

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ ЛИОТРОПНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА – ВОДНОГО РАСТВОРА ДОДЕЦИЛОКСИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ПОМОЩЬЮ ОЧЕНЬ ХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ

С.П. Кузнецов, И.В. Мешков, А.Д. Перекрестенко, А.С. Сонин

*С помощью очень холодных нейтронов изучены изменения сверхструктуры в зависимости от температуры образцов и выявлены некоторые особенности в динамике 50-процентного водного раствора додецилоксиэтиленгликоля ( $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH_2O$  и  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH/D_2O$ ).*

Исследования лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) имеют большое значение в связи с изучением функционирования биологических систем и разработкой новых материалов для молекулярной микроэлектроники. В ЛЖК молекулы объединяются в мицеллярные образования, форма и взаимное расположение которых зависят от концентрации и температуры раствора /1, 2/.

Данная работа посвящена исследованию надмолекулярной структуры (НМС) и динамики ЛЖК – 50-процентного водного раствора додецилоксиэтиленгликоля  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$  (принятое обозначение  $C_{12}E_n$  /1, 3/) с помощью очень холодных нейтронов (ОХН), длина волны которых  $\lambda > 2$  нм. Растворяемое вещество представляло смесь компонент с  $n$  от 1 до 13, максимум распределения соответствовал  $n = 6$ , т.е. шести оксиэтиленовым группам в молекуле додецилоксиэтиленгликоля /4/. Исследования осуществлялись на спектрометре ОХН /5/, работавшем по времени пролета в интервале длин волн нейтронов  $\lambda > 2$  нм с разрешением  $\delta\lambda/\lambda \approx 8\%$ . По пропусканию пучка нейтронов через образец, размещенный в специальном контейнере /4/, проводились измерения зависимостей полных макроскопических сечений взаимодействия  $\Sigma_t(\lambda)$ . Возможные процессы взаимодействия ОХН с образцами, обладающими жидкокристаллическим порядком, рассмотрены в /4/. При наличии упорядоченной НМС (сверхрешетки) с характерными размерами порядка длины волны ОХН должно наблюдаться упругое когерентное рассеяние нейтронов, удовлетворяющее условию Брэгга – Вульфа  $p\lambda = 2d \sin \theta$  ( $p$  – порядок отражения,  $d$  – межплоскостное рассеяние,  $\theta$  – угол скольжения). Для выделения упругого рассеяния ОХН от сверхрешетки ЛЖК использовался дейтериевый контраст. Изучались системы  $C_{12}E_n/D_2O$  и  $C_{12}E_n/H_2O$  отличающиеся тем, что скачок ядерного потенциала, рассеивающего нейтроны, на границе растворитель – мицелла для первой системы приблизительно на порядок выше скачка для второй системы.

Измерения зависимостей  $\Sigma_t(\lambda)$  проводились при различных температурах образцов: 18 и 20 °С соответственно для  $C_{12}E_n/H_2O$  и  $C_{12}E_n/D_2O$ , а также при 30, 40, 50 и 60 °С для обеих систем (рис. 1, 2). Из рис. 1 видно, что в случае  $C_{12}E_n/D_2O$  зависимости  $\Sigma_t(\lambda)$  имеют характерные для  $\lambda = 2d$  ( $p = 1, \theta = 90^\circ$ ) дифракционные пики. При  $t = 20$  °С кроме основного пика  $\lambda_1 = 10,9$  нм ( $d_1 = 5,45$  нм), имеющего максимальное значение  $\Sigma_t$ , наблюдаются два менее "интенсивных" пика  $\lambda_2 = 6,2$  нм ( $d_2 = 3,1$  нм) и  $\lambda_3 = 17,5$  нм ( $d_3 = 8,75$  нм). Из соотношения  $d_1/d_2 = \sqrt{3}$  следует, что сверхструктура исследованного ЛЖК имеет двумерную гексагональную решетку длинных цилиндрических мицелл /6/. Пик, соответствующий  $\lambda_3$ , свидетельствует о существовании примесной фазы, о природе и структуре которой трудно сказать что-либо определенное. При повышении температуры образца до 30 °С  $\Sigma_t$  резко возрастает. При этом основной пик уширяется, сохраняя свое положение, а два других исчезают. При дальнейшем увеличении температуры образца основной пик, продолжая размываться, не исчезает даже при  $t = 60$  °С. Его максимум, уменьшаясь по абсолютному значению, при увеличении  $t$  ( $> 30$  °С) смещается в сторону больших  $\lambda$ . Все это свидетельствует о перестройке НМС, т.е. о фазовом переходе. Для определения температуры фазового перехода были проанализированы зависимости  $d(t)$  и  $\Sigma_t(t)$  при  $\lambda = \text{const}$ . Обе зависимости (одна из них представлена на рис. 3) имеют точку перегиба, соответствующую фазовому переходу, при  $t = 32$  °С. Оптические

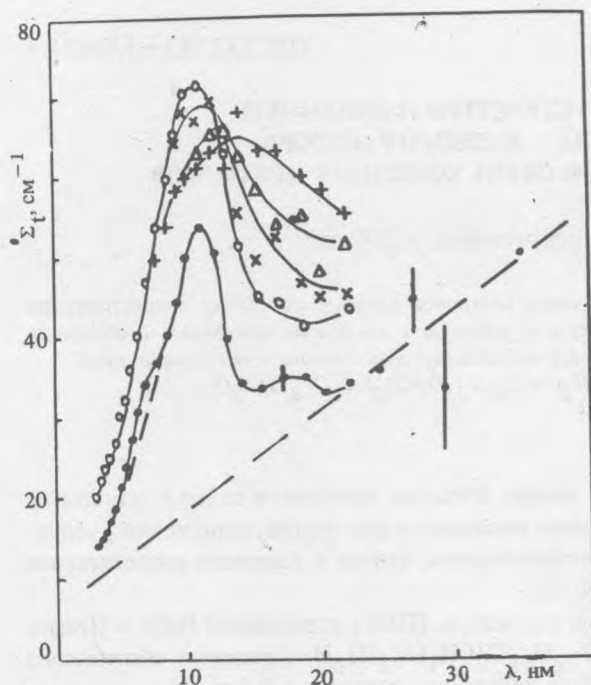
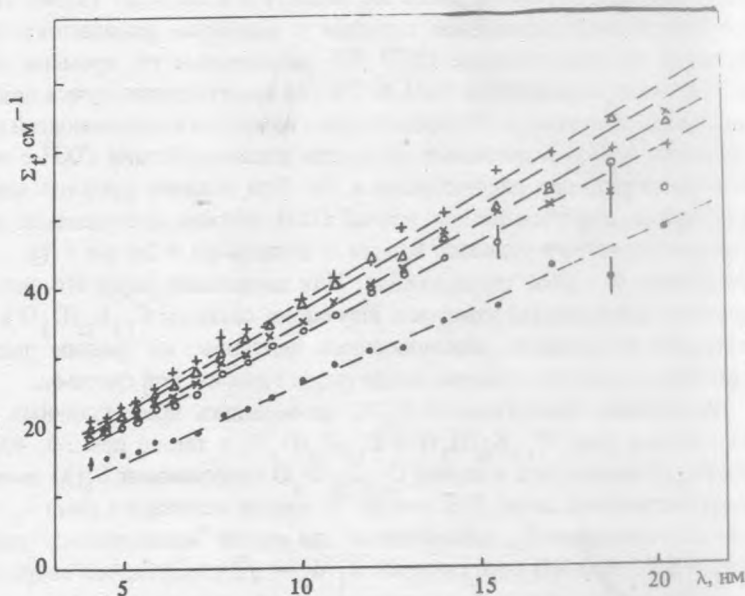


Рис. 1. Зависимости  $\Sigma_t(\lambda)$  для системы  $C_{12}E_6/D_2O$  при температурах образца  $20^\circ C$  (●);  $30^\circ C$  (○);  $40^\circ C$  (×);  $50^\circ C$  (Δ);  $60^\circ C$  (+); пунктир – зависимость  $\Sigma_t = m\lambda + k$ .

Рис. 2. Зависимости  $\Sigma_t(\lambda)$  для системы  $C_{12}E_6/H_2O$  при температурах образца  $18^\circ C$  (●);  $30^\circ C$  (○);  $40^\circ C$  (×);  $50^\circ C$  (Δ);  $60^\circ C$  (+); пунктир – зависимость  $\Sigma_t = m\lambda + k$ .



измерения с этим образцом также указывают на переход в изотропную фазу при  $t = (32 - 34)^\circ C$ . Полученное значение находится в согласии с температурой фазового перехода из гексагональной фазы цилиндрических мицелл в изотропный раствор сферических мицелл, определенной из фазовой диаграммы для раствора  $C_{12}E_6/H_2O$  [2]. Резкое возрастание основного пика вблизи температуры фазового перехода можно объяснить, предполагая, что в исследованной системе переход из гексагональной фазы в изотропный раствор осуществляется через упорядоченную решетку сферических мицелл [5], которая возникает в узком интервале вблизи температуры фазового перехода. Дальнейшее сохранение пика (вплоть до  $t = 60^\circ C$ ) при уменьшении его амплитуды и уширении связано с тем, что при 50-процентной концентрации данный раствор представляет собой плотную упаковку сферических мицелл, сохраняющую ближний порядок.

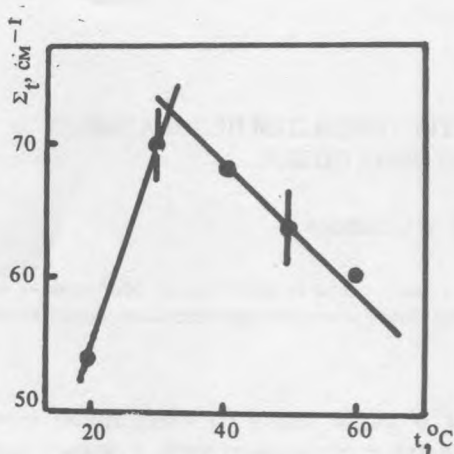


Рис. 3. Зависимости  $\Sigma_t$  от температуры  $t$  при  $\lambda = 10,9$  нм для системы  $C_{12}E_6/D_2O$ .

Иная ситуация наблюдается при исследовании системы  $C_{12}E_6/H_2O$ . Из анализа с помощью метода наименьших квадратов представленных на рис. 2 результатов следует, что все зависимости  $\Sigma_t(\lambda)$  в исследованном диапазоне  $\lambda$  и при всех температурах образца описываются линейной функцией  $\Sigma_t(\lambda) = m\lambda + k$ , т.е. сверхструктура в растворе  $C_{12}E_6/H_2O$  в явном виде не проявляется. Однако на наличие фазового перехода указывает проявляющийся при  $t \approx 32$  °С перегиб зависимости  $m(t)$ , характеризующей динамические особенности системы. Другой особенностью является существование температурной зависимости  $k(t)$ . Отметим, что в общем случае параметр  $k$  определяется только сечением упругого некогерентного рассеяния нейтронов на связанном ядре и не должен зависеть от  $t$ . Наблюдение зависимости  $k(t)$ , по-видимому, можно объяснить тем, что в исследованной системе существуют экстремально малые передачи энергии ( $< 10^{-4}$  эВ) при неупругом и квазиупругом рассеянии ОХН, свойственные специфическим движениям мицелл. Подобные движения мицелл должны существовать и в системе  $C_{12}E_6/D_2O$ . Однако в этом случае сравнительно слабая зависимость  $k(t)$  "замазывается" интенсивным упругим когерентным рассеянием нейтронов сверхрешеткой.

Авторы благодарят Е.Л. Китаеву, А.С. Василевскую, Э.В. Генералову, М.В. Казарновского, О.А. Лангер за обсуждение результатов работы, Ю.А. Лапушкина за помощь в проведении экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E k w a l l P. *Advances in Liquid Crystals*. Acad. Press, New York, 1975.
2. Б р а у н Г., У о л к е н Дж. *Жидкие кристаллы и биологические структуры*. М., Мир, 1982.
3. Веденов А. А., Левченко Е. Б. *УФН*, 141, 3 (1983).
4. Кузнецов С. П. и др. *Препринт ФИАН* № 146, М., 1989.
5. Антонов А. В. и др. *ФТТ*, 26, 1585 (1984).
6. Вендорф Дж. и др. *Жидкокристаллический порядок в полимерах*. М., Мир, 1981.

Поступила в редакцию 25 января 1990 г.