

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ АНИЗОТРОПНОЙ ЖИДКОСТИ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ

В. К. Фредерикс

Настоящий доклад посвящен некоторым специальным вопросам, касающимся структуры анизотропных жидкостей, в частности вопросу о ролях в анизотропной жидкости и некоторых упругих в них явлениях. При изложении вопроса использованы результаты наблюдений, в значительной своей части неопубликованные или опубликованные только в виде предварительных сообщений (в тексте даны указания на эти работы). Изложение дано в весьма краткой форме и преследует главную цель дать материал для дискуссии.

В современных работах, посвященных тем или иным явлениям, наблюдаемым в анизотропных жидкостях, сравнительно очень много внимания посвящается вопросу и существованию так называемых роев. Понятие роя, применительно к анизотропной жидкости, у разных авторов не всегда с точностью совпадает. Не вдаваясь здесь в определение этого понятия, мы ограничимся только указанием, что в этой статье мы будем понимать под роем такой комплекс молекул, который по своей величине значительно превосходит так называемые сиботактические группы Стюарта и который все же достаточно мал, чтобы можно было говорить об его температурном движении. Некоторые авторы утверждают, что действительно существуют такие комплексы молекул, другие же их отрицают. Не подлежит никакому сомнению, что отдельные области анизотропной жидкости отличаются друг от друга по характеру расположения в них молекул. Но эти области с одинаково в них ориентированными молекулами оказываются на практике иногда столь большими, что их никак нельзя рассматривать как промежуточную самостоятельную единицу в структуре жидкости, имеющую при каждой данной температуре в среднем какой-то вполне определенный объем.

Анизотропные жидкости, лучше других изученные, обладают весьма длинными молекулами. Но, так как известны жидкости с длинными молекулами, не обладающие анизотропной жидкой фазой, то несомненно, что сравнительно большая вытянутость молекул не является достаточным условием для образования анизотропной фазы. В сущности, нельзя даже утверждать, что условие это необходимо.

Независимо от вопроса о существовании роя как самостоятельной единицы в структуре анизотропной жидкости, как нам кажется, стоит вопрос о тенденции ориентации молекул жидкости параллельно друг другу и о причине существования такой тенденции. Тенденцию к параллельной установке молекул Орнштейн называет роеобразованием. По Орнштейну она обусловлена двумя причинами. Одна из них — анизотропия в структуре молекулы, другая — в особом взаимодействии между молекулами¹. Вообразим, что какая-нибудь одна молекула закреплена. Тогда в силу указанной тенденции соседние мо-

лекулы должны ориентироваться параллельно первой. Эта ориентация будет простирается на некоторое расстояние. Если этому расстоянию можно приписать некоторое определенное значение, то тогда, казалось бы, можно говорить об определенном объеме роя. Но тогда нужно пояснить, что следует понимать под «некоторым определенным» значением этого расстояния; если это расстояние определяется силами взаимодействия между молекулами и температурным движением жидкости и его среднее значение в достаточной степени независимо от разных внешних обстоятельств, как, например, приложенное электрическое поле, магнитное поле, стенки сосуда и т. п., то понятие роя, как промежуточной единицы в структуре жидкости представляется целесообразным. Но в таком случае возникает дальнейший вопрос о взаимодействии между роями и их взаимной ориентации, так как в некоторых специальных случаях, как было указано, вся жидкость ориентирована одинаково. Если внешние причины сильно меняют это расстояние или делают жидкость сильно неоднородной по размерам областей одинаковой ориентации молекул, то вряд ли размер области одинаковой ориентации может иметь практическое значение для разрешения вопросов о поведении жидкости, помещенной в различные внешние условия; в последнем случае вряд ли также имеет смысл говорить с роем, как о самостоятельной структурной единице в строении анизотропной жидкости. Вопрос же о причине существования тенденции к параллельному расположению молекул остается в силе независимо от этого.

Перечислим и кратко рассмотрим те наблюдения, которые в настоящий момент дают повод к утверждению о существовании роя.

1. Рассеяние света, производимое анизотропной жидкостью, с несомненностью свидетельствует о том, что внутри некоторого объема жидкости имеются относительно небольшие объемы с одинаково в них расположенными молекулами, но по-разному в различных маленьких объемах. Произведенные наблюдения не позволяют судить о величине этих отдельных небольших объемов.

2. Изменение диэлектрической константы жидкости в магнитном поле, наблюдавшееся Кастом и Ежевским, может быть рассчитано в довольно хорошем согласии с опытом на основании следующих предположений.

Допускается существование роев, имеющих при каждой заданной температуре вполне определенный объем, независимый от магнитного поля. Рои между собой не взаимодействуют. Они достаточно малы, чтобы можно было говорить об их температурном движении. Под действием магнитного поля каждый рой, вследствие присущей ему магнитной анизотропии, имеет тенденцию установиться своей осью параллельно магнитному полю (ось роя совпадает с направлением расположения молекул по их наибольшей длине). Расчет воздействия магнитного поля делается с помощью простых статистических соображений.

Кривая зависимости изменения диэлектрической постоянной от величины магнитного поля определяется параметрами

$$\frac{v(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})}{kT}$$

и

$$\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$$

где $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$ — разность магнитных восприимчивостей параллельна и перпендикулярна оптической оси предполагаемого роя или длине молекул в рое; $\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\perp}$ — аналогичная разность для диэлектрической восприимчивости; v — объем роя; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана.

Так как разность магнитных восприимчивостей известна из других опытов² и так как параметр кривой нетрудно получить сравнением с экспериментальной, то нетрудно рассчитать также и объем предполагаемого роя.

Примеры, сделанные для пара-азокси-фенетол, дают при температуре 138° для объема v роя величину порядка 10^{-15} см³.

Другой способ, еще неосуществленный, аналогичный данному, состоит в вычислении средней магнитной проницаемости, измеренной Фуа и Ройэ. Нам известна из сделанных промеров разность магнитных проницаемостей $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$ для разных температур³. Мы можем, следовательно, рассчитать среднюю магнитную проницаемость вещества при разных температурах. Далее, пользуясь формулой, аналогичной выведенной нами для изменения диэлектрической постоянной в магнитном поле, зная объем роя, можем вычислить изменение средней магнитной проницаемости в магнитном поле и таким образом получить величины, измеренные Фуа и Ройэ. К сожалению, соответствующие расчеты еще не закончены и поэтому сделать окончательный вывод об объеме роев на основании этих наблюдений еще нельзя.

3. Изучая расположение электрического диполя по отношению к направлению наибольшей длины молекулы пара-азокси-анизола, различные исследователи пришли к разным выводам. Некоторые считают его параллельным оси молекулы, другие — перпендикулярным. В том и другом случае представляется допустимым, что в рое диполи отдельных молекул расположены параллельно друг другу и что, таким образом, рой в целом сам обладает некоторым электрическим моментом, равным или пропорциональным числу молекул в рое, умноженному на момент отдельной молекулы. Комплекс молекул, имеющий большой по сравнению с одной молекулой момент, а также и объем, должен обладать и большим временем релаксации. Поэтому несомненный интерес представляет экспериментальное исследование анизотропной жидкости с точки зрения изучения ее потерь и диэлектрической константы в зависимости от частоты приложенного электрического поля. Такие наблюдения были прежде всего сделаны Кастом и Орнштейном⁴ и их сотрудниками. Ими были получены результаты, которые они склонны были толковать в пользу теории существования роя. Но нам представляется, что их результаты, кроме доказательства существования дисперсии в потерях (в предположении, что их аппаратура работала вполне безукоризненно), при отсутствии дисперсии для диэлектрической постоянной (наблюдения Эррера) не позволяют сделать никаких количественных выводов. В самом деле, более поздние наблюдения, сделанные Михайловым, Бенешевичем⁵ и другими, показывают, что явление электропроводности в анизотропной жидкости весьма сложно по своей природе. Нужно считаться с тем, что в известной мере электропроводность зависит от величины приложенного электрического поля и что электрическое поле при не слишком высоких частотах вызывает движение жидкости. Кроме того, по нашему мнению, можно считать на основании Цветкова⁶ установленным, что при обычно прикладываемых полях ориентация жидкости происходит за счет ее диэлектрической анизотропии, а не за счет больших элек-

трических моментов роя и что, таким образом, изменение в величине потерь, связанное с моментами диполей, следует искать в той же области частот, как и для обычной дипольной жидкости.

Отметим также мимоходом, что опыты Цветкова с несомненностью показывают, что молекулы жидкости (пара-азокси-анизола) ориентируются в электрическом поле перпендикулярно к полю и что нет никаких оснований считать, что электрическое поле может ориентировать их параллельно полю, если только внутри жидкости не возникает ее движение.

Резюмируя, мы можем сказать, что опыты с измерением диэлектрических потерь никаких данных о роях не дают.

4. Совсем особый интерес и значение имеют наблюдения над тонким слоем анизотропной жидкости, находящимся между двумя поверхностями твердого тела, обычно стекла. Крайние, примыкающие к стеклу молекулы настолько крепко закреплены в своем положении, что даже наиболее сильные магнитные поля, которыми располагали исследователи, не были в состоянии изменить их расположение относительно стекла. Молекулы пара-азокси-анизола, располагающиеся обычно параллельно стеклу, не удавалось повернуть даже в плоскости, параллельной стеклу. Молекулы же, находящиеся на некотором расстоянии от стекла могут быть повернуты магнитным полем или электрическим, если только пользоваться этим последним надлежащим образом. Таким образом мы имеем здесь возможность для этого магнитное поле, изучать не только качественно, но и количественно те силы, которые обуславливают тенденцию к параллельному расположению молекул.

Указанные наблюдения имеют, как нам кажется, еще и следующий интерес. Под действием внешнего поля — электрического или магнитного — жидкость подвергается своеобразной упругой деформации. Эту деформацию можно называть упругой, так как после удаления внешней приложенной силы жидкость возвращается в первоначальное состояние. Деформация всей жидкости в целом неоднородная, так как края жидкости, прилегающие к стеклу, будучи крепко закрепленными, деформации не подвергаются. Наоборот, части, наиболее удаленные от стенок сосуда, подвергаются наибольшей деформации. Своеобразие деформации состоит в том, что каждый отдельный элемент жидкости, скажем, каждая молекула подвергается в первую очередь вращению, а уже затем, быть может, и перемещению ускользающему от наблюдения, так как обычно оно проводится с помощью поляризованного света. Подобного рода деформация, как нам кажется, может происходить и в твердом теле. К этому последнему вопросу мы вернемся в другом месте.

Нужно ли считать подобного рода деформацию возможной только для анизотропной жидкости или она возможна и для другой, в настоящий момент сказать нельзя за отсутствием соответствующих наблюдений. Ограничимся только упоминанием весьма любопытных опытов Дерягина⁷. Обычная жидкость, вследствие отсутствия у нее магнитной и диэлектрической анизотропии, не может быть подвергнута той самой деформации, которой можно с легкостью подвергнуть жидкость анизотропную. Число упругих констант анизотропной жидкости мы также обсудим в другом месте. Число упругих констант ее, конечно, должно быть другим, чем для жидкости изотропной. В настоящее время экспериментально определены две такие константы

для пара-азокси-анизола. Во избежание недоразумений напомним, что дело идет о деформации слоя жидкости, часть молекул которой закреплена (молекулы, крепко прилипшие к стенке). Существенным отличием анизотропной жидкости от изотропной может служить величина расстояния, на котором чувствуется ориентирующее действие закрепленной у стенки сосуда молекулы, достигающее до нескольких десятых миллиметра у пара-азокси-анизола и некоторых других исследованных анизотропных жидкостей, и, повидимому, не превышающее несколько микронов у обычных. Отдельно стоит вопрос, насколько существование подобного рода упругих явлений представляет собой

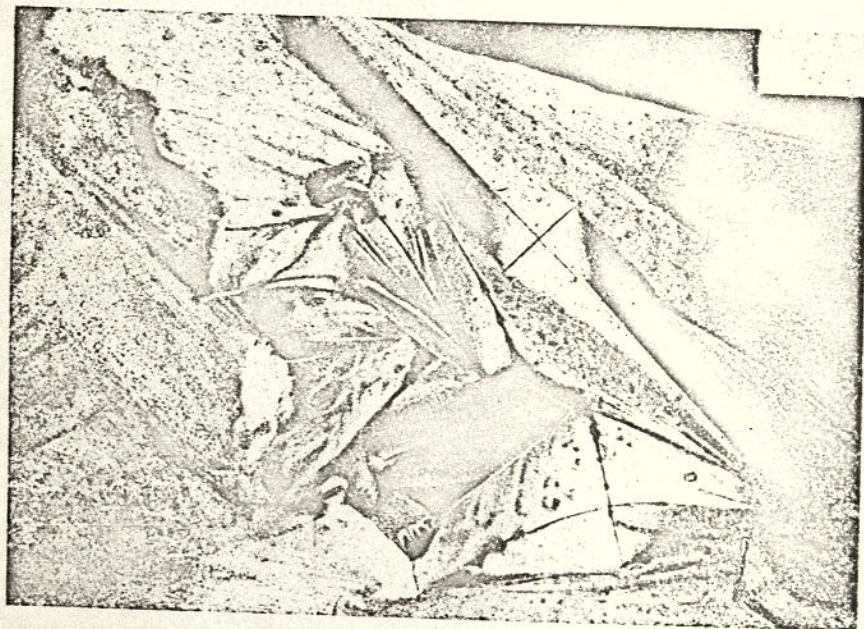


Рис. 1. Монокристаллы. Увеличение в 80 раз.

признак, отличающий анизотропную фазу от изотропной. В тех наблюдениях, которые были описаны до настоящего времени, нет еще ответа на подобный вопрос. Равным образом ни сделанные наблюдения, ни произведенные расчеты, дающие неплохое согласие с опытом, не дали никаких оснований предполагать в структуре анизотропной жидкости наличие роя в качестве промежуточной структурной единицы, имеющей при каждой температуре какой-то средний «определенный» объем. Основное уравнение, посредством которого делаются расчеты, может быть получено с помощью соображений, вполне совпадающих с теми, которые дают основные уравнения теории упругости твердого тела и не требуют введения понятия роя.

Все сказанное выше относится к нематической фазе анизотропной жидкости. Сметическая фаза с ее большою вязкостью труднее поддается исследованию. В настоящем докладе я позволю себе привести в качестве иллюстрации строения анизотропной жидкости в сметической фазе фотографию, снятую А. И. Рыпьевой (ее работа будет вскоре печататься), изображающую ее в виде одной группы так называемой конической структуры, имеющей размеры около 1,2 мм.

Характерные для такой структуры гипербола и эллипс видны в проекции в виде двух взаимно перпендикулярных прямых. Столь большого размера коническая группа получена в электрическом поле.

Ленинград.
Индустриальный институт.
Физическая лаборатория.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ornstein, Z. Kolloidchem., 1030, 1934.
2. Foex et Royer, C. R., 180, 1912, 1925.
3. В. Фредерикс и В. Цветков, ДАН, 2, 528, 1935.
4. W. Kast a. P. Ornstein, Trans. Farad. Soc., 29, 932, 1933.
5. В. Фредерикс, Г. Михайлов и Д. Бенешевич, ДАН, 2, 528, 1935.
6. В. Фредерикс и В. Цветков, ДАН, 1935.
7. Дерягин, Журнал физич. химии, 3, 49, 1932.

ДИСКУССИЯ

Б. Н. Финкельштейн (Днепропетровск). Какова величина и возможные механизмы электропроводности в анизотропных жидкостях?

В. К. Фредерикс. Электропроводность следует приписать ионам. Подвижность их и природа специально не исследовались. Несомненно, большую роль в электропроводности играют примеси. Это видно из того факта, что электропроводность одного и того же образца меняется по мере прохождения тока.

Я. К. Сыркин (Москва). Какова природа ориентации молекул на расстоянии и какова величина дипольного момента?

В. К. Фредерикс. Величина дипольного момента молекулы определялась различными методами и разными исследователями, давшими сходящиеся результаты. Порядок этой величины $2 \cdot 10^{-18}$. Природа сил, обуславливающих явление ориентации молекул в его совокупности не может считаться выясненной. Несомненно только, что она не дипольного происхождения и что диполи вызывают параллельную ориентацию молекул.

Ж. Эррера (Брюссель). Нельзя ли путем измерения вязкости жидких кристаллов выяснить применимость к «роям» (Schwärme), о которых говорил Фредерикс, закономерности, установленной Штаудингером для макромолекул.

В. К. Фредерикс. Все опыты с вязкостью анизотропных жидкостей должны быть воспроизведены, так как сделанные до настоящего времени наблюдения не учитывают ориентирующего действия стенок сосуда. Новые опыты с учетом этого обстоятельства поставлены в НИФИ ЛГУ и соображения Штаудингера будут учтены.

Я. И. Френкель (Ленинград). Взаимноориентирующее действие стержневидных молекул жидкокристаллического вещества аналогично тому действию, которое оказывают друг на друга спички, зажатые в коробку. С точки зрения оказываемых ими друг на друга сил их следует трактовать не как точечные образования (например диполи), а как маленькие, твердые тела (палочки), сцепление между которыми осуществляется вдоль их поверхности (Лэнгмюр). Структура жидких кристаллов определяется при таких условиях в основных чертах принципом наиболее компактной упаковки, нарушаемой лишь тепловым движением.

Ж. Эррера (Брюссель). Было бы интересно проследить процесс затвердевания кинематографически. Кинематографический метод по отношению к анизотропным жидкостям уже испытывался и обещает дать интересные результаты.

А. Н. Фрумкин (Москва). Имеются ли данные об изменении плотности вещества при ориентации в магнитном поле, нет ли здесь явления магнотрикции?

Было бы очень интересно провести измерения плотности жидкости при наличии структуры и ее изменения.

В. К. Фредерикс. Известен и сравнительно легко измеряется магнотрикционный эффект. Измерение изменения плотности не производилось несомненно, что подобные измерения представляли бы интерес.

В. Р. Бурсиан (Ленинград). Замечания Фрумкина о том, что в ориентированном состоянии (магнитное поле) и в макроскопически неориентированном состоянии (мутном) должны наблюдаться разные плотности кажется мне очень существенными. Если имеются рои Ориштейна, как механически обособленные объемы, тесно соприкасающиеся и вполне ориентированные внутри, то изменения объема не должно быть.

Если же говорить о флуктуации направлений (аналогия с флуктуацией плотности вблизи критической точки), то изменение объема, может быть, и достигает наблюдаемой величины. Изменение объема при ориентации в магнитном поле могло бы сильно укрепить вторую точку зрения.

К. С. Ляликов (Ленинград). 1) Если размеры роя определяются наибольшим расстоянием, на которое распространяется влияние молекул друг на друга, то из опытов с клиновидными слоями анизотропных жидкостей должны вытекать непосредственное заключение о размерах роя. 2) Как согласовать допущение об объеме роя 10^{-15} см³ с тем, что поверхность стекла оказывает ориентирующее действие на расстоянии нескольких десятков миллиметров от нее.

В. К. Фредерикс. Опыты с клиновидными слоями весьма многочисленны. Если рой при некоторой температуре имеет размеры 10^{-15} см³, то дальнейшая ориентация жидкости, по представлениям некоторых сторонников теории роев, вызывается уже взаимодействием между роями. Таким образом с этой точки зрения на основании опытов с клиновидными слоями сделать заключение о размерах роя нельзя.

А. Н. Фрумкин (Москва). Каким образом данной теорией объясняется резкий переход из одной фазы в другую; теория эта должна была бы дать постепенное спадение, а не скачок?

В. К. Фредерикс. Приведенное А. Н. Фрумкиным соображение было первым возражением (В. Фогт) против теории роя в его первоначальной редакции (Бозе). Дальнейшие теоретические исследования (Ориштейн, Борн и др.), которые нельзя считать окончательными, все же показывают, что возможны такие силы связи между отдельными молекулами, составляющими рой, из существования которых следует своего рода точка Кюри.

В. И. Данилов (Днепропетровск). Превращение в жидкость в сравнительно узких температурных интервалах имеет место не только в случае жидких кристаллов. Так, сера претерпевает структурное превращение в узком температурном интервале, при механическом воздействии (растяжении), например, на каучук, рентгенограмма последнего указывается на ясно выраженную текстуру.

В. К. Фредерикс. Несомненно, что в анизотропном жидком состоянии мы имеем определенную фазу, отличную от изотропной. Если бы в приведенных В. И. Даниловым примерах мы могли бы утверждать о наличии самостоятельной фазы, то можно было бы говорить об аналогиях с анизотропной жидкостью.