

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ НА ВЫТЯНУТУЮ ФОРМУ ТАКТОИДОВ В ЛИОТРОПНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

*А. В. Казначеев, М. М. Богданов, А. С. Сонин**

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук
117813, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 апреля 2003 г.

Построена модель, описывающая вытянутую форму анизотропных областей — тактоидов — сосуществующих с изотропной фазой в лиотропных неорганических жидких кристаллах. При этом учтены упругая энергия тактоида, поверхностная энергия и энергия взаимодействия поля директора с границей тактоида. Показано, что крупные тактоиды вытянуты за счет конкуренции между упругой энергией нематической фазы тактоида и поверхностной энергией. Мелкие тактоиды вытянуты за счет конкуренции между поверхностной энергией и энергией сцепления директора с границей тактоида. С помощью предложенной модели из экспериментальных данных определены отношение констант упругости K_3/K_1 и отношение энергии сцепления W к поверхностному натяжению σ в зависимости от «времени старения» зольей пятиокси ванадия в воде.

PACS: 61.30.St, 61.30.-v, 61.30.Hn

1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени макроскопическая физика термотропных жидких кристаллов (ЖК) в общих чертах построена [1–3]. Сейчас центр тяжести исследований перемещается в область лиотропных ЖК, образующих мезофазы при растворении некоторых веществ в определенных растворителях [4–7]. Среди лиотропных жидких кристаллов по химической классификации существует класс неорганических ЖК. Они возникают в дисперсиях неорганических веществ [7–10]. Эти системы известны еще с 20-х годов, но физика их совершенно не изучена.

В последние годы в ряде наших работ [11–13] начато систематическое изучение упругости лиотропных неорганических мезофаз на примере типичного жидкокристаллического водного золья пятиокси ванадия. При этом особый интерес вызывает так называемая тактоидная фаза, возникающая при низких (~ 1 масс.%) концентрациях пятиокси ванадия. Она представляет собой двухфазную систему, в которой одна из фаз является изотропной, а

вторая — анизотропной мезофазой. Эта последняя вкраплена в изотропную фазу в виде вытянутых веретенообразных капель, которые и называются тактоидами (рис. 1). До последнего времени работы, посвященные изучению тактоидной фазы, являлись в основном описательными [14–17]. Одним из главных вопросов при изучении тактоидов является вопрос о молекулярном строении и причинах формирования двухфазной системы в виде дисперсии. Этот вопрос остается без ответа и по сей день. Однако здесь существует еще один не менее важный вопрос, почему тактоиды имеют вытянутую форму, а не форму шара, как это обычно наблюдается для капель термотропных жидких кристаллов [18].

В предыдущей нашей работе [13] было предложено теоретическое описание вытянутой формы тактоидов и получено выражение для свободной энергии тактоида как суммы упругой энергии нематической фазы и поверхностной энергии. Исследование свободной энергии на экстремум позволило получить зависимость геометрических размеров тактоидов от материальных констант мезофазы. Сопоставление экспериментальных результатов по разме-

*E-mail: son@pmc.ineos.ac.ru

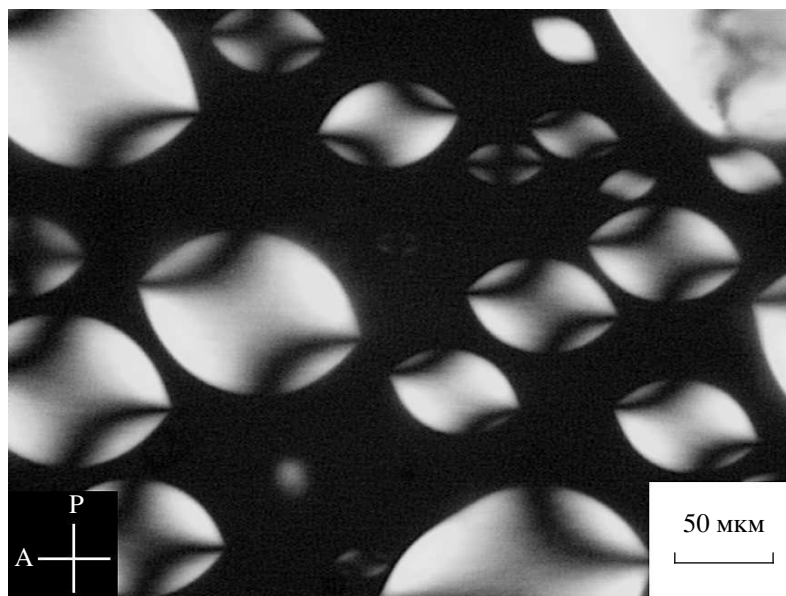


Рис. 1. Текстура тактоидной фазы в золе пятиокись ванадия (V_2O_5)–вода при концентрации V_2O_5 1.1 масс.%. Толщина ячейки 200 мкм

рам тактоидов с теоретическими зависимостями дало возможность получить значения отношения констант упругости и отношения констант упругости к поверхностному натяжению. Оказалось, что отношение констант упругости K_3/K_1 в изученной системе в некоторых случаях может достигать 100, что намного больше, чем найдено для термотропных жидких кристаллов (не более 3) [1, 19].

В настоящей работе продолжено изучение этой необычной мезофазы. Оказалось, что в ряде случаев сопоставление размеров тактоидов с теоретическими зависимостями приводит к некоторым противоречиям. Для их устранения оказалось необходимым в ранее полученном выражении для свободной энергии тактоида учесть энергию сцепления между полем директора и границей между тактоидом и изотропной фазой. Такой подход дал возможность выяснить причины вытянутой формы как крупных тактоидов, для которых выполняется условие сильной связи директора с границей, так и мелких тактоидов, для которых это условие нарушается. Сопоставление теоретических результатов с экспериментом по измерению размеров тактоидов различного объема позволило определить отношение констант упругости K_3/K_1 и отношение энергии сцепления W к поверхностному натяжению σ в зависимости от «времени старения» зольей пятиоксида ванадия в воде.

В разд. 2 представлена модель формы и поля ди-

ректора нематической фазы тактоида, основанная на экспериментальных фактах. Сделана постановка задачи, в которой учитывается упругая энергия тактоида, поверхностная энергия и энергия взаимодействия поля директора с границей тактоида. Проведен анализ задачи, в котором рассмотрены случаи, допускающие аналитическое решение и позволяющие выяснить физические причины вытянутой формы тактоидов. В заключение представлено численное решение задачи. В разд. 3 представлены методика и результаты эксперимента по измерению размеров тактоидов различного объема в лиотропном неорганическом жидком кристалле пятиокись ванадия — вода. Проведено сопоставление полученных экспериментальных результатов с предложенной моделью формы тактоидов. В результате получены зависимости физических свойств тактоидной фазы от ее «времени старения». В разд. 4 суммированы основные результаты работы.

2. ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ И УПРУГОСТИ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ТАКТОИДОВ НА ИХ ВЫТЯНУТУЮ ФОРМУ

2.1. Постановка задачи

В предыдущей нашей работе [13] на основе экспериментальных фактов была предложена модель

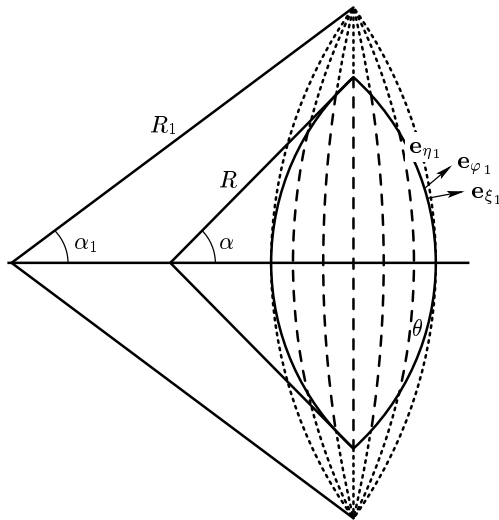


Рис. 2. Модель формы и поля директора нематической фазы тактоида

формы и поля директора нематической фазы тактоида. Показано, что граница тактоида — поверхность вращения дуги окружности радиусом R с углом раствора 2α вокруг ее хорды. Поле директора на границе тактоида из-за сильной связи имеет тангенциальную ориентацию. При условии конечной энергии сцепления директор на границе может отклоняться от тангенциальной ориентации. Для того чтобы учесть эту возможность, в настоящей работе используется поле директора, которое задается ортом \mathbf{e}_{η_1} бисферической системы координат.

На рис. 2 представлена модель формы и поля директора нематической фазы тактоида. Переменными задачи являются R и α , описывающие форму тактоида, и R_1, α_1 , описывающие поле директора \mathbf{n} в нем. Единичный вектор \mathbf{n} совпадает с ортом \mathbf{e}_{η_1} бисферической системы координат [20]. Угол α может принимать значения от нуля (иглообразная форма тактоида) до $\pi/2$ (форма шара). Угол α_1 изменяется от нуля (однородное поле директора) до α (директор на границе имеет тангенциальную ориентацию). Между этими переменными существуют два уравнения связи

$$V = R^3 \Psi(\alpha) = \text{const}, \quad (1)$$

$$R(1 - \cos \alpha) = R_1(1 - \cos \alpha_1), \quad (2)$$

где $\Psi(\alpha) = 2\pi(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha - (\sin^3 \alpha)/3)$. Формула (1) выражает постоянство объема V тактоида, равенство (2) следует из геометрии задачи. В силу наличия уравнений связи независимых переменных две. В качестве таких переменных можно выбрать α и α_1 . Однако для дальнейших вычисле-

ний удобно перейти к независимым переменным α и $\gamma = (\text{tg}(\alpha_1/2)/\text{tg}(\alpha/2))^2$, где $0 \leq \gamma \leq 1$.

Равновесная форма тактоида постоянного объема определяется минимумом его полной энергии Φ , которая складывается из упругой энергии Φ_{el} нематической фазы, поверхностной энергии Φ_S и энергии Φ_W взаимодействия поля директора с поверхностью. Упругая энергия связана с искажением поля директора [1], и ее выражение можно записать сразу, исходя из соображений размерности:

$$\Phi_{el} = K_1 R \Phi_{el}^{(1)}(\alpha, \gamma) + K_3 R \Phi_{el}^{(3)}(\alpha, \gamma), \quad (3)$$

где K_1 и K_3 — константы упругости соответственно поперечного и продольного изгибов [1], $\Phi_{el}^{(1)}(\alpha, \gamma)$ и $\Phi_{el}^{(3)}(\alpha, \gamma)$ — безразмерные функции переменных α и γ , связанные с этими деформациями. Расчет этих функций приведен в Приложении I. Поверхностная энергия $\Phi_S = \sigma S$, где σ — поверхностное натяжение, S — площадь поверхности тактоида. Выражение для Φ_S получается при вычислении S и имеет вид

$$\Phi_S = \sigma R^2 \Phi_S(\alpha), \quad (4)$$

где $\Phi_S(\alpha) = 4\pi(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)$. Энергия Φ_W взаимодействия поля директора с поверхностью вычисляется по формуле [21]

$$\Phi_W = \int_S w(\theta) dS, \quad (5)$$

где $w(\theta) = (W/2) \sin^2 \theta$ — потенциал Рапини [21], W — энергия сцепления, θ — угол между директором и поверхностью тактоида (см. рис. 2). Выражение для Φ_W можно записать сразу, исходя из соображений размерности:

$$\Phi_W = W R^2 \Phi_W(\alpha, \gamma), \quad (6)$$

где $\Phi_W(\alpha, \gamma)$ — безразмерная функция переменных α и γ . Расчет этой функции приведен в Приложении II. Выражая R из уравнения связи (1) и подставляя в (3), (4) и (6), получаем формулу для полной энергии тактоида постоянного объема

$$\tilde{\Phi} = \frac{K_i}{\sigma V^{1/3}} \Psi_i(\alpha, \gamma) + \Psi_S(\alpha) + \frac{W}{\sigma} \Psi_W(\alpha, \gamma), \quad (7)$$

где $\tilde{\Phi} = \Phi/\sigma V^{2/3}$ — безразмерная энергия, $\Psi_i(\alpha, \gamma) = \Phi_{el}^{(i)}(\alpha, \gamma)/\Psi^{1/3}$ ($i = 1, 3$), по повторяющемуся индексу i здесь и далее подразумевается суммирование, $\Psi_S(\alpha) = \Phi_S(\alpha)/\Psi^{2/3}$, $\Psi_W(\alpha, \gamma) = \Phi_W(\alpha, \gamma)/\Psi^{2/3}$.

Выражение (7) для полной энергии содержит безразмерный параметр W/σ , характерные размеры задачи $C_i = K_i/\sigma$ ($i = 1, 3$) и значение объема V тактоида. Задавая эти величины, можно найти равновесные значения α и γ , которые соответствуют минимуму энергии (7). Далее, формулы (1) и (2) позволяют рассчитать равновесные значения R и R_1 . Таким образом, мы получаем полную информацию о равновесной форме и поле директора тактоида постоянного объема. Изменение значения V приводит к изменению равновесных значений переменных задачи. Среди различных зависимостей, которые здесь могут быть получены, наиболее важной является $R(\alpha)$. Это связано с тем, что она может быть сопоставлена с экспериментальными результатами по измерению размеров тактоидов различного объема. В силу сложности выражений $\Psi_i(\alpha, \gamma)$ ($i = 1, 3$) и $\Psi_W(\alpha, \gamma)$ исследование энергии (7) на экстремум и получение зависимостей $R(\alpha)$ проводится численно. Эти результаты представлены в разд. 2.3.

Для того чтобы понять физические причины вытянутой формы тактоидов и заранее предугадать результаты численного решения, в следующем разделе рассмотрены случаи, допускающие аналитическое решение поставленной задачи.

2.2. Анализ задачи

Первый случай соответствует условию сильной связи. Если $W/\sigma \gg 1$ и $W/\sigma \gg K_i/\sigma V^{1/3}$, то $\Psi_W(\alpha, \gamma) = 0$ и $\gamma = 1$, так как небольшие отклонения директора от тангенциальной ориентации приводят к резкому увеличению последнего слагаемого в выражении для энергии (7). При этом формула (7) принимает более простой вид:

$$\tilde{\Phi} = \frac{K_i}{\sigma V^{1/3}} \Psi_i(\alpha, 1) + \Psi_S(\alpha), \quad (8)$$

где $\Psi_i(\alpha, 1)$ — возрастающие функции угла α , которые имеют аналитическое выражение (см. Приложение I). Так как $\Psi_S(\alpha)$ — убывающая функция, конкуренция между упругими и поверхностным слагаемыми в формуле (8) приводит к появлению минимума $\tilde{\Phi}$. Исследуя энергию (8) на экстремум, можно получить зависимость $R(\alpha)$, которая, как и в работе [13], имеет вид

$$R = C_1 f_1(\alpha) + C_3 f_3(\alpha), \quad (9)$$

где $C_i = K_i/\sigma$ ($i = 1, 3$) — характерные размеры задачи,

$$f_1(\alpha) = \frac{\alpha \sin \alpha - 2\alpha^2 \cos \alpha + \sin^2 \alpha \cos \alpha}{\cos \alpha [\alpha(\alpha + \sin \alpha \cos \alpha) - 2 \sin^2 \alpha]},$$

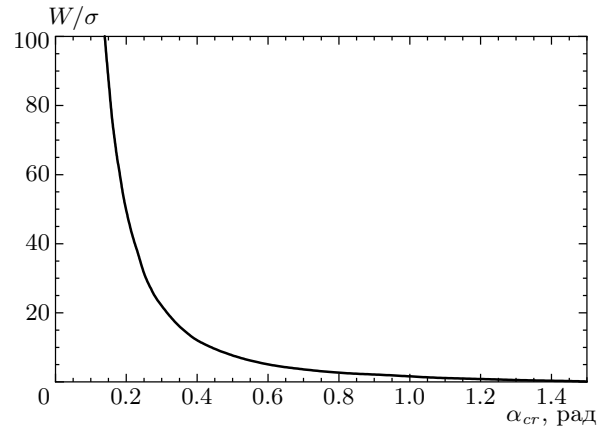


Рис. 3. Зависимость α_{cr} от W/σ

$$f_3(\alpha) = \frac{(\alpha^2 - \sin^2 \alpha) [\alpha(1 + 2 \cos^2 \alpha) - 3 \sin \alpha \cos \alpha]}{4 \sin \alpha \cos \alpha [\alpha(\alpha + \sin \alpha \cos \alpha) - 2 \sin^2 \alpha]}$$

— возрастающие функции угла α .

На основе сказанного можно сделать вывод, что при условии сильной связи тактоиды вытянуты за счет конкуренции между упругой и поверхностной энергиями.

При $V \rightarrow 0$ условие сильной связи нарушается, т. е. $W/\sigma \ll K_i/\sigma V^{1/3}$. В этом случае любые малые возмущения однородного поля директора приводят к резкому увеличению упругих слагаемых в формуле (7). Поэтому $\Psi_i(\alpha, \gamma) = 0$ и $\gamma = 0$. При этом выражение для энергии принимает более простой вид

$$\tilde{\Phi} = \Psi_S(\alpha) + \frac{W}{\sigma} \Psi_W(\alpha, 0), \quad (10)$$

где $\Psi_W(\alpha, 0)$ — возрастающая функция угла α , которая имеет аналитическое выражение (см. Приложение II). Конкуренция между поверхностной энергией и энергией сцепления в формуле (10) приводит к появлению минимума $\tilde{\Phi}$. Исследуя выражение для энергии (10) на экстремум, можно получить зависимость угла α_{cr} , который имеют тактоиды малого объема ($V \rightarrow 0$), от безразмерного параметра W/σ :

$$\frac{W}{\sigma} = -\frac{\Psi'_S(\alpha)}{\Psi'_W(\alpha, 0)} = \frac{24\alpha_{cr}}{\sin 2\alpha_{cr} - 2\alpha_{cr}} + \frac{8(\sin \alpha_{cr} - \alpha_{cr} \cos \alpha_{cr})}{\sin \alpha_{cr} - \alpha_{cr} \cos \alpha_{cr} - \frac{1}{3} \sin^3 \alpha_{cr}}. \quad (11)$$

График функции (11) представлен на рис. 3. При $W/\sigma = 0$, $\alpha_{cr} = \pi/2$ тактоиды имеют форму шара. При $W/\sigma > 0$, $\alpha_{cr} < \pi/2$ тактоиды вытянуты за счет

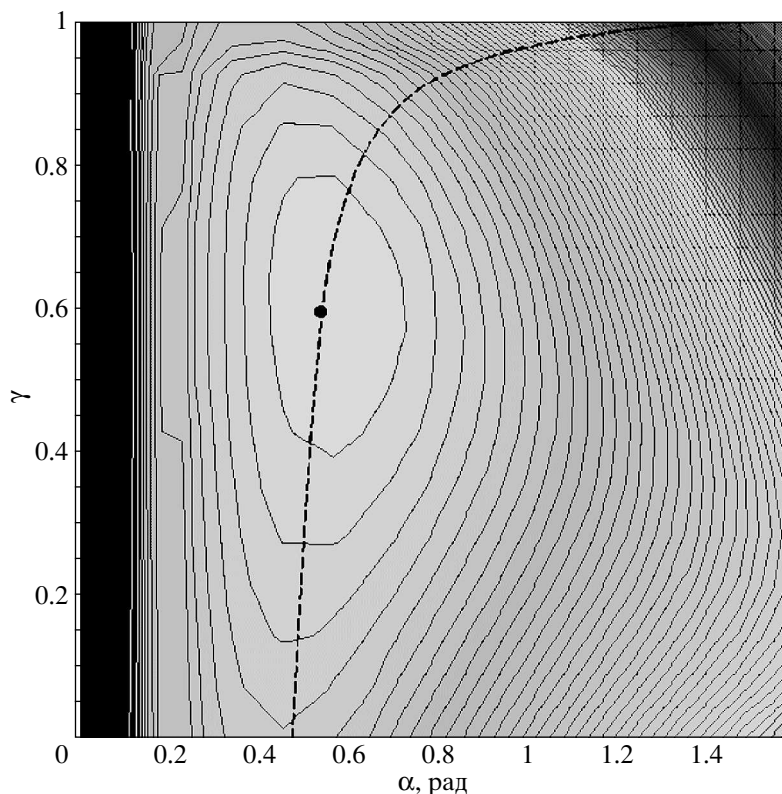


Рис. 4. Линии уровня и положение минимума энергии (7) при $C_1 = 10$ мкм, $C_3 = 100$ мкм, $W/\sigma = 10$ и $V = 10^3$ мкм³. Штриховая линия показывает изменение положения минимума при изменении объема тактоида

конкуренции между поверхностной энергией и энергией сцепления. При $W/\sigma \rightarrow \infty$ получаем $\alpha_{cr} \rightarrow 0$.

На основе сказанного можно сделать вывод, что при $V \rightarrow 0$ график зависимости $R(\alpha)$ должен стремиться к точке $(\alpha_{cr}, 0)$. Далее, при увеличении V этот график приближается к графику зависимости (9), которая соответствует бесконечно сильной связи.

2.3. Численное решение

Для исследования энергии (7) на экстремум необходимо знать универсальные безразмерные функции $\Psi_i(\alpha, \gamma)$ ($i = 1, 3$) и $\Psi_W(\alpha, \gamma)$. Они были получены в результате численного интегрирования выражений (I.4), (I.5) и (II.6). На рис. 4 представлены линии уровня и положение минимума энергии (7) при $K_1/\sigma = 10$ мкм, $K_3/\sigma = 100$ мкм, $W/\sigma = 10$ и $V = 10^3$ мкм³. При изменении объема тактоида положение минимума изменяется вдоль штриховой линии. При $V \rightarrow 0$ получаем $\alpha \rightarrow \alpha_{cr}$, $\gamma \rightarrow 0$. При $V \rightarrow \infty$ имеем $\alpha \rightarrow \pi/2$, $\gamma \rightarrow 1$.

Таким образом, задавая параметры задачи K_1/σ ,

K_3/σ , W/σ и изменяя объем V , мы рассчитывали равновесные значения переменных α и γ , соответствующие минимуму энергии $\tilde{\Phi}$. Далее, с помощью уравнений связи (1) определялись зависимости $R(\alpha)$. Они представлены на рис. 5. На этом рисунке кривая 1 отвечает случаю бесконечно сильной связи, которая описывается функцией (9). При конечных значениях W/σ в области больших объемов все кривые приближаются к кривой 1, так как при этом становится справедливым условие сильной связи. В области малых объемов наблюдается отклонение от кривой 1. Вытягивание тактоидов ограничено углом α_{cr} . С увеличением значения W/σ угол α_{cr} уменьшается в соответствии с формулой (11).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Сопоставление теоретических зависимостей $R(\alpha)$ с экспериментальными результатами по измерению

размеров тактоидов различного объема позволяет получить данные о значениях K_1/σ , K_3/σ , W/σ и K_3/K_1 . Для этого по методу Бильтца [22] были приготовлены золи пятиоксида ванадия в воде. Концентрация C зольей определялась методом выпаривания сразу после их приготовления. Для золя № 1 $C = 0.5$ масс. %, для золя № 2 значение $C = 0.6$ масс. %, $pH \approx 3$ для обеих зольей. Через день после приготовления золи были оптически изотропными. Золи, полученные методом Бильтца, являются неравновесными системами, и тактоидная фаза в них появляется с течением времени. Наши наблюдения показали, что время, через которое появляется тактоидная фаза, зависит от концентрации и pH среды. Увеличение C и pH приводит к уменьшению этого времени. Выбранные в работе концентрации и pH позволили в течение более полугода изучать зарождение и развитие тактоидной фазы. Примерно через два месяца после приготовления зольей в них стало наблюдаться расслоение. В нижних частях сосудов, где хранились приготовленные золи, стала образовываться мутная фаза. В верхних частях сосудов золь оставался прозрачным. Между нижней и верхней фазами наблюдалась четкая граница раздела. С течением времени количество нижней фазы увеличивалось. Поляризационно-оптические наблюдения показали, что нижняя фаза является оптически анизотропной, ее текстура соответствует нематической фазе и в ней под действием магнитного поля возникают магнитогидродинамические домены. Верхняя прозрачная фаза оставалась оптически изотропной. Тактоидная фаза получалась в результате смешивания верхней и нижней фаз. Пропорции, в которых смешивались эти фазы, влияли на количество тактоидов.

Для измерения зависимостей $R(\alpha)$ исследуемое вещество заправлялось в плоскопараллельные стеклянные капилляры толщиной порядка 200 мкм, которые затем герметизировались пиццином. Толщина капилляров задавалась тефлоновыми прокладками и до заправки измерялась интерференционным методом. Сразу после заправки текстура вещества в капиллярах была анизотропной. С течением времени, которое зависело от «времени старения» и изменялось от часа до суток, мы наблюдали ее расслоение на изотропную и анизотропную области. В дальнейшем анизотропные области принимали форму тактоидов. При этом наблюдалось их распределение по размерам.

Для подтверждения факта, что вытянутая форма тактоидов является равновесной, в капиллярах с исследуемым веществом механически возбуждались

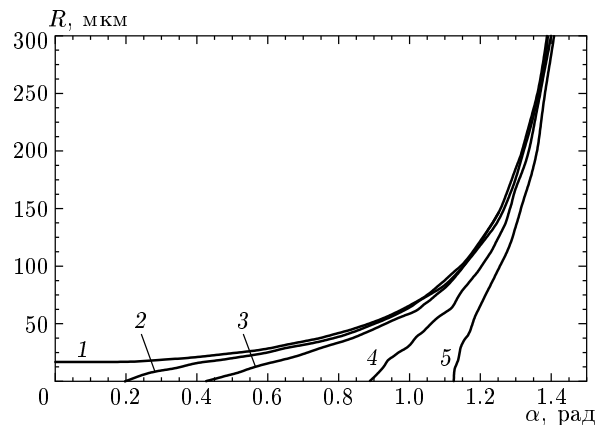


Рис. 5. Графики функций $R(\alpha)$ при $C_1 = 4$ мкм, $C_3 = 40$ мкм и различных значениях W/σ : 1 — ∞ , 2 — 50, 3 — 10, 4 — 2, 5 — 1

потоки. При этом границы тактоидов размывались, в изотропной фазе за счет потоков индуцировалось двулучепреломление. Текстура в целом становилась анизотропной. С течением времени происходил тот же процесс, что и непосредственно после заправки вещества в капилляр. Анизотропные области опять приобретали форму тактоидов.

Для того чтобы дать возможность системе прийти в равновесное состояние, все измерения проводились через сутки и более, в зависимости от времени старения, после заправки вещества в капилляр. Измерения проводились с помощью поляризационного микроскопа Axiolab Pol фирмы Zeiss. Изображение через видекамеру выводилось на монитор. Определение размеров тактоидов выполнялось с помощью приставки Linkam VTO 232. Измерялись только те тактоиды, поперечные размеры которых были меньше толщины ячейки.

Результатом измерений были параметры R и α для тактоидов различного объема. На рис. 6 представлена типичная экспериментальная зависимость $R(\alpha)$ для золя № 2, измеренная через 83 дня после его приготовления. При сопоставлении теоретической и экспериментальных зависимостей $R(\alpha)$ по методу наименьших квадратов получены значения C_1 , C_3 и W/σ . Сплошной линией 1 на рис. 6 показана аппроксимирующая кривая. Линия 2 — это график функции (9), построенный при тех же значениях C_1 и C_3 , что и для линии 1.

В результате измерений $R(\alpha)$ с течением времени старения зольей были получены зависимости

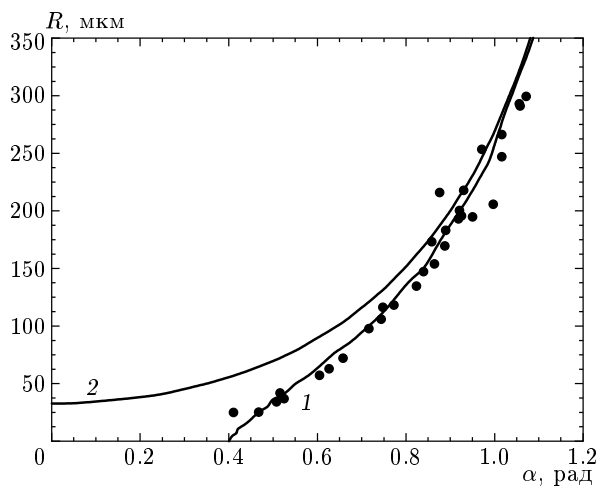


Рис. 6. Экспериментальная зависимость $R(\alpha)$, полученная для золь № 2 ($C = 0.6$ масс.%) через 83 дня после его приготовления. Линия 1 — теоретическая зависимость, полученная при $C_1 = 8 \pm 2$ мкм, $C_3 = 230 \pm 5$ мкм, $W/\sigma = 12 \pm 2$, линия 2 — график функции (9), построенный при тех же значениях C_1 и C_3

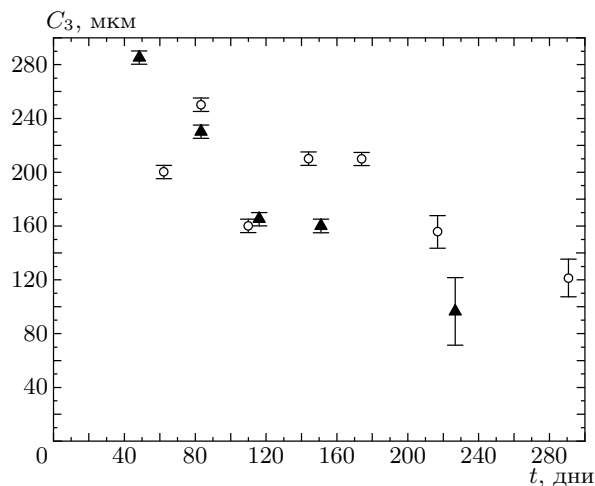


Рис. 8. Экспериментальная зависимость $C_3 = K_3/\sigma$ от времени старения t золь № 1 — \circ и № 2 — \blacktriangle

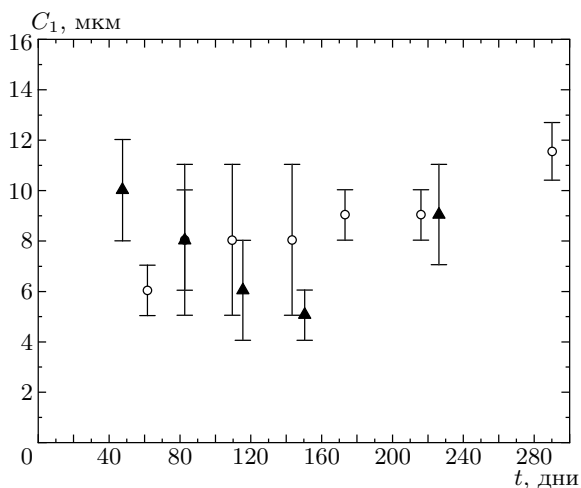


Рис. 7. Экспериментальная зависимость $C_1 = K_1/\sigma$ от времени старения t золь № 1 — \circ и № 2 — \blacktriangle

C_1 , C_3 , W/σ и $K_3/K_1 = C_3/C_1$ от времени старения. Эти зависимости представлены на рис. 7–10. Из рис. 7 следует, что $C_1 \sim 8$ мкм не зависит от времени и номера золь. Если использовать значение $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ дин, полученное из данных по переходу Фредерикса в нематической фазе исследуемой системы [12], и $C_1 = 8$ мкм, то можно сделать оценку поверхностного натяжения $\sigma = 5 \cdot 10^{-4}$ эрг/см²

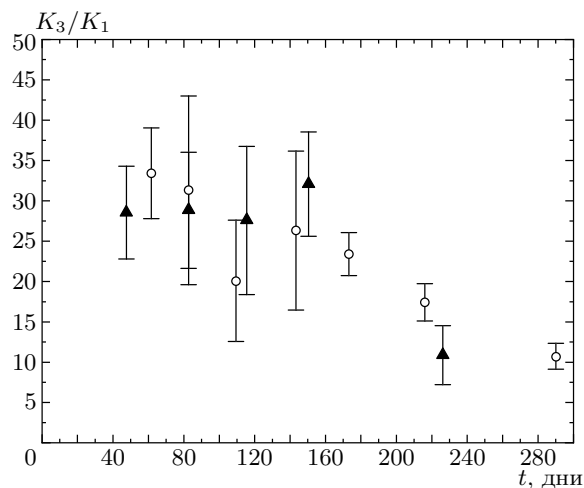


Рис. 9. Экспериментальная зависимость отношения констант упругости $K_3/K_1 = C_3/C_1$ от времени старения t золь № 1 — \circ и № 2 — \blacktriangle

на границе тактоида. Такие малые значения поверхностного натяжения приводят к тому, что макроскопические тактоиды являются вытянутыми. Из рис. 8 следует, что C_3 для обеих золь с течением времени уменьшается.

На рис. 9 представлена зависимость отношения констант упругости K_3/K_1 от времени старения. Из этого рисунка следует, что отношение K_3/K_1 для обеих золь имеет тенденцию к уменьшению и изменяется в интервале 30–10. Полученные в работе отношения $K_3/K_1 \sim 10$ согласуются с аналогичными данными для другой лиотропной нематической

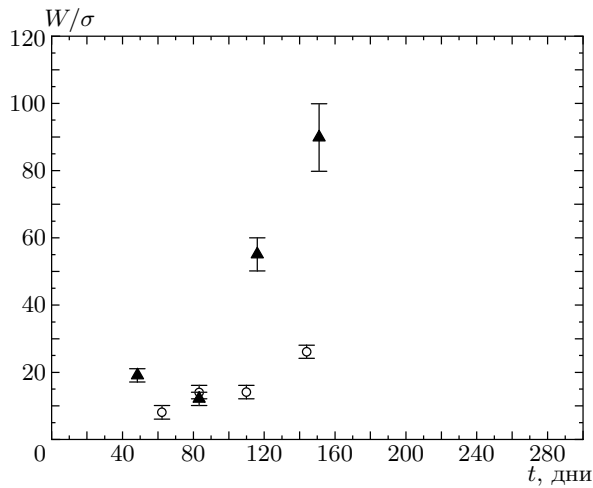


Рис. 10. Экспериментальная зависимость отношения W/σ от времени старения t золей № 1 — \circ и № 2 — \blacktriangle

фазы — вирус табачной мозаики (TMV)—вода. Для нее значение $K_3/K_1 = 8.8$ получено на основе изучения магнитогидродинамических доменов [23]. Следует отметить, что в системе TMV—вода, хотя она и не относится к неорганическим лиотропным жидким кристаллам, также наблюдается тактоидная фаза [24]. Кроме того, отношение $K_3/K_1 \sim 10$ измерено также в нематической фазе N_1 лиотропного жидкого кристалла системы тетрапалладиевый органил — пентадекан [25]. Эти измерения основаны на изучении перехода Фредерикса. По-видимому, большие значения K_3/K_1 связаны с большими значениями отношения длины L к диаметру D структурных элементов. Например, для TMV $L/D \approx 17$ [23], в то время для типичного представителя термотропных жидких кристаллов параазоксианизола (ПАА) $L/D \approx 4$ [1].

На рис. 10 представлена зависимость отношения W/σ от времени старения. Из этого рисунка следует, что для обеих золей отношение W/σ с течением времени имеет тенденцию к увеличению и изменяется в интервале 10–100. Для времени старения более 150 дней все полученные экспериментальные зависимости $R(\alpha)$ хорошо описываются функцией (9), которая соответствует бесконечно сильной связи. Для определения W/σ в этом случае необходимо проводить измерения размеров тактоидов очень малого объема, что ограничено возможностями нашего эксперимента. Если использовать ранее полученную оценку для σ и интервал изменения W/σ , то можно сделать оценку $W \sim 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ эрг/см². Полученные значения энергии сцепления W хорошо со-

гласуются с аналогичными данными, полученными для термотропных жидких кристаллов [21].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе нами предложено объяснение вытянутой формы тактоидов, которые наблюдаются в лиотропных неорганических жидких кристаллах. В основе нашего подхода лежит выражение для свободной энергии тактоида, которое учитывает упругую энергию нематической фазы тактоида, поверхностную энергию, связанную с поверхностным натяжением, и энергию взаимодействия поля директора с границей тактоида, связанную с энергией сцепления. Исследование на экстремум энергии тактоида позволяет определить его равновесную форму, которая зависит от характерных размеров задачи K_1/σ , K_3/σ , безразмерного параметра W/σ и объема V тактоида. Показано, что крупные тактоиды, для которых выполняется условие сильной связи, вытянуты за счет конкуренции между упругой и поверхностной энергиями. Вытягивание мелких тактоидов при $V \rightarrow 0$ ограничено конкуренцией между поверхностным натяжением и энергией сцепления. На основе сказанного можно сделать вывод, что для экспериментального наблюдения тактоидной фазы необходимы малые значения поверхностного натяжения и большие значения W по сравнению с σ .

Сопоставление теоретических зависимостей $R(\alpha)$ с экспериментальными данными в типичном лиотропном неорганическом жидком кристалле пятиокись ванадия—вода позволило получить значения K_1/σ , K_3/σ , K_3/K_1 и W/σ в зависимости от времени старения исследуемой системы. Оказалось, что отношение K_3/K_1 изменяется в интервале 30–10, что согласуется с аналогичными данными, полученными для некоторых лиотропных жидких кристаллов. Значение W/σ изменяется в интервале 10–100. Получены оценки $W \sim 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ эрг/см² и $\sigma \sim 5 \cdot 10^{-4}$ эрг/см². Значения W хорошо согласуются с аналогичными данными, известными для термотропных жидких кристаллов. Однако значение σ очень мало. Это приводит к тому, что нематические капли — тактоиды — являются вытянутыми. Обычно для термотропных жидких кристаллов ситуация обратная: $\sigma \sim 10$ эрг/см², $W \sim 10^{-2}$ эрг/см² [21]. Поэтому в них не наблюдается вытянутая форма капель. По-видимому, в полученном в данной работе неравенстве $W > \sigma$ проявляется одна из особенностей лиотропных неорганических жидких кристаллов.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Выражение для плотности упругой энергии F_{el} нематической фазы имеет вид [1]

$$F_{el} = \frac{K_1}{2}(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{K_2}{2}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + \frac{K_3}{2}(\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2, \quad (I.1)$$

где K_1, K_2, K_3 — константы упругости соответственно поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба, \mathbf{n} — директор. Единичный вектор \mathbf{n} совпадает с ортом \mathbf{e}_{η_1} бисферической системы координат ξ_1, η_1, φ_1 . В этой системе координат $\mathbf{n} = (0, 1, 0)$. Бисферические координаты связаны с декартовыми координатами x, y, z соотношениями [20]

$$\begin{aligned} x &= \frac{a_1 \sin \xi_1 \cos \varphi_1}{\operatorname{ch} \eta_1 - \cos \xi_1}, \\ y &= \frac{a_1 \sin \xi_1 \sin \varphi_1}{\operatorname{ch} \eta_1 - \cos \xi_1}, \\ z &= \frac{a_1 \operatorname{sh} \eta_1}{\operatorname{ch} \eta_1 - \cos \xi_1}, \end{aligned}$$

где $a_1 = R_1 \sin \alpha_1$ — параметр преобразования (рис. 2). Плотность упругой энергии (I.1) в бисферических координатах имеет вид

$$F_{el} = \frac{2K_1 \operatorname{sh}^2 \eta_1}{a_1^2} + \frac{K_3 \sin^2 \xi_1}{2a_1^2}. \quad (I.2)$$

Упругая энергия Φ_{el} нематической фазы получается интегрированием выражения (I.2) по объему V тактоида. Интегрирование удобно проводить в координатах ξ, η, φ с параметром $a = R \sin \alpha$, описывающим форму тактоида. В этом случае пределы интегрирования имеют простой вид: $\pi - \alpha \leq \xi \leq \pi$, $-\infty < \eta < \infty$, $0 \leq \varphi \leq \pi$. При этом якобиан преобразования $D(\xi_1, \eta_1, \varphi_1/\xi, \eta, \varphi)$ имеет вид

$$D = 4\gamma [(\operatorname{ch} \eta - \cos \xi)^2 - 2\gamma(\operatorname{ch}^2 \eta + \cos^2 \xi - 2) + \gamma^2(\operatorname{ch} \eta + \cos \xi)]^{-2},$$

где $\gamma = (\operatorname{tg}(\alpha_1/2)/\operatorname{tg}(\alpha/2))^2$. Для упругой энергии Φ_{el} окончательно получаем

$$\begin{aligned} \Phi_{el} &= \frac{a\gamma}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \times \\ &\times \int_{\pi-\alpha}^{\pi} \frac{4K_1 \operatorname{sh}^2 \eta \sin \xi + K_3 \sin^3 \xi}{(\operatorname{ch} \eta - \cos \xi)^3} D d\xi. \quad (I.3) \end{aligned}$$

Сравнение (I.3) с формулой (3) позволяет записать

$$\begin{aligned} \Phi_{el}^{(1)}(\alpha, \gamma) &= 4\pi\gamma \sin \alpha \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \int_{\pi-\alpha}^{\pi} \frac{\operatorname{sh}^2 \eta \sin \xi}{(\operatorname{ch} \eta - \cos \xi)^3} D d\xi, \quad (I.4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{el}^{(3)}(\alpha, \gamma) &= \pi\gamma \sin \alpha \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \int_{\pi-\alpha}^{\pi} \frac{\sin^3 \xi}{(\operatorname{ch} \eta - \cos \xi)^3} D d\xi. \quad (I.5) \end{aligned}$$

При $\gamma = 1$ интегралы (I.4), (I.5) вычисляются аналитически и имеют вид

$$\begin{aligned} \Phi_{el}^{(1)}(\alpha, 1) &= 4\pi(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha), \\ \Phi_{el}^{(3)}(\alpha, 1) &= \pi(3 \sin \alpha - 3\alpha \cos \alpha - \alpha^2 \sin \alpha). \end{aligned}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Энергия Φ_W взаимодействия поля директора с поверхностью вычисляется по формуле (5). Интегрирование в (5) проводится по поверхности тактоида. Вычисление Φ_W удобно проводить в бисферических координатах. При этом элемент площади dS поверхности тактоида можно записать в виде

$$dS = \frac{a^2 \sin \alpha}{(\operatorname{ch} \eta + \cos \alpha)^2} d\eta d\varphi. \quad (II.1)$$

Здесь учтено, что на границе тактоида $\xi = \pi - \alpha$. Пределы интегрирования следующие: $-\infty < \eta < \infty$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Значение $\sin^2 \theta$ вычисляется по формуле

$$\sin^2 \theta = 1 - (\mathbf{e}_{\eta_1} \cdot \mathbf{e}_\eta)^2, \quad (II.2)$$

где \mathbf{e}_{η_1} и \mathbf{e}_η — нормированные орты бисферических координат соответственно ξ_1, η_1, φ_1 и ξ, η, φ . Декартовы компоненты \mathbf{e}_η равны

$$\begin{aligned} e_{\eta x} &= -\frac{\sin \xi \operatorname{sh} \eta \cos \varphi}{\operatorname{ch} \eta - \cos \xi}, \\ e_{\eta y} &= -\frac{\sin \xi \operatorname{sh} \eta \sin \varphi}{\operatorname{ch} \eta - \cos \xi}, \\ e_{\eta z} &= \frac{1 - \operatorname{ch} \eta \cos \xi}{\operatorname{ch} \eta - \cos \xi}. \end{aligned} \quad (II.3)$$

Аналогично записываются декартовы компоненты \mathbf{e}_{η_1} . При этом в формулах (II.3) надо провести замену $\xi \rightarrow \xi_1, \eta \rightarrow \eta_1, \varphi \rightarrow \varphi_1$. Использование декартовых компонент \mathbf{e}_{η_1} и \mathbf{e}_η позволяет рассчитать скалярное произведение $(\mathbf{e}_{\eta_1} \cdot \mathbf{e}_\eta)$. Полученный результат зависит от ξ_1, η_1, φ_1 и ξ, η, φ . Выражая ξ_1, η_1, φ_1 через ξ, η, φ и учитывая, что на границе тактоида $\xi = \pi - \alpha$, получаем

$$\sin^2 \theta = \frac{2(\gamma - 1)^2 \sin^2 \alpha \operatorname{sh}^2 \eta}{2(\gamma + 1)^2 - 4(\gamma^2 - 1) \cos \alpha \operatorname{ch} \eta + (\gamma - 1)^2 (\cos 2\alpha + \operatorname{ch} 2\eta)}. \quad (\text{II.4})$$

С учетом сказанного выражение для энергии Φ_W имеет вид

$$\Phi_W = \frac{WR^2 \sin^3 \alpha}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \theta}{(\operatorname{ch} \eta + \cos \alpha)^2} d\eta, \quad (\text{II.5})$$

где величина $\sin^2 \theta$ задана формулой (II.4). Сравнение (II.5) с формулой (6) позволяет записать

$$\Phi_W(\alpha, \gamma) = \pi \sin^3 \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \theta}{(\operatorname{ch} \eta + \cos \alpha)^2} d\eta. \quad (\text{II.6})$$

При $\gamma = 0$ интеграл (II.6) вычисляется аналитически и имеет вид

$$\Phi_W(\alpha, 0) = \pi \left(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha - \frac{1}{3} \sin^3 \alpha \right).$$

ЛИТЕРАТУРА

1. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
2. Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, Наука, Москва (1978).
3. С. А. Пикин, *Структурные превращения в жидких кристаллах*, Наука, Москва (1981).
4. А. А. Веденов, Е. Б. Левченко, УФН **141**, 3 (1983).
5. А. С. Сонин, УФН **153**, 273 (1987).
6. А. С. Василевская, Э. В. Генералова, А. С. Сонин, Успехи химии **LVIII**, 1575 (1989).
7. А. С. Сонин, Коллоид. ж. **60**, 149 (1998).
8. А. S. Sonin, J. Mater. Chem. **8**, 2557 (1998).
9. P. Davidson, C. Bourgaux, L. Schouffet et al., J. de Phys. II **5**, 1577 (1995).
10. J.-C. P. Gabriel and P. Davidson, Adv. Mater. **12**, 9 (2000).
11. А. В. Казначеев, А. Ю. Ковалевский, И. А. Ронова и др., Коллоид. ж. **62**, 606 (2000).
12. Э. В. Генералова, А. В. Казначеев, А. С. Сонин, Кристаллография **46**, 127 (2001).
13. А. В. Казначеев, М. М. Богданов, С. А. Тараскин, ЖЭТФ **122**, 68 (2002).
14. H. Zocher and K. Jacobsohn, Kolloid Beih. **28**, 167 (1929).
15. A. Szegvari, Z. Phys. Chem. **112**, 295 (1924).
16. H. Zocher, Kolloid Z. **139**, 81 (1954).
17. W. Heller, in *Polymer Colloids II*, ed. by R. M. Fitch, Plenum Press, New York-London (1980), p. 153.
18. М. В. Курик, О. Д. Лаврентович, УФН **154**, 381 (1988).
19. В. де Же, *Физические свойства жидкокристаллических веществ*, Мир, Москва (1982).
20. Г. Арфкен, *Математические методы в физике*, Атомиздат, Москва (1970).
21. Л. М. Блинов, Е. И. Кац, А. А. Сонин, УФН **152**, 449 (1987).
22. W. Biltz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 109 (1904).
23. A. J. Hurd, S. Fraden, F. Lonberg et al., J. de Phys. **46**, 905 (1985).
24. J. Bernal and J. Fankuchen, Nature **139**, 923 (1937).
25. А. В. Казначеев, К. Praefcke, А. С. Сонин и др., Коллоид. ж. **64**, 468 (2002).