

ЕФЕКТ ОБЕРТАННЯ СТЕРОЇДНИХ МІКРОКРИСТАЛІВ
В КРАПЛИНІ НЕМАТИКА

І.А. ГВОЗДОВСЬКИЙ, І.П. ТЕРЕЦЬКА

УДК 532.783;577.161.2

© 2002 р.

Інститут фізики НАН України

(Проп. Науки, 46, Київ 03039; e-mail: teren@iop.kiev.ua)

При дослідженні динаміки наведення холестеричної фази хіральними домішками молекул-стероїдів (ізомерів вітаміну Д) у нематичних рідких кристалах (РК) вперше експериментально виявлено ефект обертання у процесі розчинення окремого стероїдного мікрокристала, поміщеного на краплину нематика. Експериментально встановлено, що даний ефект не спостерігається в ізотропній фазі нематика, а для нематика із більшою в'язкістю явище обертання спостерігається лише при його нагріванні. Встановлено, що напрям обертання мікрокристала завжди відповідає знаку холестеричної спіралі, яка індукується даною речовиною. З експериментальних спостережень нами зроблено висновок, що саме наявність дальнього орієнтаційного порядку у рідкому кристалі відповідає за виявлений ефект, а обертання мікрокристалів стероїдів під час розчинення є прикладом прямого перетворення хімічної енергії у механічну.

Відомо, що розчинення хіральних (оптично активних) речовин у нематичному РК приводить до утворення холестеричної фази, якій властива спіральна структура з певним кроком та напрямком спіралі [1, 2]. З метою практичного використання холестеричної фази для реєстрації біологічно активного УФ-випромінювання [3, 4] ми дослідили нематичні РК ZLI-1695 (Merck) [5] та ЖК-805 (НІОПІК) [6], прозорі в УФ-області спектра (230 — 350 нм), в яких було розчинено фоточутливі стероїдні домішки, що являють собою ізомери вітаміну Д та споріднені йому сполуки [7] (рис. 1). Нематичні РК-матриці відрізнялись своїми фізичними параметрами, зокрема, густиною та в'язкістю, а також температурою просвітлення (для нематика ЖК-805 ці величини є більшими, ніж для ZLI-1695).

Відомо, що структурні модифікації стероїдних сполук (зміна положення подвійних зв'язків у стероїдному ядрі або структури периферійних аліфатичних груп) суттєво впливають на знак та величину кроку спіралі у власній холестеричній фазі [8], але в літературі відсутні дані про те, як структурні зміни стероїдних домішок впливають на властивості індукованих холестериків.

Для з'ясування цього питання ми використовували стандартний метод Кано — Гранжана [9] із застосуванням клиноподібних комірок, підкладки яких забезпечували планарну орієнтацію РК. Це дозволило визначити як величину кроку, так і знак індукованої холестеричної спіралі. З'ясувалось, що в обох РК-матрицях права спіраль (знак "+") індукується лише при розчиненні ергостерину та 7-дегідрохолестерину (відповідно провітамінів Д₂ та Д₃), а ліва спіраль — для інших випробуваних речовин (ергокальціферолу (вітаміну Д₂), холестерину та його бензоату провітаміну Д₃ та його діастерсемеру люмістерину₃).

Було також виявлено, що розчинність сполук із "жорстким" стероїдним ядром (рис. 1, а) обмежена масовою концентрацією близько 10% на відміну від вітаміну Д₂ (рис. 1, б), розчинність якого досягала 50% (що може бути пов'язано з його "гнучкою" молекулярною структурою). На відміну від власної холестеричної фази, величина кроку індукованої спіралі (незалежно від її знака) була майже однаковою (порядку 10 мкм) в обох матрицях для всіх сполук із "жорстким" стероїдним ядром, тільки вітамін Д₂ індукував ліву спіраль з кроком 3 мкм при тій же самій концентрації — 10 %.

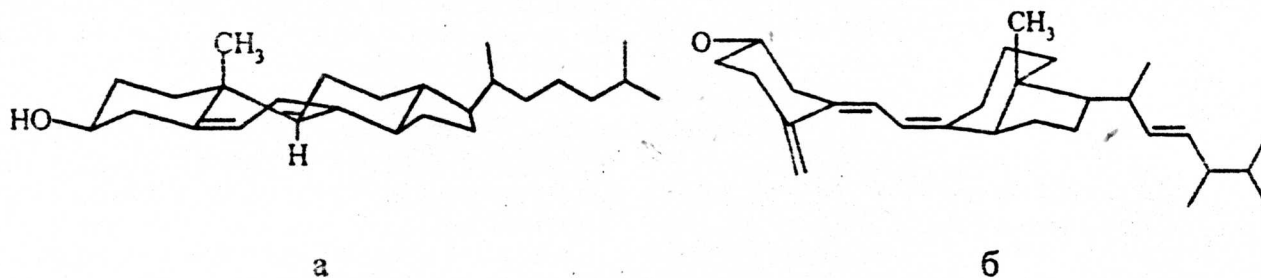


Рис. 1. Молекули стероїдів із "жорстким" ядром — 7-дегідрохолестерин (провітамін Д₃) (а) — та "гнучкою" структурою — ергокальціферол (вітамін Д₂) (б)

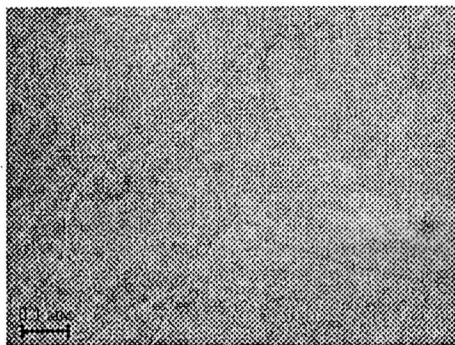


Рис. 2. Краплина нематика ZLI-1695 в поляризаційному мікроскопі. (Фільми доступні в інтернеті за адресою: <ftp://ftp.iop.kiev.ua/pub/effects/moviel.zip>)

Паралельно зі стандартним методом Кано — Гранжана ми вперше проводили спостереження за динамікою наведення холестеричної фази. З цією метою процес розчинення стероїдних мікрокристалів у краплинах нематичних РК спостерігали методом поляризаційної мікроскопії. Для цього краплину нематика об'ємом приблизно $0,01 \text{ см}^3$ наносили на скляну підкладку без орієнтуючого покриття капіляром, діаметр якого дорівнював $1,5 \text{ мм}$. Після нанесення краплина розтікалася по підкладці, утворюючи сегмент діаметром близько 6 мм і висотою 1 мм . При розміщенні нематичної краплини між схрещеними поляризаторами в мікроскопі спостерігалось часткове пропускання світла (рис. 2), з чого, очевидно, можна зробити висновок про наявність полідоменної структури з різними орієнтаціями директора. Про це також свідчать наявні на рис. 2 характерні лінійні дисклінації [9], які є нестабільними у процесі розтікання РК-краплини. Виразна залежність пропускання світла краплиною від її орієнтації (кута повороту) між схрещеними поляризаторами свідчить про переважну планарну орієнтацію директора у домєнах.

Зазначимо, що стероїдні домішки, в залежності від умов їх кристалізації, являють собою або білі пластинчасті ($2 \times 3 \text{ мм}^2$), або безбарвні голкоподібні та призматичні кристали довжиною $0,1 - 1 \text{ мм}$. Нанесення кристалічного порошку стероїдної речовини на поверхню РК-краплини в разі достатньої концентрації, не меншої за 5% , приводить до появи характерної текстури "відбитків пальців" після закінчення процесу розчинення.

Лише в разі поміщення окремого голкоподібного чи призматичного кристала на поверхню РК-краплини було виявлено, що процес розчинення супроводжується його обертанням (рис. 3).

Спостереження за динамікою індукування холестеричної спіралі були проведені для всіх вищезгаданих стероїдних домішок, і при цьому було виявлено такі закономірності:

1. Напрямок обертання для всіх типів домішок відповідає знаку холестеричної спіралі, яка наводиться даними речовинами. Тобто обертання за рухом годинникової стрілки спостерігається лише для провітамінів D_2 та D_3 , які індукують холестеричну фазу з правою спіраллю. Для всіх інших стероїдів, які індукують ліву холестеричну спіраль, спостерігалось обертання кристалів проти руху годинникової стрілки.

2. Обертання було рівномірним, про що свідчила зміна положення кристала на однаковий кут за однаковий проміжок часу, як це видно, наприклад, з рис. 3. Так, у випадку провітаміну D_3 повний поворот на 360° відбувався за 60 с , що відповідає кутовій швидкості обертання $6^\circ/\text{с}$.

3. При кімнатній температурі обертання кристалів спостерігалось лише для РК ZLI-1695. Для більш в'язкого ЖК-805 вдалось спостерігати обертання тільки при нагріванні до 60°C .

Слід зауважити, що розчинення стероїдних кристалів в ізотропній фазі не супроводжується їх обертанням. Ефект обертання не спостерігався як у в'язкому ізотропному розчиннику — гліцерині при кімнатній температурі, — так і в ізотропній фазі відповідних РК при їх нагріванні вище температури просвітлення (72°C для ZLI-1695 і 95°C для ЖК-805). Отже, виходячи із експериментальних результатів, можна зробити висновок про те, що саме наявність дальнього орієнтаційного порядку молекул у РК-краплині відповідає за виявлений ефект.

Ми вважаємо, що за своєю природою спостережене явище подібне до термомеханічного ефекту, який спостерігав Леман у 1900 р. при нагріванні холестеричного РК [10]. Згідно з теорією, яка пояснює цей ефект, нагрівання холестерика приводить до обертання його директора із кутовою швидкістю, пропорційною температурному градієнту [10]. Можна припустити, що у нашому випадку роль температурного градієнта відіграє градієнт концентрації, який виникає внаслідок процесу розчинення. Це припущення узгоджується із тим експериментальним фактом, що у випадку розчинення кристала вітаміну D_2 було зареєстровано значно більшу швидкість розчинення, але обертання кристала було повільнішим (з кутовою швидкістю порядку $1^\circ/\text{с}$), що може бути пов'язане з меншим градієнтом концентрації.

Із вищесказаного можна зробити висновок, що при розчиненні мікрокристалів хіральної речовини у краплині нематичного РК нам вперше вдалось спостерігати пряме перетворення хімічної енергії

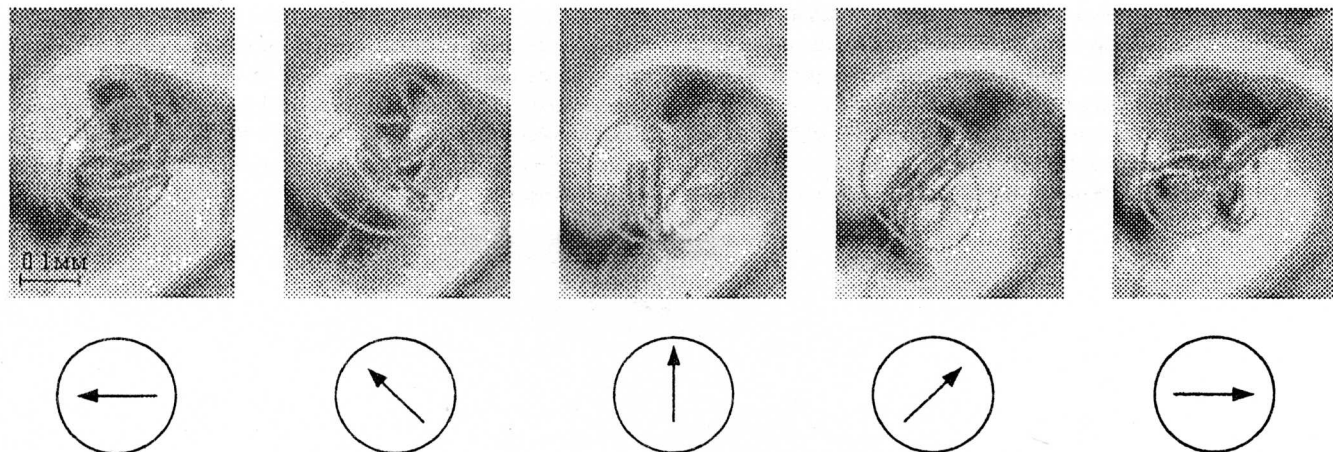


Рис. 3. Кадри із фільму зняті з інтервалом 7,5 с, що ілюструють ефект обертання стероїдного кристала 7-дегідрохолестерину довжиною 0,1 мм у краплині нематика ZLI-1695 під час його розчинення. (Стрілки вказують положення голкоподібного кристала)

розчинення у механічну енергію обертального руху.

Автори щиро вдячні Д.Федоренку за допомогу у зйомці фільму та Резнікову Ю.О. і Габовичу О.М. за обговорення результатів роботи.

1. Chilaya G.S., Lisetskii L.N.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst.— 1986.— 140.— P.243 — 286.
2. Chilaya G.//Rev. Phys. Appl.— 1981.— 16, N5.— 193 — 208.
3. Terenetskaya I., Gvozдовsky I.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst.— 2001.— 368.— P.551 — 558.
4. Gvozдовsky I., Terenetskaya I.//Proc. Intern. Conf. on Biologic Effects of Light, Boston, June 16 — 18, 2001.— Boston: Kluwer Acad. Publ., 2001.— P.341 — 353.
5. Румянцев В.Г., Блинов Л.М.//Опт. и спектр.— 1979.— 47, вып.2.— С.324 — 326.
6. Haase W., Paulus H.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst.— 1983.— 100.— P.111 — 126.
7. Havinga E.//Experientia.— 1973.— 29.— P.1181 — 1193.
8. Leder L.B.//J. Chem. Phys.— 1973.— 58, N3.— P.1118 — 1125.
9. Gerber P.R.//Z. Naturforsch.— 1980.— 35A, N6.— S.619 — 622.
10. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы.— М.: Мир, 1980.

Одержано 04.03.02

ЭФФЕКТ ВРАЩЕНИЯ СТЕРОИДНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ В КАПЛЕ НЕМАТИКА

И. А. Гвоздовский, И. П. Теренетская

Резюме

При исследовании динамики индуцирования холестерической фазы хиральными добавками молекул-стероидов (изомеров витамина Д) в нематических жидких кристаллах (ЖК) впервые экспериментально обнаружен эффект вращения в процессе растворения одиночного стероидного микрокристалла, нанесенного на каплю нематического ЖК. Экспериментально установлено, что данный эффект не наблюдается в изотропной фазе, при этом в нематике с большей вязкостью явление вращения наблюдается только при нагревании. Установлено, что направление вращения микрокристалла всегда соответствует знаку холестерической спирали, которая индуцируется данным веществом. Исходя из экспериментальных

данных, можно сделать вывод, что именно наличие дальнего ориентационного порядка в жидком кристалле отвечает за обнаруженный эффект, который впервые демонстрирует прямое преобразование химической энергии растворения стероидного микрокристалла в механическую энергию его вращения.

EFFECT OF ROTATION OF STEROID MICROCRYSTALS IN NEMATIC DROPLET

I. A. Gvozдовsky, I. P. Terenetskaya

Institute of Physics, Nat. Acad. Sci. of Ukraine
(46, Nauky Prosp., Kyiv 03028, Ukraine; E-mail: teren@iop.kiev.ua)

S u m m a r y

It has been found that a number of chiral steroid biomolecules (vitamin D isomers and related compounds) induce the cholesteric phase when adding to nematic liquid crystals (LCs) [1, 2]. To obtain the cholesteric phase, we dissolved a steroid substance in nematic LCs, and a typical "fingerprint" texture was observed with a polarized microscope as a result of dissolution. The value of the cholesteric pitch and the helix sign are measured by the Cano — Grandjean method using wedge-like LC cells [9]. Surprisingly, we found that steroids with rigid skeleton (cholesterol, 7-dehydrocholesterol (7-DHC), lumisterol₃ and ergosterol) possess the lower helix twisting power (HTP) than vitamin D₂ (ergocalciferol) with its flexible molecular structure [7]. In all cases, cholesteric helices were left-handed except provitamins D₃ and D₂ (7-DHC and ergosterol), which induced right-handed helices [3, 4]. What is the most interesting, we have first observed the effect of rotation of a single steroid microcrystal during its dissolution at room temperature in a nematic droplet (ZLI-1695). While the steroid crystals have different shapes depending on the crystallization conditions (needle-shaped, prismoidal, or disk-shaped), the rotation effect was observed only in case of a single needle-shaped or prismoidal microcrystal of 0.1 ÷ 1 mm in length. Rotation was uniform, and the angular velocity was equal 6 degree/s in case of a 7-DHC microcrystal. It is particularly remarkable, that, for all the compounds, the correlation was observed between the rotation direction and the sign of the induced cholesteric helix. Namely, for provitamins D₃ and D₂, which induced a right-handed helix, the rotation was observed in the

clockwise direction, whereas for the other steroids, which induced left-handed helices, rotation occurred in the counter-clockwise direction. It must be emphasized that rotation was observed neither in the isotropic phases of LCs nor in a viscous solvent while, in case of a more viscous LC (ZhK-805), rotation appeared only upon heating up to 60 °C. We think the origin of the effect revealed is attributable to the known Lehmann's effect [10] associated with thermomechanical interactions in cholesteric

crystals. However, we believe that the crystal rotation in an LC droplet is initiated by chemical potential, and the concentration gradient plays the same role as the temperature gradient in the Lehmann's effect. In conclusion, it may be said that, under close examination of the cholesteric phase induction by steroids, we pioneered the observation of a direct transformation of the dissolution chemical energy into the mechanical energy of rotation.