

Научная статья

УДК: 537.622

## ДИАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С ХЛОРОФИЛЛАМИ И КАРОТИНОИДАМИ

Александр Михайлович Паршин<sup>1,3\*</sup>, Татьяна Анатольевна Зотина<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт биофизики, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

---

### ИНФОРМАЦИЯ

#### История статьи:

Поступила 18.06.2024

Одобрена 5.08.2024

Принята 12.08.2024

---

#### Ключевые слова:

нематический жидкий кристалл,  
магнитная восприимчивость,  
диамагнитная анизотропия

### АННОТАЦИЯ

Исследованы магнитная восприимчивость и диамагнитная анизотропия смесей нематика 5СВ с хлорофиллами а (Chl. a), b (Chl. b) и каротиноидами, синтезированными в виде экстрактов с различными концентрациями компонентов. Пигменты экстрагировались из тонкоизмельченного порошка воздушно-сухой биомассы водного растения *Ceratophyllum demersum L.*, выращенного из лабораторной культуры. Рассмотрена вероятная конфигурация молекул веществ в магнитном поле. С учетом ориентационных особенностей жидкого кристалла выведены выражения для диамагнитной анизотропии смесей 5СВ с различными экстрактами. С использованием метода Фарадея, при прямом измерении силы, действующей на смесь в магнитном поле, получены зависимости продольной и поперечной компонент магнитной восприимчивости и диамагнитной анизотропии смесей от температуры. Проанализированы амплитудные расхождения температурных зависимостей диамагнитной анизотропии для различных смесей. Оценено влияние токов в бензольных кольцах жидкого кристалла 5СВ и в сопряженных ароматических макроциклах порфиринов, а также в алифатических цепях органических молекул на диамагнитную анизотропию.

---

#### DOI:

10.18083/LCAppl.2024.3.71

---

#### Для цитирования:

Паршин А. М., Зотина Т. А. Диамагнитные свойства смесей нематического жидкого кристалла с хлорофиллами и каротиноидами // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2024. Т. 24, № 3. С. 71–81.

**Original Article****DIAMAGNETIC PROPERTIES OF MIXTURES OF NEMATIC LIQUID CRYSTAL WITH CHLOROPHYLLS AND CAROTENOIDS**Alexander M. Parshin<sup>1,3\*</sup>, Tatiana A. Zotina<sup>2,3</sup><sup>1</sup>*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*<sup>2</sup>*Institute of Biophysics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*<sup>3</sup>*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia***ARTICLE INFO:****Article history:**

Received 18 June 2024

Approved 5 August 2024

Accepted 12 August 2024

**Key words:**nematic liquid crystal,  
magnetic susceptibility,  
diamagnetic anisotropy**ABSTRACT**

The magnetic susceptibility and diamagnetic anisotropy of the mixtures of nematic 5CB with chlorophyll a (Chl. a), chlorophyll b (Chl. b) and carotenoids, which were synthesized in the form of extracts, with different concentrations of components have been studied. The pigments were extracted from finely ground powder of air-dried biomass of the aquatic plant *Ceratophyllum demersum* L., grown from a laboratory culture. The probable configuration of the molecules of substances in a magnetic field was considered. Taking into account the orientational features of the liquid crystal 5CB, the expressions for the diamagnetic anisotropy of its mixtures with various extracts were derived. Using the Faraday method, with the direct measurement of the force acting on a mixture in a magnetic field, the dependences of longitudinal and transverse components of the magnetic susceptibility and diamagnetic anisotropy of the mixtures on temperature were obtained. The amplitude differences in the temperature dependences of diamagnetic anisotropy for various mixtures were analyzed. The influence of currents in benzene rings of the liquid crystal and in conjugated aromatic porphyrin macrocycles, as well as in aliphatic chains of organic molecules on diamagnetic anisotropy was estimated.

**DOI:**

10.18083/LCAppl.2024.3.71

**For citation:**Parshin A. M., Zotina T. A. Diamagnetic properties of mixtures of nematic liquid crystal with chlorophylls and carotenoids. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, **24** (3), 71–81 (in Russ.).

## Введение

Исследование эффектов ориентации в магнитном поле органических веществ является актуальным при изучении их структуры, межмолекулярных корреляций, фазовых переходов, физико-химических взаимодействий. К таким веществам можно отнести биологические объекты, полимерные материалы и жидкие кристаллы (ЖК) [1–3]. Так, вычисление тензора магнитной восприимчивости и анизотропии магнитной восприимчивости (АМВ) позволяет проводить анализ структуры сложных органических молекул. Например, при исследовании мембранных белков, установлено, что остатки ароматических боковых групп аминокислот увеличивают АМВ белковых комплексов [4]. С другой стороны, ориентационное влияние магнитного поля через АМВ способно модифицировать физико-химические свойства биологических систем. Взаимодействие магнитного поля с корнями и листьями растений изменяет элементный состав тканей благодаря перераспределению в них микро- и макроэлементов, усиливает их прорастание и поглощение питательных веществ в зависимости от величины магнитного поля [5]. В макромолекулярных структурах, состоящих из протофиламентов, собранных в длинные полые трубки, АМВ проявляется в сочетании с большой анизотропией формы и жесткостью микротрубочек и возникает из-за анизотропной природы пептидных или углеродных связей ароматических групп [6]. Взаимодействие биологических веществ с ЖК позволяет получить новые функциональные материалы. Например, биомолекулы хлорофилла, благодаря ван-дер-Ваальсовым силам между углеводородными хвостами и молекулами ЖК, формируют композитный материал с превосходными оптическими и ориентационными свойствами [7]. Такие материалы широко используются в электрооптических устройствах [3], а исследование их структуры проводится в магнитном поле при переориентации молекул благодаря АМВ. Использование АМВ для ориентации полимеров в магнитных полях является перспективным подходом в области исследования мягких веществ. Так, упорядочение полимеров за счет АМВ внутри мембран, представляющих собой самоорганизующиеся структуры из амфифильных блок-сополимеров, можно использовать для получения материалов с управляемыми физическими, химическими и биологическими характеристиками [8]. В последние

годы привлекают внимание композитные материалы из полимеров и ЖК, к которым относятся *polymer-dispersed liquid crystals*, *polymer-stabilized liquid crystals*, *polymer-dispersed and polymer-stabilized liquid crystals*. Высокая чувствительность композитов к электрическому полю обеспечивает их широкое практическое применение, а использование АМВ при молекулярной ориентации в магнитном поле позволяет эффективно исследовать их структурные особенности [9–11].

Ориентация веществ происходит вследствие диаманитной анизотропии (ДА), проявляющейся в асимметричных молекулах. Под влиянием магнитного поля в молекулах возникает магнитная поляризация вдоль и перпендикулярно главных осей симметрии [12], которая обусловливается возникновением противодействующего полю диаманитного момента [13]. Молекулы стремятся найти устойчивое положение, отвечающее минимуму свободной энергии, располагая свои оси так, чтобы индуцируемый полем момент был минимальным. Наиболее ярко ДА проявляется в ароматических молекулах, например, в бензоле или в соединениях, состоящих из множества бензольных колец. В таких веществах  $\pi$ -электроны под влиянием магнитного поля двигаются без сопротивления по конъюгированным связям между атомами углерода бензольного кольца, возбуждая круговой ток, который создает диаманитный момент. В ранних работах были проведены исследования диаманитизма данных объектов, результаты которых актуальны в настоящее время. Экспериментальные значения компонент магнитных восприимчивостей и ДА множества ароматических соединений приведены в [14]. Классическая методика расчета токов, магнитных восприимчивостей и ДА с применением аддитивной схемы Паскаля и полуэмпирических коэффициентов, учитывающих геометрию токовых цепей, а также электронные плотности С–С связей, развита в [15]. Методика расчета токов ароматических компаундов, основанная на молекулярной орбитальной теории, с использованием обменных интегралов представлена в [16]. Магнитные восприимчивости и ДА молекулы фталоцианина, содержащая систему конъюгированных связей между атомами углерода и азота с круговым движением  $\pi$ -электронов, к которой присоединена система из четырех бензольных колец с дополнительным током  $\pi$ -электронов, измерены в [17].

Теоретические аспекты и экспериментальные данные различных компаундов с  $\pi$ -токами приведены в [18]. Тензорные компоненты магнитных восприимчивостей и ДА, полученные из измерений с использованием эффекта Зеемана, для ароматических соединений, а также для ДА одинарных, двойных и тройных связей между различными атомами в молекулах представлены в [19]. Квантово-механические расчеты значений и знаков ДА для связей атомов углерода между собой и другими элементами с рассмотрением конусов экранирования химических сдвигов в спектрах ЯМР произведены в [20]. Расчеты и карты плотности  $\pi$ -токов между сопряженными связями атомов углерода и азота, полученные с помощью компьютерного моделирования, представлены в [21–23].

Стремлению ориентироваться вдоль магнитного поля молекулам веществ препятствуют тепловые возбуждения. Энергия взаимодействия отдельной молекулы с магнитным полем мала, и чтобы она превысила тепловую энергию, для большинства органических соединений в процессе ориентации необходимо использовать сильные магнитные поля [1]. Однако в ЖК сильные межмолекулярные взаимодействия и дальний ориентационный порядок гасят температурные возбуждения и энергия ориентации, приходящая на одну молекулу, становится существенно выше тепловой энергии [24]. Поэтому ЖК и их смеси находят широкое применение, управляясь сравнительно невысокими внешними полями, а допирование ЖК органическими примесями, например, молекулами красителей, значительно расширяет их функциональные возможности [25, 26]. Так, введение в качестве красителя хлорофиллов в ЖК-матрицу позволило заметно улучшить оптические характеристики материала [27]. Однако молекула хлорофилла содержит большое порфириновое кольцо с конъюгированными связями, способное пропускать электронный ток, если его возбудить магнитным полем. Поскольку площадь порфиринового кольца на порядок больше площади кольца бензола, есть основания полагать, что, растворив молекулы хлорофилла в ЖК, можно значительно улучшить его магнитные свойства.

В данной работе исследуется поляризуемость и АМВ смесей хлорофиллов *a* и *b* с нематическим ЖК с различными концентрациями. Проводится сравнение расчетных значений АМВ, полученных в соответствии с теоретическими основами и литературными данными, с экспериментальными результатами. Оценивается влияние на АМВ каротиноидов.

### Диамagnetная анизотропия смесей

На рисунке 1 схематично представлено вероятное расположение в смеси молекул ЖК, хлорофилла и каротиноида, находящихся под влиянием магнитного поля  $\mathbf{H}$ .

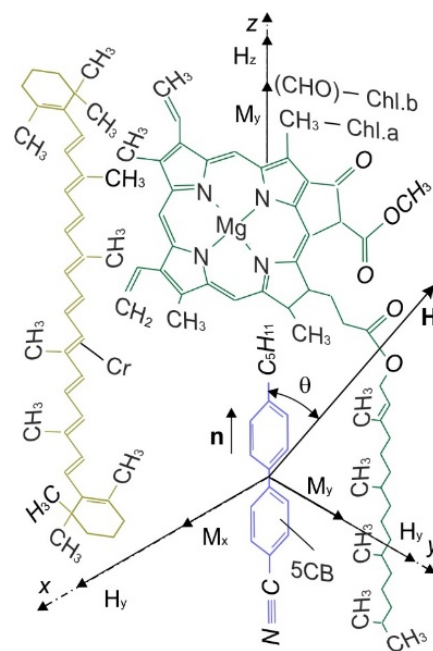


Рис. 1. Вероятная конфигурация молекул нематика 5CB, Chl. a, Chl. b и  $\beta$ -каротина Cr в магнитном поле  $\mathbf{H}$ :  $H_x, H_y, H_z$  – проекции поля на оси  $x, y, z$ ;  $M_x, M_y, M_z$  – наведенные магнитные моменты в молекулах

Fig. 1. Probable configuration of the molecules of the nematic 5CB, Chl. a, Chl. b and  $\beta$ -carotene Cr in the magnetic field  $\mathbf{H}$ :  $H_x, H_y, H_z$  – projections of the field on the  $x, y, z$  axes,  $M_x, M_y, M_z$  – induced magnetic moments in the molecules

Молекула 5CB длиной  $\sim 2$  нм содержит два жестко соединенных бензольных кольца, нитрильную группу  $\text{C}\equiv\text{N}$  с тройной связью и алифатическую гибкую цепь  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ . В молекуле хлорофилла имеется плоское порфириновое ядро диаметром  $\sim 1$  нм, состоящее из четырех пиррольных колец, связанных метиловыми мостиками  $=\text{CH}-$ , и гибкий фитольный хвост  $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$  длиной  $\sim 2$  нм. В центре порфиринового ядра расположен атом Mg, занимающий область размером  $\sim 0,25$  нм и соединенный с четырьмя атомами азота N, содержащихся в пиррольных кольцах, через две ковалентные и две координационные связи.

Каротиноид  $C_{40}P_{56}$  имеет длинную алифатическую цепь с системой конъюгированных связей. На рисунке представлена структура  $\beta$ -каротина, которая отличается от структуры  $\alpha$ -каротина только расположением двойной связи  $C=C$  в концевой группе.

Поле  $\mathbf{H}$  вследствие магнитной поляризации органических молекул способствует их переориентации [12]. Индуцированный полем магнитный момент  $\mathbf{M}$  в молекулах в единице объема пропорционален  $\mathbf{H}$  через коэффициент  $\chi_{\alpha\beta}$ , являющийся элементом тензора  $\chi$ , как  $M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta$ . Будем считать, что молекулы всех рассматриваемых компонентов смеси имеют главные оси магнитной симметрии.

Как известно [28], нематическая среда с осями молекул, распределенных вдоль ЖК директора  $\mathbf{n}$ , обладает симметрией эллипсоида вращения, и в геометрии, представленной на рисунке, характеризуется тензорными элементами магнитной восприимчивости  $\chi_{xx}^{lc} = \chi_{yy}^{lc}, \chi_{zz}^{lc}$ . Средняя восприимчивость ЖК соответствует восприимчивости изотропной фазы  $\chi_i^{lc} = (\chi_{xx}^{lc} + \chi_{yy}^{lc} + \chi_{zz}^{lc})/3$ .

DA, ответственная за переориентацию директора ЖК  $\mathbf{n}$ , определяется как  $\Delta\chi^{lc} = \chi_{zz}^{lc} - \Delta\chi_{xx}^{lc} = \chi_{zz}^{lc} - \Delta\chi_{yy}^{lc} = \chi_{\parallel}^{lc} - \Delta\chi_{\perp}^{lc}$ , где  $\chi_{\parallel}^{lc}$  и  $\chi_{\perp}^{lc}$  – магнитные восприимчивости ЖК при  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$  и  $\mathbf{n} \perp \mathbf{H}$ . Наличие плоского порфиринового ядра и соизмеримого с длиной молекулы ЖК фитольного хвоста в молекуле хлорофилла позволяет допустить, что ее главная ось симметрии совпадает с  $\mathbf{n}$ . При этом DA хлорофилла запишется так же, как для ЖК  $\Delta\chi^{ch} = \chi_{zz}^{ch} - \chi_{xx}^{ch} = \chi_{zz}^{ch} - \chi_{yy}^{ch} = \chi_{\parallel}^{ch} - \chi_{\perp}^{ch}$ . Длинные алифатические цепи каротиноидов также должны быть преимущественно упорядочены вдоль  $\mathbf{n}$ , поскольку молекулы ЖК имеют тенденцию ориентироваться вдоль таких цепей [29] с DA  $\Delta\chi^{cr} = \chi_{zz}^{cr} - \chi_{xx}^{cr} = \chi_{zz}^{cr} - \chi_{yy}^{cr} = \chi_{\parallel}^{cr} - \chi_{\perp}^{cr}$ . В таком случае тензор магнитной восприимчивости смеси, равный сумме тензоров восприимчивости компонентов, запишется как

$$\chi^{mx} = \begin{pmatrix} \chi_{\perp}^{mx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp}^{mx} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel}^{mx} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Магнитная восприимчивость исследуемых органических веществ обуславливается дополни-

тельными, индуцированными внешним полем  $\mathbf{H}$ , атомными и молекулярными токами. Однако атомы в алифатических цепях обладают сферической симметрией, и электронные токи в них не дают вкладов в DA молекул [15]. В то же время токи  $\pi$ -электронов, возбуждаемые полем  $\mathbf{H}$ , в бензольных и порфириновых кольцах приводят к DA, которую можно определить как [17]:

$$\Delta\chi = -\frac{ne^2S}{4\pi mc^2}, \quad (2)$$

где  $n$  – число электронов в конъюгированной системе,  $e$ ,  $m$  – заряд и масса электрона,  $S$  – площадь, охватываемая током,  $c$  – скорость света. Дополнительный вклад в DA внесут токи, индуцируемые  $\mathbf{H}$  в химических связях между атомами веществ [1, 18, 19], определяя итоговые значения  $\Delta\chi^{lc}$  в ЖК,  $\Delta\chi^{ch}$  в хлорофиллах и  $\Delta\chi^{cr}$  в каротиноидах.

Диамагнитная анизотропия смеси определится как сумма элементов тензоров соответствующих компонент:  $\Delta\chi^{mx} = \Delta\chi^{lc} + \Delta\chi^{ch} + \Delta\chi^{cr}$ . Поскольку вещества в смеси находятся в разных количественных соотношениях, то, считая справедливым для рассматриваемого случая закон аддитивности Видемана, согласно которому магнитная восприимчивость смеси равна сумме произведений восприимчивостей  $\chi^i$  и массовых долей компонентов  $p^i$  [30], и пользуясь правилом смешения [31], для DA можно записать

$$\Delta\chi^{mx} = \Delta\chi^{lc} p^{lc} + (\Delta\chi^{cha} p^{cha} + \Delta\chi^{chb} p^{chb} + \Delta\chi^{cr} p^{cr}) p^{ex}, \quad (3)$$

где  $p^{lc}$ ,  $p^{cha}$ ,  $p^{chb}$ ,  $p^{cr}$ ,  $p^{ex}$  – массовые доли ЖК, растворенных в нем Chl. a, Chl. b и каротиноидов, а также экстракта из этих компонентов.

### Экспериментальная часть

Для учета вкладов фрагментов хлорофилла и каротиноидов в DA было приготовлено три экстракта (табл. 1), содержащих Chl. a ( $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ ), Chl. b ( $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ ) и  $\beta$ -каротиноиды ( $C_{40}H_{56}$ ). Пигменты экстрагировались из тонкоизмельченного порошка воздушно-сухой биомассы водного растения *Ceratophyllum demersum* L., выращенного из лабораторной культуры. Экстракты 2 и 3 были получены с помощью ацетона и петролейного эфира, соответственно.

Эфир испаряли, и пигменты вновь растворяли в ацетоне. Экстракт 1 извлекался из биомассы, оставшейся после повторной экстракции пигментов петролейным эфиром. Экстракты отделялись от биомассы фильтрованием через мембранные фильтры в вакууме. Экстракцию и фильтрацию пигментов проводили при тусклом свете при комнатной температуре. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре. Концентрацию пигментов в экстрактах рассчитывали по уравнениям Лихтеналера [32].

Таблица 1. Концентрация (вес. %) веществ в экстрактах

Table 1. Concentration (wt. %) of substances in extracts

	Экстракт 1	Экстракт 2	Экстракт 3
Хлорофилл а	63,2	62	39,3
Хлорофилл b	27,1	24,9	2,6
Каротиноиды	9,7	13,1	58,1

Экстракты растворялись в массовых долях  $p^{ex} \sim 2\%$  в нематическом 5CB ( $C_{18}H_{19}N$ ), имеющем последовательность фазовых переходов  $S_C 21,5^\circ C$   $N 35^\circ C$   $I$ . Концентрация была выбрана с учетом известного факта, что красители, которыми являются хлорофиллы [27], не изменяют основные физико-химические свойства ЖК-матрицы, если их доля не превышает  $2\%$  [26]. Полученные смеси вводились в герметичные пластиковые капсулы в объемах  $\sim 0,6 \text{ см}^3$ . Пустые и заполненные капсулы взвешивались с помощью весов с чувствительностью  $5 \text{ мг}$ . Магнитные восприимчивости веществ определялись по методу баланса Фарадея–Кюри [28]. Капсулы поочередно подвешивались на тонкой кварцевой нити на крюк, находящийся в нижней части чаши весов, и располагались в изодинамической зоне между полюсными наконечниками электромагнита. Наконечники имели профиль [33], рассчитанный так, чтобы произведение  $H dH/dz$  оставалось постоянным в интервале  $20 \text{ мм}$ , превышающем длину капсулы, равную  $18 \text{ мм}$ . В таком случае образцы находились в изодинамическом магнитном поле  $H$ , которое можно было сканировать от  $0$  до  $13 \text{ кЭ}$ . Пространство, занятое образцом, изолировалось от окружающей среды термостатируемой вставкой, выполненной в виде двух соосных

кварцевых труб, между которыми прокачивалась дистиллированная вода от термостата. Температура в рабочей зоне измерялась с помощью медь-константановой термопары, расположенной вблизи образца, с точностью до  $0,1^\circ C$ . Удельные магнитные восприимчивости  $\chi$  беспримесного ЖК и его смесей с экстрактами 1, 2, 3 поочередно определялись относительно удельной восприимчивости эталонного вещества  $\chi_0$ , в качестве которого использовался кристалл кварца, из выражения  $\chi = (m_0/m)\chi_0(f/f_0)$ , где  $m$ ,  $m_0$  и  $f$ ,  $f_0$  – массы и действующие на образцы силы в магнитном поле, при этом  $f_0 = m_0\chi_0 H dH/dz$ . Поскольку директор ЖК  $\mathbf{n}$  в капсулах ориентировался вдоль вектора  $\mathbf{H}$ , увлекая за собой молекулярные оси примесей, регистрировалась продольная компонента  $\chi_{\parallel}$ , а также магнитная восприимчивость изотропной фазы ЖК  $\chi_i$ , которая измерялась при температуре  $T > T_{NI}$ . Поперечная компонента  $\chi_{\perp}$  извлекалась из выражения  $\chi_i = 1/3 (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})$ , и  $DA$  определялась как  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = 3/2(\chi_{\parallel} - \chi_i)$  [29]. На основании экспериментальных данных, после преобразования систем единиц, строились температурные  $\Delta\chi(T)$  зависимости молярных  $DA$   $\Delta\chi$  для исследуемых веществ.

## Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 приведены температурные зависимости магнитных восприимчивостей  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  беспримесного и допированного экстрактом 1 нематика 5CB. Зависимости имеют типичный для нематического ЖК вид с монотонным снижением  $\chi_{\parallel}$  и возрастанием  $\chi_{\perp}$ , вдали от температуры фазового перехода  $T_{NI}$ . При приближении экспериментальных точек к  $T_{NI}$  быстрота изменения восприимчивостей растет, и при  $T = T_{NI}$  наблюдается скачок значений  $\chi_{\parallel}$ ,  $\chi_{\perp}$  до  $\chi_i$ , а при дальнейшем увеличении температуры восприимчивости перестают изменяться. То есть средняя восприимчивость ЖК и его смеси с органическими веществами не зависит от температуры, как и должно быть для изотропного диамагнетика, а их компоненты, обусловленные  $DA$ , в нематической фазе стремятся к средней восприимчивости с увеличением температуры. Следует отметить, что введение экстракта снижает температуру перехода  $T_{NI}$  приблизительно на  $0,2^\circ C$ ,

поэтому для нормирования графиков на рисунке построены зависимости восприимчивостей от приведенной температуры. Из рисунка также следует, что значения как  $\chi_{\parallel}$ , так и  $\chi_{\perp}$  для допированного 5CB выше таких же значений, полученных для беспримесного ЖК. При этом заметно что смещение  $\chi_{\parallel}$  за счет допирования нематика выше, чем смещение  $\chi_{\perp}$ , что соответствует увеличению DA  $\Delta\chi^{mix}$  для смеси.

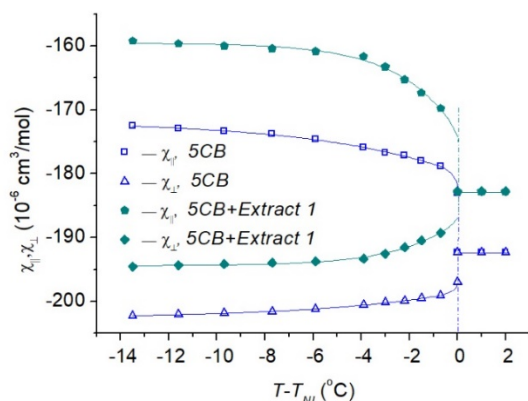


Рис. 2. Температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  для беспримесного и смешанного с экстрактом 1 нематика 5CB

Fig. 2. Temperature dependencies of the magnetic susceptibility components  $\chi_{\parallel}$  and  $\chi_{\perp}$  for the pure 5CB nematic and the 5CB mixed with the extract 1

На рисунке 3 представлены зависимости DA для беспримесного и допированного экстрактами 1, 2, 3 нематика, которые имеют монотонно падающие характеристики с резким падением вблизи  $T_{NI}$ . Для беспримесного 5CB зависимость имеет хорошее совпадение с экспериментальной зависимостью, данные для построения которой использованы из [34]. Из рисунка видно все большее амплитудное расхождение кривых по мере допирования ЖК от экстракта 3 к экстракту 1. То есть добавление хлорофиллов в ЖК заметно увеличивает их DA.

Оценим влияние фрагментов молекул веществ, представленных на рис. 1, на их DA. Молекулу 5CB можно рассматривать как остов дифенила  $C_{12}H_{10}$ , содержащий 2 бензольных кольца, к которым прикреплены фрагменты  $C \equiv N$  и  $C_3H_5$ . Анизотропию дифенила примем в соответствии с молекулярной орбитальной теорией Лондона, учитывающей квантовые эффекты, как  $\Delta\chi^d = 2 * k \Delta\chi^b$  [16] относительно анизотропии  $\Delta\chi^b$  бензола. Приняв значение  $\Delta\chi^b = 49 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ , рассчитанное по классической схеме Полинга [15], при котором величина  $k \Delta\chi^b$  совпадает с экспериментальным результатом  $\Delta\chi^b = 54 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$  [14] при  $k = 1,105$  [16], получим  $\Delta\chi^d \approx 108 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ . Значение  $\Delta\chi^b = 49,5 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$  можно получить также из выражения (3), приняв длину связи  $C-C$   $l = 1,39 \times 10^{-8} \text{ см}$  и площадь бензольного кольца  $S = 6,07 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ , что при  $k = 1,105$ ,  $n = 6$ ,  $e = 4,8 \times 10^{-10} \text{ ед. СГС}$ ,  $m = 9,1 \times 10^{-28} \text{ г}$ , дает соответствующую величину  $\Delta\chi^b = 54,7 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ . Значения DA химических связей примем на основании данных, представленных в [19], которые после преобразования осей координат для соответствия рис. 1 приведены в табл. 2. Отрицательные значения DA связей  $C-H$ ,  $C-C$ ,  $C \equiv N$  дают ослабляющий вклад в ориентационные свойства ЖК. То есть бензольные кольца способствуют переориентации молекул нематика под влиянием магнитного поля, а межатомные химические связи в алифатических молекулярных фрагментах препятствуют этому. Используя данные, приведенные в таблице 1, получим значение  $\Delta\chi^{lc} = 29,2 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ , которое при  $T - T_{NI} = -13,5 \text{ }^\circ\text{C}$  находится в хорошем соответствии с нашими  $\Delta\chi = 29,7 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$  и использованными из [34], после преобразования с учетом молярной массы 5CB  $M_r = 249,18$ , экспериментальными результатами  $\Delta\chi = 29,4 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$  (рис. 3).

Таблица 2. Экспериментальные значения DA для химических связей

Table 2. Experimental DA values for chemical bonds

C–H	C–C	C=C	C–O	C=O	O–H	C≡C	C≡N
-2,5	-7,7	12,2	-1,95	-12,55	-2,5	0,5	-4,9

Ядро порфирина имеет конъюгированную кольцевую систему с чередующимися одинарными и двойными C–C, C–N и C=C, C=N связями. При этом, токи из 14  $\pi$ -электронов в местах, где атомы N связаны ковалентной связью с центральным атомом Mg, проходят по внутреннему радиусу, а в местах, где N образуют с Mg координационные связи, разветвляются, как показано для подобной системы с помощью компьютерного моделирования в [22]. Определив среднюю площадь протекающего через сопряженную систему электронного тока  $S = 32,6 \text{ см}^2$ , при  $n = 14$ , из выражения (2), умножая его на число молекул в моле вещества  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ , будем иметь  $\Delta\chi^p = 614,8 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ . Полученная величина немного больше расчетной и определенной экспериментально для подобной конъюгированной системы из чередующихся восьми атомами углерода с восемью атомами азота  $\Delta\chi^p = 530 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$  в молекуле фталоцианина [17]. Отличие, вероятно,

обусловлено отсутствием разветвления тока  $\pi$ -электронов на пиррольных кольцах вследствие обобщения их двойных связей с четырьмя атомами бензола, присутствующих в молекуле. Используя данные из таблицы 2, можно получить значения DA всех химических связей в молекулах Chl. a, Chl. b, а также в каротиноидах, которые составили  $\Delta\chi^b = (-291,4; -275,4; -282,8) \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ , соответственно. Суммируя  $\Delta\chi^p$  и  $\Delta\chi^b$  для хлорофиллов, определим полные расчетные значения DA для этих веществ, подставляя которые в выражение (3) совместно с данными  $p^{lc} = 98\%$ ,  $p^{cha}$ ,  $p^{chb}$ ,  $p^{cr}$ , приведенными в таблице 1, и  $p^{ex} = 2\%$ , получим значения DA  $\Delta\chi_{cal}^{mx}$  для смесей нематика 5CB с экстрактами 1;2;3. Эти значения приведены в таблице 3 рядом с экспериментальными результатами DA  $\Delta\chi_{exp}^{mx}$ , соответствующими значениям на зависимостях, представленных на рис. 3 при температуре  $T - T_{NI} = -13,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблица 3. Расчетные и полученные экспериментально значения DA для смесей 5CB с экстрактами 1–3

Table 3. Calculated and experimentally obtained values DA for mixtures of nematic 5CB with extracts 1–3

	5CB	5CB + Экстракт 1	5CB + Экстракт 2	5CB + Экстракт 3
$\Delta\chi_{cal}^{lc}, \Delta\chi_{cal}^{mx}$	29,2	34	34,2	29,1
$\Delta\chi_{exp}^{lc}, \Delta\chi_{exp}^{mx}$	29,7	35,3	34	29,2

Из таблицы 3 следует, что экспериментальные результаты DA  $\Delta\chi_{exp}^{lc}$  для беспримесных ЖК близки к расчетным значениям  $\Delta\chi_{cal}^{lc}$ . При добавлении в ЖК экстракта 1 DA  $\Delta\chi_{exp}^{mx}$  становится несколько больше  $\Delta\chi_{cal}^{mx}$ . В случае использования экстракта 2  $\Delta\chi_{exp}^{mx}$  уменьшается до  $\Delta\chi_{cal}^{mx}$ , а в смеси с экстрактом 3  $\Delta\chi_{exp}^{mx}$  приближается к  $\Delta\chi_{cal}^{mx}$ , что позволяет заключить, что DA смеси связаны с концентрацией каротиноидов. Если таких пигментов в

смеси немного, то  $\Delta\chi_{exp}^{mx}$  определяется преимущественно вкладами молекулярных фрагментов хлорофиллов.

Вероятно, для лучшего совпадения расчетных значений  $\Delta\chi_{cal}^{mx}$  с экспериментальными  $\Delta\chi_{exp}^{mx}$  нужно было учесть DA связей атома Mg, присутствующего в центре ядра порфирина, с атомами N, однако литературные данные DA для таких связей отсутствуют. Магний парамагнитен, но вряд ли следует ожидать, что парамагнитная составляющая DA проявится в данном случае, так как в хлорофиллах валентные



электроны Mg спарены с электронами атомов N. Увеличение процентного содержания каротиноидов снижает DA, и при их существенной концентрации DA смеси становится практически равной DA беспримесного ЖК. То есть хлорофиллы увеличивают DA нематика, а каротиноиды ее уменьшают. Наличие двойной связи C=O альдегидной группы с положительной магнитной анизотропией в Chl. b вместо C–H связи с малым отрицательным значением анизотропии в Chl. a, как следует из расчета, дает малый вклад в  $\Delta\chi_{cal}^{mx}$ , то есть DA слабо зависит от вида хлорофилла.

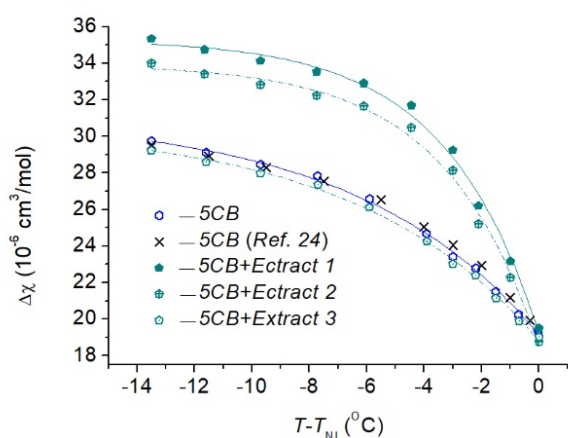


Рис. 3. Температурные зависимости диамагнитной анизотропии  $\Delta\chi$  для беспримесного и смешанного с экстрактами 1–3 нематика 5CB

Fig. 3. Temperature dependencies of diamagnetic anisotropy  $\Delta\chi$  for the pure 5CB nematic and the 5CB mixed with the extracts 1–3

### Выводы

В работе исследована DA смесей с нематическим ЖК Chl. a, Chl. b и каротиноидов с различными концентрациями. С использованием метода Фарадея получены температурные  $\Delta\chi(T)$  зависимости молярных намагниченностей DA  $\Delta\chi$  исследуемых веществ. Продольная  $\chi_{||}$  и поперечная  $\chi_{\perp}$  компоненты магнитных восприимчивостей, а также DA, равная их разности  $\Delta\chi$ , стремятся к средней величине  $\chi_i$ , соответствующей восприимчивости для изотропной фазы. Данная восприимчивость не зависит от дальнейшего роста температуры, как и должно быть для изотропного диамагнетика. Оценено влияние фрагментов молекул веществ на их DA для молекулы 5CB, оценка проводилась с учетом токов  $\pi$ -электронов в конъюгированных связях

между атомами углерода в бензольных кольцах и значений DA в связях, известных из литературы. Для определения DA хлорофиллов учитывались токи  $\pi$ -электронов в конъюгированных кольцевых системах с чередующимися одинарными и двойными C–C, C–N и C=C, C=N связями в ядрах порфиринов, к которым добавлялись значения DA связей алифатических групп. DA каротиноидов определялась только по значениям химических связей молекул, поскольку они не содержат фрагментов с кольцевыми токами. Установлено, что бензольные кольца способствуют переориентации молекул ЖК под влиянием магнитного поля, а межатомные химические связи в алифатических молекулярных фрагментах препятствуют этому. Хлорофиллы увеличивают, а каротиноиды уменьшают DA ЖК. Наличие двойной связи C=O альдегидной группы с положительной магнитной анизотропией в Chl. b вместо связи C–H с малым отрицательным значением анизотропии в Chl. a дает малый вклад в  $\Delta\chi_{cal}^{mx}$ , то есть DA смеси слабо зависит от вида хлорофилла. Парамагнетизм магния, присутствующего в центре порфиринового ядра хлорофиллов, не дает вклада в DA смесей.

### Список источников / References

1. Маре Г., Дрансфельд К. Биомолекулы и биополимеры в сильных магнитных полях // *Сильные и сверхсильные магнитные поля и их применение* / под ред. Ф. Херлаха. М.: Мир, 1988. С. 180–262. [Maret G., Dransfeld K. Biomolecules and polymers in high steady magnetic fields. *Strong and ultrastrong magnetic field and their application* / Ed. by F. Herlach. New York: Springer-Verlag, 1985, ch. 4, 143–204. DOI: 10.1007/3-540-13504-9\_10].
2. Shibaev V.P.; Lam L. Liquid crystalline and mesomorphic polymers. New York: Springer-Verlag, 1994. 361 p. DOI: 10.1007/978-1-4613-8333-8.
3. Blinov L.M. Structure and properties of liquid crystals. New York, 1996, 439 p. DOI: 10.1007/978-90-481-8829-1.
4. Babaei M., Jones I.C., Dayal K., Mauter M.S. Computing the diamagnetic susceptibility and diamagnetic anisotropy of membrane proteins from structural subunits. *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, **13**, 2945–2953. DOI: 10.1021/acs.jctc.6b01251.
5. Ercan I., Tombuloglu H., Alqahtani N., Alotaibi B., Bamhrez M., Alshumrani R., Ozcelik S., Kayed T.S. Magnetic field effects on the magnetic properties, germination, chlorophyll fluorescence, and nutrient content of barley (*Hordeum vulgare* L.). *Plant Physiology and Biochemistry*. 2022, **170**, 36–48. DOI: 10.1016/j.plaphy.2021.11.033.

6. Bras W., Torbet P., Diakun J.G., Rikken G.L.J.A., Diaz J.F. The diamagnetic susceptibility of the tubulin dimer. *J. Biophys.*, 2014, **2014**, 1–5. DOI: 10.1155/2014/985082.
7. Moon G., Lee J.H. Environmentally sustainable color-switchable alignment layer formed by nanoscale interfacial self-assembly of chlorophyll biomolecules. *Soft Matter.*, 2021, **17**, 1834–1841. DOI: 10.1039/d0sm01900c.
8. Rikken R.S.M., Loai S.K., Abdelmohsen K.E.A., Engelkamp H., Nolte R.J.M., Jan M.C., van Hest J.C.M., Wilson D.A., Christianen P.C.M. The average magnetic anisotropy of polystyrene in polymersomes self-assembled from poly(ethylene glycol)-*b*-polystyrene. *Soft Matter.*, 2024, **20**, 730–737. DOI: 10.1039/D3SM01333B.
9. Zhou L., Liu S., Miao X., Xie P., Sun N., Xu Z., Zhong T., Zhang L., Shen Y. Advancements and applications of liquid crystal/polymer composite films. *ACS Mater. Lett.*, 2023, **5**, 2760–2775. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.3c00665.
10. Zhao Y., Li C., Lang T., Sun Y., Li Q., Shi X., Yao R., Zhang H., Zhao Y. Fluorescent dye-doped brightening polymer-stabilized bistable cholesteric liquid crystal films. *Molecules*, 2023, **28**, 3509–1–15. DOI: 10.3390/molecules28083509.
11. Garrido R. Magnetic orientation of diamagnetic amorphous polymers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2010, **48**, 1009–1015. DOI: 10.1002/POLB.21989.
12. Langevin P. Sur les birefringences electricque et magnetique. *Le Radium*, 1910, **9**, 250–260. DOI: 10.1051/radium:0191000709024900.
13. Langevin P. Magnetism and electron theory. *Ann. Chem. Phys.*, 1905, **5**, 70–127. DOI: 10.1126/science.53.1377.4.
14. Krishnan K.S., Guha B.C., Banerjee S. Investigations on magne-crystallic action. Part I: Diamagnetic. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1933, **231**, 235–262. DOI:10.1098/rsta.1933.0007.
15. Pauling L. The diamagnetic anisotropy of aromatic molecules. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673–677. DOI: 10.1063/1.1749766.
16. London F. Supraconductivity in aromatic compounds. *J. Chem. Phys.* 1937, **5**, 837–838. DOI:10.1063/1.1749951.
17. Lonsdale K. Magnetic anisotropy and electronic structure of aromatic molecules. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, 1937, **159**, 149–161. DOI:10.1098/rspa.1937.0064.
18. Bothner-By A.A., Pople J.A. Diamagnetic anisotropy of electron groups. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1965, **16**, 43–66. DOI:10.1146/annurev.pc.16.100165.000355.
19. Schmalz T.G., Norris C.L., Flygare W.H. Localized magnetic susceptibility anisotropies. *J. Amer. Chem. Soc.* 1973, **28**, 7961–7967. DOI:10.1021/ja00805a006.
20. Klod S., Kleinpeter E. Ab initio calculation of the anisotropy effect of multiple bonds and the ring current effect of arenes – application in conformational and configurational analysis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2001, **2**, 1893–1898. DOI:10.1039/B009809O.
21. Sundholm D., Dimitrova M., Berger R.J.F. Current density and molecular magnetic properties. *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 12362–12378. DOI: 10.1039/d1cc03350f.
22. Steiner E., Fowler W. Diamagnetic and paramagnetic ring currents in expanded porphyrins. *Org. Biomol. Chem.*, 2004, **2**, 34–37. DOI: 10.1039/b309426j.
23. Березин Д. Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010, 421 с. [Berezin D. B. Macrocyclic effect and structural chemistry of porphyrins. M.: Krasand, 2010, 421 p. (in Russ.)]
24. Zocher H. Uber die Kontinuumtheorie und die Schwarmtheorie der nematischen phasen. *Ann. d. Phys.*, 1938, **31**, 570–578. DOI:10.1002/ANDP.19384230703.
25. Hinov H.P., Vistin L.K., Marinov Y.G. Observation of transient alignment-inversion walls in nematics of phenyl benzoates in the presence of a magnetic field. *J. Phys. Chem. B.*, 2014, **118**, 4220–4227.
26. Blinov L.M., Chigrinov V.G. Electrooptic effects in liquid crystal materials. New York: Springer, 1994, 464 p. DOI: 10.1007/978-1-4612-2692-5.
27. Journeaux R., Roger V. Orientation of chlorophylls in liquid crystals. *Photochemistry and photobiology*, 1978, **28**, 243–248. DOI:10.1111/j.1751-1097.1978.tb07702.x.
28. Dunmur D., Toriyama K. Magnetic properties of liquid crystals. *Handbook of liquid crystals* / Ed. by Demus D., Goodby J.W., Gray G.W., Spiess H.-W. New York: Wiley-VCN Verlag GmbH: 1985, 143–204. DOI:10.1002/9783527671403.HLC023.
29. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 152 с. [De Jeu W. H. Physical properties of liquid crystalline materials. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1980, 133 p.]
30. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 458 с. [Selwood P. W. Magnetochemistry. New York: Interscience Publishers, 1956, 435 p.]
31. Клемм В. Магнетохимия. М.: Изд-во хим. лит., 1939, 235 с. [Klemm W. Magnetochemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1936, 224 p.]
32. Lichtenthaler H.K. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in enzymology*. 1987, **148**, 350–382. DOI:10.1016/0076-6879(87)48036-1.
33. Иванов Е. В., Иванова Л. И., Зеленцов В. В. Оптимальная форма полюсных наконечников магнита для измерения восприимчивости методом Фарадея // *Приборы и техника эксперимента*. 1970.

- № 2. С. 221–224. [Ivanov E.V., Ivanova L.I., Zelentsov V.V. Optimal shape of magnet pole pieces for measuring susceptibility by the Faraday method. *Instruments and experimental technique*, 1970, 2, 221–224 (in Russ.)].
34. Bradshaw M.J., Raynes E.P., Bunning J.D., Faber T.E. The Frank constants of some nematic liquid crystals. *J. Phys. France*, 1985, **46**, 1513–1520.  
DOI: 10.1051/jphys:019850046090151300.

**Вклад авторов:**

<sup>1</sup>*Паршин А. М.* – разработка концепции научной работы, проведение исследований, подготовка иллюстраций, написание текста статьи.

<sup>2</sup>*Зотина Т. А.* – проведение исследований, подготовка иллюстраций, редактирование текста статьи.

**Contribution of the authors:**

<sup>1</sup>*Parshin A. M.* – development of the concept of scientific work, conducting research, preparing illustrations, writing the text of the article.

<sup>2</sup>*Zotina T.A.* – conducting research, preparing illustrations, editing the text of the article.

**Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**The authors declare no conflicts of interest.**

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0002-5731-0523>

<sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0002-4792-1582>

Поступила 18.06.2024, одобрена 5.08.2024, принята 12.08.2024  
Received 18.06.2024, approved 5.08.2024, accepted 12.08.2024