

ПРОЯВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ЛИОТРОПНОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ С КИРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ – СТРУКТУРНОМ АНАЛОГЕ БИОМЕМБРАНЫ

Л.М.Блинов, С.А.Давидян, А.Г.Петров, А.Т.Тодоров, С.В.Яблонский

С помощью метода акустически индуцированной деформации обнаружен сегнетоэлектрический эффект в неводном лиотропном жидком кристалле, легированном хиральной примесью.

1. Возникновение спонтанной поляризации в лиотропном жидком кристалле (ЛЖК) было предсказано авторами работы ¹ по симметричной аналогии с термотропными жидкими кристаллами. Ранее экспериментально этот эффект не наблюдался по двум главным причинам. Первая – ЛЖК, как правило обладают большой электропроводностью $\sigma \gtrsim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что на пять порядков выше типичного значения электропроводности термотропных сегнетоэлектрических фаз. Большая электропроводность препятствует применению двух основных методов исследования сегнетоэлектричества в жидких кристаллах: пирозлектрического метода и метода Сойера – Тауэра. Вторая причина связана с трудностью получения монодеменного образца с однородной молекулярной ориентацией, так как в случае неориентированного образца средняя по объему спонтанная поляризация равна нулю.

Известно, что достаточными условиями существования спонтанной поляризации в жидких кристаллах являются слоистость структуры, наклон длинных молекулярных осей к нормали слоя и киральность молекул, имеющих ненулевой дипольный момент (при этом киральность и дипольный момент могут быть привнесены в систему с помощью легирующей примеси ²). При выполнении таких условий жидкий кристалл имеет симметрию пирозлектрика (полярную ось второго порядка ³).

Такие же симметричные признаки могут быть реализованы и в ЛЖК, если за основу взять образующие мембраны фосфолипиды (в частности лецитин) и легировать их оптически активным холестерином. Именно этот объект, но не в водной среде, а в слабо проводящем, в сравнении с водой, этиленгликоле и взят для исследования в данной работе.

2. Мы изучали одно из проявлений сегнетоэлектричества в жидком кристалле — пьезоэлектрический эффект. В эксперименте исследовали акустически индуцированный пьезоэффект в зависимости от температуры с помощью разработанного нами ранее метода осциллирующей капли⁴. В качестве объекта исследования использовали синтетический дипальметоил-лецитин ($DPL_{\beta, \gamma}$, молекулярная масса $M = 734,06$ г/моль, фирма "Fluka") в смеси с холестерином ($M = 386,67$ г/моль, фирма "Merck") в концентрациях от 0 до 15% по весу. Неводные лиотропные ламелярные фазы⁵ получали добавлением этиленгликоля ($M = 62,09$ г/моль, фирма "Loba Fein Chemie") в концентрациях около 30%.

Лиотропные слоистые фазы без холестерина характеризовались резкими фазовыми переходами из наклонной фазы $L_{\beta'}$ в складчатую P_{β} , а затем в нормальную L_{α} . Температуры этих переходов определяли методом регистрации интенсивности деполяризованного света как функции температуры⁶. Добавление холестерина размывало фазовые переходы на $\Delta T \sim 5 - 10^{\circ} \text{C}$.

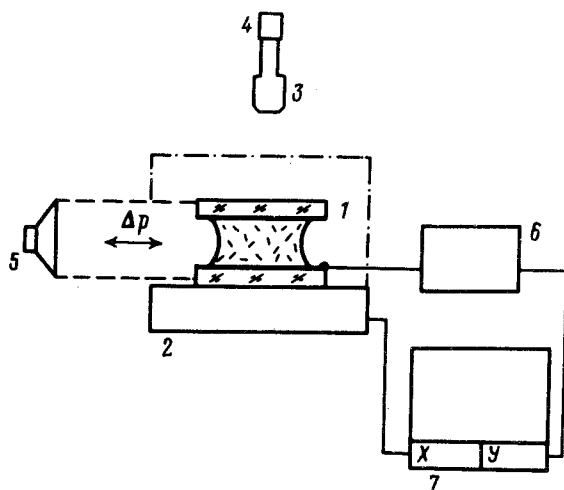


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — ЖК ячейка — плоский капилляр, заполненный ЛЖК, 2 — программируемый термосток "Linkam", 3 — поляризационный микроскоп "Meodta", 4 — ФЭУ-68, 5 — компрессионный динамик 10ГД-34, 6 — селективный нановольтметр с синхронным детектором 232В, 7 — двухкоординатный самописец "Endin"

Схема эксперимента изображена на рис. 1. Жидкокристаллическая ячейка помещалась в программируемый термосток (2). Для наблюдения текстур и регистрации интенсивности прошедшего света использовали поляризационный микроскоп (3), фотоэлектронный умножитель (4) и двухкоординатный самописец (7).

Изменение спонтанной поляризации индуцировалось воздействием осциллирующего давления воздуха на край капли ЛЖК, помещенной в плоский стеклянный капилляр ($d = 110$ мкм) с полупрозрачными проводящими электродами (SnO_2). Образец не был специально ориентирован, однако пьезоотклик с неоднородной текстуры усреднялся не полностью, что и давало возможность изучать его температурную зависимость. Внешним постоянным полем можно было поляризовать образец, монодоменизируя его при наличии сегнетоэлектрической фазы. Переменное давление создавалось компрессионным динамиком (5) на резонансной частоте механического колебательного контура ($f = 74$ Гц, $l = \lambda / 4$, l — длина звукового тракта, λ — длина звуковой волны, $\lambda = 4,4$ м). Акустическая мощность на образце составляла 12,5 кПа. Пьезоэлектрический сигнал регистрировался на частоте звукового воздействия селективным усилителем с входным сопротивлением 100 МОм с последующим синхронным детектированием (6).

3. Результаты эксперимента показаны на рис. 2 и 3. На рис. 2, кривая 1, изображен электрический отклик на акустическое воздействие чистого $DPL_{\beta, \gamma}$ с этиленгликолем (без смеси холестерина). Три характерных температурных участка этой кривой соответствуют

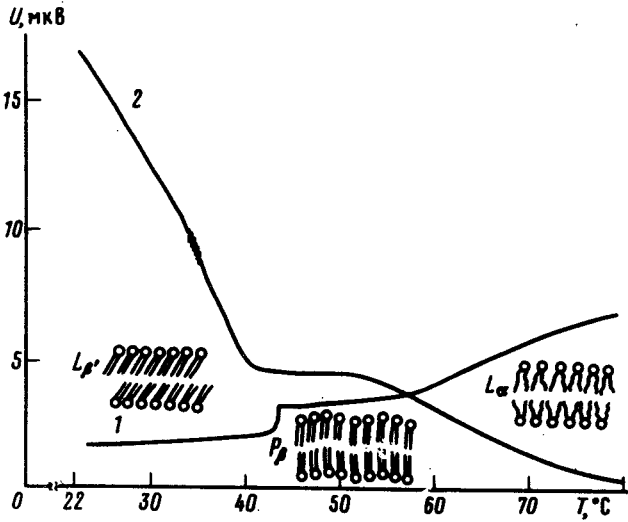


Рис. 2. Температурная зависимость пьезоэлектрического эффекта: 1 — для чистого $DPL_{\beta, \gamma}$, 2 — для $DPL_{\beta, \gamma}$, легированного 15%-ми холестерина

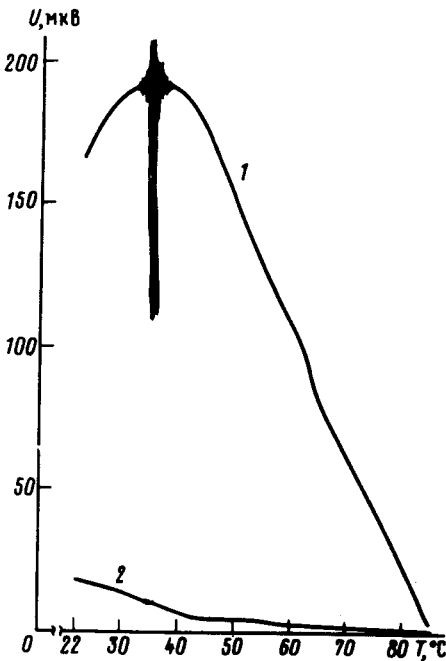


Рис. 3. Температурная зависимость пьезоэлектрического эффекта для $DPL_{\beta, \gamma}$, легированного 15%-ми холестерина после предварительной поляризации в постоянном электрическом поле $E \sim 2 \cdot 10$ В/см — кривая 1; тот же образец, но без поляризации в электрическом поле — 2. В окрестности температуры $T = 36^\circ \text{C}$ наблюдается структурная неустойчивость

$L_{\beta'}$, P_{β} - и L_{α} - фазам схематически показаны на рисунке. Поляризация данного образца внешним полем как в наклонных, так и в нормальной фазах практически не влияла на величину пьезоэлектрического сигнала. На кривой 2 показан температурный ход пьезоэффекта в

образце $DPL_{\beta, \gamma}$, легированного 15% холестерина без воздействия электрического поля, а на рис. 3, кривая 1, после поляризации образца в электрическом поле $E \sim 2 \cdot 10^3$ В/см. в течение минуты (образец поляризовали в складчатой P_{β} -фазе).

4. Следующие два факта подтверждают сегнетоэлектрическую природу пьезоэффекта в наклонных $L_{\beta'}$ - и P_{β} -фазах кирального ЛЖК: а) в легированном киральной примесью ЛЖК пьезоэффект увеличивается с уменьшением температуры (в то время как вязкость растет и деформация уменьшается). Такое поведение можно объяснить сильным увеличением спонтанной поляризации. Нелегированный ЛЖК имеет противоположную тенденцию, причем абсолютный максимум сигнала в $L_{\beta'}$ -фазе много меньше, чем для легированного ЛЖК. Небольшой пьезоэффект в чистом $DPL_{\beta, \gamma}$ при комнатной температуре вероятно связан с небольшим отклонением состава смеси от рацемической и, как следствие, наведением слабой спонтанной поляризации. Дальнейшее увеличение сигнала с температурой определяется электрокинетическим эффектом — потенциалом протекания; б) поляризация кирального ЛЖК в наклонной фазе постоянным электрическим полем приводила к изменению текстуры жидкого кристалла и увеличивала более чем на порядок пьезоотклик в отличие от акирального ЛЖК. Этот факт можно связать с полевым разворотом отдельных доменов, т.е. монодоменизацией образца внешним полем.

5. Известно, что биологические фосфолипидные мембраны представляют собой бислои, структурно аналогичные лиотропным фазам. Кроме того, в них содержится значительное количество холестерина⁷. Согласованный же наклон молекул в бислое может быть индуцирован внешними агентами, такими как механические деформации, электрическое воздействие, стерические факторы, обусловленные внедрением в мембраны белковых молекул и т.д. Поэтому наши эксперименты дают все основания ожидать, что в мембранах должны иметь место сегнетоэлектрические явления, причем вектор спонтанной поляризации должен лежать в плоскости мембраны. Если это так, то процессы ионного транспорта и другие электрические явления в мембранах должны интерпретироваться с учетом этой особенности.

Таким образом, мы показали, что киральные примеси индуцируют пьезоэлектричество в наклонных лиотропных фазах и по структурной аналогии с термотропными жидкими кристаллами в закрученных лиотропных системах, включая биологические мембраны, нужно ожидать различные проявления сегнетоэлектричества.

В заключение авторы выражают благодарность Л.А.Бересневу за обсуждение эксперимента и Б.Боневу за помощь в приготовлении образцов. Часть работы, выполненная в НРБ финансировалась Министерством культуры, науки и просвещения НРБ в рамках договора № 587.

Литература

1. Береснев Л.А., Блинов Л.М., Ковшов Е.И. Докл. АН СССР, 1982, 265, 210.
2. Блинов Л.М., Береснев Л.А. УФН, 1984, 143, 391.
3. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981.
4. Яблонский С.В., Блинов Л.М., Пикин С.А. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 226.
5. Petrov A.G. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1988, 154, 179.
6. Petrov A.G., Gawrisch K., Brezesinski G. et al. Biochim. Biophys. Acta, 1982, 690, 1.
7. Исков В.Г., Берестовский Г.Н. Липидный бислой биологических мембран. М.: Наука, 1982.