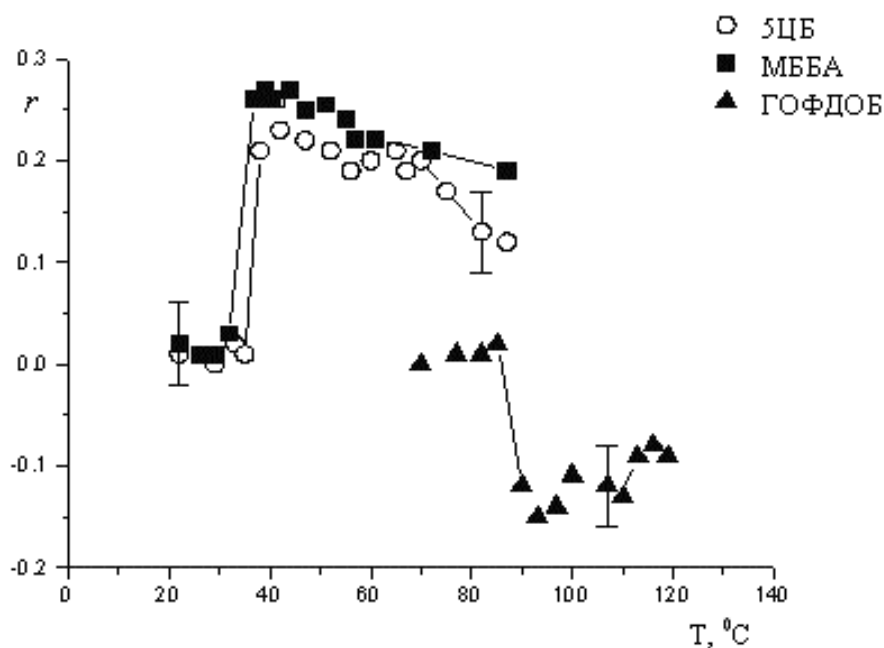


Рис. 59. Температурные зависимости параметра r в неориентированных слоях толщиной 5 мм

Зависимость $r(T)$ для ГОФДОБ имеет особенность - отрицательные значения r в изотропной фазе, что, согласно теории, может соответствовать большому углу между диполями поглощения и излучения молекулы. Поскольку молекулы ГОФДОБ могут образовывать смектическую мезофазу, т.е. ориентироваться по слоям, можно предположить, что между ними существует ориентационное взаимодействие в направлении, перпендикулярном длинной оси молекул. При переходе в изотропную фазу вклад во флуоресцентное излучение, возможно, начинают вносить диполи излучения, перпендикулярные длинной оси молекул, которые в нематической и смектической фазах были взаимно скомпенсированы.

Значение r для ПФЦГ в изотропной фазе примерно в два раза ниже, чем для ПЦБ, что, по-видимому, также может объясняться взаимодействием диполей, связанных с бензольными кольцами.

На рис. 60 и 61 показаны температурные зависимости параметра r в тонких ориентированных слоях 5ЦБ и МББА, которые создавались между натертыми кварцевыми поверхностями (толщина слоя 35 мкм). Для возбуждения флуоресценции использовалась геометрия фронтального освещения (рис.62)*).

*) Петрова Г.П., Евсеевичева А.Н., Борисов Ю.А. // Вестн. МГУ. 1995.

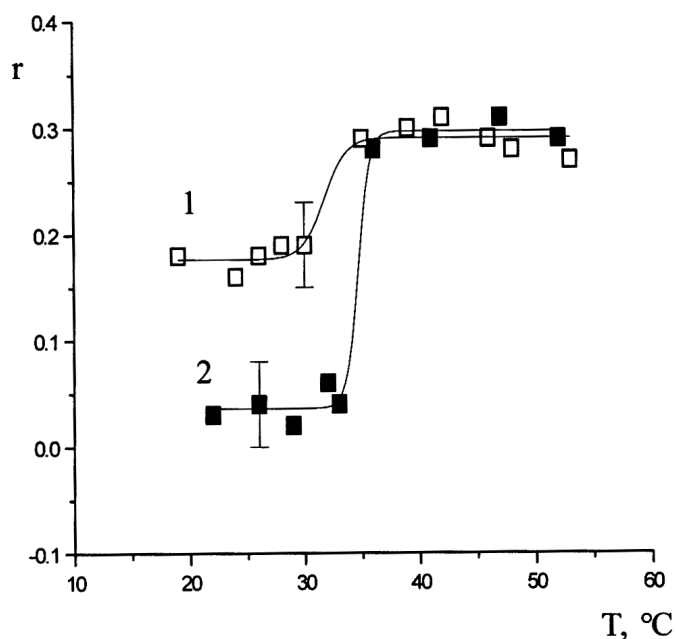


Рис. 60. Температурная зависимость параметра r в тонком ориентированном слое 5ЦБ (35 мкм): 1 – вертикальная ориентация, 2 – горизонтальная ориентация

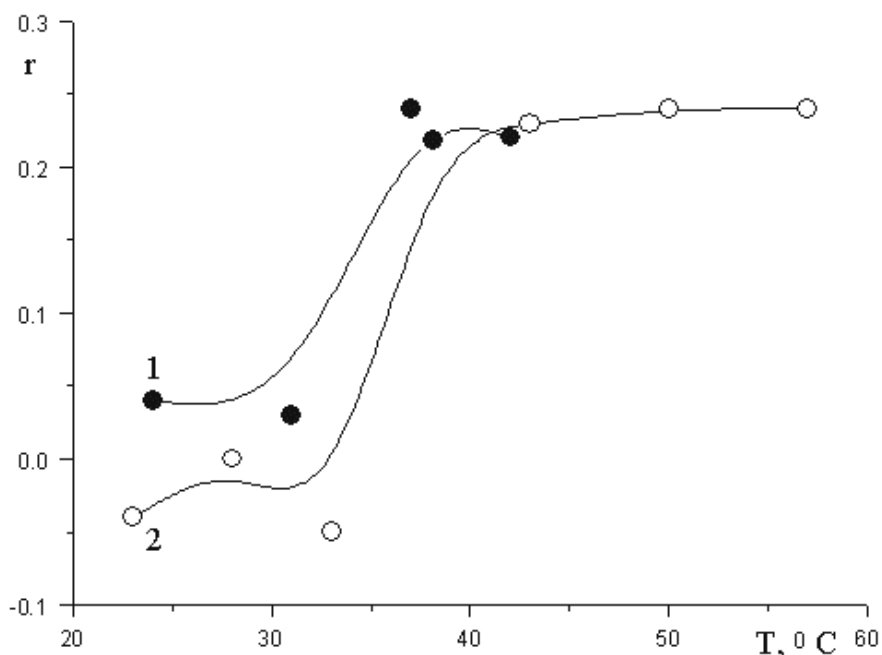


Рис. 61. Температурная зависимость параметра r в тонком ориентированном слое МБА (30 мкм): 1 — вертикальная ориентация, 2 — горизонтальная ориентация

Как видно из рис.60 и 61, в нематической фазе в случае вертикальной ориентации (когда вектор-директор \vec{n} и электрический вектор \vec{E} возбуждающего луча параллельны) значения r в мезофазе несколько выше, чем для горизонтальной (когда $\vec{n} \perp \vec{E}$). Для изо-

тропной фазы значение r в обоих образцах одинаково и так же, как и в случае неориентированных слоев, резко уменьшается при переходе в жидкокристаллическую фазу.

Меньшее значение параметра r в нематической фазе по сравнению с изотропной может быть объяснено тем, что в жидкокристаллическом состоянии происходит взаимная компенсация излучающих диполей, связанных с бензольными кольцами.

Оптические эксперименты в анизотропных средах могут осложняться рядом факторов. К основным причинам погрешностей может быть отнесено влияние толщины образцов на поглощение флуоресцентного излучения, влияние оптической плотности и двулучепреломления, влияние анизотропии локального электрического поля. Оценка целесообразности учета этих факторов показывает, что даже в случае гомологического ряда цианобифенилов, обладающих заметной величиной анизотропии показателя преломления ($\Delta n = n_o - n_e$), различие в коррекции локального поля слишком мало, чтобы приводить к заметному изменению параметра порядка. Коррекция, учитывающая эти эффекты, пропорциональна толщине образцов и мала для толщин ~ 30 мкм. Введение поправочного множителя, зависящего от разности показателей преломления стенок ячейки и значений n_o и n_e жидкокристаллического слоя, при расчете параметра r даст погрешность $\sim 1\%$.

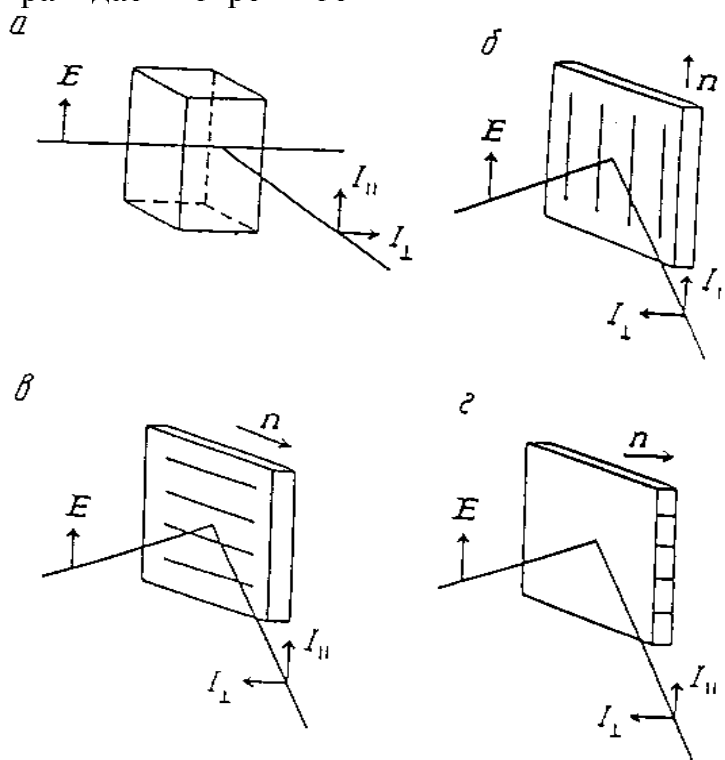


Рис. 62. Геометрия экспериментов: *a* — толстые слои; *б* — планарная («вертикальная») ориентация; *в* — планарная («горизонтальная») ориентация; *г* — гомеотропная ориентация

Влияние таких факторов, как поглощение и рассеяние флуоресцентного излучения, также зависит от толщины образца и, как показано, мало для толщин ~ 30 мкм, но может быть несколько выше для толщин более 100 мкм.

Данные для параметра анизотропии флуоресценции могут быть использованы для оценки времени вращательной корреляции τ_r , если известно время жизни возбужденного состояния τ_f .

На рис. 63, 64 приведены данные измерений времени жизни флуоресценции и расчетов времени ориентационной корреляции молекул в 5ЦБ и МББА. Время τ_f изменяется по линейному закону без особенностей в точке фазового перехода.

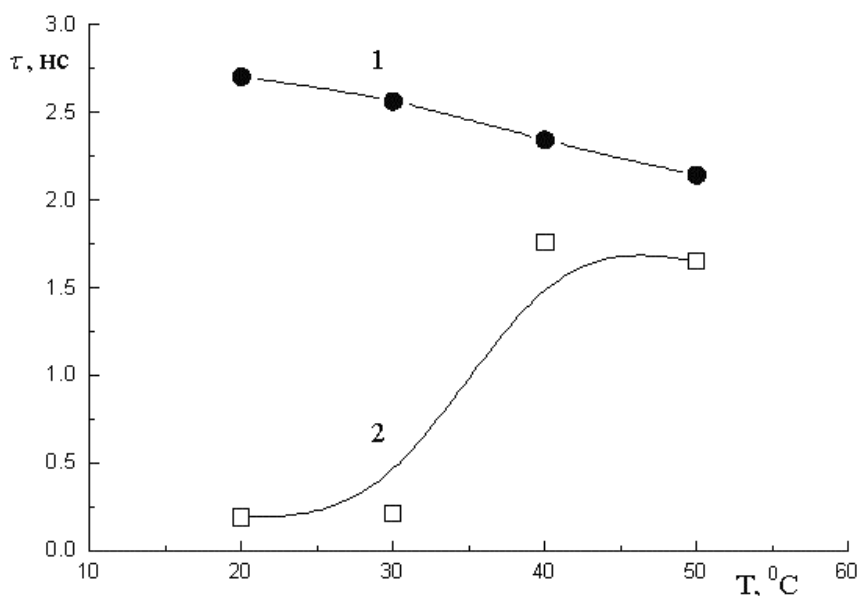


Рис. 63. Температурная зависимость τ_f (1) и τ_r (2) в ПЦБ

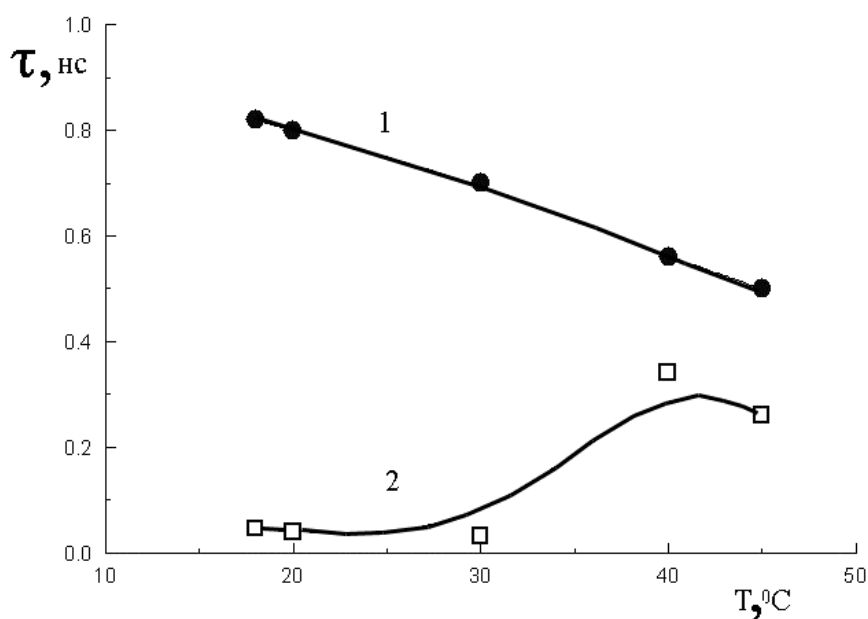


Рис. 64. Температурная зависимость τ_f (1) и τ_r (2) в МББА

Значения времени ориентационной корреляции молекул ЖК были рассчитаны по формуле (35). Значения параметров порядка $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ для 5ЦБ и МББА были взяты из литературы.

Температурная зависимость времени ориентационной корреляции для 5ЦБ и МББА аналогична температурной зависимости параметра r . При переходе из нематической фазы в изотропную величина τ_r увеличивается почти на порядок. Сравнение полученных значений времени ориентационной корреляции с данными методов ЯМР и бриллюэновского рассеяния света для характерных времен молекулярных движений в изотропной фазе 5ЦБ и МББА показывает, что эти величины находятся в хорошем соответствии друг с другом.

Раздел II

ЛИОТРОПНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ. БИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

II.1. ЛИОТРОПНЫЕ ФАЗЫ. ЛИОМЕЗОМОРФИЗМ

1.1. История открытия лиотропных ЖК

Первые наблюдения лиотропных фаз относятся еще к середине прошлого века. Обычно ссылаются на приоритетную работу О.Лемана, относящуюся к 1895 г., и его же – 1918 г. по растворам калиевого мыла^{*}).

Возникновение жидких кристаллов при растворении было осознано в 20-х гг. XX в. Профессор физического факультета МГУ Андрей Болеславович Млодзеевский и английский химик Мак Бен – идентифицировали различные фазы длинноцепочечных кислот (лаураты, олеаты и т.д.), основываясь на работах Жоржа Фриделя по классификации термотропных жидких кристаллов (ТЖК).

Название «лиотропный мезоморфизм» ввел английский химик Лоуренс в 1933 г. В основном, изучением лиотропных фаз занимались химики – специалисты по коллоидной химии.

Объектами их изучения были поверхностно-активные вещества, дисперсные системы, мицеллярные растворы. В таких системах, как правило, молекулы растворенного вещества полярны, причем полярные окончания молекул (например, гидрофильная группа

^{*}) Подробнее см. *Сонин А.С.* // Изв. Акад. наук. 1991, 1995.

CO_2^-) стремятся соединиться с водой, тогда, как вся остальная часть молекулы (гидрофобная) избегает контакта с водой. Было установлено, что различные лиотропные фазы, такие как ламеллярная, колончатая, изотропная-мицеллярная возникают из амфифильных молекул. Основным механизмом образования этих фаз считается гидрофобный эффект.

1.2. Амфифильные системы. Последовательность фаз при изменении концентрации амфифильных веществ

При изменении концентрации амфифильных молекул, обладающих гидрофобными и гидрофильными частями, в воде образуется сначала мицеллярная фаза. Такая система не обладает двойным лучепреломлением. При дальнейшем увеличении концентрации мицеллы слипаются, и возникает новая геометрия – цилиндры с упаковкой в виде шестиугольников (рис. 65). Это, так называемая гексагональная фаза.

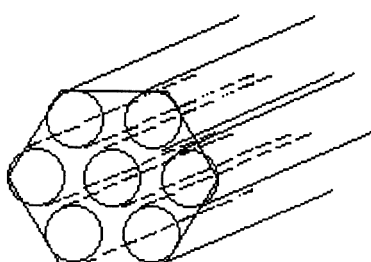


Рис. 65. Гексагональная фаза

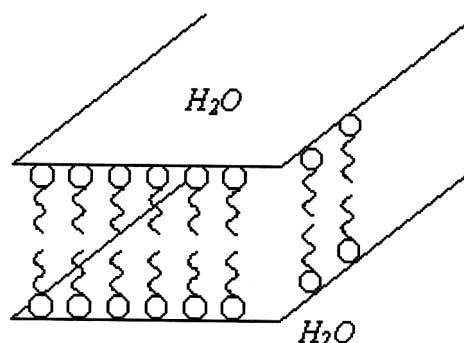


Рис. 66. Слоистая ламеллярная фаза

В такой системе имеется двойное лучепреломление. Это типичный жидкий кристалл.

При дальнейшем увеличении концентрации возникают слоистые фазы с двойными слоями, скользящими друг относительно друга (рис. 66).

При еще большем увеличении концентрации возникают, так называемые, обратные фазы (рис. 67). При полном испарении воды получается настоящий кристалл.

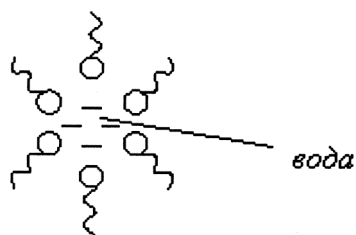


Рис. 67. Обратная фаза

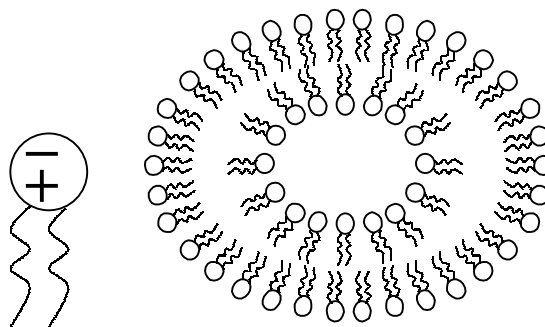


Рис. 68. Липосома (в ней может быть зашито нужное лекарство)

Молекулы жирных кислот имеют один хвост и могут образовывать мицеллы. Молекулы фосфолипидов (жиров) имеют два окончания. Образуемые такими молекулами стабильные плоские слои могут иметь замкнутую структуру, называемую липосомой (рис. 68).

Однако лиотропные фазы (ЛЖК) возникают не только в растворах амфифильных веществ. Например, обнаружено существование лиотропных фаз в растворах пятиокиси ванадия и гидроокиси железа, вируса табачной мозаики, растворах ДНК и РНК. В 1967 г. Лаусон и Флаут обнаружили существование нематических лиотропных мезофаз.

В 80-е годы начинается изучение лиотропных мезофаз с помощью традиционных физических методов.

1.3. Структурные элементы лиомезофаз (олигомер, мицелла, колонка, вирус)

В настоящее время создана классификация лиотропных мезофаз.

В основе этой классификации лежит понятие структурного элемента. В термотропных ЖК (ТЖК) такой проблемы нет – структурный элемент – молекула (иногда ассоциаты-димеры).

В лиотропных жидких кристаллах структурный элемент – это комплексы молекул – олигомер, мицелла, колонка, вирус.

По современной классификации структурными элементами лиотропных фаз могут быть следующие:

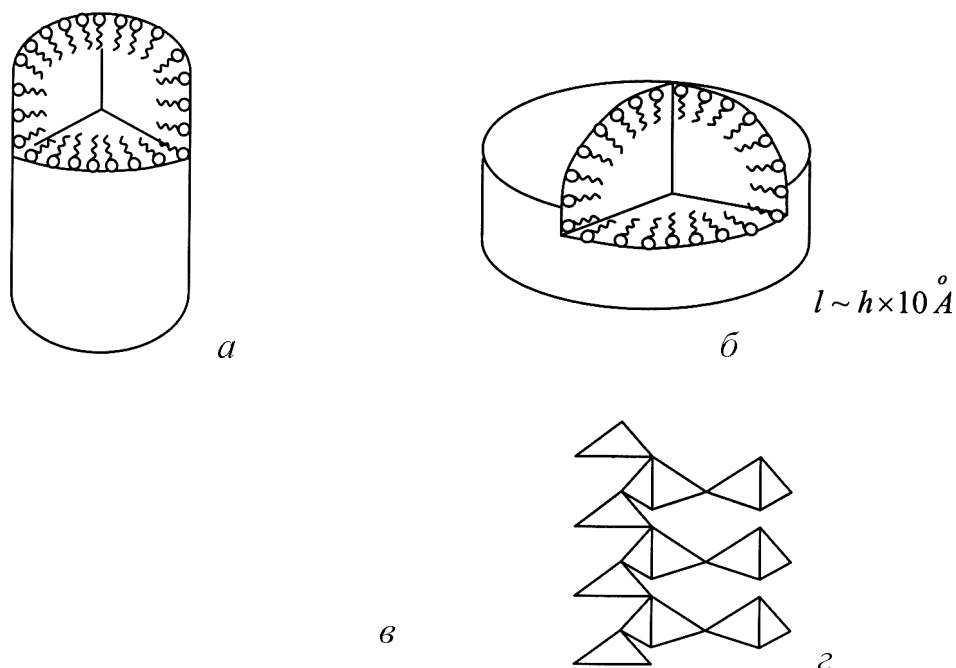
1. Олигомер – кусочек высокомолекулярной молекулы небольшого веса и длины – от 100 до 1000Å (кусочек ДНК). Форма – анизометричная. Примеры неорганических олигомеров – пятиокись ванадия, гидроокись железа.

2. Вирус – олигомер ДНК (РНК), обвитый белковой оболочкой. Вирус табачной мозаики (ВТМ) имеет примерные размеры: длина $l \sim 3000 - 5000 \text{ \AA}$, диаметр $d \sim 200 - 300 \text{ \AA}$.
3. Колонка («стопка монет»). Эти структуры образуются плоскими большими молекулами (как амфифильными, так и неамфифильными) или димерами и тетрамерами, тогда колонки полые. Стопки (колонки) могут быть прямые и косые (наклонные), размеры этих структур от сотен \AA до нескольких мкм.
4. Мицелла – компактная замкнутая система из амфифильных молекул. Типичные размеры – десятки \AA (рис. 69).

В растворе структурные элементы будут вести себя двояким образом – поведение независимое друг от друга и коррелированное.

В первом случае никакого трансляционного и ориентационного порядка нет. Состояние называется предмезофазой.

Во втором случае возникает ориентационный или трансляционный порядок – это уже лиотропная мезофаза.



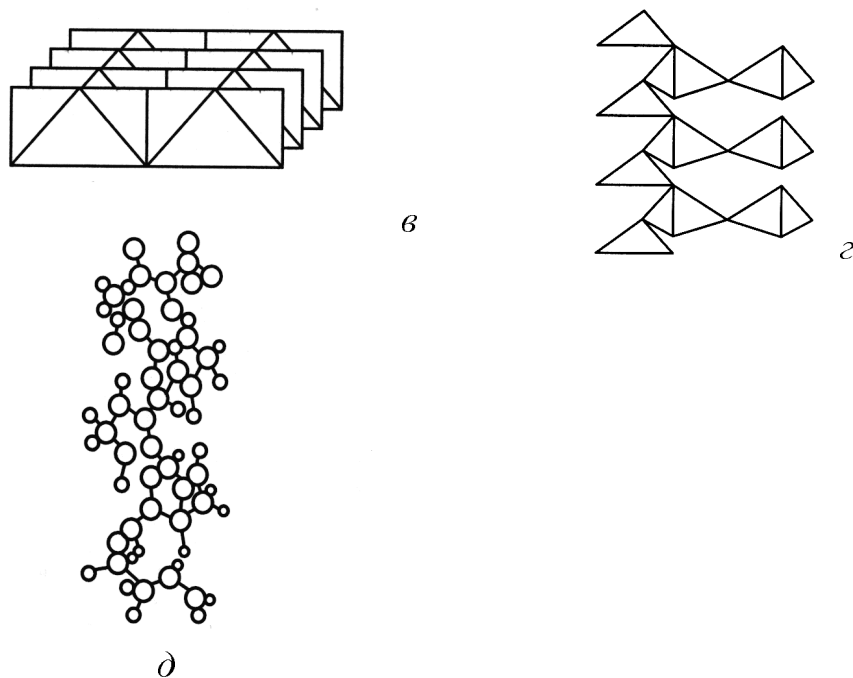
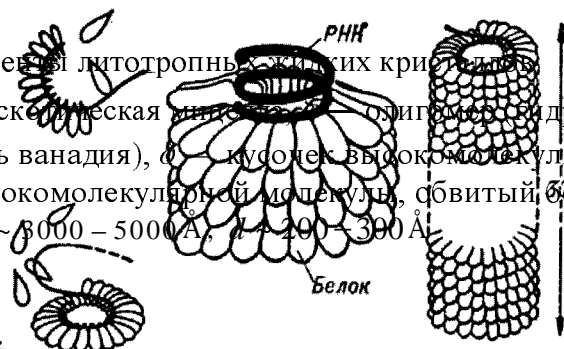


Рис. 69. Структурные элементы литотропных кристаллов: *a* — каламическая мицелла, *б* — дискотическая мицелла (олигомер гидроокиси железа), *г* — олигомер (пятиокись ванадия), *д* — кусочек высокомолекулярной молекулы, *е* — вирус (кусочек высокомолекулярной молекулы, обвитый белковой оболочкой) $l \sim 3000 - 5000 \text{ \AA}$, $d \sim 200 - 300 \text{ \AA}$.



1. Если трансляционный порядок в среде отсутствует, но есть только ориентационный, то это может быть нематическая мезофаза — либо олигомерная, либо вирусная, либо колончатая.

Мицеллярные нематические фазы могут быть каламическими и дискотическими. И та и другая — одноосные структуры (рис. 69, *a, б*). Переход от каламической нематической фазы к дискотической осуществляется через оптически двухосную структуру (рис. 70).

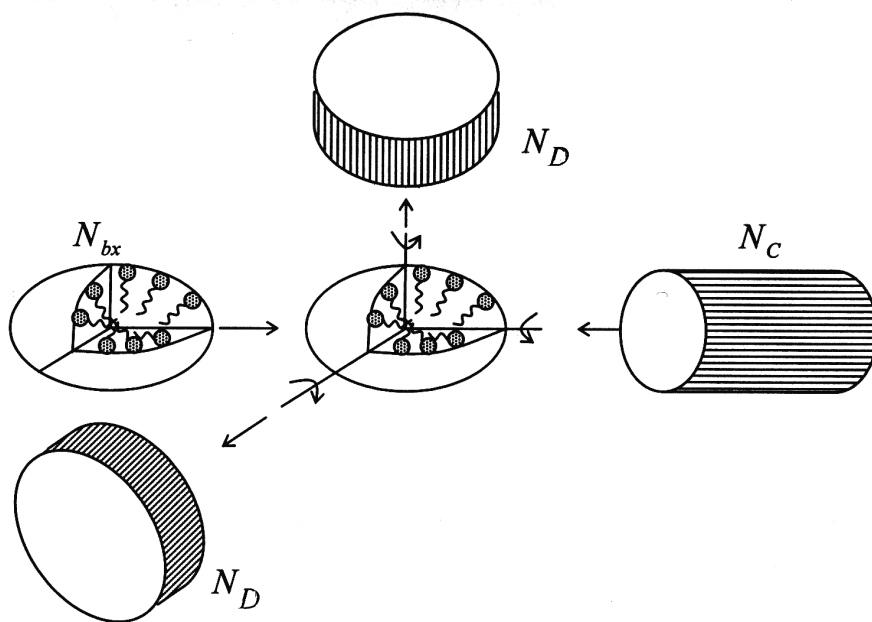


Рис.70. Структурные элементы лиомезофаз: трехосная мицелла и ее трансформации в дискотическую и каламическую мицеллу

В каламической фазе эллипсоид вращается вокруг длинной оси, в дискотической — вокруг короткой оси, в двухфазной — не вращается вовсе. (Пример — система лаурат калия — деканол).

2. Холестерическая фаза образуется хиральными структурными элементами. Так олигомерный холестерик — это водный раствор ДНК.

Вирусы все хиральны, так как укладка молекул белков происходит по спирали в соответствии с задающей молекулой ДНК. Хиральность раствора ВТМ не велика.

Колончатые холестерики возникают при добавлении аминокислот в раствор холестерических соединений.

Мицеллярные холестерические фазы также известны и могут индуцироваться спиральными добавками.

3. Мезофазы с трансляционной симметрией строятся из тех же структурных элементов, но при изменении концентрации. При высоких концентрациях или в определенном температурном интервале образуются плоско упакованные гексагональные, ромбические и тетрагональные структуры.

Дискотические структурные единицы образуют ламеллярные упаковки.

Возможно существование кубических мезофаз или так назы-

ваемых смектиков D. Различаются трехмерные жидкокристаллические структуры с трехмерным ориентационным порядком из сферических мицелл, а также системы из бесконечных цилиндров (каламические с трансляционной симметрией).

Применение физических методов к лиотропным фазам показало, что большое число эффектов, открытых в термотропных фазах, имеет место и в ЛЖК. Так коэффициенты вязкости, константы упругости в ЛЖК имеют те же порядки величин, что и в термотропных жидкокристаллических фазах.

Это позволяет сделать основной вывод, что несмотря на различие в химической природе различных лиотропных жидких кристаллов и значительное отличие их от термотропных жидких кристаллов природа сил, приводящих к ориентационному упорядочению, по видимому, везде одинакова.

1.4. Параметры порядка для мицелярной лиотропной фазы

Параметр порядка для лиотропной мезофазы может быть определен по следующей схеме (рис.71).

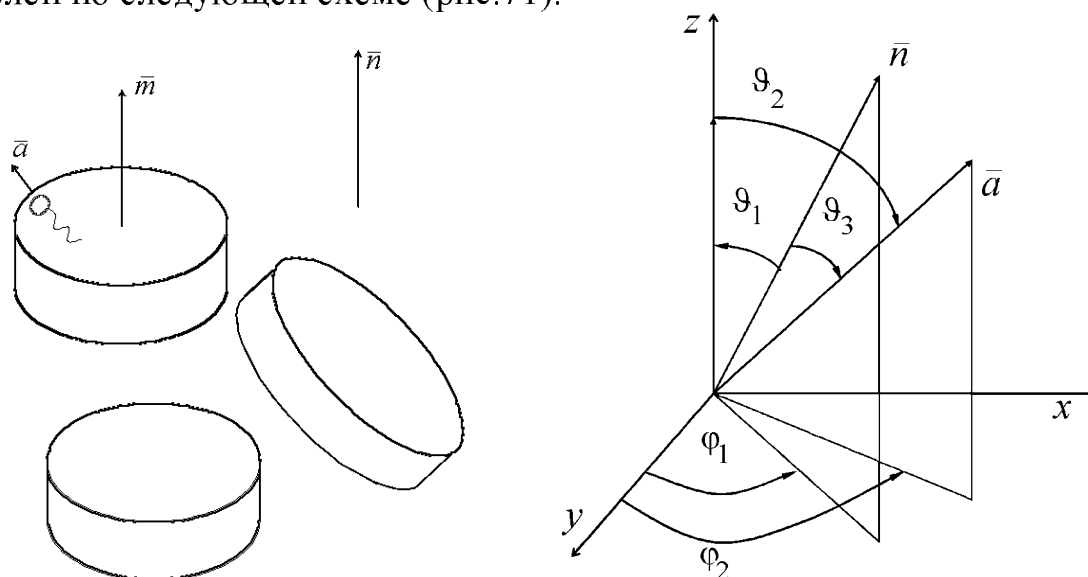


Рис.71. Параметры порядка для мицелярной фазы

Для определения параметра порядка единицы объема среды вводятся следующие векторы: \bar{n} — директор, определяющий упорядочение среды, вектор \bar{m} определяет выделенное направление структурного элемента, вектор \bar{a} связан с отдельной молекулой.

В лиотропных системах рассматриваются 3 параметра порядка:

1. S — упорядочение молекул относительно директора \bar{n}
 $S = \langle p_2(\cos \vartheta_3) \rangle$.
2. S_M — упорядочение молекул относительно оси структурного элемента $S_M = \langle p_2(\cos \vartheta_2) \rangle$.
3. S_S — упорядочение структурных элементов относительно директора $S_S = \langle p_2(\cos \vartheta_1) \rangle$.

Здесь p_2 — полином Лежандра второго порядка (среднее по ориентациям).

Если функция распределения имеет цилиндрическую симметрию, и если ориентация осей молекул относительно осей структурных элементов статистически не зависит от ориентации структурных элементов относительно директора, то справедливо следующее соотношение для функций ориентационного распределения:

$$f_3(\vartheta_3) = f_1(\vartheta_1) f_2(\vartheta_2),$$

где $f_3(\vartheta_3)$ — функция распределения молекул относительно директора,

$f_2(\vartheta_2)$ — функция распределения молекул относительно выделенных осей структурных элементов,

$f_1(\vartheta_1)$ — функция распределения структурных элементов относительно директора. Функция распределения имеет цилиндрическую симметрию. Можно показать^{*}), что параметр порядка

$$S = S_M S_S = \langle p_2(\cos \vartheta_1) \rangle \langle p_2(\cos \vartheta_2) \rangle. \quad (36)$$

S_M — молекулярный параметр порядка в структурном элементе,

S_S — мицеллярный параметр порядка,

S — параметр порядка в среде ведет себя типично для термотропных жидких кристаллов, только имеет существенно меньшие значения по величине (рис. 72).

^{*}) Сонин А.С. // Изв. Акад. наук. 1991, 1995.

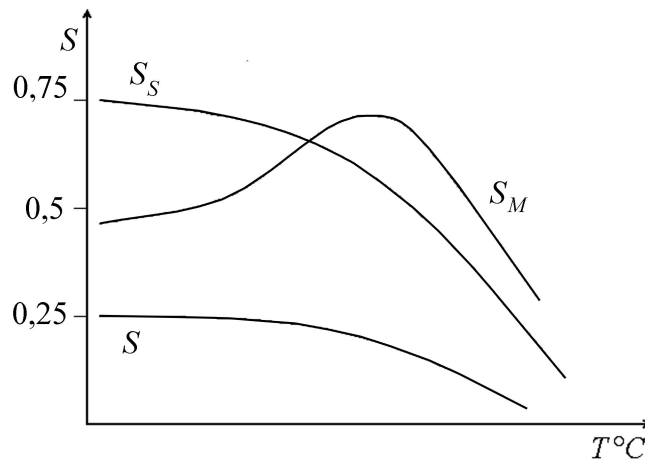


Рис.72. Температурная зависимость параметров порядка лиотропной мицеллярной фазы

Температурная зависимость S_M показывает, что с ростом температуры упорядоченность молекул в мицелле растет, а затем резко падает.

1.5. Роль растворителя в образовании мезофаз

Основной проблемой в физике лиотропных жидких кристаллов (впрочем, так же, как и термотропных) остается вопрос о причинах возникновения упорядоченных структур, о свойствах низкомолекулярных и высокомолекулярных мезофаз, включая биологические.

Лиотропные жк системы, как правило, состоят из больших молекул со сложной структурой и со сложным распределением зарядов на их поверхностях, как правило, в водных растворах, содержащих еще и простые ионы.

В последнее время появились теории, позволяющие рассчитывать равновесные лиотропные мезофазы. Например, рассчитывались структуры единичных мицелл в мицеллярных системах, критическая концентрация мицеллообразования и агрегатное число в зависимости от длины алькильной цепочки амфифильной молекулы и от ионной силы раствора. В этом случае основной причиной образования мицеллярной фазы является гидрофобный эффект – с ростом длины алькильной цепочки критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) падает, а агрегатное число (N) растет (рис. 73).

Росту мицелл препятствует отталкивание полярных окончаний молекул. Увеличение длины цепочек увеличивает эффект гидрофобного притяжения. Наличие электролита приводит к экранированию зарядов на полярных группах, и возрастанию гидрофобного притяжения.

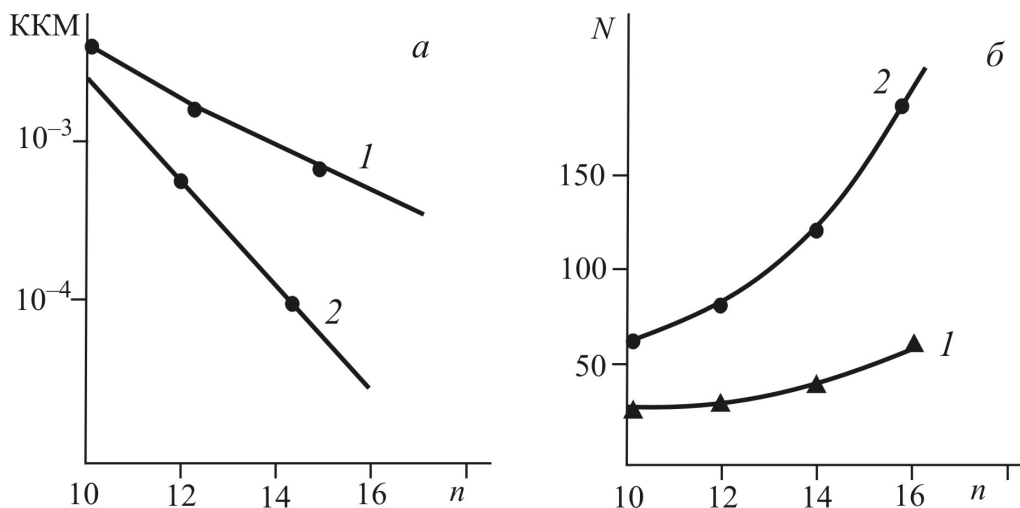


Рис. 73. Расчетные зависимости ККМ (а) и N (б) от длины алкильной цепочки n для молекулы A_nB_3 , где $A = CH_2$ или CH_3 , B – полярная часть с единичным зарядом: 1 – без электролита, 2 – с электролитом ($c = 0,1 \text{ M}$)^{*}

Во всех лиотропных жидких кристаллах очень важна роль растворителя. Тип мезофазы зависит от природы растворителя, так как растворитель “строит” мезофазу. В связи с этим очень важна роль поверхности раздела сред между структурным элементом и растворителем.

В качестве примера можно рассмотреть переход от водного раствора ДНК (спиральные молекулы – холестерическая лиотропная мезофаза) к раствору ДНК в полиэтилен гликоле. В последнем случае также возникает лиотропная мезофаза, только молекулы ДНК будут концентрироваться в более крупных областях. Если подвергнуть полученный раствор полимеризации, то в результате получится также лиотропная фаза только с твердым растворителем. По классификации, принятой в коллоидной химии, это будет система с твердой дисперсной средой и жидкой дисперсной средой. К этому классу могут быть отнесены опалы – минералы с жидкими включениями.

1.6. Некоторые физические свойства лиотропных жидких кристаллов

Применение физических методов к лиотропным фазам показало, что большое число эффектов, открытых в термотропных фазах, имеет место и в ЛЖК. Так, коэффициенты вязкости, константы упругости в ЛЖК имеют те же порядки величин, что в термотропных жидкокристаллических фазах.

^{*}) Bohmer M. et al // J.Phys.Chem. 1991.

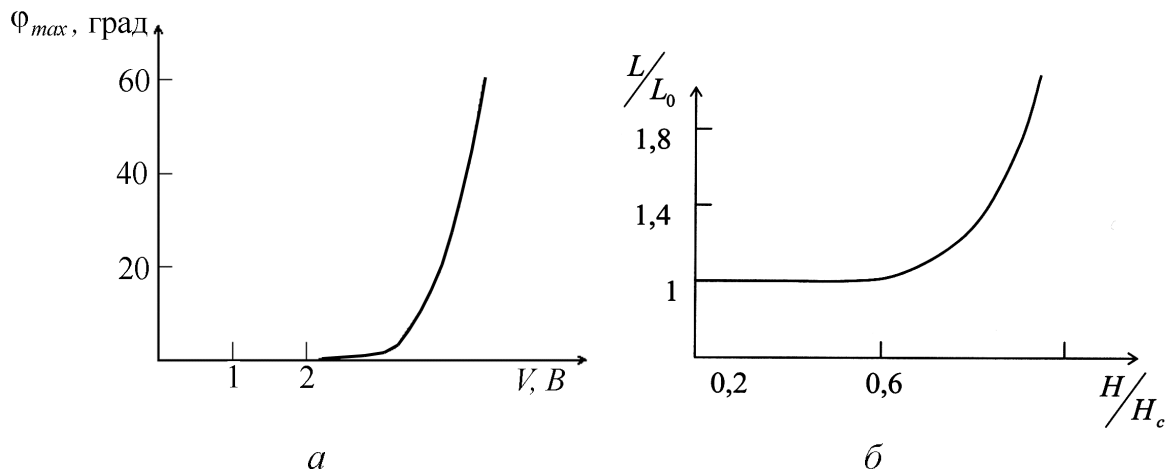


Рис. 74. *a* — зависимость угла поворота плоскости поляризации света от величины приложенного напряжения; *б* — переход Фредерикса в системе PBLG-бензол. H_c — критическая напряженность магнитного поля, L_0 — шаг холестерической спирали в отсутствие поля, L — шаг спирали в H -поле

Это позволяет сделать основной вывод, что несмотря на различие в химической природе различных лиотропных жидких кристаллов и значительное отличие их от термотропных жидких кристаллов природа сил, приводящих к ориентационному упорядочению, по-видимому, везде одинакова.

Физические свойства лиотропных и термотропных мезофаз имеют много общего.

Были найдены переходы Фредерикса в планарном слое лиотропного нематического жидкого кристалла с положительной диамагнитной анизотропией ($\Delta\chi > 0$, рис. 74).

Теоретически было показано, что при $k_{11}/k_{22} > 3,3$ переход Фредерикса должен сопровождаться возникновением стационарных периодических структур — доменов. Затем экспериментально этот эффект подтвердился на некоторых системах (например, γ -бензил- L -глутамат). Была измерена величина константы упругости $k_{11} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ дин в системе CsPFO- H_2O (цезий перфторкислород).

В других лиотропных системах порядок величины k_{ii} примерно тот же, что и у термотропных жидких кристаллов (МББА) $\sim 10^{-6}$ дин.

II. 2. БИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ. КЛЕТОЧНЫЕ МЕМБРАНЫ. СОСТАВ КРОВИ

2.1. Строение клеточной мембраны

Клетки, биологические мембраны – образованы двойными слоями, составленными из фосфолипидов, внутри которых вмонтированы глобулярные белки (рис.75). Мембранные белки могут примыкать к бислою, погружаться в него или пронизывать его насквозь. В клеточных мембранах встречаются тысячи различных белков. Некоторые из них действуют как переносчики, транспортируя через мембрану те или иные вещества. Предполагается, что в белковых молекулах имеются гидрофильные каналы или поры. Эти поры пронизывают мембрану, так, что по ним сквозь мембрану могут проходить полярные молекулы. В мембранах содержатся ферментные белки, специфические рецепторы, переносчики электронов, преобразователи энергии, участвующие в фотосинтезе и дыхании, и т.п. Гликозильные группы – разветвленные олигосахаридные цепи, напоминающие антенны могут быть присоединены либо к липиду (в молекуле гликолипида), либо к белку в молекуле гликопротеина.

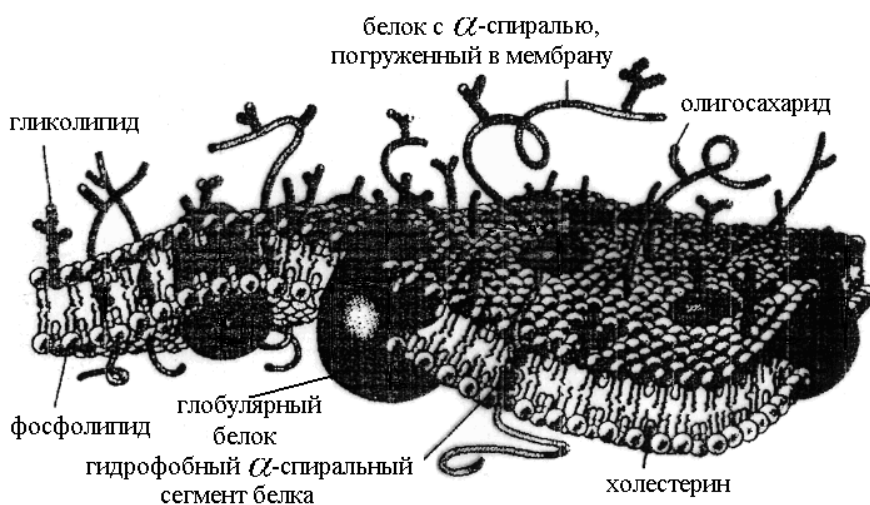


Рис.75. Схематическое изображение клеточной мембраны с встроенными глобулярными белками

Функция «антенн» связана с распознаванием внешних сигналов, которые важны для клеток, например, для связывания друг с другом и сцепления клеток. Распознавание позволяет клеткам правильно ориентироваться и образовывать ткани. Двойной фосфолипидный слой мембраны – жидкокристаллическая слоистая перио-

дическая структура (длинные молекулярные хвосты в мембране находятся в неупорядоченном состоянии) (рис.75). Толщина этого слоя составляет примерно 4-5 нм в зависимости от типов присутствующих в нем жирных кислот. неполярные хвосты липидных молекул обращены друг к другу, а полярные головки остаются снаружи бислоя, образуя внутреннюю и наружную гидрофильные поверхности. Молекулы фосфолипидов могут свободно перемещаться вдоль поверхности мембраны, оставаясь в пределах своего слоя (скорость $V \sim 1 \mu\text{м}/\text{с}$). Подвижность липидов зависит от относительного содержания и типа ненасыщенных жирных кислот. Углеводородная природа жирнокислых цепей сообщает мембране свойства, характерные для масел, причем степень близости мембраны к маслам, или ее текучесть при данной температуре зависит от того, насколько плотно упакованы цепи. Когда силы сцепления между цепями максимальны, образуется кристаллическая фаза. Если создаются такие условия, когда эти силы ослаблены и в тоже время сохраняется упорядоченная структура, мембрана будет находиться в жидкокристаллическом состоянии (смектический жидкий кристалл типа А). Переход между этими двумя состояниями в мембранах большинства клеток осуществляется в температурном интервале от 15 до 40 °С в зависимости от липидного состава.

При кристаллизации мембрана работать не может.

Пример – эритроциты. Мембрана эритроцитов состоит из двух слоев с различным молекулярным составом (упругость слоев, противодействующая изгибу мембраны, для каждого слоя различна).

Если рассчитывать энергетические затраты на изгиб смектических слоев мембран, то оказывается, что при разности давлений между внутренней и наружной сторонами клеточной мембраны эритроцита ей выгоднее приобрести вогнутую форму (рис. 76).

Прочность биологических тканей обусловлена сборкой из белковых полимерных молекул в упорядоченном жидкокристаллическом состоянии. Мембрана осуществляет процессы химического синтеза важных для жизни молекул. Жидкокристаллическая мембрана ориентирует молекулы катализаторов (ферментов), обеспечивая нужную геометрию их взаимодействия с молекулами при реакции (повышение скорости реакции и избирательности молекул по отношению к партнерам по реакции). Эксперименты показали, что реакция, проводимая в слоистом лиотропном жидком кристалле, шла в 100 раз быстрее, чем в обычном растворе. Перенос e и i через мембрану идет в присутствии сильного электрического поля (переход химической энергии в электрическую). Электрическое поле – система, дозирующая нужное количество энергии для обра-

зования химических связей. Синтез молекулы аденозинтрифосфата (АТФ) позволяет передавать энергию молекул АТФ на нужды клетки.

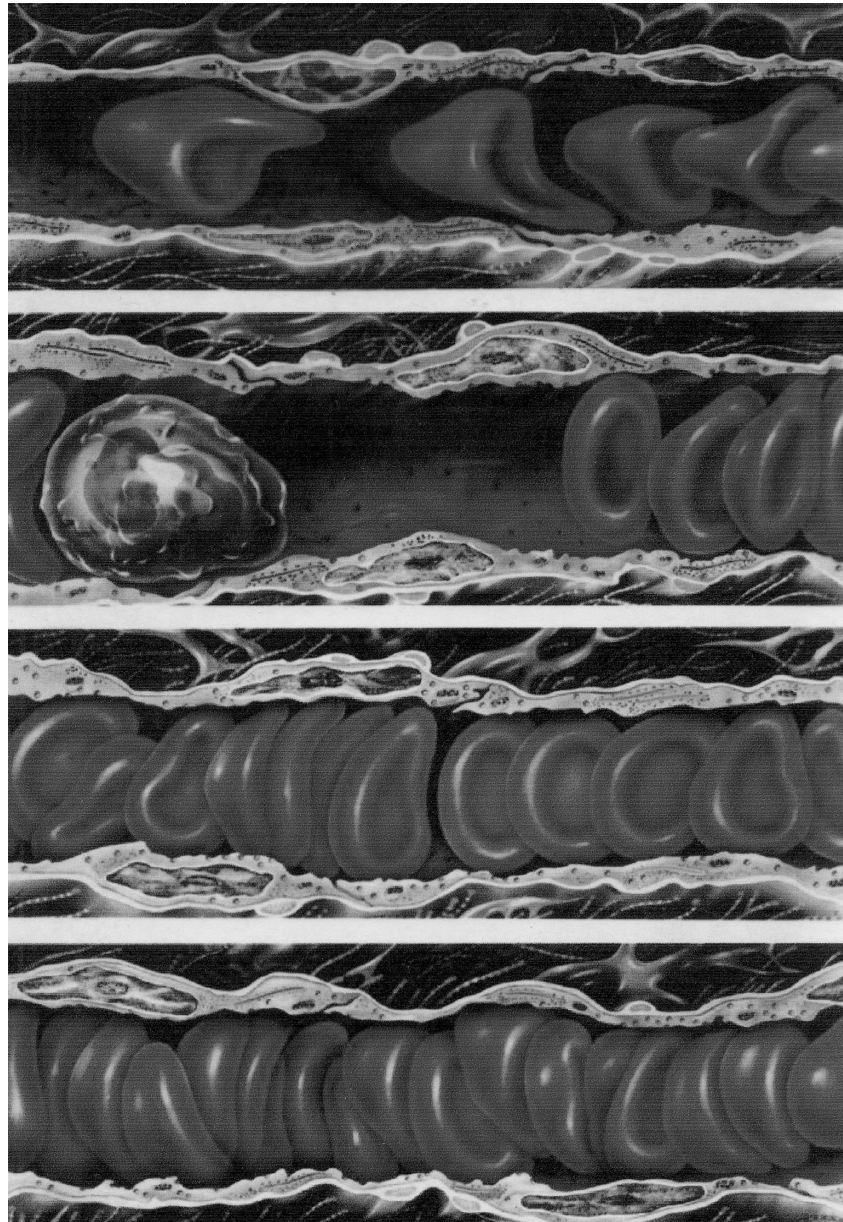


Рис.76. Эритроциты в сосудах (капиллярах) (RBC – Red blood cells)*)

Клетки могут иметь размеры от 1 мкм до 1 м.

Внешняя мембрана – электрический изолятор клетки. В ядре находится запас генетической информации. Митохондрии, находящиеся внутри клетки, преобразуют энергию пищевых веществ в биологически полезную форму, рибосомы – производят синтез белковых молекул.

*) Фотография была любезно предоставлена А.В. Приезжевым.

Энергия в клетку поступает за счет окисления молекул пищевых продуктов при клеточном дыхании преобразуется в энергию химических связей фосфатных групп АТФ (рис. 78).

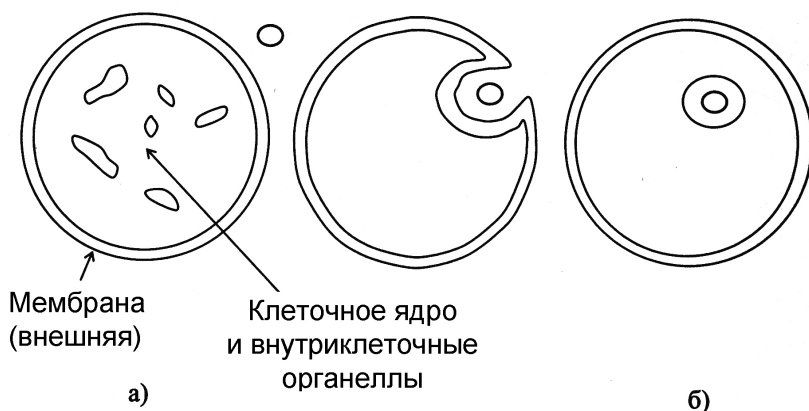


Рис. 77. Схема клетки с внутриклеточными органеллами (а); схема процесса пиноцитоза (захвата и уничтожения клеткой инородной частицы) (б)

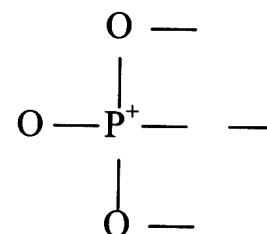
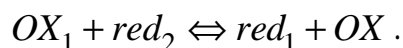


Рис. 78. Фосфатная группа молекулы АТФ

В процессе окисления вещество теряет электроны и действует при этом в качестве восстанавливающего агента. В живых системах донорами электронов являются атомы водорода органических молекул. Акцептор электронов – кислород (окислитель). Окислительно-восстановительный процесс происходит по схеме:



Изменение ЭДС клетки носит название redox — потенциал.

2.2. Состав крови

В 1 грамме крови содержится $\sim 5 \cdot 10^9$ эритроцитов и $\sim 5 \cdot 10^6$ лейкоцитов. В цельной крови эритроциты составляют 40%. Эритроциты на 35% состоят из гемоглобина – белка с молекулярным весом 64500. Эритроциты препятствуют диффузии гемоглобина из кровеносного русла. Клетки эритроцитов живут примерно 90 – 120 дней.

Вязкость крови $\eta_{\text{крови}} \sim c_{\text{белков}} \cdot \approx 400 \div 500 \text{ пуаз}$, определяется, в основном, концентрацией содержащихся в ней белков.

Подвижность мембран эритроцитов связана с внешними параметрами, например pH :

- 1) при изменении pH возникают обратимые изменения формы эритроцитов,
- 2) в то же время, изменения эритроцитов происходят в результате старения крови.

Через 6 часов после получения свежей крови в пробирке возникают т. н. эхиноциты.

В крови (без патологии) в нормальных условиях возникают линейные агрегаты («монетные столбики» – rouleaux).

При нормальных физиологических условиях в нативных образцах возникает сетчатая структура (нет избытка фибриногена).

В организме кровь подвижна, поэтому сетчатая структура не образуется, наблюдаются линейные агрегаты. При уменьшении (сужении) капилляров сдвиговые напряжения становятся больше и агрегаты разрушаются.

Возможно также образование линейных агрегатов, трудно разбиваемых. При патологии агрегация усиливается, возникают сгустки (сшивка с помощью фибриногена и глобулина). Агрегация – это независимый от тромбообразования процесс.

В образцы крови добавляется гепарин (стабилизатор), препятствующий свертыванию крови (тромбообразованию). Тромбоциты – система гемостаза (сшивка между молекулами). Тромбы – это склейка эритроцитов жгутами фибриногена.

При возникновении сгустков происходит увеличение СОЭ (скорости осаждения эритроцитов). Наряду с параметром СОЭ важной характеристикой эритроцитов является их способность к деформированию. Уменьшение деформируемости связано с возникновением патологических процессов в организме*).

Если свежая кровь подвергнута центрифугированию при небольших скоростях, лейкоциты и эритроциты выпадают в осадок. Надосадочная жидкость – это плазма крови. Она состоит из сыворотки и способного к свертыванию особого белка – фибриногена, образующего палочкообразные структуры. В 100 мл плазмы содержится около 7 г белка, в том числе 5 г альбумина и 2 г глобулинов, другие белки представлены в очень малых количествах.

Сыворотка состоит из белков и электролитов. Суммарная молярная концентрация сыворотки определяется, в основном, электролитом.

Сыворотка содержит белковые фракции – альбумин ~ 55%, α , β , γ – глобулины, при этом иммунологически значимого белка – γ -глобулина ~20%.(таблица 2).

*) Лопатин В.Н., Приезжев А.В. и др. Методы светорассеяния в анализе биологических сред. 2004.

Альбумин – универсальный транспортер продуктов обмена. Глобулиновая фракция состоит из нескольких гетерогенных компонентов, к которым относится γ -глобулиновая фракция – фракция антител.

Таблица 2. Компоненты сыворотки крови и их функции

| Компоненты | Функции |
|---|---|
| <i>Вода</i> (90-92% от объема плазмы) | Основной компонент крови и лимфы. Необходима для жизнедеятельности клеток. Разносит по телу растворенные в ней вещества. Способствует поддержанию кровяного давления и объема крови в организме. |
| <i>Белки плазмы</i> (7-8% ее объема) | |
| Сывороточные альбумины (56,5—66,8% белков) | Содержатся в очень большом количестве. Связывают и транспортируют кальций. Синтезируются в печени. Обуславливают осмотический потенциал крови. |
| <i>Сывороточные глобулины</i> (33,2—43,5% белков): | |
| α -глобулины (9,9—15,5% белков) | Синтезируются в печени. Связывают и транспортируют гормон тироксин, липиды и жирорастворимые витамины (А, D, Е и К). |
| β -глобулины (7,3—12,5% белков) | Синтезируются в печени. Связывают и транспортируют железо, холестерол и жирорастворимые витамины (А, D, Е и К). |
| γ -глобулины (12,9—19,0% белков) | Являются антителами. Синтезируются лимфоцитами. Участвуют в иммунном ответе. |
| Протромбин | Участвует в свертывании крови. |
| Фибриноген (0,2—0,4% белков) | Синтезируется в печени. Участвует в свертывании крови. |
| Ферменты | Участвуют в метаболических процессах. |
| <i>Минеральные ионы</i> | |
| Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ | В совокупности участвуют в регуляции осмотического потенциала и pH крови. Кроме того, они осуществляют и другие разнообразные функции, например Ca ²⁺ может участвовать в свертывании крови. |

(В таблице 2 указаны компоненты, концентрация которых поддерживается на постоянном уровне.)

При расщеплении белков образуются аминокислоты.

При расщеплении жиров – жирные кислоты и глицерин. Полисахариды преобразуются в моносахариды. Все это поступает в кровь, где с помощью биохимических реакций образуется аденизинтрифосфорная кислота (АТФ). Дальнейшая реакция это преобразование АТФ в фосфорную кислоту + выделение энергии.

II.3. ОБРАЗОВАНИЕ ПРЕДМЕЗОФАЗЫ В РАСТВОРАХ БЕЛКОВ ПРИ НАЛИЧИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В природе встречаются три класса макромолекул — полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты.

Структура крупных молекул имеет общий признак — они построены из длинных цепей, повторяющихся единиц с минимальным числом поперечных связей.

Особый интерес для физики конденсированных сред представляют собой такие объекты, как макромолекулы белков и биополимеров. При определенных концентрациях белка в растворах они становятся подобными жидкокристаллическим средам (т.н. лиотропные жидкие кристаллы). Кроме того, имеются два очень характерных и интересных с точки зрения физики молекул свойства белков, делающих их уникальными объектами для исследования с помощью методов молекулярной оптики:

1. Поверхность белковой молекулы является заряженной, причем можно изменять ее заряд в широких пределах, что обуславливает также наличие большого дипольного момента белка порядка нескольких сот D;

2. Размеры и масса белковой макромолекулы, в отличие от полимерной, строго определены для данного вида белка.

Благодаря этим особенностям существует сильное электростатическое взаимодействие между молекулами полярного растворителя и заряженными поверхностными группами белка, что, в свою очередь, влияет на характер броуновской динамики молекул.

3.1. Состав и строение белковых молекул

Белки представляют собой группу разнообразных соединений большого молекулярного веса, объединяемых одним общим признаком — наличием в их молекуле полипептидного остова.

Пептид — это соединение, образующееся в результате реакции нескольких аминокислот. Если цепочка длинная, она называется полипептид.

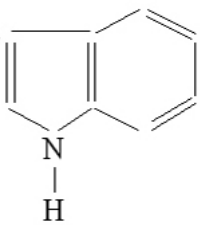
В белке цепочка длинная и последовательность аминокислот специфически определенная.

Часть аминокислот, которая входит в состав полипептида или белка, называется аминокислотным остатком. Аминогруппа содержит N-концевую группу, карбоксильная — С-группу.

Молекулярная массы макромолекулы белка может составлять от 5 000 до миллионов единиц. Структурными элементами белковых молекул являются аминокислоты.

Аминокислотами называются вещества, содержащие по крайней мере одну карбоксильную группу и одну аминогруппу. В белковых молекулах встречаются около 20 аминокислот, отличающихся друг от друга по строению R-групп, или боковых цепей, которые могут быть гидрофильными или гидрофобными, основными, кислыми или нейтральными.

Примеры аминокислотных остатков:

| <u>неполярные</u> | <u>основные</u> | <u>нейтральные</u> | <u>кислотные</u> |
|---|---|---|---|
| R - группы — CH ₂ аланин | — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ лизин | — CH ₂ — CONH ₂ аспарагин — CH ₂  триптофан | — CH ₂ — COO ⁻ аспарагиновая кислота |

В белковых молекулах аминокислоты располагаются так, что конец одной аминокислоты связан с началом другой пептидной связью, которая образуется в результате выделения молекулы воды из карбоксильной группы одной аминокислоты и аминогруппы другой. Таким образом возникают пептидные цепи, состоящие из аминокислотных звеньев. Число и характер чередования этих звеньев определяет т.н. первичную структуру белка.

За счет образования внутрицепочечных водородных связей пептидная цепь приобретет спиральную конфигурацию, которая является наиболее энергетически выгодной. Таким образом возникает вторичная структура белка, т.н. α - спираль:

R-группы аминокислот направлены наружу от спирального остова пептидной цепи. Между разноименно заряженными груп-

пами разных звеньев, удаленных друг от друга (или между гидрофобными боковыми звеньями), могут возникать избирательные взаимодействия. Они приводят к изгибу (складыванию) цепей, причем вблизи складок α -спиральная структура нарушается. Упаковка цепей в белковой молекуле носит название третичной структуры.

Таким способом образуются компактные, плотноупакованные макромолекулы, относящиеся к классу глобулярных белков (рис. 79).

Общепринятая схема строения глобулярных белков, изложенная выше, была предложена Линдерштремом и Лангом.

Второй основной класс по конформации составляют фибриллярные белки, в которых полипептидные цепи, располагаясь параллельно друг другу, образуют длинные волокна (фибриллы) или слои (рис. 80).

На рис.79 приведены схемы молекулярного строения белков альбумина и γ -глобулина. Видно, что молекула сывороточного альбумина имеет более компактную полимерную структуру по сравнению с молекулой γ -глобулина. Молекула γ -глобулина состоит из трёх основных плотно свёрнутых спиральных структур.

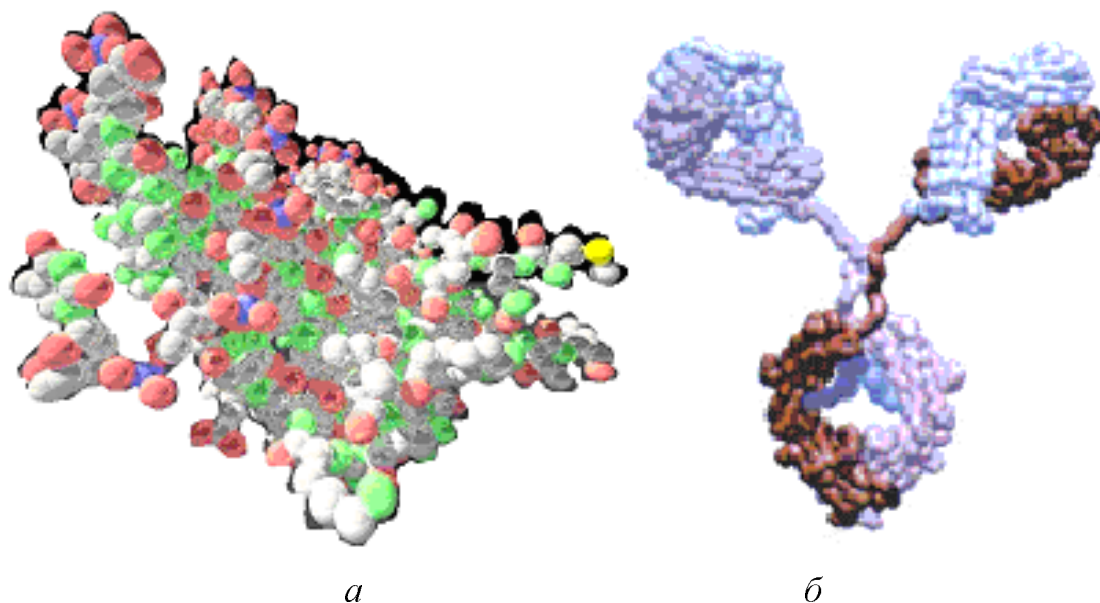


Рис. 79. Структура основных белков сыворотки крови:
а – альбумин, *б* – гамма-глобулин

Сывороточные альбумины, выполняющие в организме транспортную функцию, относятся к глобулярным белкам. Они хорошо растворяются в воде и легко диффундируют. Молекулярный вес человеческого сывороточного альбумина составляет около 70 000. Гидродинамическое поведение таких молекул описывается моделью жесткого эллипсоида вращения длиной 150 ангстрем и диа-

метром 50 ангстрем.

Биохимические исследования показали, что человеческий сывороточный альбумин состоит из одной полипептидной цепи, содержащей около 550 аминокислотных остатков. На основании данных по титрованию белка был сделан вывод о том, что большинство ионизируемых групп находится на поверхности белковой глобулы. Это предположение согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Эти группы придают поверхности белка положительный или отрицательный заряд. Изоэлектрический (т.е. электрически нейтральный) альбумин содержит приблизительно сто пар положительных и отрицательных зарядов. Распределение этих зарядов по поверхности белка дает в итоге асимметрический заряд, который можно представить как диполь, имеющий наклон примерно 30° к длинной оси молекулы. Расстояние между его положительным и отрицательным зарядами равно 150 ангстрем. Таким образом, дипольный момент молекулы человеческого сывороточного альбумина составляет около 500 единиц Дебая. Значения дипольных моментов молекул других белков тоже весьма велики; например, для бычьего сывороточного альбумина дипольный момент составляет около 380 D, для яичного — около 250 D. Гамма-глобулин, иммунологически значимый белок выполняет в организме защитную функцию. Молекулярный вес γ -глобулина составляет около 150000 Да.

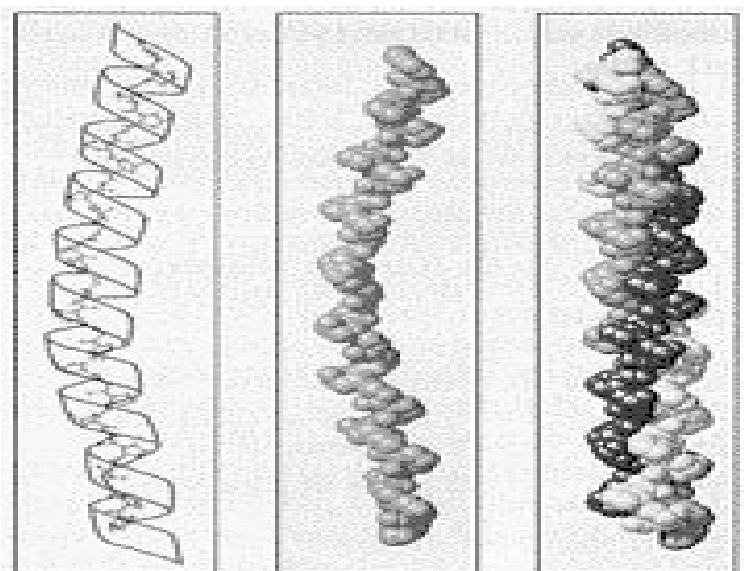


Рис. 80. Структура молекулы коллагена

Коллаген (рис. 80) является одним из самых распространенных

белков, входящих в состав живых организмов, в том числе он является основой таких тканей, как кожа, кости, сухожилия, образует стенки кровеносных сосудов, а также соединительные мембраны.

3.2. Взаимодействие белковых макромолекул с ионами тяжелых металлов

Взаимодействие белковых макромолекул в растворе определяется электростатическими силами, возникающими между зарядами макроионов и находящимися в их окрестности зарядами низкомолекулярных ионов. Общая концентрация ионов в растворе носит название ионной силы μ .

Особенно интересным является изучение влияния на растворы белков ионов металлов.

В человеческом организме различные металлы играют весьма важную роль. Основными из них являются натрий, калий, кальций, магний, содержащиеся в человеческом теле в количестве от десятых долей процента до нескольких процентов. Такие металлы, как кобальт, молибден, цинк и др., присутствуют в организме в гораздо меньших концентрациях, и существуют в связанном состоянии с ферментами, их совокупное содержание составляет менее процента (табл. 3). В больших количествах многие из этих металлов являются токсичными. Некоторые из тяжелых металлов являются сильно токсичными даже в очень малых концентрациях (менее 1 мкмоль/л).

Таблица 3

| Металл | Состояние в организме | Содержание (в граммах) на 70 кг массы человеческого тела |
|--------|-----------------------|--|
| Na | свободное | 70 |
| K | свободное | 250 |
| Mg | частично свободное | 42 |
| Ca | частично свободное | 1700 |
| Mn | связанное | <1 |
| Fe | связанное | 7 |
| Co | связанное | <1 |
| Cu | связанное | <1 |
| Mo | связанное | <1 |
| Zn | связанное | <1 |

Сравнительно недавно*) было обнаружено, что белковые мак-

*) Petrova G.P. et al. // Gen. Phys. and Biophys., 1998; Вестн. МГУ, 1998, 2004; Квантовая электроника, 2002.

ромолекулы (альбумины) при определенных условиях, например, в присутствии ионов различных тяжелых металлов, образуют наноструктуры, при этом кроме молекул протеина в растворах появляются их агрегаты – дипольные кластеры. Методами статического и динамического светорассеяния, поляризации флуоресценции, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было обнаружено, что при взаимодействии белков (БСА, человеческого сывороточного альбумина, яичного и молочного альбуминов) в водных растворах при добавлении солей тяжелых металлов, таких, как кадмий, медь, свинец, а также щелочных металлов, ионы которых обладают большими ионными радиусами — цезий, рубидий — возникают молекулярные агрегаты — наночастицы, размеры которых на порядок и более превышают молекулярную массу белка. Аналогичные эффекты были обнаружены также при взаимодействии важного для организма белка γ -глобулина в водных растворах (рис.81–83).

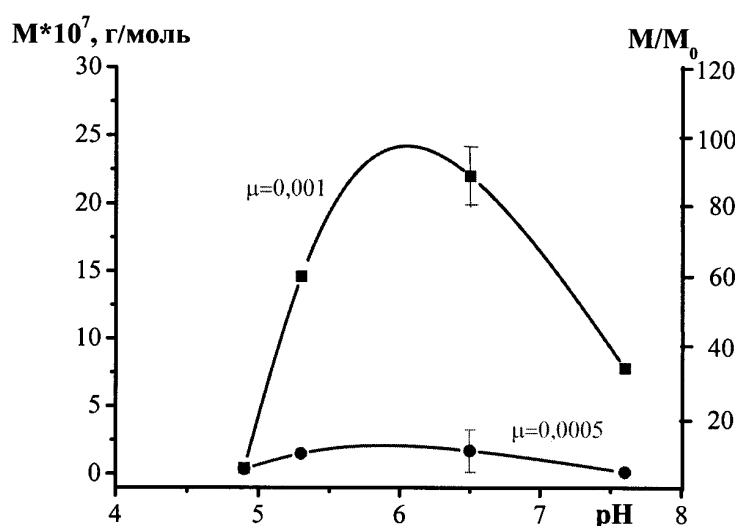


Рис. 81. Зависимость массы рассеивающих частиц в растворе γ -глобулина в присутствии ионов свинца от pH раствора и ионной силы

Для раствора γ -глобулина масса рассеивающих частиц также увеличивается примерно на два порядка в присутствии соли тяжелого металла и ее зависимость от поверхностного заряда на белке принимает нелинейный характер и имеет максимум в области, близкой к изоэлектрической точке. Заметим, что при малой ионной силе ($\mu=0,0005$) масса примерно в 10 раз превышает молекулярную массу чистого γ -глобулина.

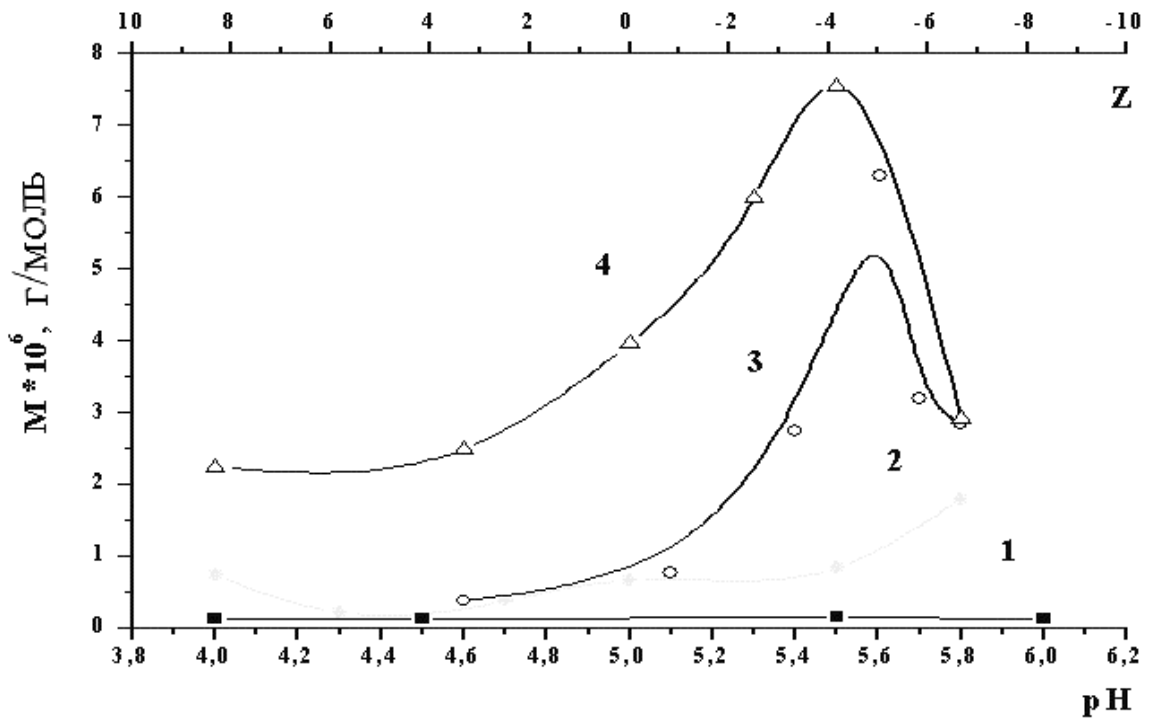


Рис. 82. Зависимость массы рассеивающих частиц в растворе сывороточного альбумина (БСА), содержащего ионы свинца

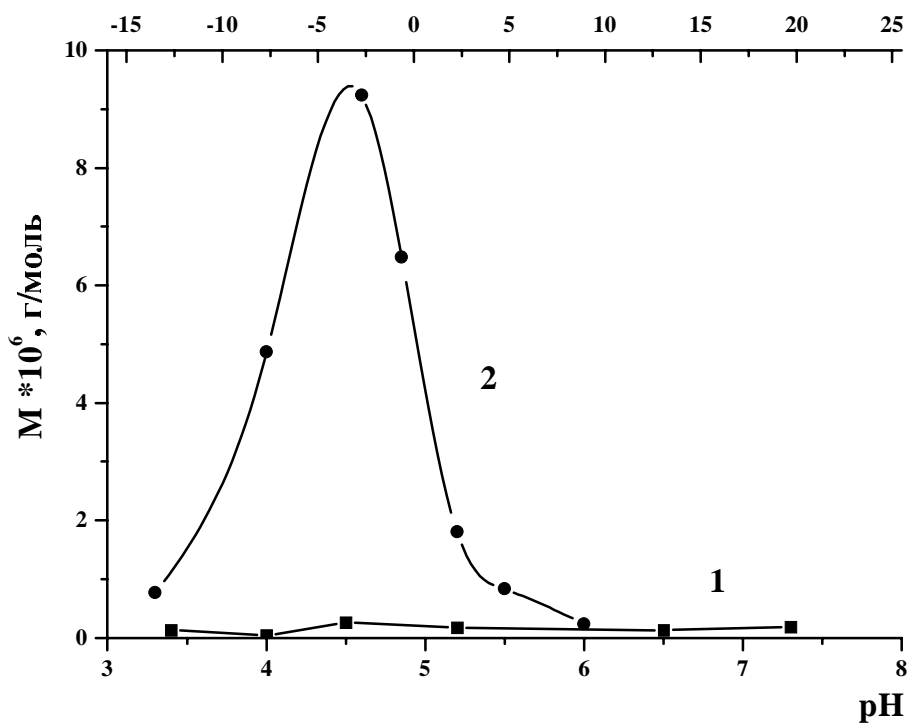


Рис. 83. Зависимость массы рассеивающих частиц M от pH (Z) для раствора яичного альбумина (Egg) в чистой воде (1) и в присутствии соли $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ при ионной силе $\mu = 0,00105$ моль/л (2)

Это позволяет сделать предположение об образовании наноструктур – кластеров, содержащих более десяти молекул белка. С увеличением ионной силы масса кластеров растёт.

Сближению макромолекул альбуминов, имеющих при нейтральных рН заряд q , примерно равный 10 электростатическим единицам, препятствует их взаимное кулоновское отталкивание в соответствии с формулой

$$E_{qq} = \frac{q^2}{\epsilon l}. \quad (37)$$

Из расчетного графика (рис. 84) видно, что при заряде поверхности белка, равном 10 электростатическим единицам, энергия кулоновского взаимодействия E_{qq} оказывается на порядок больше тепловой при расстоянии между макромолекулами $\sim 70 \text{ \AA}$.

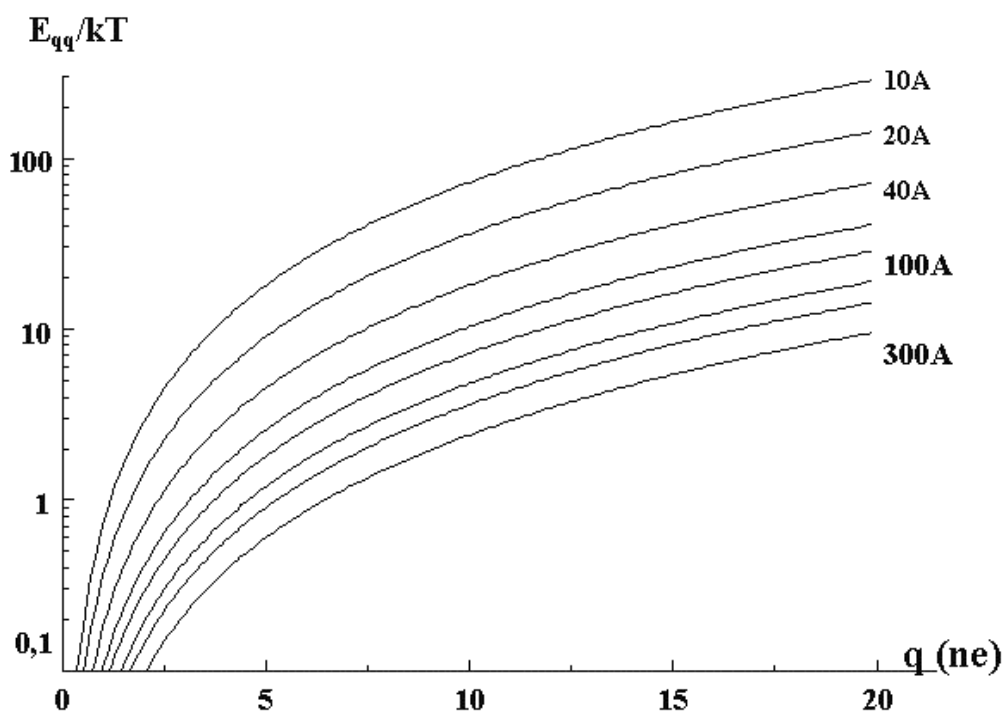


Рис. 84. Относительная энергия заряд-зарядовых взаимодействий биополимеров в водных растворах. На графиках указаны расстояния между макромолекулами в ангстремах (\AA)

Связь воды с заряженными ионами определяется соотношением между электростатической энергией взаимодействия иона с дипольной молекулой воды E_{pq} , которая зависит от ионного радиуса, и тепловой энергией kT :

$$E_{pq} = \frac{q^2 p_w^2}{12\pi\epsilon r_0^4} \frac{1}{kT}. \quad (38)$$

Здесь E_{pq} — электростатическая энергия взаимодействия ион – молекула воды, q — поляризационный заряд иона тяжелого металла, p_w — дипольный момент молекулы воды, r_o — расстояние между центрами иона и молекулы воды, определяемое радиусом иона, ϵ — диэлектрическая проницаемость воды (≈ 80).

Сравнение относительной энергии взаимодействия заряженного иона и дипольной молекулы воды с тепловой энергией показывает, что ионы металлов, обладающих большими ионными радиусами (например, ионные радиусы рубидия Rb^+ и цезия Cs^+ составляют, соответственно, $\sim 1,50 \text{ \AA}$ и $\sim 1,7 \text{ \AA}$), будут сравнительно слабо удерживать гидратную оболочку, поэтому на поверхности белка они могут образовывать, так называемый, кулоновский комплекс, соединившись с отрицательным противоионом на макромолекуле. Поэтому процессы адсорбции тяжелых ионов Rb^+ и Cs^+ и легкого Na^+ на поверхности белка будут существенно различаться.

Если энергия взаимодействия $E_{pq} < kT$, то на поверхности иона вода не будет удерживаться. В результате ионы, образующие электростатические пары на белке, полностью компенсируют его поверхностный заряд.

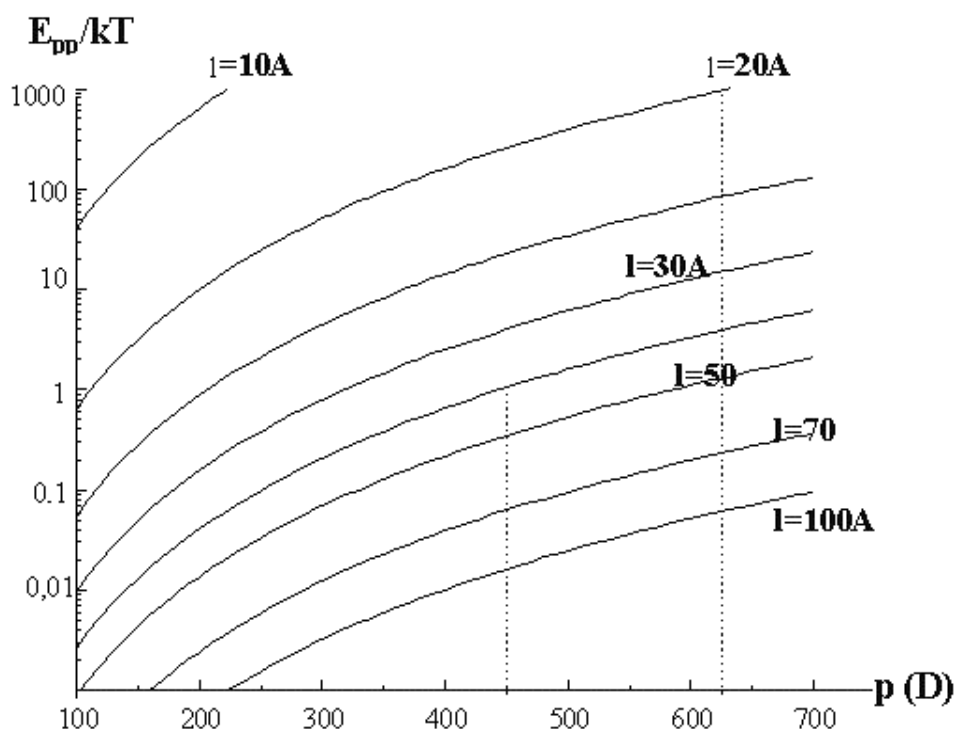


Рис. 85. Относительная энергия диполь-дипольных взаимодействий биополимеров в водных растворах. Здесь p — дипольный момент макромолекулы в дебаях (Д), l — расстояние между макромолекулами в ангстремах (А)

Характер взаимодействия макромолекул протеинов в этом случае будет определяться в основном силами диполь-дипольного взаимодействия. Энергия диполь-дипольного взаимодействия молекул белка определяется соотношением:

$$E_{pp} = \frac{p^4}{6\pi\epsilon kTl^6}. \quad (39)$$

Здесь p — дипольный момент макромолекулы, l — расстояние наибольшего сближения диполей. При сближении диполей на расстояние около 25 \AA энергия E_{pp} может превышать тепловую энергию kT почти в 100 раз (рис. 85).

Белковые молекулы могут сблизиться на предельно малые расстояния друг от друга, образуя макромолекулярный комплекс — кластер. Максимальная масса M рассеивающих частиц (кластеров) может на два порядка превышать соответствующую молекулярную массу белка (рис. 86).

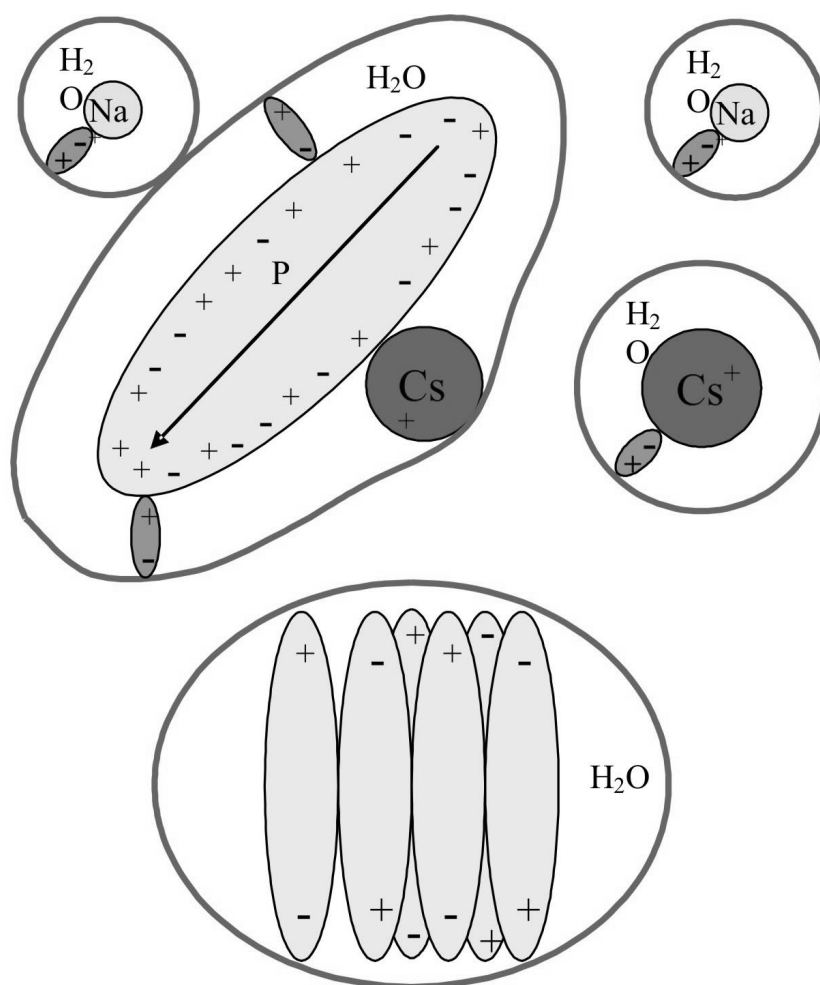


Рис. 86. Схема, иллюстрирующая взаимодействие ионов с малым и большим ионными радиусами, а также образования дипольного кластера (предмезофазы)

С увеличением суммарного (отрицательного или положительного) заряда на белке кулоновские силы отталкивания возрастают, и кластеры разрушаются, причем эффективная масса рассеивающих частиц приближается к величине молекулярной массы белка.

Появляющиеся в растворе крупные молекулярные образования — кластеры можно, по-видимому, рассматривать как зародыши жидкокристаллической фазы. Полученные данные позволяют предположить, что мы имеем дело с начальным этапом фазового перехода в упорядоченную мезофазу в системе разбавленный раствор белка + соль тяжелого металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
2. *Чандрасекхар С.* Жидкие кристаллы, М.: Мир, 1980.
3. Капустин А.П. Электрооптические и акустические свойства жидких кристаллов, М.: Наука, 1973.
4. *Капустин А.П.* Экспериментальные исследования жидких кристаллов, М.: Наука, 1977.
5. *Блинов Л.М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, М.: Наука, 1978.
6. *Сонин А.С.* Введение в физику жидких кристаллов, М.: Наука, 1983.
7. *Пикин С.А.* Структурные превращения в жидких кристаллах, М.: Наука, 1981.
8. *Беляков В.А., Сонин А.С.* Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1982.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Бейли Дж.* Методы химии белков.
2. *Браун Г., Улкен Д.* Жидкие кристаллы и биологические структуры. М.: Мир, 1982
3. *Мартин Р.* Введение в биофизическую химию. М., 1966.
4. *Бойко А.В., Гаркуша Е.В., Петрова Г.П.* и др. Структурные фазовые переходы в растворах белков, содержащих ионы легких и тяжелых металлов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 1. Ближний и дальний порядок в конденсированной среде, ориентационное упорядочение | 3 |
| 2. История открытия жидких кристаллов и этапы развития | 4 |
| Раздел I | |
| ТЕРМОТРОПНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ | |
| I.1. СИСТЕМА КЛАССИФИКАЦИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ..... | 7 |
| 1.1 Нематические жидкие кристаллы | 8 |
| 1.2. Параметр порядка нематической фазы и функция ориентационного распределения молекул | 8 |
| 1.3. Тензорный параметр порядка нематической фазы | 11 |
| 1.4. Холестерические жидкие кристаллы | 12 |
| 1.5. Оптические свойства холестерических жидких кристаллов..... | 15 |
| 1.6. Смектические жидкокристаллические фазы | 17 |
| 1.7. Смектические фазы со структурными слоями | 18 |
| 1.8. Дисковые фазы | 21 |
| I.2. ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ | 22 |
| 2.1. Теория фазовых переходов Ландау–де Жена (для нематической фазы) | 22 |
| 2.2. Особенности рэлеевского рассеяния света в жидких кристаллах. Циботаксические группы..... | 30 |
| I.3. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ | 33 |
| 3.1. Различные типы межмолекулярного взаимодействия в жидких кристаллах | 34 |
| 3.2. Теория Майера–Заупе | 36 |
| 3.3. Моделирование ЖК-фазы с помощью машинных экспериментов | 42 |
| I.4. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ | 44 |
| 4.1 Изгибные деформации жидкокристаллических слоев. Модули Франка.... | 45 |
| I.5. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ | 50 |
| 5.1. Анизотропия электрических и магнитных свойств ЖК | 50 |
| 5.2. Влияние внешних полей. Переходы Фредерикса | 53 |
| I.6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ | 57 |
| 6.1. Ультразвуковые свойства жидких кристаллов | 58 |
| 6.2. Дисперсия скорости звука в ЖК | 60 |

| | |
|--|----|
| 6.3. Распространение ударно-акустического возмущения в жидких кристаллах | 69 |
| 6.4. Поляризованная флуоресценция в термотропных жидких кристаллах | 75 |

Раздел II

ЛИОТРОПНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ. БИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

| | |
|---|-----|
| II.1. ЛИОТРОПНЫЕ ФАЗЫ. ЛИОМЕЗОМОРФИЗМ | 83 |
| 1.1. История открытия лиотропных ЖК | 83 |
| 1.2. Амфифильные системы. Последовательность фаз при изменении концентрации амфифильных веществ | 83 |
| 1.3. Структурные элементы лиомезофаз | 85 |
| 1.4. Параметры порядка для мицеллярной лиотропной фазы | 88 |
| 1.5. Роль растворителя в образовании мезофаз | 90 |
| 1.6. Некоторые физические свойства лиотропных жидких кристаллов | 91 |
| II.2. БИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ. КЛЕТОЧНЫЕ МЕМБРАНЫ. СОСТАВ КРОВИ | 93 |
| 2.1. Строение клеточной мембраны | 93 |
| 2.2. Состав крови | 96 |
| II.3. ОБРАЗОВАНИЕ ПРЕДМЕЗОФАЗЫ В РАСТВОРАХ БЕЛКОВ ПРИ НАЛИЧИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ | 99 |
| 3.1. Состав и строение белковых молекул | 99 |
| 3.2. Взаимодействие белковых макромолекул с ионами тяжелых металлов | 103 |
| ЛИТЕРАТУРА | 109 |

Учебное издание

ПЕТРОВА Галина Петровна

Анизотропные жидкости. Биологические структуры

Подписано в печать 10.10.2005.
Формат А5. Объем 7 п.л. Тираж 100 экз.
Заказ №

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119992, Москва ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр.2

Отпечатано в отделе оперативной печати физического факультета