

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

Васюта Роман Мирославович

УДК 523.783; 539.22

**ЛІОТРОПНІ ХРОМОНІЧНІ РІДКІ КРИСТАЛИ:
САМООРГАНІЗОВАНІ ФАЗИ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ**

01.04.15 – фізика молекулярних та рідких кристалів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики НАН України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук
старший науковий співробітник
Назаренко Василь Геннадійович,
Інститут фізики НАН України,
провідний науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
член кореспондент НАН України
Лев Богдан Іванович,
Інститут теоретичної фізики
ім. Боголюбова М.М. НАН України
завідувач відділу синергетики

кандидат фізико-математичних наук
старший науковий співробітник
Ярошук Олег Васильович,
Інститут фізики НАН України,
старший науковий співробітник

Захист відбудеться „18” червня 2009 року о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.159.01 при Інституті фізики НАН України за адресою: 03028, Київ, проспект Науки 46.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розісланий „8” травня 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої ради

О.О. Чумак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Ліотропні хромонічні рідкі кристали (ЛХРК) формуються з плоских поліароматичних молекул, які мають іонні групи на периферії, що і робить їх розчинними у воді. У воді (чи у подібному полярному розчиннику, такому як гліцерин), молекули асоціюють в агрегати, які потім збираються у структури з дальнім орієнтаційним порядком, тобто рідкі кристали. Новою та інтригуючою деталлю цих матеріалів є те, що плоска жорстка геометрія центрального ядра і одновісна агрегація ЛХРК молекул спричиняє далекодійний орієнтаційний порядок також у твердих ЛХРК плівках товщиною порядку нанометра чи мікрометра. Як результат, тверда ЛХРК плівка має кристалічну структуру, де площина молекул, в якій лежить диполь оптичного переходу, є перпендикулярною до напрямку директора. Така плівка поглинає світло, поляризоване в площині молекул, і пропускає майже все світло, поляризоване в ортогональному напрямку. Ці властивості роблять ЛХРК плівки дуже привабливими для виготовлення поляризаційних та компенсаційних плівок для РК дисплеїв. На часі - нові та захоплюючі можливості застосування ЛХРК в оптиці, електронній промисловості, біології, хімії, у всіх тих застосуваннях, де вимагається поєднання анізотропії оптичних властивостей з перевагами тонкоплівкових технологій.

Необхідною умовою для впорядкування у площині плівки є те, що ЛХРК матеріал повинен бути у рідкокристалічному стані, оскільки ізотропний розчин не призводить до необхідної анізотропії плівки. Така умова вимагає чіткої характеристики вхідного ЛХРК матеріалу для повторюваності вихідних параметрів.

Знання фазових, оптичних та спектральних особливостей ЛХРК, знання фізичних механізмів, що призводять до появи нематичної фази (орієнтаційного порядку агрегатів) та більш (трансляційно) впорядкованих фаз, їх взаємозв'язок з процесами поглинання світла є **актуальними завданнями**, вирішення яких забезпечило б можливість конструювання ЛХРК плівок з наперед заданими і контрольованими властивостями, адже саме рідкокристалічна фаза є досконалим попередником твердих кристалічних оптичних плівок.

Крім, дійсно, практичного застосування, ЛХРК матеріали завдяки сильним зв'язкам з біологією і біохімією викликають значний фундаментальний інтерес. Одновісне відтворене самоагрегування їхніх складових блоків робить ЛХРК дуже подібними та кардинально важливими для багатьох біологічних процесів, таких як, наприклад, формування біомембран, чи інших подібних явищ. Очікувана полідисперсія агрегатів і важлива роль іонних груп робить хромонічні рідкі кристали унікальними експериментальними системами, на яких можна перевіряти сучасні моделі одновимірної агрегації білків та інших біологічних об'єктів. Оскільки дуже мало відомо про структуру і властивості ЛХРК, то їх дослідження є вкрай цікавими та актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась у відділі молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики НАН України в рамках наукових тем: 1.4.1. В/109 „Дослідження фотоелектронних властивостей нанокластерних структур на основі органічних композитних матеріалів”, номер держресстрації 0104U000683 (2004-2006); проектів CRDF № UK-P1-2598-KV-04 „З'ясування фізичних явищ, що лежать в основі поверхневого закріплення, індукованого абсорбцією” (2004-2006), № UKP1-2617-KV-04 „Ліотропні хромонічні рідкі кристали: нові матеріали сучасної біосенсорики та оптичного використання” (2004-2006), № UKP1-2666-KV-05 „Оптична переорієнтація ліотропного хромонічного рідкого кристалу” (2005-2006); проекту УНТЦ № 3091 "Ліотропні хромонічні рідкі кристали: від молекули до кристалу" (2004-2006); українсько-американського проекту міжурядової програми науково-технічного співробітництва ФУ/409-2008. Дисертант був співвиконавцем вказаних робіт.

Мета роботи полягає у встановленні особливостей молекулярної агрегації та визначенні оптичних параметрів ліотропних хромонічних рідких кристалів.

Відповідно до поставленої мети були сформульовані такі **завдання**:

1. Встановити тип агрегації, спектри поглинання та фазові діаграми водних розчинів основних органічних матеріалів, здатних утворювати ліотропну хромонічну мезофазу.
2. Визначити оптичні параметри ліотропних хромонічних рідких кристалів: дисперсію та температурні залежності двозаломлення, величину показників поглинання та скалярного параметра порядку.
3. З'ясувати вплив іонних та полімерних домішок на фазову діаграму, параметр порядку та структурні особливості ліотропних хромонічних рідких кристалів.

Об'єктом досліджень є особливості поширення поляризованого світла в зразках ліотропного хромонічного нематичного рідкого кристалу, а **предметом** досліджень – фазові, структурні та оптичні властивості хромонічного рідкого кристалу.

Наукова новизна одержаних результатів:

- Вперше експериментально отримано залежності оптичного двозаломлення хромонічного нематичного рідкого кристалу як функції температури, вагової концентрації та довжини хвилі світла. Визначено відповідні залежності для коефіцієнтів поглинання ЛХРК.
- Виявлено, що для світлопоглинаючого нематичного хромонічного рідкого кристалу залежність $\Delta n(\lambda)$ є немонотонною, що є проявом аномальної дисперсії поблизу смуги поглинання.
- Отримано нетипову поведінку параметра порядку ліотропного хромонічного рідкого кристалу як функції температури. Ефект пов'язаний з температурною залежністю довжини молекулярного агрегату.

- Визначено, що домішки солей одно та двовалентних іонів можуть як підвищувати температуру існування рідкокристалічного стану, так і розширювати двофазну область.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Запропонована та обґрунтована методика отримання однорідної орієнтації нематичної фази ЛХРК. В основі методики тонкі плівки орієнтанта були нанесені чергуванням ЛХРК моношарів з протилежно зарядженим полііоном, фіксуючи структуру по нормалі до підкладки.

2. Визначено матеріальні параметри хромонічних рідких кристалів, що дають змогу передбачити фазову затримку та ефективність поляризації в твердих плівках ЛХРК.

3. Показано можливість зсуву температурних та концентраційних меж існування мезофази для ліотропних хромонічних рідких кристалів зміною концентрації іонних та полімерних домішок.

Особистий внесок здобувача. Автором особисто виконано повний обсяг експериментальних досліджень по проблемі дисертації. Особистий внесок здобувача полягає в отриманні представлених в дисертації наукових результатів, підготовці та проведенні експериментів, у обговоренні проблемних завдань та постановці задач, що представлені в роботах [1*–7*]. А саме: в роботі [1*] було виготовлено усі експериментальні розчини та зразки, отримано спектри поглинання даних зразків. Також автор особисто брав участь у моделюванні можливих конформацій молекули хромоглікату натрію. У роботі [2*] дисертантом було проведено спектроскопічний аналіз розчинів та згідно нової методики виготовлено тверді плівки з почерговим нанесенням шару полііону та ліотропного хромонічного рідкого кристалу. В роботі [3*] автором було отримано значну частину експериментальних результатів. А саме, визначено концентраційні залежності спектрів поглинання, розроблено методику орієнтації ЛХРК поверхнею, виготовлено орієнтовані зразки, визначено дисперсію двозаломлення, анізотропію поглинання та скалярний параметр порядку для розчинів в РК фазі. Автор також брав участь у моделюванні спектрів поглинання ЛХРК та пристосуванні методики визначення анізотропних властивостей поглинаючих матеріалів. В роботі [4*] дисертант виготовив зразки з розчинами та твердими плівками прямого нанесення і плівками пошарового нанесення, визначив поляризаційні властивості зразків. В роботі [5*] автором проведено ряд експериментальних досліджень впливу полімерних домішок на фазовий стан розчинів ліотропних рідких кристалів та виготовлених на їх основі плівок. Також дисертант провів аналіз анізотропних властивостей зразків за допомогою обладнання PolScore. У роботі [6*] автору належить постановка експерименту, виготовлення зразків та значна частина експериментальних даних для світлопоглинаючих матеріалів. Автором виконана експериментальна частина роботи з аналізу та визначенню залежностей фазових діаграм від концентрації домішок солей, та визначенню анізотропних властивостей отриманих розчинів. У роботі [7*] автором

проведено серію експериментів по оптичній характеристиці зразків, що дозволило визначити переорієнтацію директора ЛХРК під впливом лінійно поляризованого оптичного опромінення, визначено кутові та часові залежності.

В роботі [1*] квантово-хімічні розрахунки виконані спільно з О.Д. Качковським (Інститут органічної хімії НАН України), а спектри флуоресценції отримані у співробітництві з Ю.П. Пирятинським. В роботах [2*] та [4*] зразки твердих плівок та відповідна частина експериментальних результатів отримана разом з О.П. Бойком. В роботі [5*] експерименти з флуоресцентними полімерами були виконані разом з співробітниками Інституту рідких кристалів (м.Кент, США). Частина експериментальних результатів у роботі [6*] було отримано разом з О.П. Бойком та О.М. Семенишин. У роботах [3*,6*] для розрахунку двозаломлення та параметра порядку використовувались теоретичні розрахунки, адаптовані Ю.А. Настишиним. Загальна постановка завдання та обговорення теоретичних і експериментальних результатів виконані спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на таких наукових конференціях: 7-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials", Crimea, Ukraine, 2008; 7-th International Meeting Information Display, Daegu, Korea, 2007; Ohio Nanotechnology Summit, Ohio, USA, 2007; Modern Problems Of Condensed Matter Optics, Kyiv, Ukraine, 2006; 6-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials", Crimea, Ukraine, 2006; 11-th International Topical Meeting "Optics of Liquid Crystals" accompanied by the 1-st Exhibition "Liquid Crystal Electro-Optics and Photonics Technologies", St. Petersburg, Russia, 2005; 14-th International Symposium on Advanced Display Technologies Crimea, Ukraine, 2005; Samsung Young Scientist Day, Kiev, Ukraine, 2005; Gordon Research Conference on Liquid Crystals, Boston, USA, 2005; 5-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials", Kyiv, Ukraine, 2004; 20-th International Liquid Crystal Conference, Ljubljana, Slovenia, 2004; а також на підсумкових наукових конференціях Інституту фізики 2005 та 2006 років; на щорічних Різдвахних конференціях з Рідких кристалів в Інституті фізики НАН України з 2004 по 2009 роки.

Публікації. Основні результати дисертації викладені в 12 роботах, з них 7 статей у фахових виданнях та 5 тез конференцій.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації: 128 сторінок тексту, 75 рисунків, 5 таблиць, а також список літературних посилань з 125 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обговорюється стан наукової проблеми, обраної для досліджень, обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи та основні завдання досліджень, показано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами і темами, відображено наукову новизну і практичне значення роботи та отриманих результатів, визначений особистий внесок здобувача, наведені дані про структуру дисертації, апробацію її результатів, публікації.

Перший розділ носить оглядовий характер. На основі літературних даних проаналізовано відомі механізми агрегації молекул та наведено основні характерні особливості агрегованого стану. Показано вплив структурних перетворень молекул при агрегації на спектри поглинання розчинів. У розділі систематизовано дані стосовно нематичних рідкокристалічних фаз, утворених в розчинах молекулярних агрегатів, дано їх класифікацію та показано основні відмінності між термотропними, ліотропними та ліотропними хромонічними рідкими кристалами. Для ЛХРК наведено експериментальні дані та теоретичний аналіз скалярного параметра порядку, значення якого видаються великими у порівнянні із звичайним термотропним нематичним рідким кристалом. Але вони менші за величиною до прогнозів теорії Онзагера ($S=0,84$) для рідкокристалічної фази, що формується з жорстких стержнів [1]. Значну увагу приділено аналізу потенційних застосувань ЛХРК. Показано, що при практичному застосуванні таких плівок анізотропне поглинання дає можливість отримати поляризатори, а двозаломлення – компенсаційні плівки.

У **другому розділі** досліджено залежності спектральних властивостей розчинів ЛХРК в широкому діапазоні концентрацій, що дало змогу описати процес агрегації. Для хромоглікату натрію, молекула якого має декілька конформацій, запропоновано мономерну та агреговану форму молекули на основі квантово-хімічних розрахунків.

Хромоглікат натрію, що зустрічається під назвами хромолін (Cromolyn), DSCG, INTAL, є одним з найвідоміших комерційно доступних представників хромонічних ліотропних рідких кристалів. Молекула цієї речовини складається з двох жорстких хромофорів, з'єднаних гнучким містком. По периметру молекули розташовані гідрофільні групи, що роблять речовину легко розчинною у воді. В дисоційованому стані молекула втрачає два катіони натрію і є зарядженим $2e^-$ аніоном.

Для дослідження зміни спектрів поглинання було виготовлено водні розчини в діапазоні від 10^{-8} м.ч. до 10^{-3} м.ч. Для всіх концентрацій розчинів хромоглікату натрію отримано спектри поглинання, для обраних концентрацій отримано спектри флуоресценції та спектри збудження флуоресценції. На рис. 1.а зображено дві криві поглинання для розчинів хромоглікату натрію у воді $c=3 \cdot 10^{-8}$ м.ч. (крива 1) та $c=8 \cdot 10^{-6}$ м.ч. (крива 2).

Для найнижчої концентрації можна виділити два піки поглинання, 228 нм і 276 нм, та додаткову смугу близько 330 нм. Із збільшенням

концентрації інтенсивність поглинання зростає, а пік на 276 нм зсувається у короткохвильову область (262 нм), що може бути пов'язаним з агрегацією молекул. Для двох концентрацій $3 \cdot 10^{-8}$ м.ч. (рис. 1.б крива 1) та $8 \cdot 10^{-6}$ м.ч. (рис. 1.б крива 3) смуги флуоресценції мають суттєві відмінності. Крива (2) на рис. 1.б відображає проміжну концентрацію $2,5 \cdot 10^{-7}$ м.ч. Очевидно, що полоса флуоресценції з максимумом 384 нм при зростанні концентрації поступово зникає, а інша з максимумом на 485 нм зростає. Довгохвильова смуга флуоресценції спостерігається і при подальшому збільшенні концентрації, тому вона може бути пов'язана з утворенням агрегатів, а смуга на 384 нм має молекулярне походження.

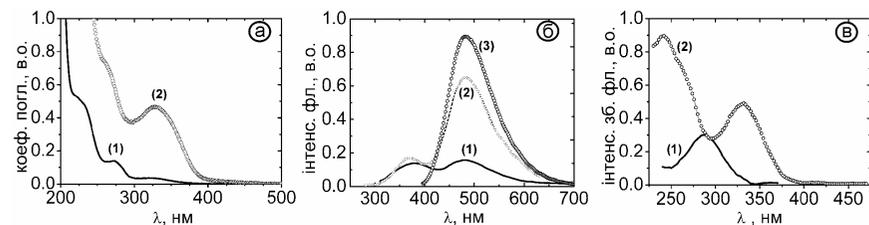


Рис. 1. Концентраційна залежність спектрів хромоглікату натрію у воді: а) спектри поглинання: крива (1) $c=3 \cdot 10^{-8}$ м.ч., крива (2) $c=8 \cdot 10^{-6}$ м.ч.; б) спектри флуоресценції: крива (1) $c=3 \cdot 10^{-8}$ м.ч., крива (2) $c=2,5 \cdot 10^{-5}$ м.ч., крива (3) $c=3 \cdot 10^{-6}$ м.ч.; в) спектри збудження флуоресценції при $c=3 \cdot 10^{-8}$ м.ч для смуги флуоресценції: крива (1) 384 нм; крива (2) 485 нм.

Дане припущення підтверджується спектрами збудження флуоресценції для концентрації $3 \cdot 10^{-8}$ м.ч., що відображені на рис. 1.в, де крива (1) відповідає смузі флуоресценції на 384 нм, а крива (2) – на 485 нм. Порівнюючи спектри збудження флуоресценції зі спектрами поглинання розчинів високих та низьких концентрацій, бачимо, що смуга збудження флуоресценції на 384 нм (крива (1) рис. 1.в) повторює смуги поглинання низьких концентрацій (крива (1) рис. 1.а), а отже, відповідає мономолекулярним процесам. В той час спектр збудження флуоресценції на 485 нм (крива (2) рис. 1.в) схожий із спектром поглинання при вищих концентраціях (крива (2) рис. 1.а), і відповідає молекулам, що знаходяться в агрегованому стані.

Для більш детального пояснення спектральних даних були проведені квантово-хімічні розрахунки щодо можливих структур молекулярних агрегатів та їх електронних рівнів. Енергії переходів розраховувалися при оптимізованій геометрії основного стану за допомогою напівемпіричного методу для однократно збуджених станів, що відповідає спектрам поглинання. Завдяки гнучкому містку, молекула хромоглікату натрію може

мати декілька конформацій, що обмежені валентними кутами та довжиною зв'язків. На рис. 2 представлено три можливі конформери.

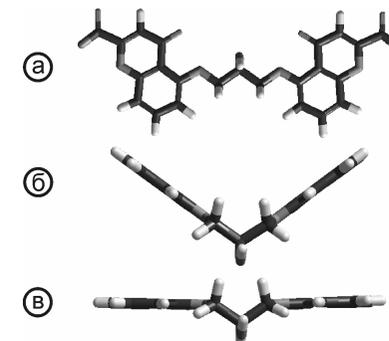


Рис. 2. Змодельовані конформери хромоглікату натрію: а) плоский; б) зігнутий; в) модифікований.

Згідно наших розрахунків енергій конформерів та агрегатів на їх основі (див. табл. 1) для мономерної форми енергетично вигідним є плоский конформер (рис. 2.а), а для агрегатів – модифікований плоский конформер (рис. 2.в). Оскільки при розрахунках не враховувався вплив розчинника, то утворення агрегатів призводить до підвищення розрахункової енергії в порівнянні з мономерами. Квантово-хімічні розрахунки спектральних властивостей конформерів добре узгоджуються з експериментальними даними.

Таблиця 1.

Енергії конформерів та агрегатів (ккал/мол.).

	Планарний конформер	Зігнутий конформер	Модифікований конформер
Мономер	-5669,00	-5656,53	-5652,73
Димер	-11004,21	-11125,02	-11167,65
Тетрамер	-21402,59	-21664,80	-21830,68
Гексамер	-31167,22	-31826,26	-32167,22

Два інші матеріали, Blue 27 та Violet 20 є барвниками, котрі було отримано від Optiva, Inc. (San Francisco, CA). Обидва матеріали поглинають світло у видимій області. Через розвинену поліароматичну будову основи молекули квантово-хімічний аналіз на сьогодні є дуже складним завданням. У водних розчинах молекули знаходяться в дисоційованому стані, втрачаючи два катіони NH_4^+ . На вставці рис. 3.а зображена структурна формула Blue 27.

Для обох матеріалів їхня хімічна структура не передбачає конформаційних перетворень, оскільки є жорсткою гетероциклічною конструкцією.

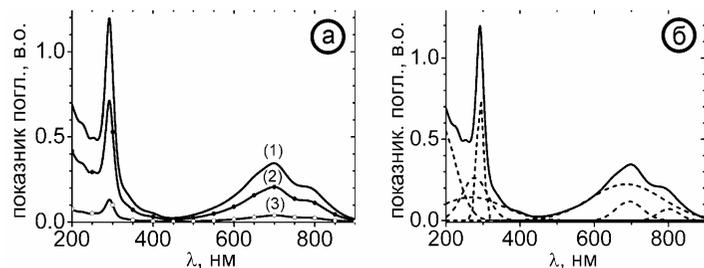


Рис. 3. а) Залежності спектрів поглинання водних розчинів Blue 27 від концентрації: крива (1) $c=3 \cdot 10^{-6}$ м.ч.; крива (2) $c=2 \cdot 10^{-5}$ м.ч.; крива (3) $c=4 \cdot 10^{-4}$ м.ч.; б) спектр поглинання водного розчину Blue 27 (суцільна лінія) та його модель гаусовими кривими (штрихові лінії).

Для обох матеріалів було виготовлено водні розчини в широкому діапазоні концентрацій (від 10^{-6} до 10^{-3} м.ч.). Спектри мають складну структуру, оскільки смуги поглинання, відображені на рис. 3.а для Blue 27, складаються з кількох піків, що перекриваються. Щоб розділити ці піки, вважалося, що відповідні уявні частини діелектричної проникності мають форму розподілу Гауса:

$$\text{Im } \varepsilon(\nu) = \sum \frac{A_i}{\sqrt{2\pi}\Delta_i} \exp\left\{-\frac{(\nu - \nu_i)^2}{2\Delta_i^2}\right\} \quad (1)$$

де $\nu = \lambda^{-1}$ - хвильове число рівне оберненому значенню довжини хвилі, A_i - інтегральна інтенсивність, ν_i - хвильове число, що відповідає максимуму поглинання, Δ_i - ширина i -того піку, відповідно. Гаусова форма піків, як правило, пов'язана з неоднорідним уширенням, що зумовлено скінченним часом життя збудженого стану в молекулі барвника. Моделювання піків Гаусовою формою розподілу добре узгоджується з експериментальними даними для Blue 27 (рис. 3.б) та Violet 20, тоді як моделювання піків поглинання Лоренцевою формою не дає співпадіння з експериментальними результатами.

Щоб перевірити, чи змінюється положення піків зі зміною концентрації, спектри поглинання були пронормовані та розкладені на піки Гаусової форми. Не було помічено зсуву проаналізованих піків зі зміною концентрації ні для Blue 27, ні для Violet 20. Отже, критична концентрація агрегації в обох хромонічних матеріалах не досягається. Це є наслідком ізодесмічної агрегації хромоніків, при якій площа гідрофобної частини агрегату не залежить від довжини агрегату. Іншими словами, вільна енергія системи зменшується із збільшенням кількості агрегованих молекул.

Таким чином, у другому розділі показано, що для хромоглікату натрію зміна спектрів поглинання, флуоресценції та збудження флуоресценції пов'язана з конформаційними перетвореннями молекул при зростанні концентрації. Для речовин з єдиною можливою конформацією молекул спектральні характеристики не змінюються з концентрацією, що є свідченням ізодесмічної агрегації, для якої утворення агрегату можливе при найменшій концентрації.

У **третьому розділі** досліджено анізотропні характеристики нематичної фази хромоніків. Для таких досліджень необхідна однорідна орієнтація директора в зразку. Вперше було запропоновано і розроблено два методи орієнтації ЛХРК на поверхні. Перший використовує натерті плівки поліімиду. У другому методі використовується орієнтований моношар ЛХРК (див. рис. 4). На очищену скляну підкладку з водного розчину наноситься шар полікатиону, підкладка промивається та висушується. Після цього з розчину в нематичній фазі однонапрямлено наноситься ЛХРК. Моношар нанесеного матеріалу утримується електростатичною взаємодією, рештки змиваються дистильованою водою. Обидва методи забезпечують необхідну для подальших досліджень однорідність об'ємної орієнтації в зразку.

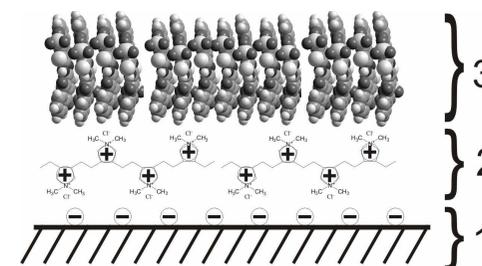


Рис. 4. Схематичне зображення орієнтуючого шару для ЛХРК. 1—скляна підкладка, 2—шар полікатиону, 3—моношар ЛХРК.

Точним спектроскопічним вимірам анізотропних властивостей передували експерименти по оцінці величини двозаломлення розчинів в нематичній фазі. Аналізуючи дані по пропусканню поляризованого світла зразків різної товщини зроблено висновок, що набіг фази для зразків товщиною близько 15 мкм менший 2π у діапазоні довжин хвиль (400-700 нм). В такому випадку двозаломлення Δn можна легко визначити (рис. 5) з виразу для пропускання світла зразком між двома паралельними поляризаторами, де директор лежить у площині, нормальній до оптичної осі, та орієнтований під кутом 45° до напрямку поляризації світла:

$$T = \cos^2 \frac{\Delta\varphi}{2},$$

де $\Delta\varphi = \frac{2\pi\Delta nd}{\lambda}$ набіг фази між звичайним та незвичайним променями, d - товщина комірки. Абсолютна похибка визначення Δn складає близько ± 0.001 або 5% для довжин хвиль від 410 до 700 нм. При зростанні температури абсолютне значення двозаломлення зменшується (див. рис. 5.б)

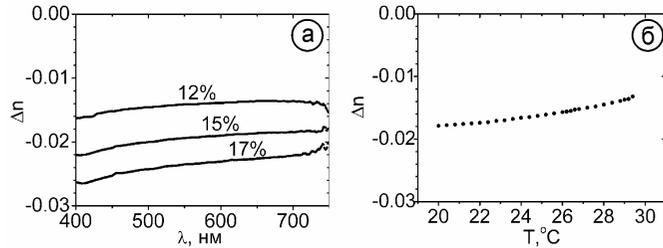


Рис. 5 а) Дисперсія двозаломлення для різних концентрацій хромоглїкату натрію у воді; б) температурна залежність двозаломлення Δn для $\lambda = 633$ нм, $c = 13,5$ ваг. %.

Для визначення двозаломлення поглинаючих матеріалів процедура вимірювань була іншою. Комірка ЛХРК розглядалась як поглинаючий одновісний кристал. Коефіцієнт пропускання світла для поглинаючої кристалічної пластинки з оптичною віссю, орієнтованою під кутом α до двох паралельних поляризаторів, має вигляд:

$$T = (T_{\parallel} \cos^4 \alpha + T_{\perp} \sin^4 \alpha + \frac{\sqrt{T_{\parallel} T_{\perp}}}{2} \cos \Delta\varphi \sin^2 \alpha) \quad (2)$$

де $\Delta\varphi = \frac{2\pi\Delta nd}{\lambda}$ різниця фаз між звичайним та незвичайним променями, d товщина комірки, T – коефіцієнт пропускання, символи \parallel та \perp відповідають паралельному та перпендикулярному відносно директора напрямкам поляризації світла. Відповідно, показники поглинання вздовж та перпендикулярно до напрямку директора мають вигляд

$$k_{\parallel} = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln T_{\parallel} \quad k_{\perp} = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln T_{\perp} \quad (3)$$

З формули (2) можна визначити, що при $\alpha = 45^\circ$

$$\cos \Delta\varphi = \frac{4T_{45} - (T_{\parallel} + T_{\perp})}{2\sqrt{T_{\parallel} T_{\perp}}}, \quad (4)$$

де T_{45} – це коефіцієнт пропускання при $\alpha = 45^\circ$. Вирази (2)-(4) дозволяють отримати одночасно величину двозаломлення та анізотропію поглинання, $\Delta k = k_{\parallel} - k_{\perp}$ (див. рис. 6), користуючись виключно вимірами оптичного пропускання однорідно орієнтованого ЛХРК.

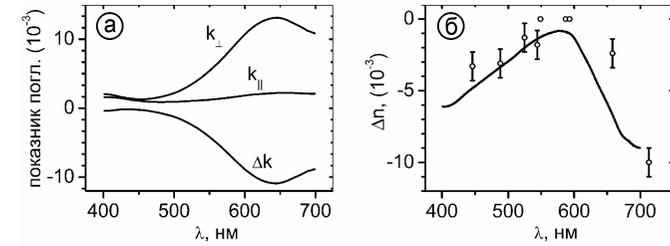


Рис. 6. а) Анізотропія поглинання та б) дисперсія двозаломлення для Blue 27 ($c = 4,5$ ваг. %). Кільцями позначено дані, отримані методом компенсації на певній довжині хвилі.

У третьому розділі також представлено результати вимірювання температурної залежності анізотропії поглинання та двозаломлення для Blue 27 (див. рис. 7). З даних анізотропії було визначено залежність скалярного параметра порядку ЛХРК Blue 27 від температури (рис. 7.в). При температурі $29,5^\circ$ C розчин Blue 27 $c = 4,5$ ваг. % переходить в двофазну область.

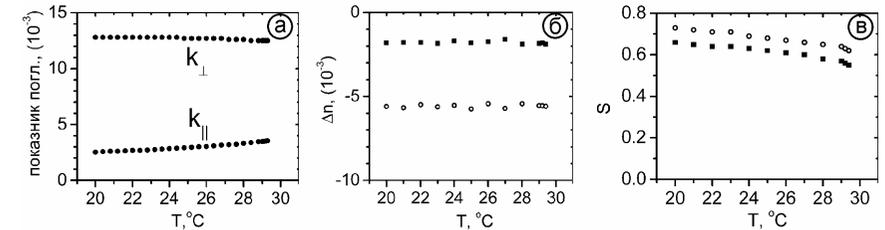


Рис. 7. Температурні залежності: а) анізотропії поглинання; б) двозаломлення; в) скалярного параметра порядку розчину Blue 27 ($c = 4,5$ ваг. %). Квадратами позначено данні для 633 нм, порожніми кільцями – для 530 нм.

Відомо, що анізотропія поглинання (лінійний дихроїзм) може бути використана для визначення скалярного параметра порядку нематичного ЛХРК:

$$S = \frac{N-1}{(N+2)(1-3/2\sin^2\beta)} \quad (5)$$

де $N = k_{\parallel}/k_{\perp}$ параметр дихроїзму, β – кут між віссю агрегату та дипольним моментом переходу поглинання. При $\beta = 45^\circ$ маємо

$$S = \frac{1-N}{1+N/2} \quad (6)$$

Для водного розчину Blue 27 $c=4,5$ ваг. % за максимальної температури існування виключно нематичної фази скалярний параметр порядку знайдений на довжині хвилі максимуму поглинання становить $S_c=0,64$. Це більше ніж передбачає теорія Майєра-Заупе $S_c=0,44$ [2], але менше, ніж передбачають теорії, що базуються на підході Онзагера, де для довгих жорстких стержнів $S_c=0,84$ [1]. Спостерігається сильна температурна залежність параметра порядку для Blue 27 (див. рис. 7.в), що може бути пов'язано зі зміною довжини агрегату ЛХРК з температурою.

В четвертому розділі досліджено вплив іонних та полімерних домішок на властивості ЛХРК. Іонні домішки, в основному, впливають на електростатичну взаємодію молекул в окремому агрегаті, та агрегатів між собою. Полімерні домішки взаємодіють з полідисперсними агрегатами через так звані ефекти „виключеного об'єму”.

В експериментах з іонними домішками використовувався матеріал Blue 250, що є похідною індантрону, та одно- і двовалентні солі: KI, LiI, NaI, NaCl, CaCl₂, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, (C₄H₉)₄NI. Молекулярна будова Blue 250 ($M_r=809$ г/моль) схожа до Blue 27 ($M_r=711$ г/моль). Єдина відмінність – це наявність трьох SO₃⁻ груп на периферії молекул та відповідних катіонів NH₄⁺. Спектри поглинання обох матеріалів схожі. В усіх розчинах з іонними домішками концентрація Blue 250 складала $c = 5,2$ ваг. %, що відповідає нематичному стану бездомішкового розчину при кімнатній температурі.

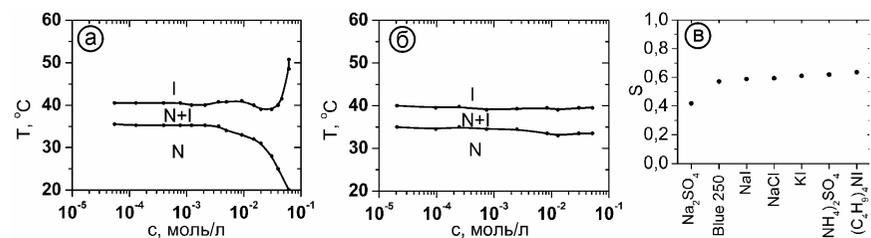


Рис. 8. Типові фазові діаграми водного розчину Blue 250 $c=5,2$ ваг. % з домішками солі: а) KI, б) NH₄Cl; в) залежність скалярного параметра порядку для різних домішок в порядку його зростання.

Одразу можна зазначити, що підвищення температури переходу з двофазної області (N+I) в ізотропний стан (I) не завжди супроводжується підвищенням температури переходу з нематичної фази (N) в двофазну область. Про це, зокрема, не було сказано в роботі [3]. Найбільше підвищення температур переходів спостерігалось при додаванні до розчину ЛХРК солі LiI (більше 25° C). Найбільше розширення зони співіснування нематичної ЛХРК та ізотропної фази спостерігалось при додаванні до розчину ЛХРК солей KI чи (NH₄)₂SO₄ (більше 30° C).

Фазові діаграми водних розчинів Blue 250 $c=5,2$ ваг. % з домішками солей можна розділити на три групи. До першої групи віднесемо солі KI, (NH₄)₂SO₄, NaCl (див. рис. 8.а), для яких температурний інтервал ΔT_{NI} двофазної області співіснування ізотропної та нематичної фази (N+I) збільшується зі збільшенням концентрації солей. Зростання ΔT_{NI} супроводжується зростанням максимальної температури існування виключно N фази (T_N) та зменшенням мінімальної температури існування виключно I фази (T_I). Беручи до уваги, що для чистих сумішей Blue 250 ΔT_{NI} залишається незмінним (близько 5° C) при зростанні концентрації ЛХРК, розширення двофазної області внаслідок солевих домішок може бути пов'язане з зміною полідисперсності агрегатів.

До другої групи відносяться солі (C₄H₉)₄NI, Na₂SO₄ та LiI. При зростанні концентрації цих домішок зростають температури T_N , і T_I . Це свідчить про зростання енергії зв'язку молекул ЛХРК в агрегаті пропорційно концентрації доданих солей.

Нарешті, NH₄Cl та NaI належать до третьої групи (див. рис. 8.б). Додавання цих солей не призводить до змін фазового стану розчину Blue 250.

При додаванні солей положення максимумів спектрів поглинання не змінюється. Певні домішки спричиняють малі зміни форми смуг поглинання. Зростання скалярного параметра порядку з додаванням солей (див. рис. 8.в.) повторює зміни для анізотропії поглинання. Тим не менше, числові зміни не такі великі, і знаходяться в межах від 0,57 для розчину чистого Blue 250 та до 0,64 для розчину з домішкою (C₄H₉)₄NI. Додавання Na₂SO₄ призводить до зменшення S до значення 0,42. Таке значення насправді менше, ніж можна було б очікувати для нематичної фази, що може бути результатом зміни структури агрегату. В цьому випадку можливими є два механізми зменшення параметра порядку: відхилення від нормалі кута між площиною молекули та віссю агрегату, та ефективне розширення форми агрегату при додаванні солі Na₂SO₄.

Для з'ясування впливу полімерних домішок на ЛХРК було використано хромокат натрію та барвник, що утворює ЛХРК фазу, відомий як SunSet Yellow. В якості полімерних домішок було використано водорозчинні полімери: поліетилен гліколь та полівініл піролідон. Довжина ланцюга для всіх полімерів була в межах від 400 до 40·10⁶ елементарних ланцюжків. Концентрація полімеру в розчинах задавалась в межах 0,1-10 ваг. %.

При додаванні полімеру в розчин ЛХРК в N фазі він розділяється на ізотропну та анізотропну частини. Для візуалізації фазового розділення розчинів ЛХРК-полімер було використано установку, яка дозволила отримати одночасне зображення флуоресцентної та поляризаційної мікроскопії. Вигідною особливістю цієї установки є те, що оптичні осі двох експериментів співпадають. Поляризаційний мікроскоп, що дозволяє відізнати анізотропну фазу від ізотропної при схрещених поляризаторах, суміщено з лазером збудження флуоресценції. Флуоресценцію можна спостерігати при будь-якому положенні аналізатора за ізотропності

флуоресцентних маркерів. Для даного експерименту використовувались розчини хромоглікату натрію в N фазі ($c=13$ ваг. %), в який додавався поліетилен гліколь довжиною 8000 мономерів з флуоресцентними маркерами. На рис. 9 наведено типове зображення, отримане за допомогою суміщеної флуоресцентної та поляризаційної мікроскопії. За допомогою такого зображення можна побачити, що шлірен текстура ЛХРК не зміщується з флуоресцентною полімерною частиною.

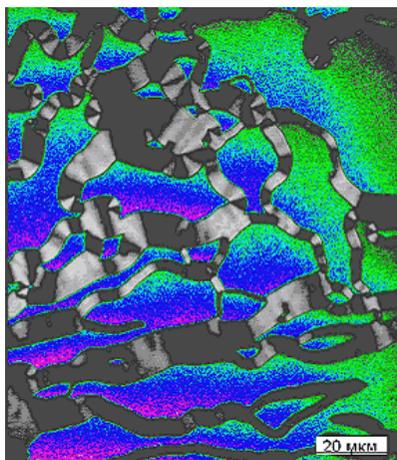


Рис. 9. Фотографія розчину хромоглікату натрію ($c=13$ ваг. %) з домішкою ($c=5$ ваг. %) поліетилен оксиду з флуоресцентними мітками. Шлірен текстура відповідає нематичній фазі хромоглікату натрію. Ізотропна частина характеризується вмістом полімеру. Довжина масштабної колонки дорівнює 20 мкм.

Для перевірки наявності ізотропних включень ЛХРК в полімерній частині було використано поглинаючий у видимій області ЛХРК SunSet Yellow. Так домішки всіх описаних полімерів призводять до розділення розчину SunSet Yellow в N фазі на ізотропну та анізотропну частину. Обидві частини при цьому залишаються забарвленими, що свідчить про те, що молекули SunSet Yellow знаходяться в усьому розчині, включаючи його полімерну частину. Для більш точної оцінки зі спектрів поглинання було визначено співвідношення концентрацій ЛХРК матеріалу в ізотропній та анізотропній частині розчину c_{iso} / c_{PK} (див. табл. 2).

Сукупність наведених результатів свідчить про те, що при додаванні гнучких ланцюгів полімеру полідисперсний розчин ЛХРК розділяється на дві частини з різними довжинами агрегатів. В анізотропній частині розчину агрегати загалом мають більшу довжину. Розділення фаз керується ефектами

виключеного об'єму, де для системи довгих агрегатів ентропія є орієнтаційно залежною.

Таблиця 2.

Залежність співвідношення концентрацій ЛХРК в ізотропній та анізотропній частині розчину ЛХРК з домішкою полімеру.

SunSet Yellow, с, ваг. %	Полівінілпіролідон с, ваг. %	c_{iso} / c_{PK}
27	0	1,09
27	0,5	1,15
27	8,2	1,27

Також розглянуто ситуацію, де в ізотропні розчини ЛХРК додавались полімери. Зокрема, використовувався хромоглікат натрію в якості ЛХРК при концентрації 1-8 ваг. %, та два полімери, згадувані раніше: поліетиленоксид та полівінілпіролідон з довжиною ланцюга 10000 та 8000 і концентрації більше 15 ваг. %. Такі розчини моделюють ізотропну частину розглянутого вище випадку двофазних розчинів.

Для всіх отриманих розчинів описаного типу спостерігалось виділення з гомогенного ізотропного стану анізотропних утворень видовженої форми (див. рис. 10.а), кількість яких зростає з часом. Дані утворення досліджувались за допомогою мікроскопу обладнаного системою LC-PolScore. Така установка дозволяє визначити карту фазової затримки між звичайним та незвичайним променем і орієнтації оптичної осі в площині зразка методом компенсації формується одна циркулярна та чотири еліптичних поляризації, зсунутих на 45° по фазі одна відносно одної. З величин внесених компенсацій відтворюється положення оптичної осі та різниця фаз між звичайним та незвичайним променями. Мінімальний розмір досліджуваної області визначається збільшенням мікроскопа, та обмежується довжиною хвилі досліджуемого променя λ (543 нм). Різниця фаз не повинна перевищувати $\lambda/2$, похибка виміру є меншою 1 нм. Похибка визначення орієнтації оптичної осі менша 2° . Оскільки положення оптичної осі співпадає з положенням директора PK, ми можемо отримати карту орієнтації директора. Визначені нами значення двозаломлення для нематичної фази ЛХРК досить малі (менші 0,02), тому обладнання LC-PolScore якнайкраще підходить для дослідження об'єктів мікронної та субмікронної товщини.

Припускалось, що для утворень характерною є одновісна анізотропія. Нормальний до довшої сторони переріз вважався колом, тому отримана товщина прирівнювалась до діаметру. Встановлено, що кут між директором та довшою стороною є сталим в межах одного утворення. Очікуваного найбільш ймовірного значення цього кута для різних утворень не спостерігалось, розподіл значень рівномірний. Двозаломлення становить не

більше 0,17 (див. рис. 10.в), що не перевищує двозаломлення для розчинів хромоглікату натрію концентрацій 12-15 ваг. % при температурі (23° С).

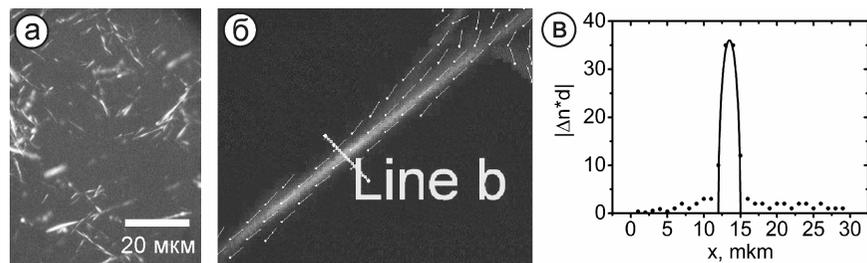


Рис. 10. Анізотропні включення в розчині ЛХРК з домішкою полімеру. Концентрація ЛХРК нижча за поріг утворення РК фази. а) мікрофотографія анізотропних включень в схрещених поляризаторах; б) карта орієнтації директора та двозаломлення для одного з включень; в) абсолютна величина набігу фази вздовж перерізу, як показано на рис. 10.б.

Основні результати і висновки

В роботі представлено системні дослідження оптичних властивостей ліотропних хромонічних рідких кристалів, виявлено особливості утворення хромонічної мезофази та її основні фізичні закономірності. Експериментальні результати описують одновісну агрегацію, фазовий стан системи полідисперсних частинок, і можуть бути використані при виготовленні плівкових інтегральних оптичних елементів.

1. Встановлено фізичну картину процесу агрегації молекул хромоглікату натрію у водних розчинах. Показано, що конформаційна структура окремих молекул та молекул, що утворюють агрегати, може бути різною. Визначено природу електронних переходів в молекулі та агрегатах хромоглікату натрію.

2. Експериментально встановлено величину та температурну залежність параметра порядку нематичної фази ЛХРК. Отримані результати демонструють нетипову поведінку параметра порядку як функції температури, що пов'язано з температурною залежністю довжини молекулярного агрегату.

3. Вперше для нематичного хромонічного рідкого кристалу експериментально отримано залежності оптичного двозаломлення та анізотропії поглинання від температури, вагової концентрації та довжини хвилі світла. Показано, що двозаломлення нематичної фази ЛХРК має від'ємний знак і за абсолютною величиною є значно меншим у порівнянні з двозаломленням типових низькомолекулярних термотропних нематиків. У поглинаючих ЛХРК матеріалах залежність $\Delta n(\lambda)$ немонотонна, що є проявом аномальної дисперсії поблизу смуги поглинання.

4. Показано, що фазовий стан та структура агрегатів у водних розчинах ЛХРК змінюється при додаванні одно- та двовалентних солей. Зміни стосуються підвищення температури переходу в ізотропний стан та розширення температурного інтервалу існування двофазної області. Така поведінка відповідно вказує на зростання довжини агрегату та зміну полідисперсності агрегатів, тоді як взаємодія між ними залишається незмінною. Встановлено, що взаємодія полідисперсних агрегатів ліотропного хромонічного рідкого кристалу з гнучкими ланцюгами водорозчинних полімерів призводить до переходу розчину в двофазний стан.

Результати та основний зміст дисертації опубліковано в наступних роботах:

1*. Vasyuta R. Absorption and fluorescence spectra of aqueous solutions of disodium chromoglycate / R. Vasyuta, O. Boiko, Yu. Piryatinskiy, A. Kachkovskiy and V. Nazarenko // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – V. 426. – P. 117.

2*. Boiko O. Nano-architecture of self-assembled monolayer and multilayer stacks of lyotropic chromonic liquid crystalline dyes / O. Boiko, O. Komarov, R. Vasyuta, V. Nazarenko, Yu Slominskiy, T. Schneider // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005 – V. 434. – P. 305-314.

3*. Nastishin Yu. A. Optical characterization of the nematic lyotropic chromonic liquid crystals: light absorption, birefringence, and scalar order parameter / Yu. A. Nastishin, H. Liu, T. Schneider, V. Nazarenko, R. Vasyuta, S.V. Shiyantovskii, and O.D. Lavrentovich // *Phys. Rev. E.* – 2005. – V. 72. – P. 041711.

4*. Boiko O. P. Polarizing properties of functional optical films based on lyotropic chromonic liquid crystals / O.P. Boiko, R.M. Vasyuta, V.G. Nazarenko, V.M. Pergamenschchik, Yu. A. Nastishin, O.D. Lavrentovich // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. – V. 467. – P. 181-194.

5*. Park H. S. Lyotropic chromonic liquid crystals: effect of additives and optical application / H. S. Park, L. Tortora, R.M. Vasyuta, A.B. Golovin, E. Augustin, D. Finotello, and O.D. Lavrentovich // *IMID'07 Digest.* – 2007. – P. 307-310.

6*. Boiko O. P. Chromonic nematic phase and scalar order parameter of indanthrone derivative with ionic additives / O.P. Boiko, R.M. Vasyuta, O.M. Semenyshyn, Yu.A. Nastishin, V.G. Nazarenko // *Ukrainian Journal of Physical Optics* – 2008 – V. 9. – № 4. – P. 236–246.

7*. Nastishin Yu. A. Photoinduced reorientation of light-absorbing lyotropic chromonic liquid crystal / Yu. A. Nastishin, O. P. Boiko, R. M. Vasyuta, V. M. Pergamenschchik, V. G. Nazarenko, O. D. Lavrentovich // *Укр. Фіз. Журн.* – 2009 – Т. 54. – № 1–2. – С. 86–92.

8*. Kachkovsky O. Nature of electron transition in disodium chromoglycate, / O. Kachkovsky, Yu. Piryatynsky, R. Vasyuta, and V. Nazarenko // 5-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials". Kyiv (Ukraine) – 2004. – P. 98.

9*. Boiko O. Lyotropic chromonic liquid crystals with negative birefringence for display applications / O. Boiko, Yu.A. Nastishin, V. Nazarenko, A. Nych,

R. Vasyuta and O.D. Lavrentovich // 14-th International Symposium on Advanced Display Technologies. – (Crimea, Ukraine) – 2005. – P. 140.

10*. Semenushyn O. Phase diagram and structure of salted lyotropic chromonic liquid crystal / O. Semenushyn, R. Vasyuta, O. Boiko, Yu. Nastishin, and V. Nazarenko, // 6-th International Conference “Electronic Processes in Organic Materials”. (Crimea, Ukraine) – 2006. – P. 74.

11*. Boiko. O. Optical properties and nano-architecture of multilayered stacks of lyotropic chromonic liquid crystal with in-plane orientational order. / O. Boiko, R. Vasyuta, Yu. Nastishin, O. Semenushyn, Yu. Slomonskiy, and V. Nazarenko // International Conference “Modern Problems of Condensed Matter Optics”. (Kyiv, Ukraine) 2006. – P. 54.

12*. Nazarenko V.G. Design of chromonic lyotropic liquid crystal film with negative birefringence / V.G. Nazarenko, O.P. Boiko, R.M. Vasyuta // 7-th International Conference “Electronic Processes in Organic Materials”. (Lviv, Ukraine) – 2008. – P. 72.

Цитована література:

1. L. Onsager // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 1949. – 51. – С. 627.

2. de Gennes P. G. The Physics of Liquid Crystals / P. G. de Gennes and J. Prost The Physics of Liquid Crystals // 2-nd Edition, Clarendon Press, Oxford. – 1993.

3. Kostko A.F. Salt Effects on the Phase Behavior, Structure, and Rheology of Chromonic Liquid Crystals / Andrei F. Kostko, Bani H. Cipriano, Olga A. Pinchuk, Lior Zisman, Mikhail A. Anisimov, Dganit Danino, and Srinivasa R. Raghavan // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109 – P. 19126.

Анотація

Васюта Р.М. “Ліотропні хромонічні рідкі кристали: самоорганізовані фази, та їх властивості” – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.15 – фізика молекулярних та рідких кристалів. Інститут фізики Національної Академії Наук України, Київ, 2009.

В дисертації досліджено основні фізичні властивості водних розчинів ліотропних хромонічних рідких кристалів (ЛХРК). Дано оптичну характеристику розчинів в залежності від концентрації ЛХРК матеріалу, тобто, розчинів, що містять мономерні, агреговані молекули, та мезофазний стан, утворений видовженими агрегатами. Показано конформаційне перетворення молекул хромоглікату натрію при переході від мономерної до агрегованої форми. Встановлено, що процес агрегації є ізодесмічним. Для розчинів у рідкокристалічній фазі запропоновано два методи орієнтації директора на поверхні. Визначено дисперсію двозаломлення, анізотропію поглинання, та скалярний параметр порядку. Отримано температурні залежності вказаних величин. Також визначено вплив іонних та полімерних домішок на фазовий стан ЛХРК. Вперше показано, що іонні домішки можуть змінювати як температуру переходу в ізотропний стан, так і ширину двофазної області. Встановлено, що при додаванні полімеру розчин ЛХРК в мезофазі розділяється на анізотропну та ізотропну частини. Анізотропна

частина містить виключно ЛХРК матеріал. Ізотропна частина розчину містить полімер та ЛХРК матеріал. Показано, що з ізотропного стану двокомпонентної системи полімер-ЛХРК можливе формування анізотропних включень. В роботі описано ряд сучасних практичних застосувань та їх вдосконалень, а також описано фізичну картину функціонування вже існуючих застосувань у системах подібних до ЛХРК.

Ключові слова: ліотропний хромонічний рідкий кристал, агрегація, анізотропія, фазова діаграма, двозаломлення, скалярний параметр порядку.

Анотація

Васюта Р.М. “Ліотропные хромонические жидкие кристаллы: самоорганизованные фазы и их свойства” – Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 – физика молекулярных и жидких кристаллов. Институт физики Национальной Академии Наук Украины, Киев, 2009.

В диссертационной работе рассмотрены главные физические свойства водных растворов лиотропных хромонических жидких кристаллов (ЛХЖК). Проведено оптическую характеристику растворов как функцию концентрации, то есть растворов содержащих мономеры, агрегированные молекулы, мезофазу, сформированную длинными агрегатами. Показано конформационное превращение молекулы хромоглікта натрия при переходе от мономерной к агрегированной форме. Определено, что агрегация является изодесміческим процессом. Для растворов в жидкокристаллической фазе предложено два метода ориентирования поверхностью. Определено дисперсию двулучепреломления, анизотропию поглощения и скалярный параметр порядка. Определены температурные зависимости упомянутых величин. Определено влияние ионных и полимерных примесей на фазовое состояние ЛХЖК и его свойства. Впервые показано, что ионные примеси могут влиять как на температуру перехода в изотропное состояние, так и на ширину двухфазной области. Установлено, что растворы ЛХЖК с примесями полимеров разделяются на анизотропную и изотропную фазы. Анизотропная часть содержит исключительно ЛХЖК. Изотропная часть раствора состоит из полимера и ЛХЖК материала. В работе описано ряд современных практических применений и усовершенствований, а также представлено физическую картину существующих применений в системах подобных ЛХЖК.

Ключевые слова: лиотропный хромонический жидкий кристалл, агрегирование, анизотропия, фазовая диаграмма, двулучепреломление, скалярный параметр порядка.

Summary

Vasyuta R.M. “Lyotropic chromonic liquid crystals: self-organized phases and their properties” – Manuscript. Thesis for Physics and Mathematics candidates’s degree on the speciality 01.04.15 – Molecular and Liquid Crystals Physics, Institute of Physics, National Academy of Sciences, Ukraine, Kyiv 2009.

The first chapter is a review of the current state of the knowledge about mesophases of Lyotropic Chromonic Liquid Crystals (LCLC). Description goes from molecular structure through aggregation process to formation of anisotropic phase of elongated polydispersed aggregates. Chapter highlights main and distinct features of the chromonic mesophase, which became known and recognized in the last two decades. Significant part deals with the currently available applications of LCLC, particularly in liquid crystal displays. It is also noted the details and similarities of LCLC with a vast variety of biological objects, such as DNA, antibiotics, antiasthmatic drugs, etc.

The second chapter deals with the spectral characterization of water solutions of LCLC in wide concentration range. The absorption, fluorescence, and fluorescence excitation spectra were obtained for disodium chromoglycate, the most popular chromonic material. These measurements were accompanied by quantum-chemical calculations of spectral properties and molecular structures of monomers and aggregated molecules. The conformational change during aggregation process was shown. The structure of aggregate of disodium chromoglycate is proposed. Materials with rigid molecular structure demonstrate no change of spectral properties in wide range of concentrations. Obtained data concludes to isodesmic behavior of aggregation process of LCLC molecules.

The third chapter is devoted to investigation of anisotropic properties of chromonic mesophase. Two methods of surface alignment of chromonic mesophase were proposed and described. Both methods give well-aligned homogeneous samples. The concentration dependence of dispersion of birefringence was obtained for transparent in the visible region disodium chromoglycate. Birefringence and absorption anisotropy were determined for the light absorbing materials. The anomalous behavior of birefringence was observed close to the absorption maximum. Scalar order parameter was obtained from absorption coefficients. Temperature dependencies of denoted properties are presented. The scalar order parameter decreases with the temperature increasing. This can be explained by the temperature dependencies of the aggregates length.

The fourth chapter investigates the influence of additives on the LCLC mesophase and its properties. Ionic and polymer additives are considered. The possibilities of the increasing of both transition temperatures from fully anisotropic, and to fully isotropic state were shown. This is connected with increasing of scission energy of molecules in aggregate. Widening of phase coexistence region also may take place, and it is explained by changes of the polydispersity of aggregates. Salt additives slightly change the absorption spectra.

Interaction of LCLC with polymers leads to entropy driven separation of long aggregates from short aggregates and separate molecules. It is shown that the anisotropic phase of LCLC is unmixable with polymer solution. The formation of anisotropic inclusion was observed and analyzed for the isotropic solution of LCLC with polymer additive.

Keywords: lyotropic chromonic liquid crystals, aggregation, anisotropy, phase diagram, birefringence, scalar order parameter.

Підписано до друку 6 травня 2009 року
Формат паперу 60x84/16. Папір офсетний 80 гр/м². Офсетний друк.
Ум.-друк. аркушів 1,2. Об.-вид. аркушів 1,0. Тираж 100 примірників.
Замовлення №21.
03028, Інститут фізики НАН ВНТІ.
Київ, просп. Науки, 46.