

УДК 532.783, 548-14

А. С. Сонин, Н. А. Чурочкина, А. В. Казначеев, А. В. Голованов

УСПЕХИ В ИЗУЧЕНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
ул. Вавилова, д. 28, 119991 Москва, Россия. E-mail: son @ ineos.ac.ru

Рассмотрено современное состояние исследований неорганических лиотропных жидких кристаллов. Они представляют собой водные или водно-органические дисперсии, дисперсной фазой которых являются частицы кристаллов нано- и микронных размеров. Рассмотрены способы их приготовления, структура и физико-химические свойства, а также влияние на них электрических и магнитных полей.

Ключевые слова: неорганические лиотропные жидкие кристаллы, коллоидные дисперсии, фазовые переходы, нематические, смектические, столбчатые фазы, электрооптика, магнитооптика.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.5

A. S. Sonin, N. A. Churochkina, A. V. Kaznacheev, A. V. Golovanov

ADVANCES IN THE STUDY OF INORGANIC LYOTROPIC LIQUID CRYSTALS

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS,
28 Vavilov St., Moscow, 119991, Russia. E-mail: son@ ineos.ac.ru

The current state of research of inorganic lyotropic liquid crystals is considered. They are aqueous or aqueous-organic dispersion and the disperse phases are crystal particles of nano- and micron size. The methods for their preparation, structure, physical and chemical properties as well as their effect on the electrical and magnetic fields are presented.

Key words: inorganic lyotropic liquid crystals, colloidal dispersions, phase transitions, nematic phase, smectic phase, columnar phase, electrooptica, magnetooptica.

Введение

Можно считать, что неорганические лиотропные жидкие кристаллы (ЖК) были открыты в 1925 г., когда Г. Цохер обнаружил, что водные дисперсии пятиокиси ванадия обладают двупреломлением и образуют тактоиды. Вскоре мезофазы были обнаружены и в дисперсиях других неорганических соединений. Однако на фоне ЖК-бума середины 60–70-х гг. о них совершенно забыли.

Интерес к этим экзотическим мезофазам неожиданно возник в середине 90-х гг. Их получением и изучением занимаются крупнейшие университеты и фирмы; литература, им посвященная, насчитывает сотни статей (см., например, обзоры [1–7]). Их стали называть по-разному: «минеральные ЖК-полимеры», «коллоидные ЖК на основе минеральных молекул», просто «коллоидные ЖК», «минеральные ЖК».

Естественно, возникает вопрос, в чем причина такого бурного интереса к этим экзотическим мезофазам? Главная причина – мировой «нанобум». Разработка методов получения наночастиц привела к необходимости получения упорядоченных наноструктур. Это стало возможным в различных дисперсиях, где, как оказалось, они образуют ЖК-мезофазы. Эти мезофазы стали интенсивно изучать, учитывая при этом специфику ЖК-свойств.

Настоящий обзор посвящен анализу современного состояния этой области ЖК-науки. Будут подробно рассмотрены способы получения, структуры и физические свойства дисперсных мезофаз, причем главное внимание обращено на специфические ЖК-свойства, такие как фазовые переходы, упругости, влияние электрических и магнитных полей.

Нематики

Пятиокись ванадия

Коллоидные растворы V_2O_5 давно и широко исследованы вне связи с их ЖК-свойствами [8]. Было показано, что в зависимости от концентрации V_2O_5 коллоидный раствор проявляет свойства или золя, или геля. Разбавленные растворы с концентрацией менее 0,09 моль/л являются изотропными, с концентрацией более 0,13 моль/л – это нематики. Двухфазная область найдена при промежуточной концентрации. И, наконец, переход золя в гель происходит при концентрации 0,2 моль/л.

Способы получения золь и гелей V_2O_5 чрезвычайно разнообразны. Но, несмотря на большое число методов наиболее надежными остаются методы, основанные на гидролизе и конденсации ванадатов, таких как ванадат аммония и др. Дисперсной фазой в золе и геле являются частицы ромбического монокристалла V_2O_5 , толщина которого равна 8,8 Å. Эти частицы и формируют структуру коллоидных частиц [9].

В большинстве случаев свежеприготовленные золи V_2O_5 оптически изотропны. Частицы таких золь аморфны и имеют размер до 100 Å. В процессе старения частицы золя достигают некоторой критической величины, возникает двупреломление и в препарате образуются характерные текстуры.

И гели, и золи V_2O_5 образуют мезофазы [10]. На рис. 1 приведена типичная текстура золя нематика с дисклинациями $\pm \frac{1}{2}$.

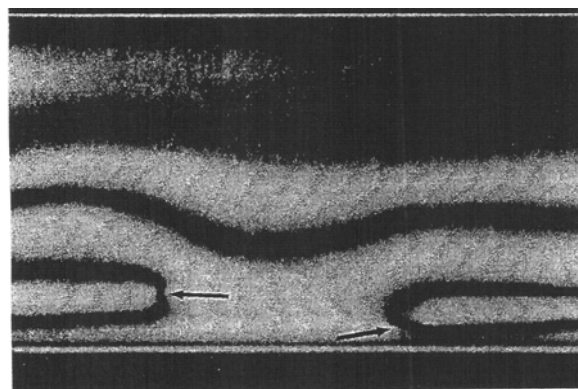


Рис. 1. Текстура золя V_2O_5 в плоском капилляре. Поляризованный свет [10]

Гель V_2O_5 является атермическим. Он остается нематическим до температуры 200 °С, при которой разлагается. Нематический золь, напротив, при температуре 150 °С переходит в изотропную фазу. Однако вблизи этой температуры существует обширная двухфазная область [11]. В этой области наблюдаются веретенообразные образования, которые Цохер назвал «тактоиды» (рис. 2).

Частицы внутри тактоидов образуют нематическую структуру. Форма тактоидов определяется [12, 13] конкуренцией между упругой и поверхностной энергиями (крупные тактоиды) и поверхностным натяжением и энергией сцепления (мелкие тактоиды).

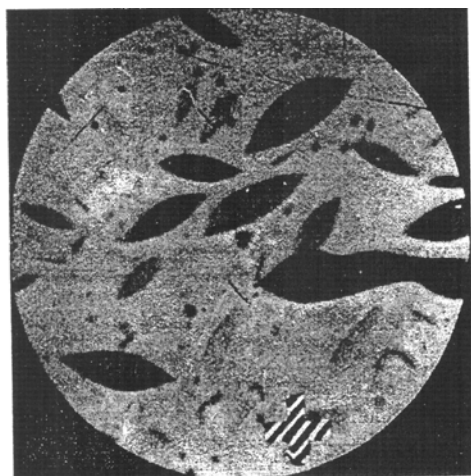


Рис. 2. Тактоиды в дисперсии V_2O_5 . Неполаризованный свет [11]

В процессе старения изотропного раствора образуется непрерывная нематическая мезофаза. При более высоких концентрациях в нем наблюда-

лись «дырки» двуугольной формы (атактоиды), точно повторяющие форму. В атактоидах частицы не обладают ориентационным порядком.

При определенной концентрации электролита и V_2O_5 образуется двухосная мезофаза [14], которая является физическим гелем и расположена между изотропной и нематической фазами.

В работах [15–17] было показано, что магнитные и электрические поля влияют на текстуры золей V_2O_5 . Поскольку V_2O_5 является парамагнетиком, то в магнитном поле его частицы ориентируются вдоль направления поля. Найдено, что критическое поле Фредерикса для золя с концентрацией V_2O_5 1 мас. % равно 6 кЭ [16]. Для золя с концентрацией V_2O_5 0,7 об. % при изменении направления магнитного поля в золе V_2O_5 возникают переходные домены (рис. 3) [15, 16].

Магнитное поле ориентирует и тактоиды. Кроме того, магнитное поле изменяет размеры тактоидов, влияя на ориентацию образующих их структурных единиц [12, 13].

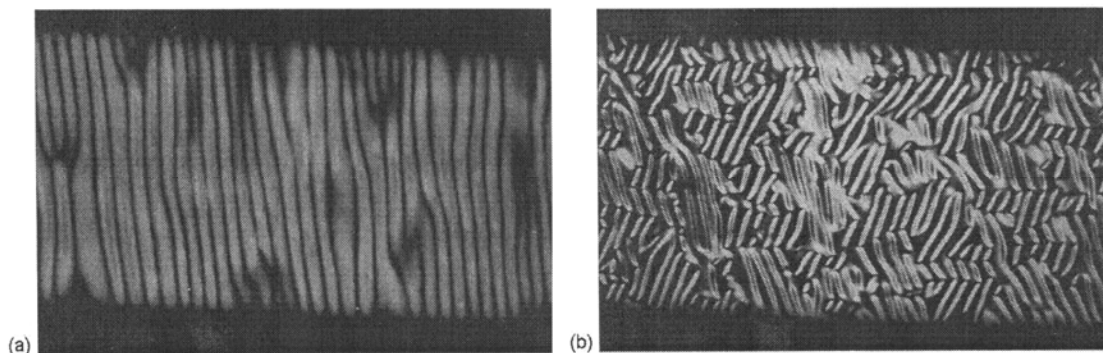


Рис. 3. Переходные домены, возникающие при изменении направления магнитного поля в ячейке толщиной 1 мм. Первоначальная ориентация золя осуществлялась магнитным полем в горизонтальном направлении. Домены, возникающие при изменении направления поля на вертикальное (a); домены, возникающие при изменении направления поля перпендикулярно плоскости ячейки (b) [15]

Влияние электрического поля более сложно, поскольку наряду с чисто ориентационными эффектами имеет место ориентация частиц V_2O_5 течением.

В постоянном поле тактоиды ориентируются своими длинными осями параллельно силовым линиям. При этом сами тактоиды увеличиваются в своих размерах. Интересны электрооптические свойства золей V_2O_5 [17]. Электрические напряжения подавались перпендикулярно плоскости ячейки (рис. 4).

Переориентация частиц золя начиналась при напряжении 2 В. Это напряжение считалось критическим напряжением перехода Фредерикса. При этом замечены две особенности, показанные стрелками на рис. 4. Первая особенность (стрелка 1) – быстрое время включения $\tau < 1$ сек. Вторая особенность (стрелка 2) – разрыв непрерывности, обусловленный гидродинамическим течением в образце после снятия напряжения.

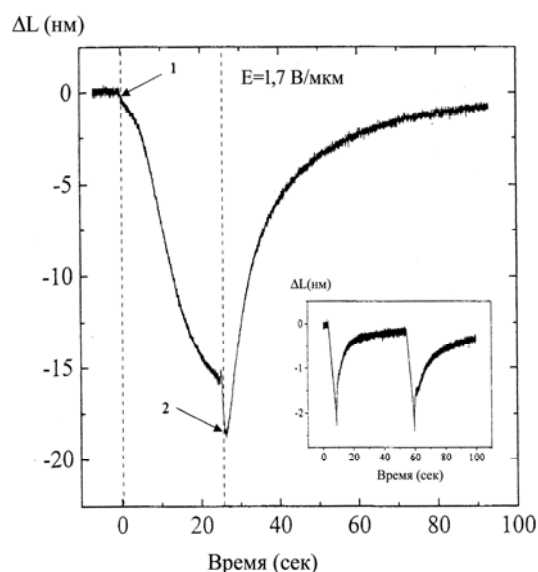


Рис. 4. Зависимость оптической разности хода ΔL от времени действия электрического импульса на планарный образец золя V_2O_5 . Пунктирными линиями отмечено время начала и окончания действия электрического импульса. Вставка показывает, что на образец может подаваться последовательность импульсов [17]

Эти же авторы изучали и эффект Керра в изотропной фазе золя V_2O_5 . Найдено, что в слабых полях хорошо выполняется закон Керра. Найдены времена включения и выключения эффекта Керра, равные 0,25 сек., что на пять порядков медленнее, чем для термотропных нематиков.

Константы упругости оценивались несколькими методами. В работе [18] смоделирована

структура V_2O_5 и на ее основе вычислена длина сегмента Куна, равная 4300 Å. Используя ее значение и величины других параметров, оценены константы упругости: $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-6}$ дин, $K_2 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ дин. Константа упругости K_1 была оценена из измерения критического поля Фредерикса в магнитном поле [16]. При этом использовалось значение $\chi_a \approx 10^{-9}$ кристалла V_2O_5 . Найдено, что $K_1 \approx 3,6 \cdot 10^{-7}$ дин, что является вполне разумным значением.

Подробное рассмотрение природы формы тактоидов [12, 13] позволило оценить отношение $K_3/K_1 \approx 10$. Это значение совпадает с аналогичным отношением, полученным экспериментально для органических лиотропных ЖК.

Двуокись титана

В настоящее время методы получения наночастиц TiO_2 разработаны достаточно хорошо [19]. Они представляют собой стержни средней длины 160 ± 40 нм и диаметром 15 ± 5 нм.

Текстуры дисперсии TiO_2 в воде наблюдались поляризационно-оптическим методом в вертикальных капиллярах [19]. Через несколько часов после приготовления образцов в изотропной фазе появлялись тактоиды (рис. 5, а). Затем они уплотнялись и образовывали нематическую фазу в нижней части капилляра (рис. 5, б). Через несколько дней фазовое разделение заканчивалось, и нематическая фаза показывала типичную шлирен-текстуру (рис. 5, с).

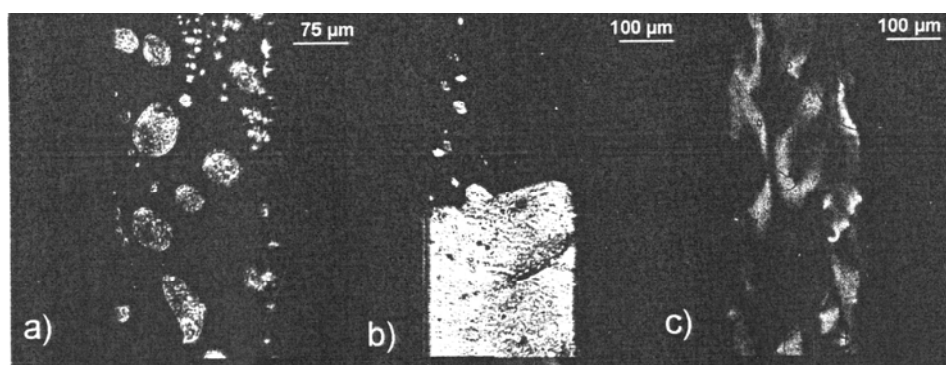


Рис. 5. Текстуры дисперсии TiO_2 в вертикальном капилляре:
а – тактоиды при $\phi = 8,9\%$; б – двухфазная область (изотроп-нематик) при $\phi = 8,9\%$;
с – шлирен-текстура нематической фазы при $\phi = 10,6\%$ [19]

Фазовая диаграмма этой дисперсии показывает, что когда объемная доля TiO_2 $\phi < 3\%$, образцы еще изотропны, а при $\phi > 12\%$ – это уже нематик. При промежуточных ϕ существует двухфазная область. Интересно, что образование геля при высоких концентрациях TiO_2 не найдено.

Исследование дисперсии TiO_2 в воде методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР) показало, что она действительно образует нематическую фазу. При этом параметр порядка S найден равным 0,75, что говорит о переходе I-го рода между изотропом и нематиком.

Гидроокись алюминия

Нематическую фазу в системе $\text{Al}(\text{OH})_3$ – толуол впервые обнаружила в 1998 г. группа Леккеркера [20]. Эта система представляет собой суспензию шестиугольных пластинок минерала гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$, средний диаметр которых 168 нм и толщина 15 нм.

При концентрации 15,9 об. % дисперсия оптически изотропна. Фазовое разделение начиналось при концентрации дисперсии 17,3 об. % (рис. 6).

При сдвиге покровного стекла через 30 минут наблюдалось образование двупреломляющих областей (рис. 6, а). Затем начинается зарождение и рост нематических тактоидов, что приводило к исчезновению текстуры, индуцированной сдвигом (рис. 6, б). Здесь образуются тактоиды округлой формы. Затем, через несколько часов, образуется шпирен-текстура нематической фазы (рис. 6, в). Дальнейшее исследование этой системы на образцах с разной степенью дисперсности показало, что фазовое разделение в конце концов приводит к колумнарной фазе, представляющей собой плотную упаковку частиц по принципу «стопка монет».

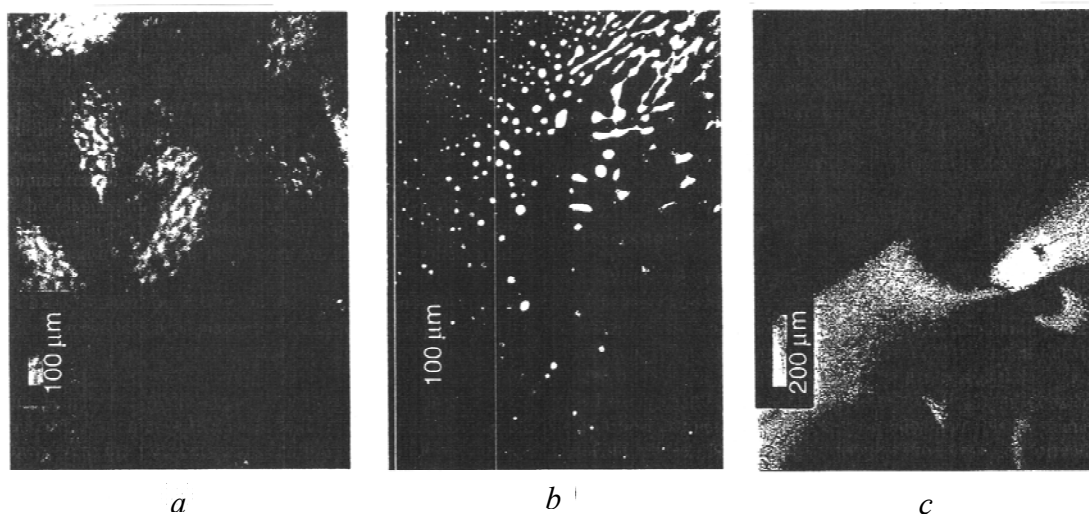


Рис. 6. Процесс фазового разделения дисперсии $\text{Al}(\text{OH})_3$. Поляризационная микроскопия [20]

Было исследовано влияние электролита NaCl на фазовое разделение. Показано, что с понижением концентрации электролита двухфазная область переходит в колумнарную фазу. На фазовое разделение влияет и размер частиц дисперсии.

Особый интерес представляет гелевая фаза дисперсии гиббсита [21]. Она образуется в результате свободного осаждения дисперсии. Было показано, что нематический золь заключен между двумя гелевыми фазами: одна фаза образовывалась при большой концентрации электролита (NaCl), другая – при низкой концентрации электролита и высокой концентрации гиббсита.

Еще один интересный результат этих исследований – это уточнение положения в дисперсиях гиббсита нематической фазы. Оказалось, что их две – N_D и N_C (рис. 7, а). Эти фазы отличаются силой боковых взаимодействий между частицами гиббсита – в фазе N_D оно слабее, чем в фазе N_C .

Поэтому в фазе N_D просматриваются элементы смектического порядка, а в фазе N_C – колумнарного. Их положение на фазовой диаграмме показано на рис. 7, б. При низкой ионной силе и концентрации гиббсита выше 300 г/л гексагональная колумнарная фаза сосуществует с нематической N_C фазой.

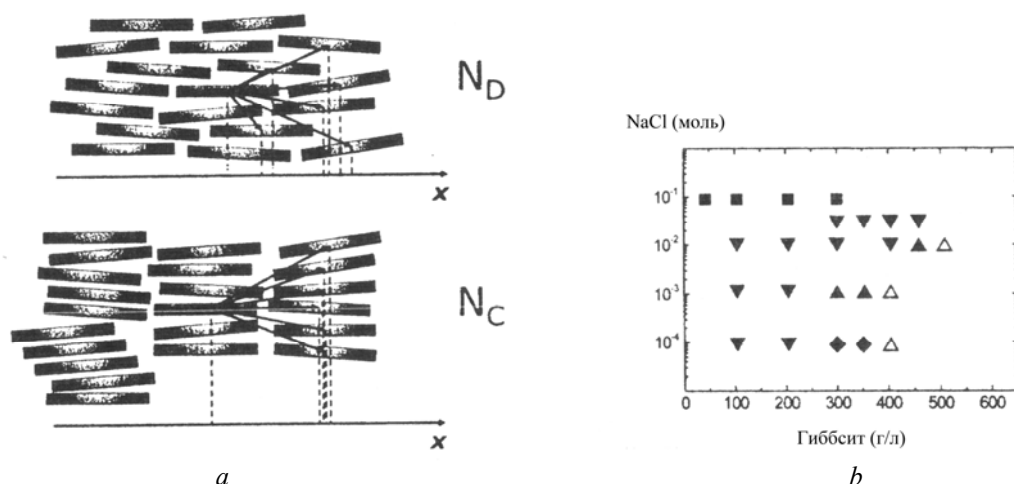


Рис. 7. Строение новых фаз N_D и N_C $Al(OH)_3$ (a). Фазовая диаграмма, показывающая положение новых фаз (b). На фазовой диаграмме: (\blacktriangledown) N_D ; (\blacktriangle) N_C ; (\diamond) двухфазная область C и N_C ; (Δ) двухфазная область изотропной и ЖК-фазы; (\blacksquare) изотропная гелевая фаза [21]

Что касается причины образования этих фаз, то важно, что и поверхность, и края частиц имеют одинаковый положительный заряд. В этом случае причиной их упорядочения является ван-дер-ваальсово взаимодействие, в котором при концентрации электролита 1 моль/л и выше преобладает отталкивание, обусловленное двойными электрическими слоями.

Важная роль электростатического взаимодействия частиц гиббсита в образовании мезофаз была продемонстрирована на примере дисперсии в полярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО). В этом случае резко возрастает кулоновское дальнедействующее отталкивание между частицами. По мнению авторов, это приводит к существенной разнице в силах взаимодействия поверхности и ребер частиц друг с другом и способствует объединению их в слои. Поэтому вместо нематической фазы образуется смектическая В-фаза. Ее существование доказано рентгеновскими экспериментами в диапазоне концентрации 4–9 об. %.

Изучалось [22] и влияние магнитного поля на дисперсии гиббсита. Оказалось, что магнитное поле влияет на фазовое разделение двухфазной системы изотроп – нематик. В магнитном поле индуцируется двупреломление – возникает нематическая фаза, объем которой возрастает с увеличением силы поля. Изучался и переход Фредерикса. Было показано, что $K_{33} = 7 \cdot 10^{-14}$ Н. Методом МУР удалось измерить параметр порядка, который индуцируется в изотропной фазе магнитным полем.

Он изменяется от 0,10 до 0,18 в зависимости от силы поля. Экспериментальные данные позволили оценить константу упругости $K_1 = (0,9 - 2,6) \cdot 10^{-13}$ Н.

Двойные гидроокиси металлов

ЖК-свойства дисперсий этих соединений особенно интересны, потому что они по своему строению близки к глинам. Их называют анионными глинами, и их общая формула $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^b$, где M^{2+} и M^{3+} двух- и трехвалентные катионы, b – заряд слоев. Наиболее интересной анионной глиной является структура, в которой $M^{2+} - Mg$, а $M^{3+} - Al$. Ее принято обозначать Mg/Al LDH (*layered double hydroxide*). Наиболее часто исследовались двойные гидроокиси с соотношением Mg/Al 2:1 и 1:1.

Физико-химические свойства этих дисперсий изучались достаточно подробно специалистами по коллоидной химии. Но только в 2003 г. стало ясно, что эти дисперсии обладают ЖК-свойствами [23, 24].

Дисперсии готовились простым методом соосаждения хлоридов или нитратов магния и алюминия при определенных значениях pH.

Было показано, что при концентрации 16 вес. % образуется только изотропная фаза, при больших концентрациях (16–30 вес. %) возникает двухфазная область, но уже при 27 вес. % через несколько дней образуется нематическая фаза. При концентрации 33 вес. % образуется гель.

Текстуры изучались в плоских капиллярах. При концентрации 18 вес. % наблюдается полосатая текстура, которая образуется при течениях и сдвигах дисперсии в процессе приготовления образца (рис. 8, *a*). Затем возникают нематические капли (рис. 8, *b*) и, наконец, – мозаичная текстура (рис. 8, *c*). При концентрации 22 вес. % наблюдается типичная шлирен-текстура нематической фазы (рис. 8, *d*).

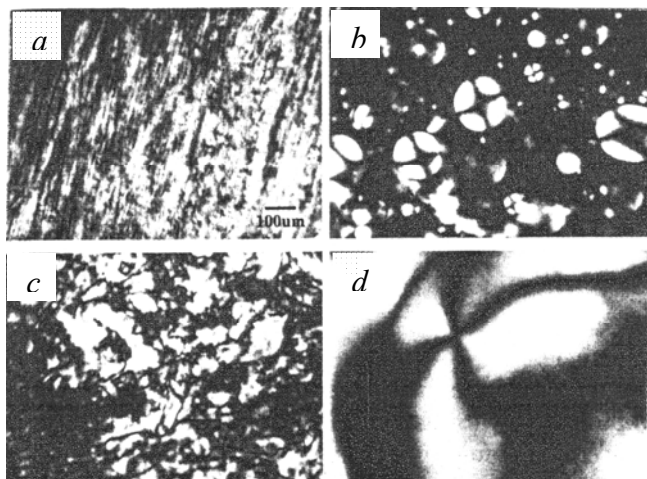


Рис. 8. Текстуры нематической фазы дисперсий Mg_2/Al LDH:

a – 18 вес. %; *b* – тот же образец через 7 дней; *c* – через 17 дней; *d* – шлирен-текстура с точечным дефектом при концентрации 22 вес. % [23]

Структурными элементами этих дисперсий являются гексагональные частицы Mg_2/Al LDH. Их форма и размеры зависят от концентрации; типичные размеры: диаметр 50–150 нм, толщина 8–10 нм. Такие частицы легко образуют нематическое упорядочение.

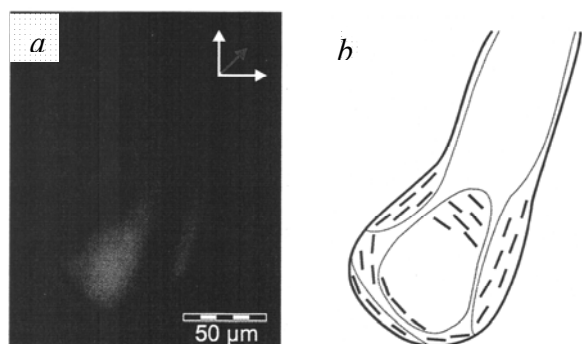


Рис. 9. Фотография тактоида Mg_2/Al LDH дисперсии в толуоле. Скрещенные поляризаторы (*a*), схематическое расположение частиц в тактоиде (*b*) [24]

Нематическая фаза наблюдалась и в дисперсии Mg_2/Al LDH в толуоле [24]. Она начинается с зарождения тактоидов (рис. 9, *a*). Они весьма специфические по форме – скорее овальные, чем вытянутые (их хвост располагается в направлении седиментации), и имеют размеры от 20 до 70 мкм. Оптические свойства тактоидов позволили авторам [24] предложить схему ориентации частиц в тактоидах (рис. 9, *b*). Для тактоидов лиотропных ЖК она необычна.

Оксигидроокись алюминия

Золи $AlO(OH)$ получаются разными способами [25, 26]. Рентгенографические [27], электронографические [28] и электронномикроскопические исследования [29] показали, что структурными единицами золь и гелей $AlO(OH)$ являются кристаллики минерала бемита, средняя длина которых составляет от 100 до 500 нм, ширина примерно 20 нм и толщина 8 нм.

Мезофазу в системе оксигидроокись алюминия – вода обнаружили в 1960 г. Цохер и Терок [30]. Как и в случае V_2O_5 , мезофаза $AlO(OH)$ при длительном стоянии образуется в виде тактоидов. Тактоиды $AlO(OH)$ показывают небольшое положительное двупреломление. С течением времени тактоиды объединяются, образуя большой участок мезофазы, иногда с вкрапленными в него атактоидами. Эти области мезофаз имеют типичные шлирен-текстуры с хорошо идентифицируемыми дисклинациями (рис. 10).

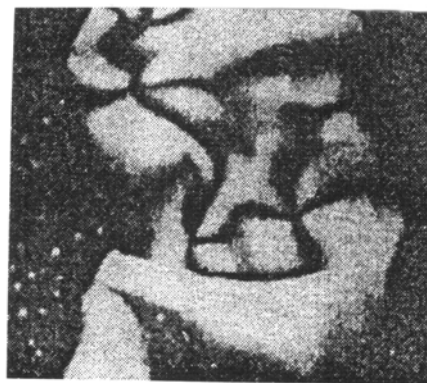


Рис. 10. Шлирен-текстура $AlO(OH)$ [30]

При приложении слабого постоянного электрического поля тактозоль перемещается к катоду (золь несет положительный заряд); в этой области растет pH и увеличивается концентрация $AlO(OH)$. В последние годы успехи в изучении

мезофаз $\text{AlO}(\text{OH})$ были достигнуты группой Леккеркеркера [31]. При низкой концентрации дисперсия прозрачна, но при встряхивании образца становится двупреломляющей. Через день начинается образование нематической мезофазы вначале в виде маленьких ($\sim 2\text{--}4$ мкм) тактоидов, которые растут на фоне изотропной фазы (рис. 11, *a*). Через несколько минут образуется нерегулярная двупреломляющая текстура, хотя мелкие тактоиды еще остаются (рис. 11, *b*). В течение следующих нескольких часов начинается рост больших (~ 30 мкм) тактоидов, которые часто окружены атактоидами (рис. 11, *c*). Еще через один день все тактоиды исчезают и образуется шлирен-текстура (рис. 11, *d*). При высокой концентрации бемита (~ 25 об. %) сразу образуется малопрозрачный гель.

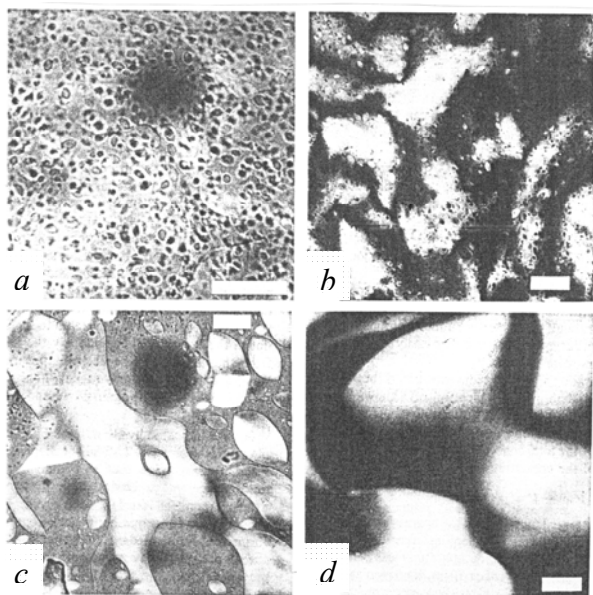


Рис. 11. Текстуры зольей $\text{AlO}(\text{OH})$ (концентрация 7,36 %). Масштаб 20 мкм [31]

Интересно ведет себя дисперсия, концентрация которой составляет ~ 18 об. %. Через 6 месяцев после приготовления между изотропной и нематической фазами образуется еще одна нематическая фаза. Авторы считают, что возникновение новой нематической фазы является следствием бидисперсности частиц бемита.

Изучила группа Леккеркеркера и дисперсии $\text{AlO}(\text{OH})$ в органическом растворителе. В качестве растворителя использовался циклогексан. Было показано, что в зависимости от концентрации полное

фазовое разделение на изотропную и нематическую фазы происходит через несколько дней.

α -Оксигидроокись железа

Нематическую фазу в дисперсии α -оксигидроокиси железа (гетита) обнаружили Копер и Фрейндлих [32]. Они наблюдали в этой дисперсии образование тактоидов, аналогичных тем, которые образуются в дисперсии пятиокиси ванадия. Эта дисперсия была получена следующим методом: гидроокись железа осаждалась из 30 % раствора хлорида железа гидроокисью аммония. Осадок промывался и отделялся от раствора центрифугированием. Через 2–3 недели золь становился двупреломляющим при течении, а через 4–6 недель появлялись тактоиды.

Подробное исследование дисперсии $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ было проведено уже в наше время. И здесь важным оказался вопрос о полидисперсности полученных частиц. Было показано, что структура мезофаз во многом зависит от способов получения дисперсий гетита, которые, в свою очередь, влияют на полидисперсность размеров частиц и их форму.

Подробные исследования мезофаз дисперсий гетита были проведены группой Лемери [33, 34]. Было найдено, что изотропная фаза существует до объемной доли 5,5 %. Особенность этой изотропной фазы состоит в том, что она ориентируется слабым ($\sim 0,1$ Т) магнитным полем. При этом возникает индуцированное двупреломление Δn . При приложении постоянного магнитного поля Δn растет, достигает максимума в поле $B = 250$ мТ, затем уменьшается до нуля при $B = 375$ мТ, изменяет знак и с ростом поля уменьшается. В переменном магнитном поле Δn отрицательно и уменьшается с ростом поля. Таким образом, магнитное поле фактически индуцирует в изотропе нематическую фазу (ее часто называют «паранематической»), при этом направление упорядочения зависит от напряженности поля.

Этот эффект объясняется тем, что частицы являются антиферромагнитными и несут нескомпенсированный постоянный магнитный момент $\mu = 600\text{--}1000\mu_B$, а диамагнитная анизотропия отрицательная $\Delta\chi = -3 \cdot 10^{-4}$. Тогда в области $\Delta n > 0$ ориентация по полю происходит за счет антиферромагнитного момента, расположенного вдоль длинной оси частицы, а в области $\Delta n < 0$ – за счет отрицательной диамагнитной анизотропии перпендикулярно полю. В переменном магнитном

поле ориентация происходит только за счет диамагнитной анизотропии. Удалось измерить и наведенный магнитным полем параметр порядка S_2 . При $B = 0$, естественно, $S_2 = 0$. С ростом поля S_2 возрастает, достигая максимума 0,05 при $B = 250$ мТ, затем уменьшается до нуля при $B = 400$ мТ, меняет знак и достигает максимума 0,35 при $B = 1,4$ Т.

Методом фазового разделения было найдено, что нематическая фаза существует при концентрации (объемные доли) выше 8,5 %. Нематик в магнитном поле хорошо ориентируется по полю до напряженности 350 мТ, что, как и в изотропной фазе, обусловлено взаимодействием магнитного поля с антиферромагнитным моментом, направленным вдоль длинной оси частицы. Критическое поле Фредерикса при гомеотропной ориентации дисперсии равно 20 мТ при толщине образца 20 мкм. Это примерно в 50 раз меньше, чем найдено для других лиотропных нематиков. Из этих данных найдена константа упругости $K_3 = 2 \cdot 10^{-12}$ Н.

Методами МУР и двупреломления удалось измерить параметр порядка S_2 в гомеотропной ориентации. Максимальная величина S_2 равна 0,95 в поле 200 мТ. При напряженности больше 200 мТ частицы гетита ориентируются перпендикулярно полю вследствие отрицательной диамагнитной анизотропии. В поле 150 мТ нематик полностью ориентирован по полю. При возрастании напряженности до 250 мТ наблюдалась ленточная текстура, которая образуется при возникновении магнитогидродинамической неустойчивости. Через несколько минут стенки этой текстуры утолщаются и сливаются в довольно большие домены с маленьким двупреломлением, которые ориентированы как параллельно, так и перпендикулярно полю. При дальнейшем увеличении поля двупреломление доменов растет и области первоначальной ориентации, пройдя через нестабильность, образуют полосатую текстуру. Когда достигается новое состояние равновесия, большая часть нематической фазы ориентируется перпендикулярно полю. Однако процесс ориентации продолжается до тех пор, пока напряженность поля не достигнет 975 мТ.

Изучение влияния электрического поля на нематическую фазу гетита также принесло много интересных результатов. Образец представлял собой гомеотропный слой нематика в плоской ячей-

ке, опорные стекла которой покрыты ИТО электродами. При приложении электрического напряжения на частотах меньше 60 кГц гомеотропный слой становится планарным (переход Фредерикса). Тот факт, что при этом частицы гетита ориентируются перпендикулярно полю, говорит, что $\Delta\epsilon < 0$. Была исследована зависимость критического напряжения Фредерикса от частоты поля. Найдено, что на частоте 10 кГц $U_F \approx 1$ В и с ростом частоты это напряжение растет примерно до 3 В. Из этих данных оценено значение константы упругости $K_3 \approx 2 \cdot 10^{-12}$ Н.

На частотах выше 60 кГц гомеотропная текстура является устойчивой, и это говорит о том, что в данном случае частицы гетита ориентированы по полю. Для изучения перехода Фредерикса из планарной в гомеотропную текстуру планарная ориентация была получена в отсутствие электрического поля путем приложения к гомеотропному образцу магнитного поля напряженностью 10 мТ в плоскости образца. Затем к планарному образцу прикладывалось электрическое поле частотой 500 кГц, которое ориентировало частицы гетита по полю. Естественно, при такой ситуации критическое напряжение Фредерикса зависело от напряженности магнитного поля, организующего планарную ориентацию. Как и следовало ожидать, эта зависимость линейная – с ростом магнитного поля увеличивается и критическое напряжение Фредерикса.

Итак, опять удивительная ситуация, аналогичная ориентации частиц гетита в магнитном поле: на низкой частоте электрическое поле ориентирует частицы гетита перпендикулярно полю, а на высокой – по полю. Авторы объясняют это конкуренцией между поперечным электрическим дипольным моментом и положительной анизотропией диэлектрической восприимчивости. Кроме того они полагают, что дипольный момент, возможно, обусловлен избытком зарядов, локализованных на поверхности частиц, которые флуктуируют благодаря переносу протонов между поверхностью частиц и растворителем. В дисперсии гетита, кроме рассмотренной нами изотропной и одноосной нематической фазы, есть еще двухосная нематическая фаза N_B , смектическая А и колумнарная С-фазы (рис. 12) [35].

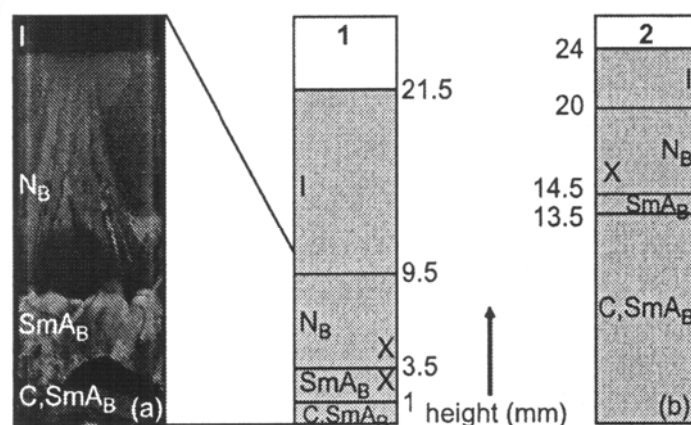


Рис. 12. Поляризационная микрофотография капилляра 1 (a), схематические картины распределения фаз в капиллярах 1 и 2 (b) [35]

Рассмотрим подробнее двухосную нематическую фазу N_B . Возможность ее образования в дисперсиях стержнеобразных и плоских частиц была предсказана теоретически в [36]. Условие ее образования $L/W = W/T$, где L , W и T , соответственно, длина, ширина частиц и температура. Оно было точно выполнено, и поэтому в капиллярах образовывалась сразу фаза N_B , а одноосная нематическая фаза не образовывалась. Двухосная нематическая фаза в капилляре 1 находилась в магнитном поле 3 мТ, направленном перпендикулярно рисунку. Методом МУР было показано, что в этой фазе частицы упорядочены в трех направлениях, но при этом их длинные оси ориентированы по полю. При увеличении поля до 40 мТ степень ориентации частиц увеличивается, но длинные их оси теперь упорядочиваются перпендикулярно полю. В капилляре 2, к которому не прикладывалось магнитное поле, образовались те же фазы, что и в капилляре 1. Этим было доказано, что магнитное поле не влияет на фазовый состав дисперсии.

При фазовом разделении образуется и смектическая A-фаза, на что указывает типичная текстура [34]. Методом МУР удалось определить период слоевой структуры. Он оказался равным 450 нм, что в два раза превышает среднюю длину частиц гетита. По мнению авторов, это указывает на то, что эту фазу образуют длинные частицы.

Интересно, что часто смектическая и колумнарная фазы образуются совместно, что, по-видимому, указывает на отбор длинных частиц для формирования смектика, тогда как другие частицы идут на образование колумнарной фазы, для которой размер частиц не так важен.

В магнитном поле до 40 мТ эта фаза ориентируется длинными осями частиц по полю. Но при напряженности поля 650 мТ смектическая фаза переходит в колумнарную. Снятие поля возвращает смектическую фазу.

В нематической фазе при высоких концентрациях частиц в дисперсии (больше 15 %) наблюдались небольшие гранулированные области другой фазы. Рентгеновские исследования показали наличие в этой фазе гексагонального ориентационного и дальнего позиционного порядка. Авторы интерпретируют эту ситуацию образованием колумнарной прямоугольной двумерной решетки с параметрами $a = 96$ нм, $b = 75$ нм.

Колумнарная фаза возникает и в магнитном поле 1 Т при концентрации 8,5 %. Ее домены выстраиваются перпендикулярно полю (диамагнитная анизотропия отрицательна). Но снятие поля приводит к исчезновению колумнарной фазы.

Фосфаты

Фосфат гадолиния $GaPO_4$ получали обычным методом из растворов $GaCl$ и NaH_2PO_4 при повышенной температуре. Дисперсию осаждали из раствора ацетоном [37]. Для стабилизации дисперсию обрабатывали полиэтиленгликолем. Электронная микроскопия показала, что в дисперсии $GaPO_4$ находится в виде длинных частиц, средний размер которых 125 нм, а ширина 9 нм.

Выше концентрации 460 мг/мл наблюдалось спонтанное фазовое разделение дисперсии на двупреломляющую и изотропную фазы (рис. 13, А). Оптически анизотропная фаза показывает типичную ширен-текстуру (рис. 13, В).

Это говорит о нематическом упорядочении двупреломляющей фазы. В изотропной фазе наблюдались тактоиды (рис. 13, С).

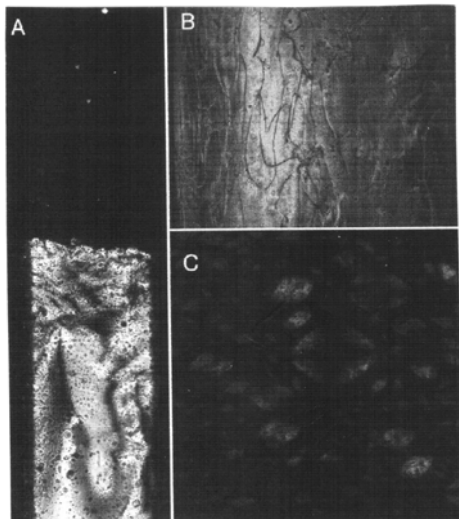


Рис. 13. Текстуры дисперсии GaPO_4 : А – двухфазная область (изотроп–нематик); В – шлирен-текстура нематической фазы; С – тактоиды в изотропной фазе [37]

Поскольку гадолиний является парамагнитным атомом, было интересно поведение этой дисперсии в магнитном поле. Образец представлял собой неупорядоченную нематическую фазу. В магнитном поле 200 мТ образец упорядочивался гомогенно, т. е. директор нематика ориентировался

по направлению магнитного поля. При этом максимальное двупреломление $\Delta n = 4,4 \cdot 10^{-3}$.

Изучение дисперсии методом МУР позволило определить параметр порядка нематической фазы. Он оказался равным 0,95, что предполагает сильное взаимодействие частиц с магнитным полем. Необычно ведет себя в магнитном поле и изотропная фаза – она становится двупреломляющей, и ее Δn увеличивается с ростом напряженности магнитного поля. Но после снятия поля двупреломление исчезает. Причину такого поведения авторы [37] видят в парамагнетизме GaPO_4 .

Фосфат лантана LaPO_4 был получен [38] в две стадии: осаждением смеси прекурсоров La^{3+} и PO_4^{3-} и гидротермальным ростом этих частиц при 150 °С. Полученные частицы имели среднюю длину 252 нм и ширину 11 нм. Устойчивая дисперсия в этиленгликоле была получена при $\text{pH} < 3$ и $\phi < 1\%$.

На рисунке 14 приведены текстуры и схемы полученных фаз. Изотропная фаза наблюдалась ниже объемной доли $\phi = 0,3\%$ (рис. 14, а). При $\phi = 0,92\%$ на фоне изотропной фазы явно просматривались тактоиды (рис. 14, б). При росте средней длины частиц изменяется и вид текстуры двухфазной области. Так текстура, приведенная на рис. 14, б, получена при средней длине 220 нм, а на рис. 14, с – при средней длине 440 нм. Типичная шлирен-текстура приведена на рис. 14, d при $\phi = 1,5\%$. При $\phi = 4,34\%$ и средней длине частиц 1760 нм образуется гексагональная колумнарная фаза. Ее существование подтверждено методом МУР.

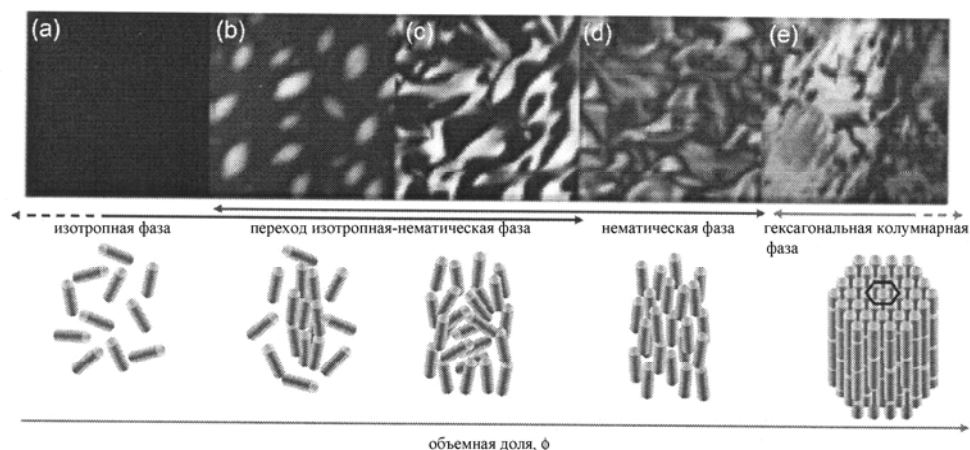


Рис. 14. Текстуры и схемы фаз дисперсии LaPO_4 в этиленгликоле [38]

В работе [39] были исследованы электрооптические свойства нематической и колумнарной фазы. Образцы нематика имели концентрацию $\phi = 1,55\%$, колумнарника – $4,34\%$. Ионная сила была минимальной. Исходная текстура представляла собой свободно ориентированные домены. При приложении переменного электрического поля частотой 400 кГц образцы показывали большое двупреломление. Когда электрическое поле снималось, образцы стремились восстановить первоначальную ориентацию. Интересно, что критические поля ориентации и нематика и колумнарника очень низки, примерно $0,05 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$. Максимальное двупреломление Δn колумнарника $4,4 \cdot 10^{-3}$ и это при $\phi = 4,34\%$. Экстраполяция к значению $\phi = 100\%$ дает $\Delta n = 0,1$.

Наночастицы фосфата циркония $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ представляют собой пластинки гексагональной формы, диаметр которых в среднем $L = 1330 \text{ нм}$ и толщина $D = 2,7 \text{ нм}$. Дисперсия готовилась в деионизированной воде с добавкой гексагидрата тетрабутиламмония для стабилизации [39]. Фазовое разделение, как обычно, наблюдалось в вертикальных капиллярах. Интересно, что вид типичных нематических текстур зависел не только от концентрации дисперсии, но и от отношения $\xi = L/D$ (рис. 15).

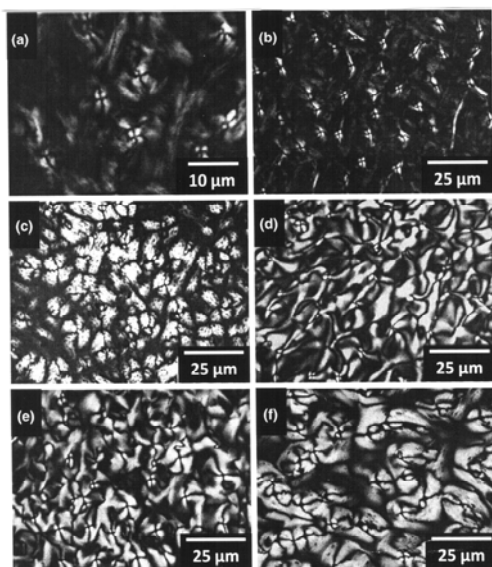


Рис. 15. Шлирен-текстуры дисперсии $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$:
 а – $\xi = 0,0073$, $\phi = 0,0053$; б – $\xi = 0,0050$, $\phi = 0,01$;
 с – $\xi = 0,0039$, $\phi = 0,014$; д – $\xi = 0,0027$, $\phi = 0,02$;
 е – $\xi = 0,0019$, $\phi = 0,042$; ф – $\xi = 0,0011$, $\phi = 0,06$ [39]

Полидисперсность влияет на концентрационную зависимость фазового перехода изотроп – нематик. Интересно, что эта дисперсия, в отличие от других аналогичных дисперсий, является термочувствительной. Фазовая диаграмма этой дисперсии показывает, что наибольшее влияние температура оказывает на переход двухосная фаза – нематик. При этом с ростом температуры растет объемная доля нематической фазы.

Другой важной особенностью является линейная зависимость от температуры переходов объемных долей. Но эта линейная зависимость не параллельна – с ростом температуры двухфазная область расширяется.

Глины

Бентонит принадлежит к семейству монтмориллонитов, которые являются ламеллярными алюмосиликатами. Они набухают при контактах с водой, что обусловлено включением молекул воды между слоями. Полное расслоение приводит к дискообразным частицам толщиной 1 нм и диаметром 30–300 нм в зависимости от вида глины. Эти пластинки несут достаточно большой поверхностный электрический заряд, поэтому при изучении этих суспензий необходимо учитывать электростатическое взаимодействие между частицами, так как оно фактически отвечает за коллоидную стабильность этих дисперсий.

Впервые четкое разделение фаз в суспензии бентонита наблюдал в 1938 г. Лангмюр [40]. Он изучал суспензию бентонита с концентрацией от 1,4 до 2 %. Через довольно продолжительное время эта суспензия в вертикальном капилляре расслаивалась на две части – нижнюю двупреломляющую и верхнюю изотропную. При этом нижняя часть показывала тонкую мозаичную текстуру. Эта часть медленно переходила в двупреломляющий гель, который при старении становился изотропным. Естественно, что Лангмюр не называл суспензии бентонита ЖК – в те годы их называли «тактозоли» или «суперфазы», но он сравнивал их с дисперсиями V_2O_5 и вирусом табачной мозаики, подчеркивая их сходство.

Четкие доказательства ЖК-природы суспензии бентонита были получены только в 1996 г. [41]. Были исследованы текстуры и фазовая диаграмма дисперсии природного бентонита $[\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$.

Разделение фаз наблюдалось в вертикальных капиллярах оптическими методами. Изотропный золь наблюдался до концентрации $0,018 \text{ г/см}^3$ (c_I), выше которой золь переходил в изотропный гель. При дальнейшем повышении концентрации до $0,024 \text{ г/см}^3$ (c_{NI}) изотропный гель переходил в нематическую фазу. Это подтверждается микрофото-

графиями (рис. 16) текстур нематической фазы в вертикальном и горизонтальном капиллярах. На них хорошо видны типичные дисклинации, и их число увеличивается с ростом концентрации бентонита. В изотропной гелевой фазе при встряхивании легко появляется дупреломление, вызванное течением.

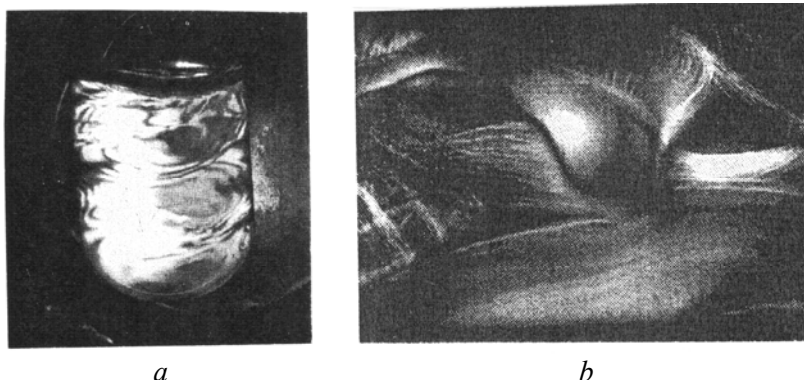


Рис. 16. Микрофотографии текстур нематической фазы дисперсии бентонита в вертикальном (а) и горизонтальном (б) капиллярах; концентрация $0,043 \text{ г/см}^3$ [41]

Авторы работ [41] специально подчеркивают трудности работы с нематическим гелем – для достижения термодинамического равновесия ему требуется длительное время. Этим объясняется тот факт, что двухфазную область вблизи c_{NI} удалось наблюдать только в редких случаях. По той же причине не наблюдались тактоиды.

Была построена фазовая диаграмма суспензии бентонита в координатах объемная доля глины – концентрация NaCl (ионная сила). Она показывает переходы золь–гель и фазовые переходы изотроп–нематик. Для бентонита эта концентрация равна $\approx 0,3$ моль/л. Очень удивительно, что в случае бентонита нематическая фаза стабилизируется при возрастании ионной силы: возрастание ионной силы индуцирует и флокуляцию, и фазовый переход изотроп–нематик, который наблюдается при более низкой концентрации глины. Если следовать по вертикальной линии диаграммы и, например, стартовать от жидкой суспензии бентонита (1,5 мас. %) в чистой воде, то при концентрации NaCl 0,02 моль/л суспензия является изотропным гелем, а при концентрации NaCl 0,1 моль/л она становится дупреломляющим гелем. Следовательно, добавление некоего количества соленой воды к изотропному гелю бентонита при концентрации вблизи фазового перехода нематик–изотроп приводит к индуцированию фазового перехода.

Нематическая фаза обнаружена у еще одной глины семейства монтмориллонита – лапонита $[(\text{Na}_2\text{Ca})_{x/2}(\text{Li}_x\text{Mg}_{3-x})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{zH}_2\text{O}]$. Дисперсия лапонита является классическим объектом изучения реологии коллоидных суспензий глин. Ее макроскопическая структура аналогична структуре бентонита – частицы имеют дисковидную форму с диаметром 30–40 нм и толщиной от 1 до 3,5 нм. Как и в случае бентонита, нематическая фаза наблюдается в геле лапонита выше концентрации $c_{NI} = 0,020 \text{ г/см}^3$. Гелевая фаза образуется при концентрации $c_G = 0,009 \text{ г/см}^3$. Фазовая диаграмма лапонита также аналогична фазовой диаграмме бентонита. Но в отличие от бентонита нематическая фаза лапонита не чувствительна к концентрации NaCl.

Было изучено [42] поведение вязкоупругих свойств, дупреломления и набухания в области фазовых переходов в зависимости от концентрации лапонита и ионной силы. Так, модуль упругости растет с увеличением концентрации лапонита, достигая максимума в точке перехода золя в гель. Дупреломление линейно растет с ростом концентрации нематического геля и ионной силы. Интересно ведет себя осмотическое давление. В области изотропного геля оно не зависит от концентрации глины, но в нематической фазе резко растет с увеличением концентрации. Структурное дока-

зательство существования нематической фазы в гелевой фазе лапонита получено методом МУР. Этим методом удалось определить параметр порядка S . Его значение $S = 0,55$ типично для лиотропных ЖК.

ЖК-мезофазу в суспензии монтмориллонита натрия $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$ обнаружил в 1956 г. Эмерсон [43]. Образцы готовились следующим образом. Na-монтмориллонит помещался в раствор NaCl в вертикальном капилляре. Полученную суспензию медленно высушивали, отбирали слой размером примерно 0,3 см, помещали его в плоский капилляр и добавляли несколько капель раствора NaCl. Такой образец показывал полосатую текстуру на фоне двупреломляющего геля.

Эмерсон приводит структурные параметры твердого монтмориллонита, которые получили Росс и Хендрикс. Структурными элементами являются пластинчатые частицы длиной 1500 Å и шириной 9,6 Å. Они расположены параллельно слоистой структуре, но свободно ориентированы в перпендикулярном направлении. Сравнивая эти размеры с толщиной полос текстуры, Эмерсон пришел к выводу, что пластинки расположены в полосах, но наклонены по отношению к их поверхности на угол 20°.

В последние годы дисперсии Na-монтмориллонита изучались довольно интенсивно. Они были тщательно исследованы методами МУР, малоуглового нейтронного рассеяния и нейтрографии. Структурная единица геля представляет собой пластинку с размерами: длина 250–300 нм, толщина 1 нм. Фазовая диаграмма похожа на диаграмму лапонита. Поскольку гелевая фаза обладает двупреломлением, ее считают нематической фазой. В других случаях двупреломление возникает при концентрациях выше, чем переход золь-гель. В этих случаях можно говорить о двух типах гелей – изотропном и двупреломляющем. На рис. 17 приведена текстурa дисперсии при прямом ее наблюдении с помощью флуоресцентного микроскопа [44]. На фотографии стрелками показаны дефекты полосатой структуры: 1 и 2 – узел из нескольких полос с углом наклона 110°, 3 и 4 – петлеvidная складка.

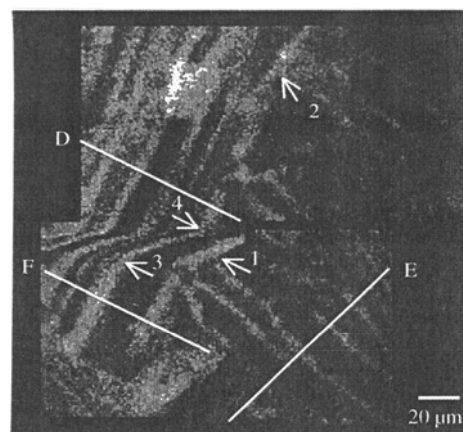


Рис. 17. Микрофотография текстуры дисперсии монтмориллонита:

линии F , D и E – направления, по которым осуществлялось сканирование; стрелками показаны дефекты полосатой текстуры [44]

В отличие от слоистых глин семейства монтмориллонита, имоголит $(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой полые трубки диаметром 25 Å и длиной несколько тысяч ангстрем. Обычно исследователи работали с синтетическим имоголитом. Но ЖК-свойства дисперсий этой глины были подробно изучены на природных образцах [45]. Гель имоголита был получен ультразвуковым диспергированием в воде при pH 3,5. Затем раствор был центрифугирован до осаждения нерастворимой части, а верхнюю часть упаривали до концентрации 0,4 мас. %. Природа анизотропных фаз определяется средним молекулярным весом имоголита, но она достаточно сложна и во многом дискуссионна. Достаточно сказать, что типичная фаза показывает холестерическую текстуру, тогда как имоголит не является хиральным.

В дисперсии с начальным $M_w = 1,87 \times 10^6$ (средняя длина частиц 4250 Å) найдены две последовательные по концентрации анизотропные фазы. Обе анизотропные фазы показывают схожие текстуры, в которых с большим трудом удается разглядеть слоистые структуры. При этом нижняя фаза более упорядочена, чем фаза верхняя, хотя средние молекулярные веса этих фаз незначительно отличаются друг от друга.

Слоистые текстуры исследованных дисперсий позволили вычислить шаг спирали структур. Шаг спирали этих дисперсий изменяется от единиц до десятков микрон.

Внутренняя структура анизотропных дисперсий имоголита изучалась с помощью электронной микроскопии [45]. Она представляет собой типичную фибриллярную структуру цилиндров с толщиной фибрилл 5–30 нм. Расстояние между центрами цилиндров 2,8 нм. Было показано, что ряд образцов этой дисперсии имеют ярко выраженную слоистую структуру с периодами 100, 15,6, 10 и 6,5 Å. На рис. 18 приведена такая структура с шагом 6,5 Å.

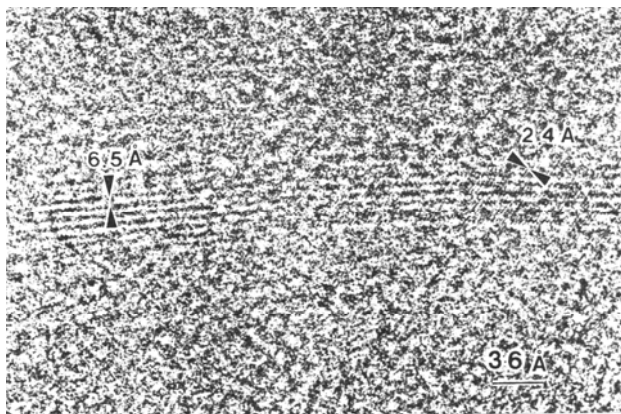


Рис. 18. Электронная микрофотография строения дисперсии имоголита F [45]

Для объяснения возникновения слоистой структуры была предложена модель [45], согласно которой структурной единицей холестерической мезофазы является «плот», состоящий из четырех трубок имоголита. Если упаковка «плотов» повернута на $75,6^\circ$, то будет наблюдаться периодичность 6,5 Å, если же на угол $66,5^\circ$, то слоистая структура будет иметь периодичность (в зависимости от направления наблюдения) 10 и 15,6 Å. Угол упаковки «плотов» определяется концентрацией имоголита в дисперсии.

Электрические свойства дисперсий имоголита начали изучать сравнительно недавно [46]. Исследована зависимость индуцированного двупреломления разных дисперсий имоголита от напряженности электрического поля. Найдено, что электрическое двупреломление положительное. Максимальное двупреломление линейно растет с увеличением концентрации имоголита, но оно быстро

уменьшается с возрастанием концентрации добавленной соли NaCl и AgNO₃, слабо зависит от pH раствора и максимально в чистой воде. Кроме того, была определена анизотропия электронной поляризуемости ($\Delta\alpha$) имоголита в чистой воде. Используя эти значения, удалось построить кривую анизотропии электронной поляризуемости как функции электрического поля: ($\Delta\alpha$) быстро уменьшалась с ростом поля. Этот эффект авторы объясняют ориентацией частиц имоголита.

Совсем недавно было показано [47], что дисперсия еще одной глины – сепиолита – проявляет ЖК-свойства. Сепиолит $\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ слоистый минерал, состоящий из тетрагональных силикатных слоев, связанных с октаэдрическими слоями, содержащими магний. Между этими слоями легко внедряются различные ионы и вода. Нематическую фазу образуют дисперсии природного сепиолита, приготовленного диализом в растворе NaCl с последующей седиментацией. Фазовое разделение наблюдалось в вертикальных капиллярах.

В дисперсиях сепиолит образует вытянутые частицы длиной от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон. Частицы имеют квадратные сечения со сторонами 10–30 нм. Для стабилизации в дисперсии вводился анионный полиэлектролит – полиакрилат натрия и хлорид натрия. Нематическая фаза проявляется при концентрациях глины выше 7 вес. % в широком диапазоне концентраций NaCl. При постоянной концентрации NaCl нематическая объемная доля линейно растет с концентрацией глины.

Как и в других дисперсиях глин, показано, что короткие частицы концентрируются в изотропной фазе, а длинные – в нематической фазе. Все исследованные образцы, независимо от фазности, с течением времени переходят в гель. При концентрации NaCl 10^{-4} моль/л гель образуется через 12 дней, а при концентрации 10^{-5} моль/л – через 20 дней. В связи с этим возникает вопрос о наличии ЖК-фаз в этих гелях.

Еще одна глина – нонтронит ($\text{Si}_{7,55} \text{Al}_{0,16} \text{Fe}_{0,29} (\text{Al}_{0,34} \text{Fe}_{3,54} \text{Mg}_{0,05}) \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Na}_{0,72}$) – в дисперсиях образует нематическую фазу [48]. Она принадлежит к семейству монтмориллонита, в котором атомы алюминия замещены ионами трехвалентного железа. Исследована дисперсия, содержащая частицы длиной 147 нм и шириной 52 нм. Эта дисперсия стабильна в течение года при концентрации электролита 10^{-4} моль/л.

При объемной доле нонтронита $\varphi < 0,6\%$ дисперсия изотропна, при $\varphi \geq 0,2\%$ при течении возникает двупреломление, в диапазоне $0,6 < \varphi < 0,8\%$ дисперсия двухфазная с четким разделением на нижнюю двупреломляющую фазу и верхнюю изотропную, при $\varphi \geq 0,83\%$ образуется двупреломляющий гель.

Фазовая диаграмма в координатах «концентрация электролита – объемная доля глины» показывает наличие узкой области чистой нематической фазы и достаточно широкую область двупреломляющей гелевой фазы. Для подтверждения нематического характера упорядочения в дисперсиях использовался метод МУР.

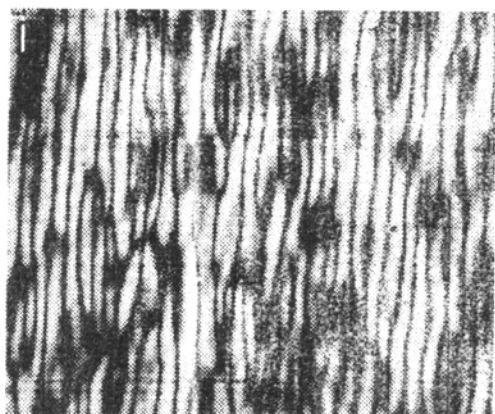


Рис. 19. Магнитогидродинамические домены в дисперсии нонтронита [48]

Кроме того, в нематической фазе наблюдалась хорошая ориентация в магнитном поле 1 Т, и

впервые на дисперсиях глины наблюдались магнито-гидродинамические домены (рис. 19), возникающие при резком изменении ориентации магнитного поля.

Молибденоселенит лития

$\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ является представителем так называемых фаз Шевреля, общая формула которых MMo_6X_8 , где $\text{M} = \text{Li}, \text{Ag}, \text{Cu}$ и др., а $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ и др. Эти фазы интересны тем, что обладают сверхпроводимостью.

Структура $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ представляет собой стопку димеризованных единиц Mo_3Se_3 , в результате чего образуется минеральный полимер $[\text{Mo}_6\text{Se}_6]^{2-}$. Этот полимер является структурной единицей в дисперсии высокополярных растворителей диметилформамида (ДМФА) и ДМСО. Частицы представляют собой длинные (~100 нм) волокна толщиной ~0,5 нм. Эти длинные частицы хорошо упорядочиваются при течении.

Нематическая фаза дисперсии $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ в ДМФА была обнаружена в 1993 г. группой Дэвидсона [49]. Она наблюдается в диапазоне концентраций от 0,04 до 0,1 моль/л, где дисперсия является золем. На рис. 20 приведена текстура нематической фазы золя. Хорошо видна типичная шлирен-текстура с дисклинациями, которые показаны схематически.

Интересно, что при добавлении ацетонитрила дисперсия становится гелем, но нематические свойства остаются. Исследование этих фаз с помощью МУР подтвердили существование нематического упорядочения.

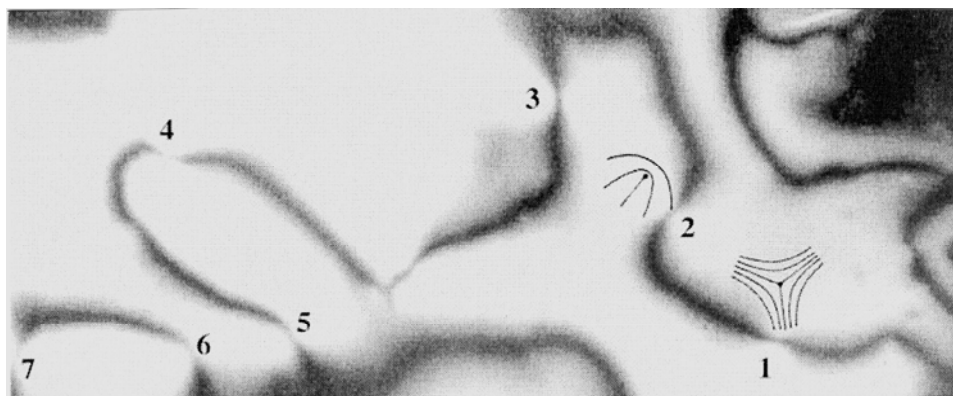


Рис. 20. Шлирен-текстура нематического золя $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ в ДМФА, концентрация 10 моль/л. Цифрами помечены дисклинации [49]

Селенид кадмия

Наночастицы CdSe были получены пиролизом металлоорганических прекурсоров Cd и Se в горячей поверхностно-активной смеси. В дисперсии в циклогексане наночастицы имели форму стержней разной длины (3–70 нм) и разной толщины (3–7 нм). Фазовое разделение, как обычно, наблюдалось в вертикальных капиллярах. Донная концентрированная фаза показывала типичные нематические текстуры [50].

Подробное исследование текстур проводилось в плоских капиллярах. Образец с концентрацией 88 вес. % содержал частицы средней длины

49 нм и толщины 3,8 нм. Его текстуры приведены на рис. 21. На рис. 21, *a* показана текстура дисперсии, в которой в изотропном растворе плавают множество нематических капель. Это начальная стадия фазового разделения через день после гомогенизации. Через месяц после полного фазового разделения (рис. 21, *b*) ясно видны нематическая текстура и тактоиды в изотропной фазе. Дальнейшая эволюция шлирен-текстуры показана на рис. 21, *c* и *d*. Там хорошо видно образование типичных дисклинаций. Анализ этих дисклинаций позволил авторам [50] сделать вывод о том, что дисперсия CdSe должна иметь большие константы упругости.

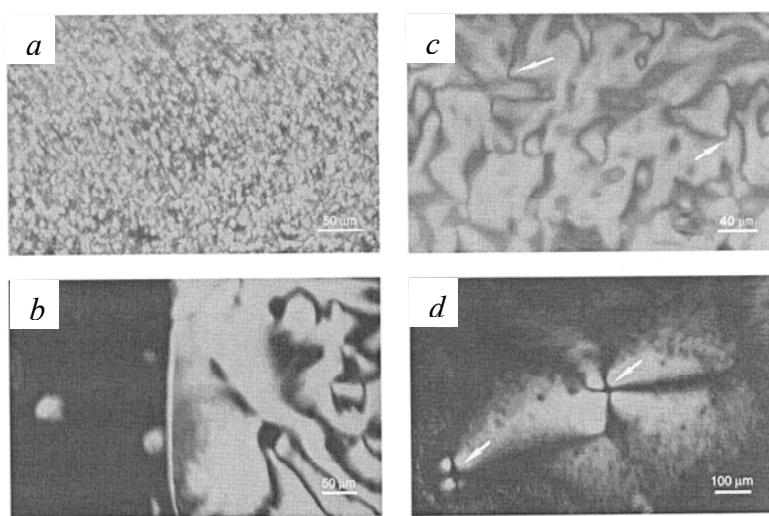


Рис. 21. Текстуры дисперсии CdSe в циклогексане:

- a* – начало фазового разделения через день после гомогенизации;
b – двухфазная область – справа шлирен-текстура нематика, слева тактоиды в изотропе;
c – шлирен-текстура с дисклинацией 1/2; *d* – шлирен-текстура с дисклинацией 1 [50]

Изучение этих дисперсий рентгеновским методом и методом МУР, а также с помощью электронной микроскопии подтвердило существование нематической фазы в дисперсии CdSe в толуоле и образование смектической А-фазы в тонких слоях. Эту фазу наблюдали методом электронной микроскопии, но при добавлении в толуол бутилового эфира. При этом утверждалось, что в смектических слоях существует гексагональная упаковка, а дипольные моменты частиц расположены антипараллельно.

Смектики и колумнарики

Двуокись кремния

Лиотропные мезофазы, содержащие SiO₂, давно использовались для получения мезокристал-

лов с заданными свойствами. При этом использовались как неорганические, так и органические растворители.

Типичные мезофазы наблюдались в растворе, в котором поливинилпирролидон в пентаноле смешивался с этанолом, водой и цитратом натрия. В этот раствор добавлялся тетраэтил ортосиликат [51]. Частицы SiO₂ имели стержнеобразную форму, длина и ширина которых зависела от времени фазового разделения и от концентрации тетраэтил ортосиликата. Концентрация последнего 1,9 г/мл. Средние размеры частиц – длина от 300 нм до 3 мкм, диаметр от 200 – до 300 нм. На рис. 22 приведены текстуры полученных мезофаз. Изотропная фаза (*a*) наблюдалась в дисперсии частиц длиной 2,3 мкм и шириной 640 нм.

При приложении электрического поля ($0,2 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$) образовывалась паранематическая фаза (b). Сметическая фаза без поля наблюдалась для частиц длиной $1,4 \text{ мкм}$ и шириной 280 нм в горизонтальной ячейке (c), в вертикальной ячейке (d). Подробное исследование дисперсии с помощью рентгеновского микроскопа показало, что на самом деле сметическая фаза является наклонной фазой C.

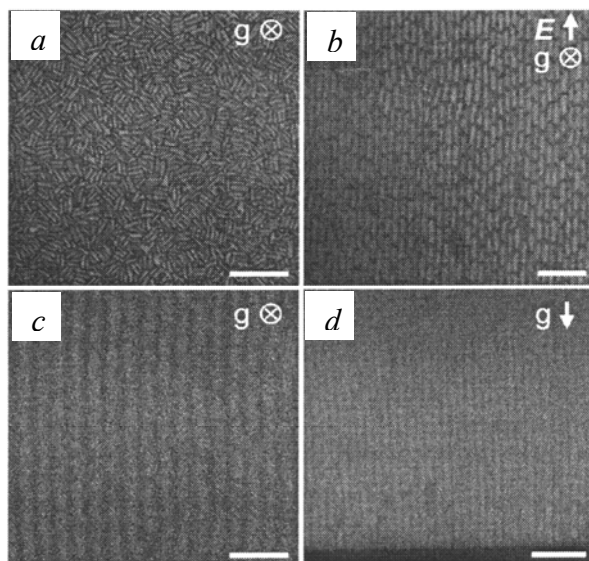


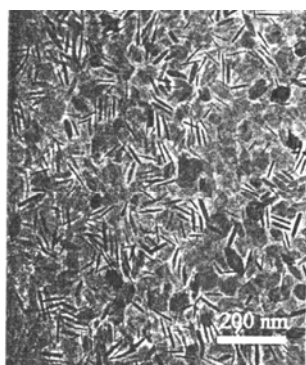
Рис. 22. Текстуры дисперсии SiO_2 (пояснения в тексте). В правом верхнем углу показаны направления гравитации и электрического поля [51]

Гидроокись никеля

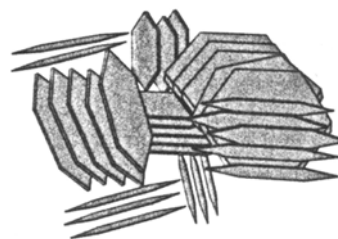
ЖК-свойства дисперсии $\text{Ni}(\text{OH})_2$ были обнаружены в 1998 г. [52]. Они были получены обычным способом – осаждением разбавленного раствора нитрата никеля гидроокисью аммония. Дис-

персия состоит из гексагональных пластинок $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Средний диаметр частиц $50\text{--}80 \text{ нм}$. Метод МУР и подробное исследование влияния на структуру сдвиговых деформаций показали, что гексагональные частицы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ расположены в дисперсии упорядоченно, образуя две структуры – колумнарную и слоистую. В исходном состоянии в результате фазового разделения колумнарная фаза в дисперсии занимает $67,4 \%$. Остаток состоит из менее упорядоченной фазы. При низкой скорости сдвига эта колумнарная фаза упорядочивается так, что колонки располагаются по направлению течения. При возрастании скорости сдвига образец показывает слоистую фазу, в которой слои ориентируются нормально к направлению градиента сдвига. При высокой скорости сдвига картина более сложная. При росте скорости сдвига слоистая структура переходит в промежуточную и только затем в колумнарную фазу. Эти эксперименты ясно показывают, что структуры дисперсии очень лабильны и могут изменяться даже в процессе приготовления образцов.

В экспериментах по изучению структур дисперсии методом электронной микроскопии быстро замороженных образцов была найдена [53] новая кубатическая («cubatic») фаза. Она обнаружена в дисперсии, в которой концентрация $\text{Ni}(\text{OH})_2$ была $20 \text{ вес. } \%$. Ее текстура приведена на рис. 23, a. Хорошо видно, что она представляет собой неупорядоченную структуру доменов, в каждом из которых частицы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ наложены друг на друга своими плоскостями. Однако сами домены ориентированы в дисперсии произвольно, как показано на рис. 23, b. Хаотическая ориентация доменов делает дисперсию оптически изотропной.



a



b

Рис. 23. Кубатическая фаза дисперсии $\text{Ni}(\text{OH})_2$:
a – микрофотография текстуры образца с концентрацией $29 \text{ вес. } \%$, полученная электронной микроскопией быстро замороженного образца; b – схема упаковки частиц в доменах [53]

β -Оксигидроокись железа

Еще в 1925 г. Цохер [11], наблюдая за старым золем оксида железа в воде, заметил, что донная фаза обладает двупреломлением и разделена на слои, которые при отражении падающего света переливаются всеми цветами радуги. Эти слои Цохер назвал радужными (шиллеровскими) слоями.

На рисунке 24 показана фотография этой капли, на которой хорошо видно, что она представляет собой систему слоев. Расстояние между слоями Цохер оценил с помощью рассеяния света в 550 нм. Такое строение этого золя представлялось Цохеру естественным, так как было известно, что частицы оксида железа имеют шайбообразную форму.

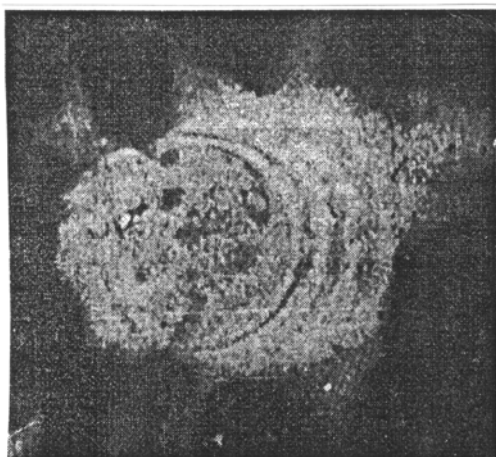


Рис. 24. Капля со ступеньками в дисперсии $\text{FeO}(\text{OH})$ [11]

Ясность внесли дальнейшие работы. Оказалось, что полученные Цохером образцы являются дисперсиями $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$. Подробные исследования этих дисперсий были проведены поляризационно-оптическим методом, а также электронной и атомно-силовой микроскопией (АСМ) [54, 55].

В первых электронографических исследованиях группой Ватсона [54] было показано, что в дисперсии кристаллы в своих сечениях квадратные (сторона 550 Å). Они построены из тонких, длинных, полых кристаллических стержней («субкристаллов»), которые упакованы параллельно с шагом 60 Å. Толщина «субкристалла» порядка 30 Å. Кристаллы упаковываются параллельно в слои, отстоящие друг от друга на расстоянии сравнимом с длиной волны видимого света. Это и есть радужные слои – смектическая структура.

Маеда с соавторами [56] подтвердили, что структурными элементами дисперсии $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ являются тетрагональные частицы акаганеита квадратного сечения со стороной ~500 Å и длиной ~4000 Å. Но в противоположность данным группы Ватсона эти частицы упаковываются в слоях так, как в классических смектиках, т. е. их длинные оси перпендикулярны плоскости слоев. Сами удивительно ровные, смектические плоскости хорошо видны на рис. 25.

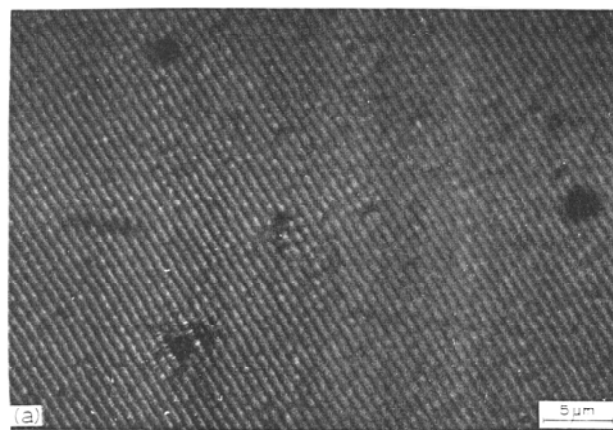


Рис. 25. Смектические плоскости дисперсии $\text{FeO}(\text{OH})$ [54]

Что же касается структуры смектических слоев, то Маеда и соавторы [56] считают ее похожей на структуру смектика В, в которой структурные единицы образуют квадратную решетку. Основанием для такого вывода послужил факт обнаружения радужной окраски при освещении и наблюдении в направлении плоскости слоев. Этот эффект возможен в случае, когда сами частицы упаковываются в пространственную решетку, причем расстояния между ними сравнимы с длиной волны света.

Новые данные о структуре $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ удалось получить совместным использованием методов электронной микроскопии и АСМ [55]. Прежде всего, уточнена форма частиц $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ – она в целом согласуется с данными Ватсона, но никаких «суперкристаллов» нет, полых кристалликов тоже нет, но слои неоднородны и построены из «доменов» – конгломератов частиц. Эта ситуация показана на рис. 26. Большинство горизонтальных слоев построены из доменов I, которые показаны сбоку на рис. 26, а и в центральной части рис. 26, b.

Эти слои содержат более 100 частиц, хотя их число часто достигает 10^4 . Расстояния между этими слоями порядка длины волны видимого света, и они дают препарату радужную окраску. Вертикальные домены II и III хорошо видны в правой и левой частях рис. 26, *b*. Слои с такими доменами не показывают радужной окраски.

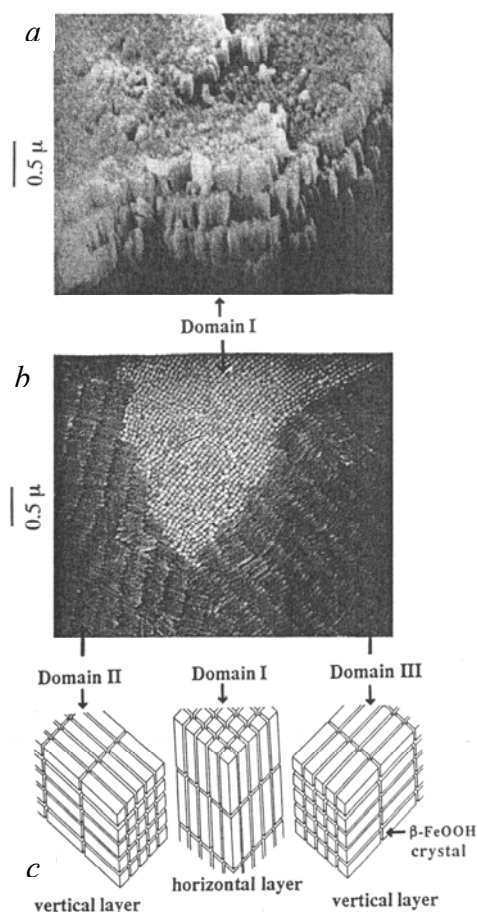


Рис. 26. Строение смектических слоев дисперсии β -FeO(OH) [55]

Вольфрамовая кислота

В 1929 г. Цохер и Якобсон обнаружили [57], что при получении H_2WO_4 из раствора Na_2WO_4 и соляной кислоты образованный осадок обладает радужной окраской, как и дисперсии β -FeO(OH). Это говорило о том, что и структура полученной дисперсии является слоистой.

Цохер и Якобсон считали, что частицы H_2WO_4 имеют форму диска с диаметром 3–4 мкм, толщиной 1 мкм. Частицы несут отрицательный заряд и сильное двупреломление. Они осаждаются

на дно сосуда, образуя систему «стопки монет», т. е. слоистую структуру, приводящую при отражении свете к радужному рассеянию. Измерение длины волны рассеянного света показало, что расстояние между слоями частиц лежит в пределах 0,2–0,7 мкм. Оно зависит от концентрации и содержания в дисперсии электролита. Так, при разбавлении дисперсии в 40 раз цвет дисперсии изменялся от синего к зеленому. Такое же изменение цвета происходило при повышении pH от 3,7 до 6,2. Добавление электролитов NaOH, HCl и NaCl также вызывает изменение цвета. Было найдено, что рост концентрации электролита приводит к уменьшению расстояния между слоями в среднем от 0,45 до 0,22 мкм для всех электролитов. Оказалось, что расстояние между слоями зависит от числа слоев, лежащих друг на друге. Так, увеличение числа слоев от 80 до 800 приводит к сокращению расстояния между слоями от 0,62 до 0,45 мкм. Диэлектрическая проницаемость растворителя также оказывает влияние на расстояние между слоями.

Первые электронномикроскопические исследования [58] позволили получить представление о строении частиц H_2WO_4 и эволюции их формы в дисперсии. На рис. 27 представлены соответствующие фотографии. Непосредственно после образования дисперсии видны тонкие прозрачные пластинки однородной эллиптической формы размером 0,2–0,3 мкм. Сразу же после их образования частицы быстро растут в длину и ширину. Эти частицы авторы [58] относят к типу А (рис. 27, *A*). Они проявляют слабое положительное двупреломление и одинаковую анизотропию формы. Вполне возможно, что это небольшие тактоиды, так как их края не ровные, а зазубренные, что можно интерпретировать, как выход смектических слоев – истинных структурных единиц. В процессе старения образуются частицы (рис. 27, *D*) в виде тонких совершенно правильной формы прямоугольных кристаллов. Сравнение дифрактограмм этих частиц с частицами типа А показало, что по своей внутренней структуре они существенно различны. При небольшом времени старения образуются частицы промежуточной формы. Они определяются как тип В (рис. 27, *B*) и тип С (рис. 27, *C*). К первому типу авторы [58] отнесли частицы с прямыми плоскопараллельными ребрами в средней части, но с эллипсовидными концами. Ко второму типу они отнесли восьмиугольные частицы с прямыми ребрами. Наблюдалась и частицы неправильной формы, а также двойники и тройники, но, как правило, они получались из не стандартных дисперсий.

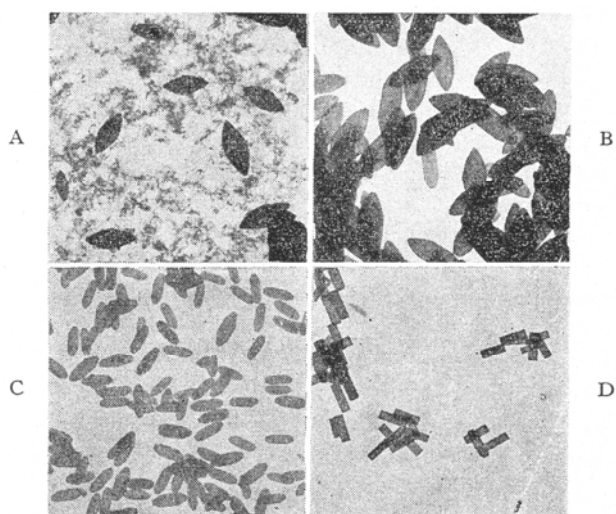


Рис. 27. Электронная микрофотография частиц дисперсии H_2WO_4 [58]

Интересно, что наблюдается изотермический переход между частицами разных типов. Преимущественное направление перехода $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$, хотя наблюдается и переход $A \rightarrow D$. Эти переходы сопровождаются непрерывным удлинением частиц. Методом электронной микроскопии удалось определить параметры частиц дисперсии. Частицы имеют следующие размеры: тип А – длина 11,7 мкм, ширина 4,05 мкм, толщина 0,15 мкм; тип В – длина 14,6 мкм, ширина 5,0 мкм, толщина 0,35 мкм. Размер частиц типа D измерить не удалось.

Что касается формы частиц H_2WO_4 , то, как мы видели, она разнообразна. Оказалось, что получают и квадратные кристаллы. Они наблюдались в результате реакции Na_2WO_4 с соляной кислотой при нагревании. По-видимому, это ранние стадии роста продолговатых частиц.

Существенный вклад в изучение формы и размеров частиц дисперсии H_2WO_4 внесли японские ученые Фурусава и Хашизу [59]. В основном их усилия были направлены на изучение зависимости формы и ассоциации частиц от химического состава дисперсии. При добавлении в дисперсии электролитов частицы объединяются в агрегаты по две, три и более частиц. Авторы определили критические концентрации агрегации для целого ряда электролитов – солей и кислот. Интересно, что при любом виде агрегации расстояние между частицами примерно одинаково и равно 120 нм.

Текстуры смектической фазы дисперсии H_2WO_4 проявлялись при концентрации NaCl $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вначале образуется неориентированная фаза, которая представляет собой плотно упакованные большие прямоугольные частицы. Они показывают мерцание в результате броуновского движения, которое состоит во вращении частиц вокруг длинных осей. При концентрации электролита 10^{-3} моль/л образуется типичная слоистая неориентированная текстура, а при небольшом увеличении концентрации NaCl – упорядоченная слоистая структура. В последней текстуре наблюдается двумерная периодичность с периодами 1,1 мкм и 3,5 мкм, соответственно. Эта текстура обладает небольшим ($\Delta n = 0,2$) двупреломлением.

Фосфатоантимонатная кислота

Кристаллическая кислота $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ имеет слоистую структуру, слои в которой связаны между собой ковалентными связями. Кристаллы легко растворяются в воде и в полученной дисперсии образуют систему одномерных слоев толщиной 1 нм и диаметром 300 нм. Фазовое разделение в вертикальных капиллярах (рис. 28) показывает образование нескольких фаз [60].

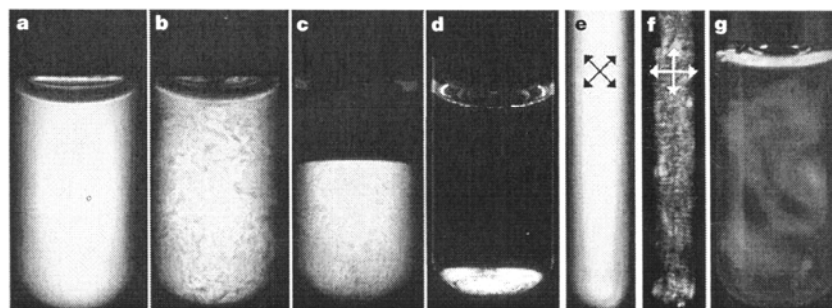


Рис. 28. Фазовое разделение дисперсии $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$:

(a–e) – изотропная фаза, которая в c и d кажется темной: a – объем 2 мл занимает двупреломляющий гель; b – объем 2 мл занимает двупреломляющая жидкая фаза; c – объем 2 мл занимает двухфазная область; d – объем 2 мл занимает двухфазная область; e, f – образцы, упорядоченные магнитным полем в двух различных ориентациях скрещенных поляризаторов; g – образец в неполяризованном свете [60]

При объемной доле кислоты более 1,78 % образуется двупреломляющий гель, в интервале 1,78–0,75 % наблюдается гелевая двупреломляющая жидкая фаза, при меньшей объемной доле кислоты в нижней части капилляра находится двухфазная область, а в верхней части – изотропная жидкость.

Фазовая диаграмма в координатах «объемная доля кислоты – концентрация NaCl» показывает четыре области – область флокуляции при высокой концентрации соли, двухфазную область и две ламеллярные фазы. Их структура установлена методом МУР. Плоские частицы кислоты имеют значительный боковой размер (не менее 300 нм) и при разных концентрациях остаются плоскими. Толщина слоев примерно 1,05 нм и сравнима с толщиной слоев в кристаллической фазе.

Было показано, что ламеллярные дисперсии легко упорядочиваются сдвиговым течением и магнитным полем. При сдвиговом течении плоские частицы выстраиваются своими плоскостями параллельно течению. В магнитном поле частицы ориентируются плоскостями перпендикулярно полю.

Гексаниобат калия

$K_4Nb_6O_{17}$ привлек внимание своим необычным поведением в водной дисперсии с гидроокисью тетра(*n*-бутил)аммония. В этой дисперсии $K_4Nb_6O_{17}$ образует трубки диаметром 15–30 нм и длиной 0,1–1 мкм. Но при определенных условиях эти трубки разворачиваются и превращаются в листы. То же самое происходит при добавлении в водный раствор $K_4Nb_6O_{17}$ гидрохлорида пропиламмония. Такая дисперсия при добавлении серной кислоты превращается в гель. Естественным следствием приведенных выше работ явилось обнаружение в этой дисперсии ЖК-свойств [61].

Были приготовлены дисперсии разной концентрации, содержащие частицы разной длины и толщиной примерно 2 нм. Все эти дисперсии показывают типичные анизотропные текстуры (рис. 29). Однако тип мезофазы определить не удалось, хотя, учитывая форму частиц $K_4Nb_6O_{17}$, это, скорее всего, смектическая фаза. При этом найдено, что дисперсии образуют три фазы – изотропную фазу, двухфазную область (изотроп – ЖК) и ЖК-фазу.

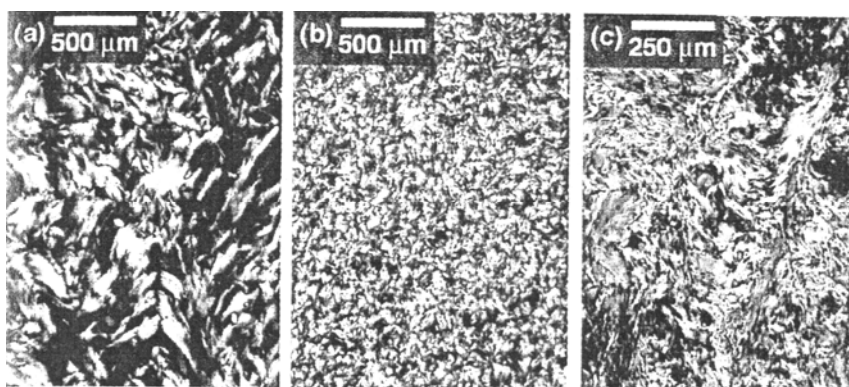


Рис. 29. Текстуры дисперсии $K_4Nb_6O_{17}$ с частицами разной длины: (a) 7,8 мкм, (b) 1,9 мкм, (c) 0,15 мкм [61]

Критические концентрации фазовых переходов зависят от длины частиц. Небольшие частицы (до 1,9 мкм) образуют только изотроп и двухфазную область, длинные частицы – все три фазы.

Халькогенидные фосфаты калия

Речь идет о соединениях $KNiPS_4$ и $KPdPS_4$. Они представляют собой бесконечные анионные цепи $\infty[MPS_4]$. Эти соединения хорошо растворимы в полярных органических растворителях, таких как ДМФА и ДМСО. Образовавшиеся дисперсии являются золями, но при концентрации 0,02 моль/л они становятся изотропными гелями [62]. Однако при течении в процессе приготовления образцов

возникают двупреломляющие текстуры. На рис. 30 в качестве примера приведена такая текстура.



Рис. 30. Текстура, возникающая при течении дисперсии геля $KPdPS_4$ в ДМФА [62]

Электронная микроскопия показала, что KPdPS_4 в дисперсии образует слоистую структуру. Образец для исследования был приготовлен испарением растворителя в дисперсии KPdPS_4 в ДМФА при концентрации 10^{-6} моль/л (золь). Расстояние между слоями 3,5 Å, что говорит о гексагональной упаковке слоев.

Заключение

Из приведенного выше обзора понятно, что исследования неорганических лиотропных ЖК – это только первый этап нового тренда. Сейчас все сконцентрировано на поиске методов получения и изучения макроструктуры этих мезофаз. Но работ, посвященных исследованию поведения этих кристаллов в электрических и магнитных полях, изучению их оптических свойств, очень мало. А это поведение главное для ЖК. Необходимо выяснить, как в таких ЖК проявляются упругие свойства, не будут ли деформироваться сами структурные единицы – частицы кристаллов? При изучении влияния магнитных полей здесь ждут интересные эффекты – ведь среди минеральных ЖК есть не только диамагнетики, но и парамагнетики и ферромагнетики. Интересно и поведение сегнетоэлектрических минеральных ЖК в электрических полях. Наконец, фазовые переходы. Почти все минеральные ЖК атермичны, но их концентрационные переходы весьма необычны, поскольку они зависят от полидисперсности частиц и их поверхностных электрических зарядов.

Это все впереди. Но уже сейчас просматриваются два направления их практического использования, которые дадут резкий толчок дальнейшим исследованиям.

Первое, и о нем мы говорили в этом обзоре, – мезофазы помогают получать ориентированные наночастицы, которые потом используются в нанотехнологиях.

Второе – это получение новых композитных материалов, состоящих из минеральных и органических ЖК [63, 64]. Эти композиты уже используются для получения катализаторов, полупроводниковых, ферромагнитных, сегнетоэлектрических и оптических элементов и т. п. Здесь нужно ждать интересных результатов.

Список литературы / References

- Davidson P., Batah P., Gabriel J.C.P., Livage J., Sanchez C., Bourgaux C. Mineral liquid crystalline polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 1997, **22**, 913–936.
- Sonin A.S. Inorganic lyotropic liquid crystals. *Colloid Journal*, 1998, **60** (2), 149–172.
- Sonin A.S. Inorganic lyotropic liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8** (8), 2557–2574.
- Gabriel J.C.P., Davidson P. New trends in colloidal liquid crystals based on mineral moieties. *Adv. Mater.* 2000, **12** (1), 9–20.
- Gabriel J.C.P., Davidson P. Mineral liquid crystals from self-assembly of anisotropic nanosystems. *Top. Curr. Chem.*, 2003, **226**, 119–172.
- Davidson P., Gabriel J.C.P. Mineral liquid crystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2005, **9**, 377–383.
- Lekkerkerker H.N.W., Vroege G.J. Liquid crystal phase transitions in suspensions of mineral colloids: new life from old roots. *Philos. Trans. R. Soc. A*, 2014, **371**, 1–20.
- Livage J. Vanadium pentoxide gel. *Chem. Mater.*, 1991, **3** (4), 578–593.
- Baffer N., Adelbert P., Livage J., Haesslin H.J. Small angle neutron scattering study of vanadium pentoxide gels swelling. *Coll. Interface Sci.*, 1991, **141** (2), 467–474.
- Davidson P., Bourgaux C., Schouffet L., Sergot P., Williams C., Livage J. A structural study of the lyotropic nematic phase of vanadium pentoxide gels. *J. Phys. II France*, 1995, **5** (10), 1577–1596.
- Zocher H., Terok C. Crystals of higher order and their relation to other superphases. *Acta Crystallogr.*, 1967, **22**, 751–755.
- Kaznacheev A.V., Bogdanov M.M., Taraskin S.A. The nature of prolate shape of tactoids in lyotropic inorganic liquid crystals. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2002, **95** (1), 57–63.
- Kaznacheev A.V., Bogdanov M.M., Sonin A.S. The influence of anchoring energy on the prolate shape of tactoids in lyotropic inorganic liquid crystals. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2003, **97** (6), 1159–1167.
- Pelletier O., Davidson P., Bourgaux C., Livage J. A biaxial nematic gel phase in aqueous vanadium pentoxide suspensions. *Eur. Phys. J. B*, 1999, **12**, 541–546.
- Comminthes X., Davidson P., Bourgaux C., Livage J. Orientation of liquid-crystalline suspensions of vanadium pentoxide ribbons by a magnetic field. *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 900–903.
- Generalova E.V., Kaznacheev A.V., Sonin A.S. Effect of magnetic field on lyotropic nematic in the vanadium pentoxide (V_2O_5)-water system. *Crystallography Reports*, 2001, **46** (1), 111–113.
- Lamarque-Forget S., Pelletier O., Dazov I., Davidson P., Martinot-Lagarde P., Livage J. Electrooptic effects in the nematic and isotropic phases of aqueous V_2O_5 suspensions. *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1267–1270.
- Kaznacheev A.V., Kovalevskii A.V., Ronova I.A., Sonin A.S. On the orientational elasticity of the lyotropic nematic phase of the vanadium pentoxide-water system. *Colloid Journal*, 2000, **62**, 541–544.

19. Dessombz A., Chiche D., Davidson P., Panine P., Chaneac C., Jolivet J.-P. Desing of liquid-crystalline aqueous suspensions of rutile nanorods: evidence of anisotropic photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129** (18), 5904–5909.
20. Van der Kooij. F.M., Lekkerkerker H.N.W. Formation of nematic liquiq crystals in suspensions of hard colloidal platelets. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102** (40), 7829–7832.
21. Mourad M.C., Byelov D.V., Petuhov A.V., Lekkerkerker H.N.W. Structura of the repulsive gel/glass in suspensions of charged colloidal platelets. *J. Phys. Condens Matter.*, 2008, **20**, 494201-1–494201-6.
22. Van der Beek D., Davidson P., Wensink H.H., Vroege G.J., Lekkerkerker H.N.W. Influence of magnetic field on the nematic phase of hard colloidal platelets. *Phys. Rev. E*, 2008, **7**, 031708-1–031708-8.
23. Liu S., Zhang J., Wang N., Liu W., Zhang C., Sun D. Liquid-crystalline phases of colloidal dispersions of layered double hydroxides. *Chem. Mater.*, 2003, **15** (17), 3240–3241.
24. Mourad M.C.D., Devid E.J., van Schooneveld M.M., Vonk C., Lekkerkerker H.N.W. Formation of nematic liquid crystals of sterically stabilized layered double hydroxide platelets. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112** (33), 10142–10152.
25. Song K.Ch., Chung I.J. The structure formations of aluminum hydroxide gels under HCl and NH₄OH conditions. *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, **108**, 37–44.
26. Buining P.A., Pathmamanoharan Ch., Bosboom M., Jansen J.B., Lekkerkerker H.N.W. Effect of hydrothermal conditions on the morphology of colloidal boehmite particles: implications for fibril formation and monodispersity. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (8), 2385–2390.
27. Christoph G.G., Corbato C.E., Hofmann D.A., Tettenhorst R.T. The crystal structure of boehmite. *Clays Clay Mineral.*, 1979, **27** (2), 81–86.
28. Weiser H.B., Milligan W.O. An electron diffraction study of hydrous oxides amorphous to x-rays. *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 1081–1094.
29. Watson J.H., Parson J., Vallejo-Freire A., Santos P.S. X-ray and electron microscope studies on aluminium oxide trihydrates. *Kolloid Z.*, 1955, **140**, 102–112.
30. Zocher H., Terok C. Neure beitrage zur kenntnis der taktosole. Teil II. Weitere falle von aluminiumhydroxyd-taktosol und – taktogel, sowie von komplizierten taktoiden. *Kolloid Z.*, 1960, **173** (1), 1–7.
31. Buining P.A., Lekkerkerker H.N.W. Isotropic-nematic phase separation of a dispersion of organophilic rods. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97** (44), 11510–11516.
32. Coper K., Freundlich H. The formation of tactoids in iron oxide sols. *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 348–350.
33. Lemaire D.J., Davidson P., Ferre J., Jamet J.P., Petermann D., Panine P., Dozov I., Stoenescu D., Jolivet J.P. The complex phase behavior of suspensions of goeyhite (α -Fe OOH) nanorods in a magnetic field. *Faraday Discuss.*, 2005, **128**, 271–283.
34. Vroege G.J., Thies-Weesie D.M.E., Petukhov A.V., Lemaire D.J., Davidson P. Smectic liquid-crystalline order in suspensions of highly polydisperse goethite nanorods. *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2565–2568.
35. Van den Pol E., Thies-Weesie D.M.E., Petukhov A.V., Byelov D.V., Vroege G.J. Uniaxial and biaxial liquid crystal phases in colloidal dispersions of board-like particles. *Liq. Cryst.*, 2010, **37**, 641–651.
36. Camp P.J., Allen M.P. Phase diagram of the hard biaxial ellipsoid fluid. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 6681–6688.
37. Abecassis B., Lerouge F., Bouquet F., Kachbi S., Monteil M., Davidson P. Aqueous suspensions of GdPO₄ nanorods: a paramagnetic mineral liquid crystal. *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 7590–7595.
38. Kim J., Cotte A., Deloncle R., Archambeau S., Biver C., Cano J., Lahlil K., Boilot J., Grelet E., Gacoin T. LaPO₄ mineral liquid crystalline suspensions with outstanding colloidal stability for electro-optical applications. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4949–4956.
39. Mejia A., Chang Y., Shuai R. Ng. M., Mannan M., Chang Z. Aspect ratio and polydispersity dependence of isotropic-nematic transition in discotic suspensions. *Phys. Rev. B*, 2012, **85**, 061708-1–061708-12.
40. Langmuir I. The role of repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic, gels, protein crystals and coacervates. *J. Chem. Phys.*, 1938, **6** (12), 873–896.
41. Gabriel J., Sanchez C., Davidson P. Observation of nematic liquid-crystal textures in aqueous gels of smectite clays. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100** (26), 11139–11143.
42. Mourchid A., Leecolier E., van Damme H., Levitz P. On viscoelastic, birefringent and swelling properties of laponite clay suspensions: revisited phase diagram. *Langmuir*, 1998, **14** (17), 4718–4723.
43. Emerson W. Liquid crystals of montmorillonite. *Nature (London)*, 1956, **178** (4544), 1248–1249.
44. Bihannic I., Michot L., Lartiges B., Vanteion D., Labille J., Thomas F., Susini J., Salome M., Fayard B. First direct visualization of oriented mesostructures in clay gels by synchrotron-based X-ray fluorescence microscopy. *Langmuir*, 2001, **17** (14), 4144–4147.
45. Kajiwarra K., Donkai N., Fujiyoshi Y., Inagaki H. Lyotropic mesophase of imogolite, 1. Effect of polydispersity on phase diagram. *Makromol. Chem.*, 1986, **187**, 2889–2893.
46. Motsumoto M., Koibuchi S., Hayashi N. Electric birefringence and streaming-electric birefringence of synthesized imogolite: the anisotropy of electric polarizability. *Colloid Surf. B*, 2007, **56**, 107–113.

47. Woolston P., van Duijneveldt J. Isotropic-nematic phase transition in aqueous sepiolite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **437** (1), 65–70.
48. Michot L., Bihannic I., Maddi S., Funari S., Baravian C., Levitz P., Davidson P. Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *PNAS*, 2006, **103** (44), 16101–16104.
49. Davidson P., Gabriel J., Levelut A., Batail P. Nematic liquid crystalline mineral polymers. *Adv. Mater.*, 1993, **5** (9), 665–668.
50. Li L., Walda J., Manna L., Alivisatos A. Semiconductor nanorod liquid crystals. *Nano Lett.*, 2002, **2**, 557–560.
51. Kuijk A., van Blaaderen A., Imhof A. Synthesis of monodisperse, rodlike silica colloids with tunable aspect ratio. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2346–2449.
52. Brown A., Ferrero C., Narayanan T., Rennie A. Phase separation and structure in a concentrated dispersion of uniform plates. *Eur. Phys. J. B*, 1999, **11**, 481–489.
53. Oazi S., Karlsson G., Rennie A. Dispersions of plate-like colloidal particles-cubatic order. *J. Coll. Interface Sci.*, 2010, **348**, 80–84.
54. Watson J.H.L. Pseudostructures in electron microscope specimens. *J. Appl. Phys.*, 1948, **19**, 713–720.
55. Watson J., Cardell R., Heller W. The internal structure of colloidal crystals of β -FeOOH and remarks on their assemblies in schiller layers. *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 1757–1763.
56. Maeda H., Hashisya S. Schiller layers in β -ferric oxyhydroxide sol as an order – disorder phase separating system. *Colloid Surf.*, 1983, **6**, 1–16.
57. Zocher H., Jacobsohn K. Uber taktosole. *Kolloid Beih.*, 1929, **28**, 167–206.
58. Watson J.H.L., Heller W., Wojtowicz W. Morphological changes of tactoid-forming particles. *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 997–998.
59. Furusawa K., Hachisu S. Interparticle distance in schiller layers of tungstic acid sol. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **28** (1), 167–168.
60. Gabriel J., Camerel F., Lemaire B., Desvaux H., Davidson P., Batail P. Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature (London)*, 2001, **413**, 504–508.
61. Miyamoto N., Nakato T. Liquid crystalline nanosheet colloids with controlled particle size obtained by exfoliating single crystal of layered niobate $K_4Nb_6O_{17}$. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108** (20), 6152–6159.
62. Sayettat J., Bull L. M., Gabriel J-C., Jobic S., Camerel F., Marie A-M., Fourmigue M., Batail P., Brec R., Inglebert R-L. Complex fluids based on the flexible one-dimensional mineral polymers $[K(MPS_4)]_\infty$ (M=Ni, Pd): autofragmentation to concave, cyclic $(PPh_4)_3[(NiPS_4)_3]$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37** (12), 1711–1714.
63. Lagerwall J.P., Scalia G. The new era for crystal research: applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. *Curr. Appl. Phys.*, 2012, **12**, 1387–1412.
64. Stamatou O., Mirzae J., Feng X., Hegmann T. Nanoparticles in liquid crystals and liquid crystalline nanoparticles. *Top. Curr. Chem.*, 2012, **318**, 331–394.

Поступила в редакцию 25.03.2016 г.
Received 25 March, 2016