

Лекция 1

Молекулярная динамика в жидких, стеклообразных и структурированных средах

Воробьев А.Х.

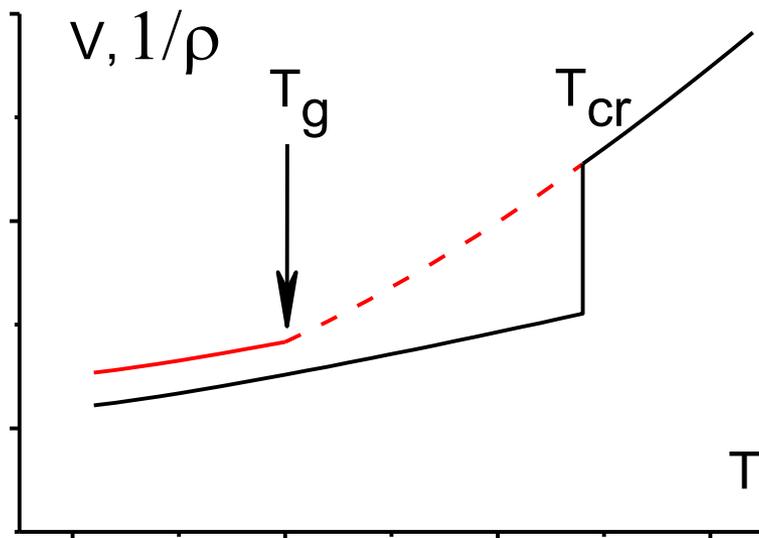
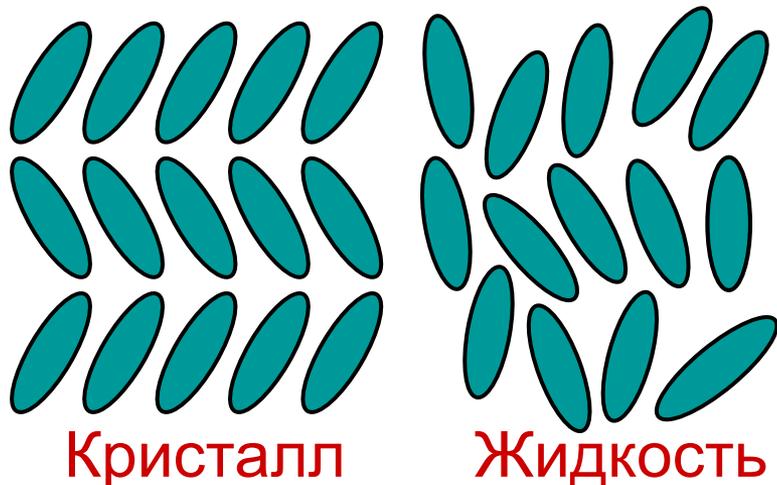
Soft matter

- Жидкости
- Коллоиды
- Полимеры
- Пены
- Гели
- Жидкие кристаллы
- Мембраны
- Биоматериалы

1. Энергия переходов $\sim kT$

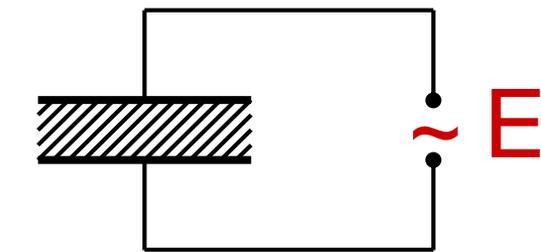
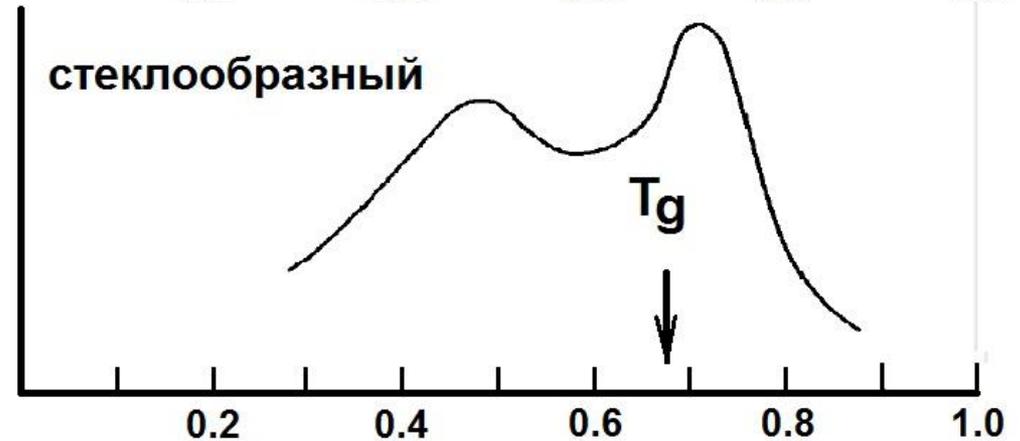
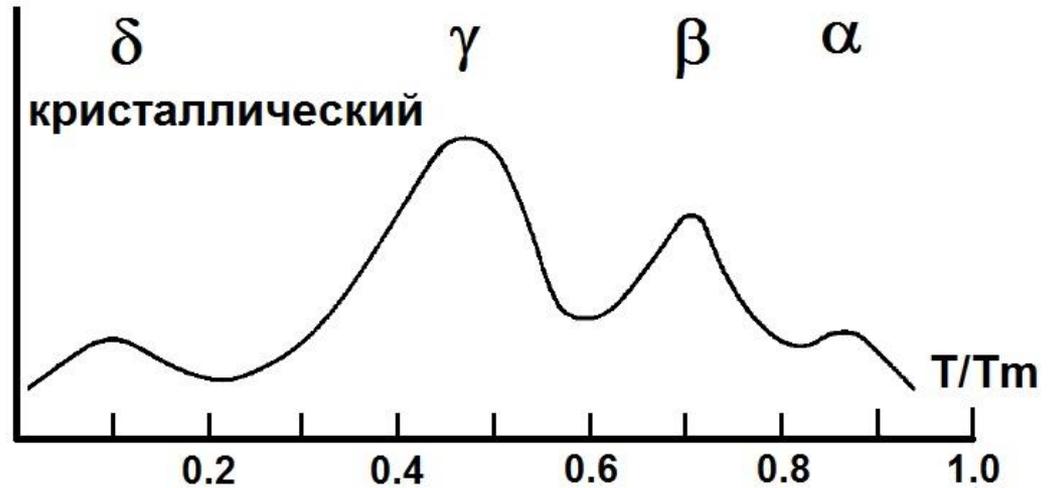
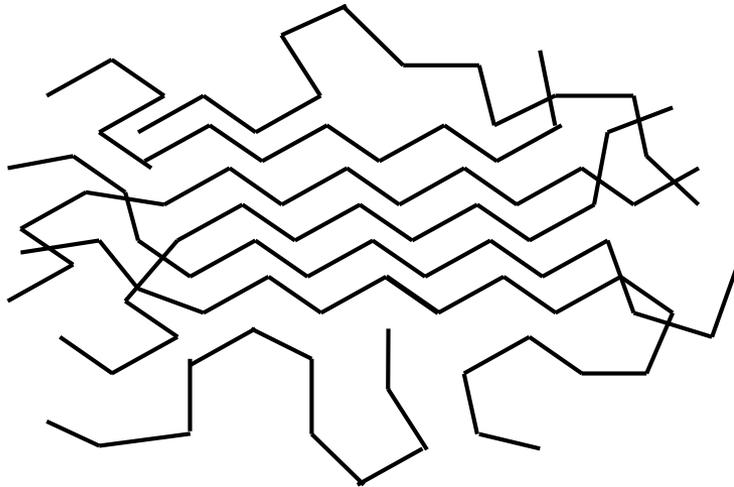
2. Структурные элементы мезо-размеров

Стеклообразное состояние



	T_g, K	T_{cr}, K
глицерин	188	291
вода	135	273
терфенил	243	486
этанол	95	156
кумол	126	176
диэтиловый эфир	133	157
Se	305	490
As_2Se_3	460	573
5M LiCl, H_2O	136	-
23 mol % K_2O 77 mol % SiO_2	800	-

Полимеры



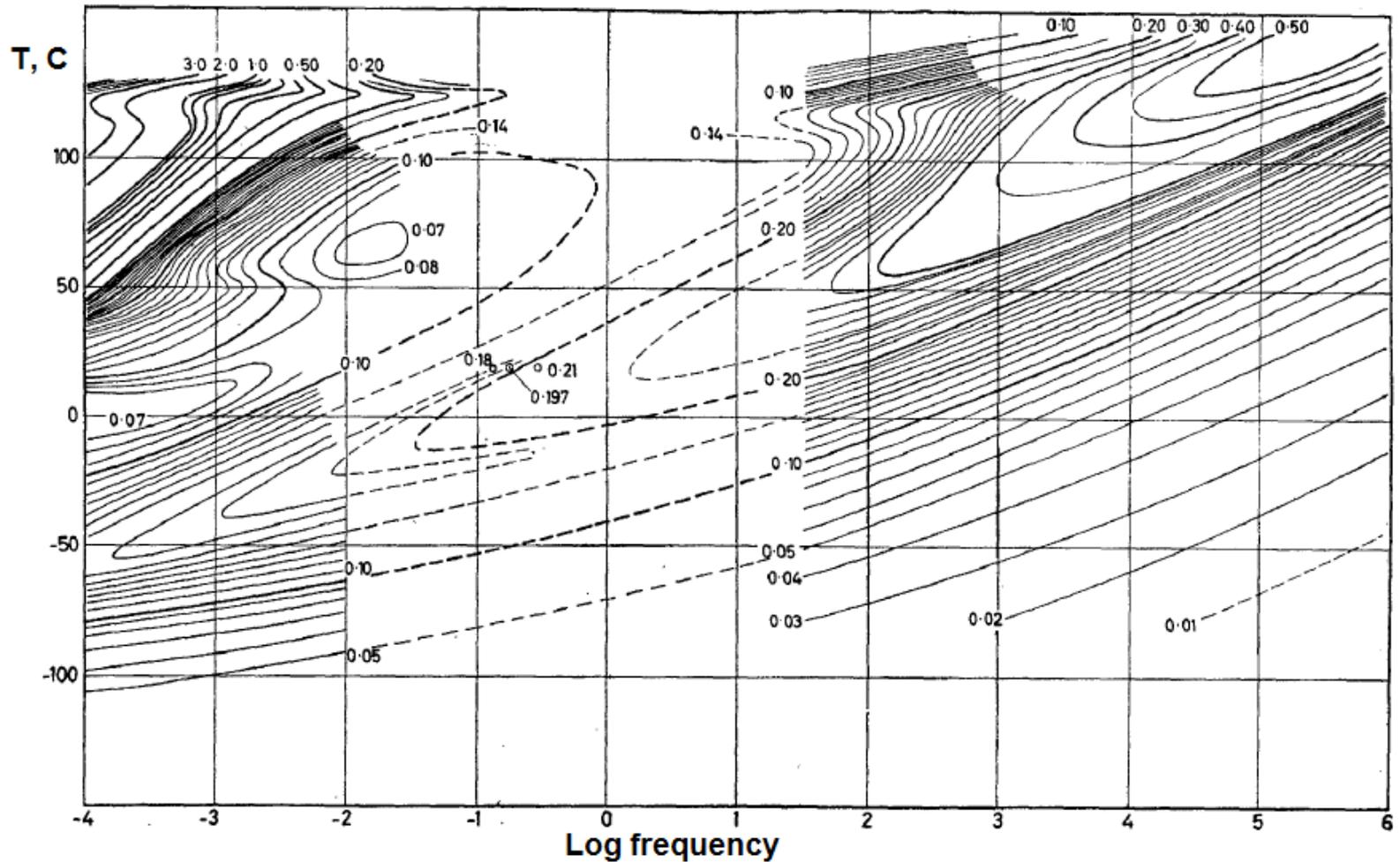
$$\varepsilon = \varepsilon' - i \varepsilon'' ; \tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$$

γ пик в ПЭ -102°C (1 кГц), 293°C (1 ГГц)

Частота 1 Гц

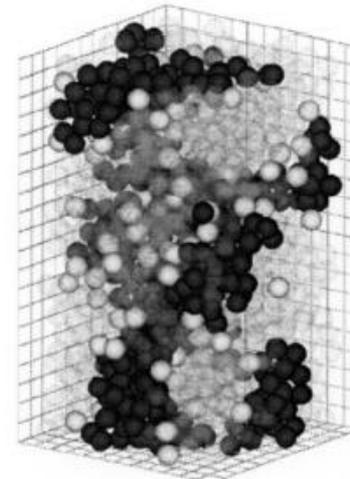
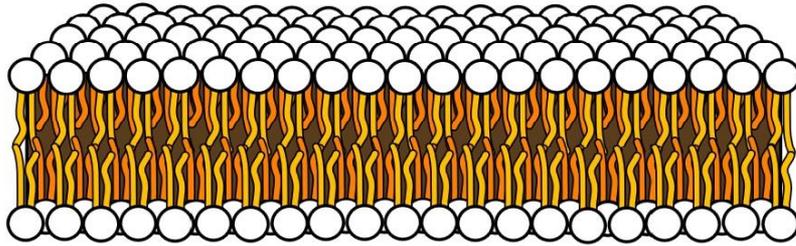
Диэлектрические потери в ПММА

Диапазон частот $10^{-3} - 10^6$ Гц; до 100 ГГц

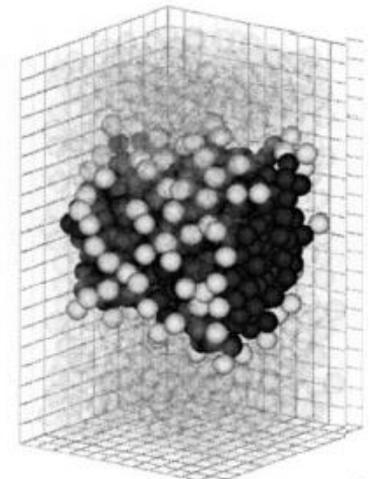


Биомембраны

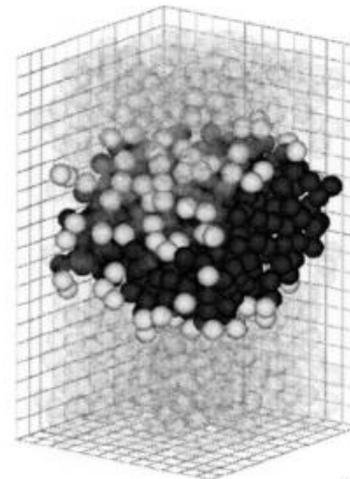
Bilayer sheet



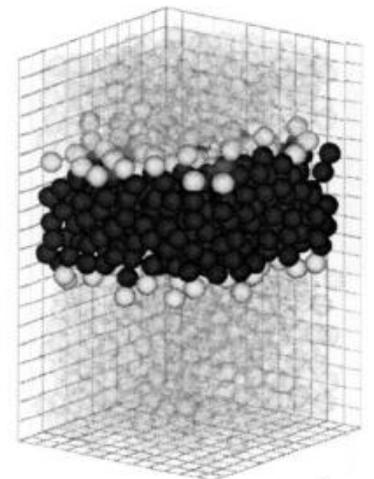
$t = 50 \cdot 10^3$



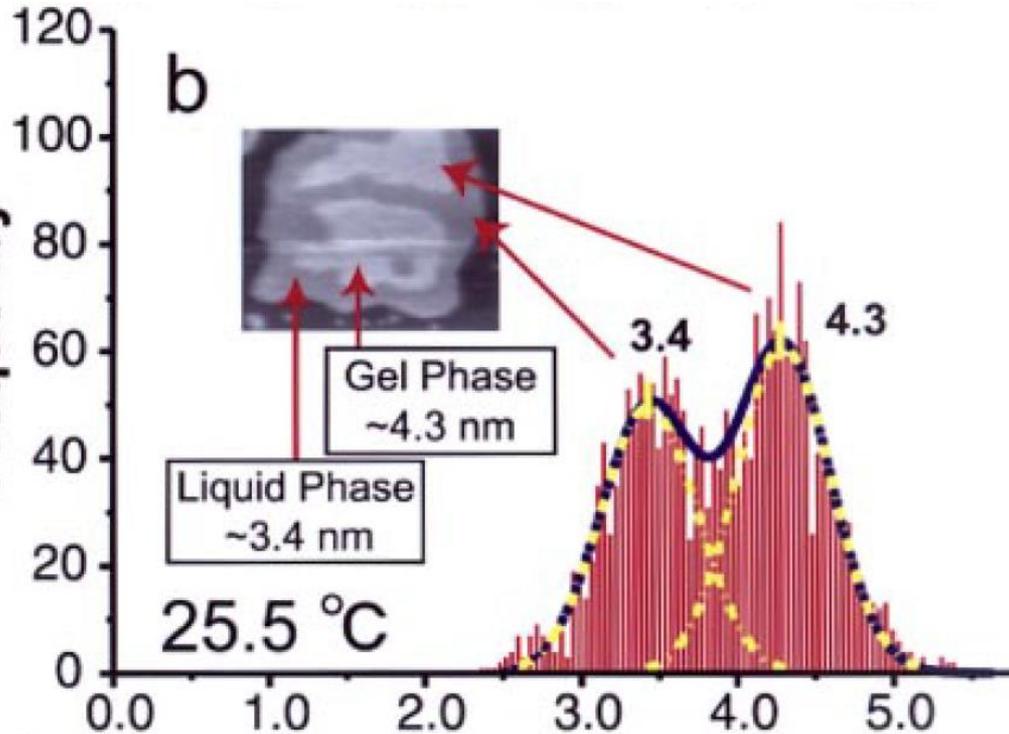
$t = 700 \cdot 10^3$



$t = 750 \cdot 10^3$



$t = 1 \cdot 10^6$



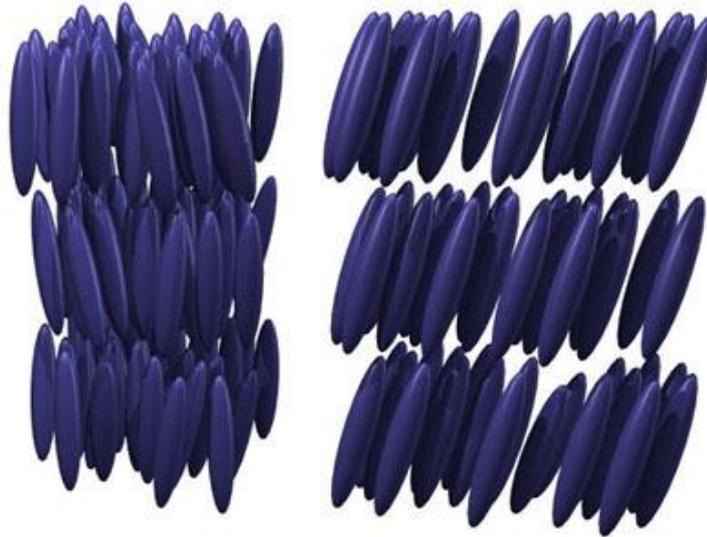
AFM height profile during temperature induced phase transition
J.Dvorak et al. J. Electron Microscopy, 51,1(2002)

R.Lipowsky et al. Phys.Rev.Let 82, 221(1999)

Жидкие кристаллы



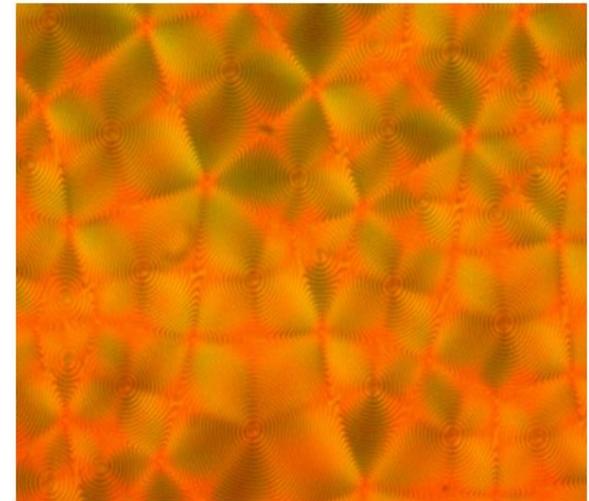
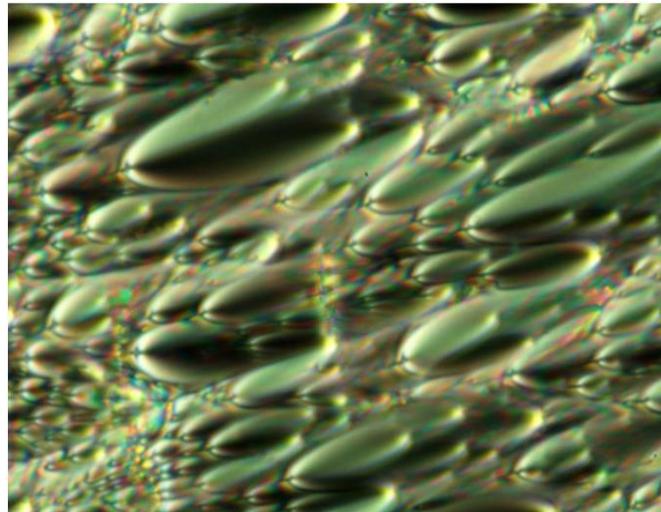
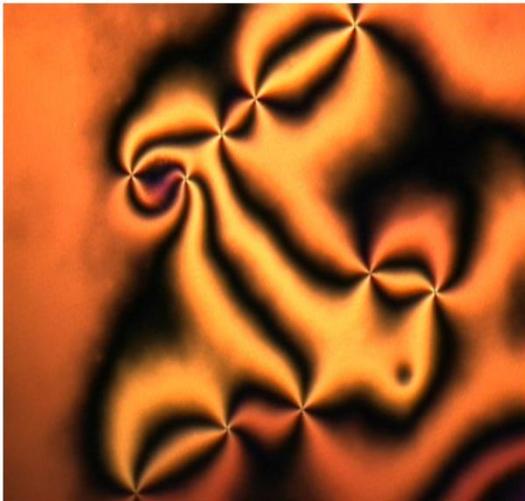
Нематический ЖК



Смектические ЖК

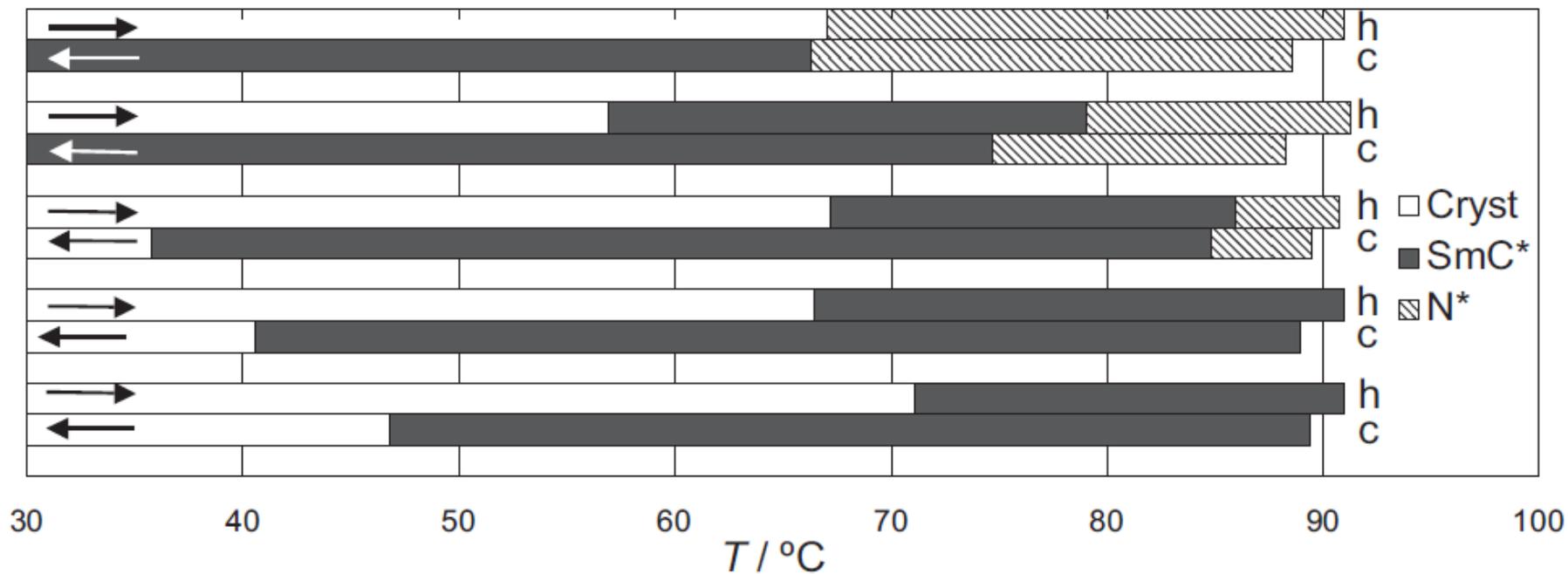


Холестерический ЖК



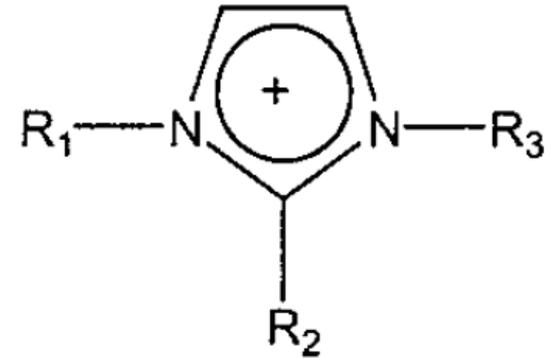
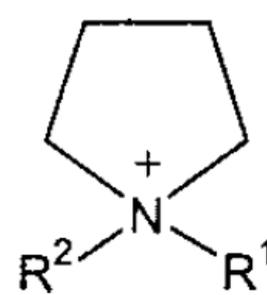
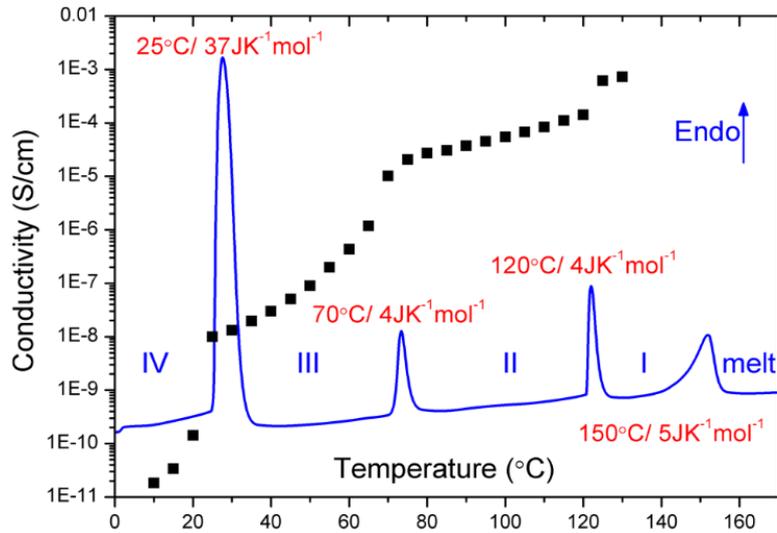
Фазовые переходы в ЖК

Кристалл – (Смектик С) – (Смектик А) – Нематик – Изотропная жидкость

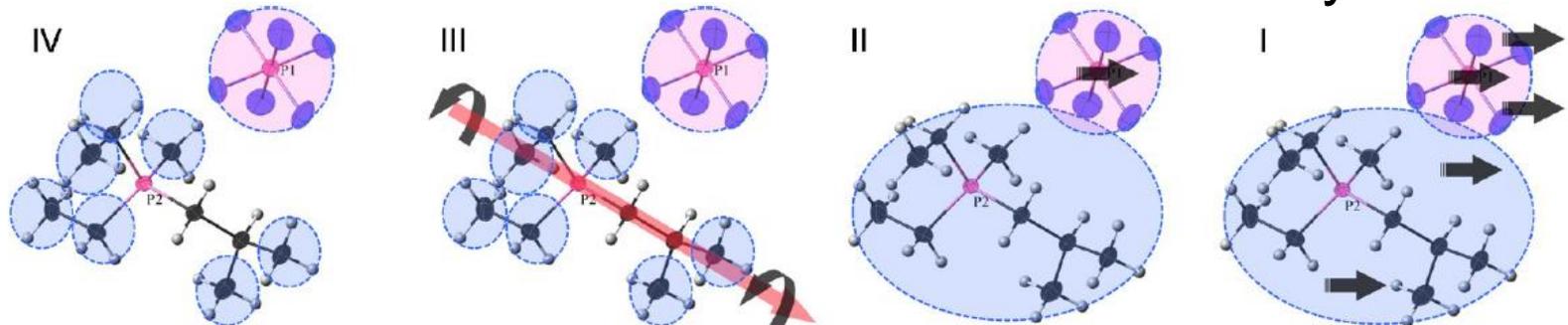


Пластические кристаллы

CCl₄, CBr₄, циклогексан (от -87°C до +6°C),
NH₄Cl, NH₄Br, NH₄NO₃



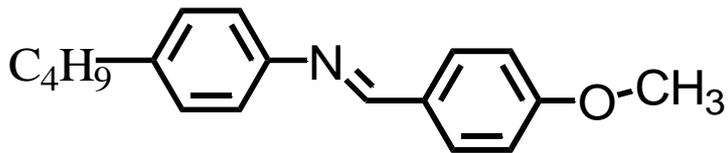
(CH₃)(C₂H₅)₂(i-C₄H₉)P⁺ PF₆⁻
Ionic conductivity!



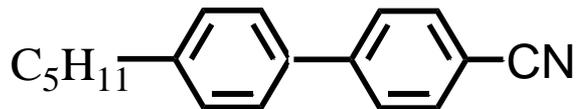
Rotation - tumbling - diffusion with temperature.

Ориентированность молекул

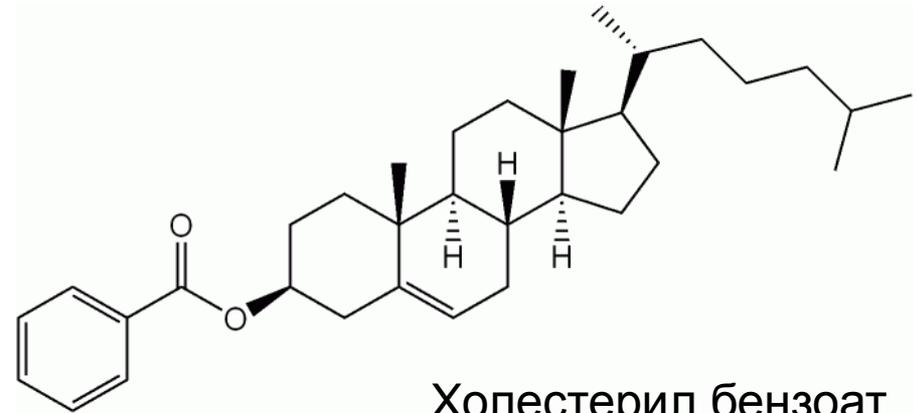
Жидкие кристаллы:



МББА



5CB



Холестерил бензоат

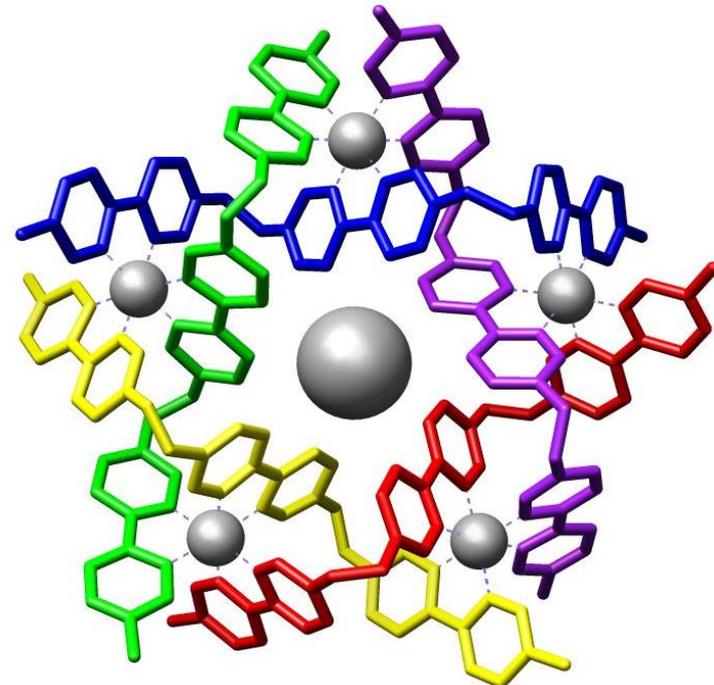
Пластичные кристаллы: CCl_4 , CBr_4 , циклогексан, NH_4Cl , NH_4NO_3

Параметры порядка: $S_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle$

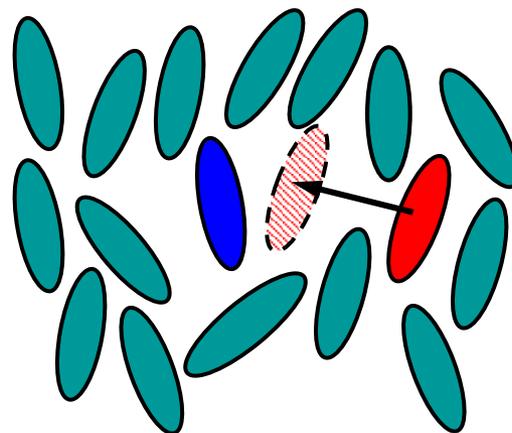
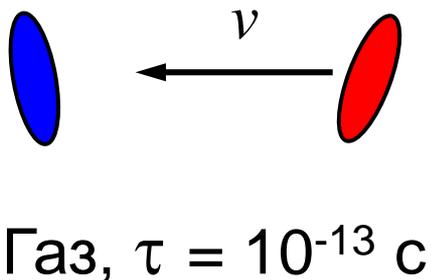
$$S_4 = \langle P_4(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3}{8} \right\rangle$$

Химические задачи

1. Синтез веществ.
2. Синтез самих материалов
(создание неравновесных структур). Примеры:
волокна, пористые стекла, полимер-армированные ЖК
3. Химические превращения материалов:
 - обратимая модификация свойств
(термо-, хемо-, фото- и т.д. чувствительность);
 - старение, окисление, деструкция;
4. Управление реакцией с помощью
организованной среды.
Супрамолекулярная химия.



Клеточный эффект



Жидкость, $\tau = 10^{-9} - 10^{-10}$ с

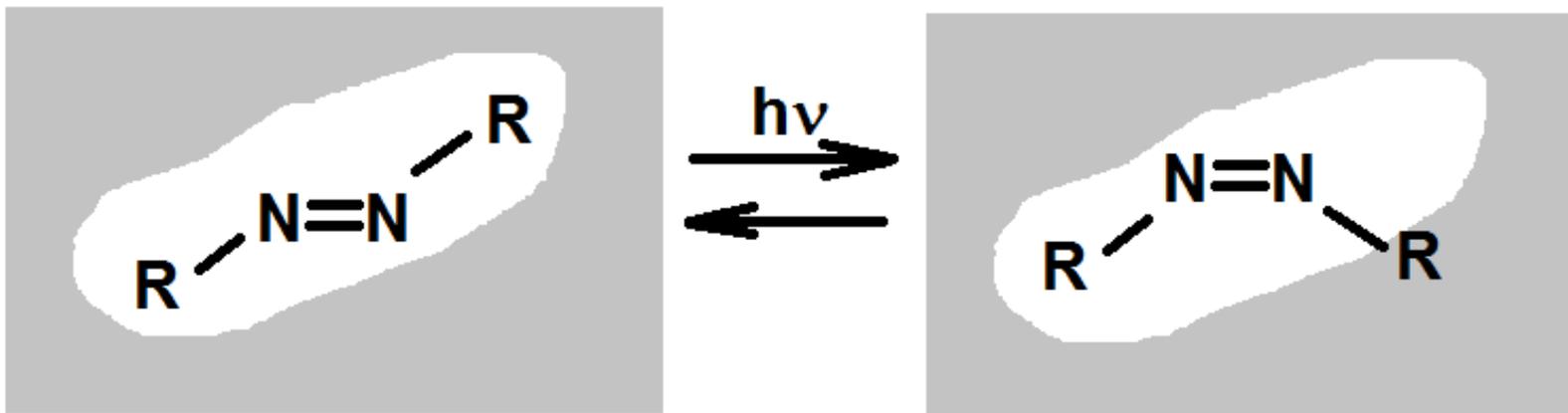
1. Уменьшение вероятности диссоциации. $\text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{Cl}\cdot$
2. Увеличение вероятности диспропорционирования и перегруппировки. $\text{Cl}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{HCl} + \text{RCl}$
3. Реакции, запрещенные по спину. Спиновые и магнитные эффекты. $(\text{R}\cdot + \text{R}_1\cdot) \rightarrow \text{RR}_1$
4. Возможность специфической сольватации; модель Маркуса; кислотный катализ и т.д.

Ограничение молекулярного вращения

Фотоизомеризация азоэтана, 77К:

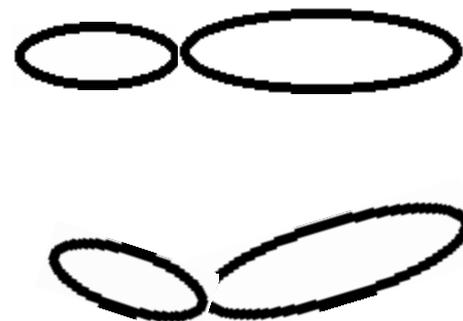
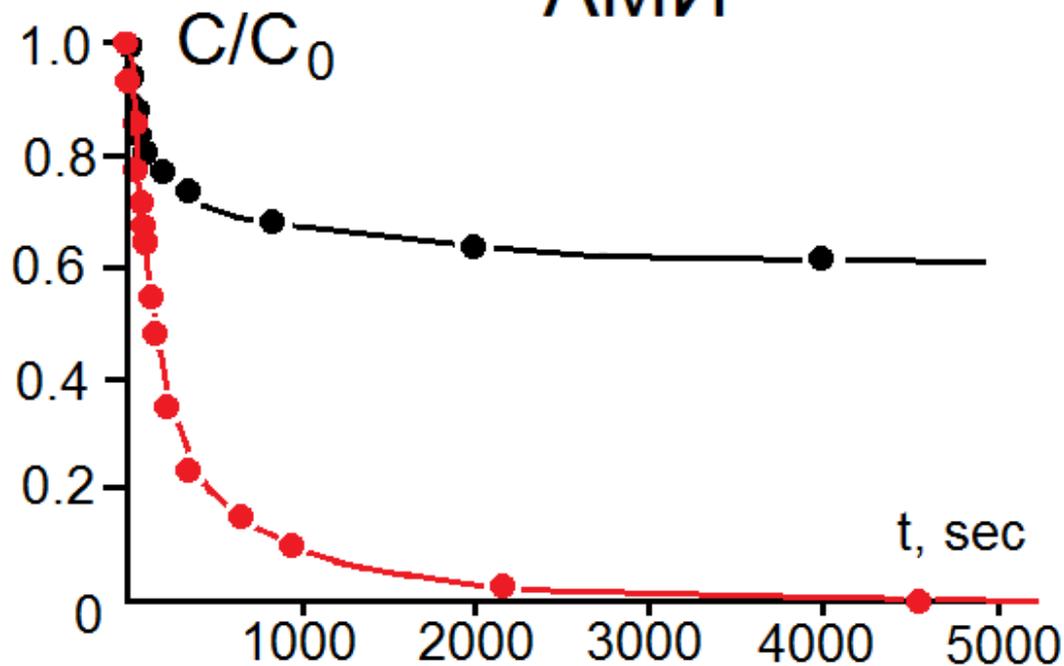
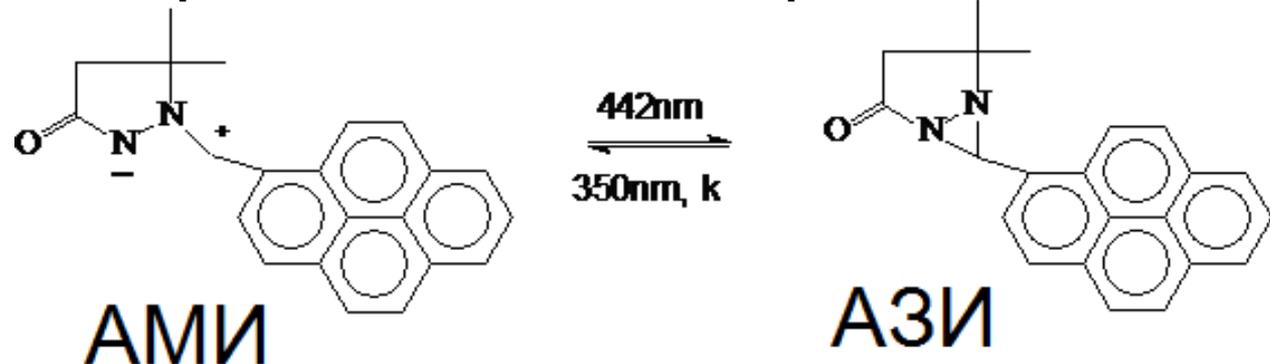
$$\phi_{\text{trans-cis}} = 0.3$$

$$\phi_{\text{cis-trans}} = 0.7$$



Память среды

Фотоизомеризация, полистирол, 295К

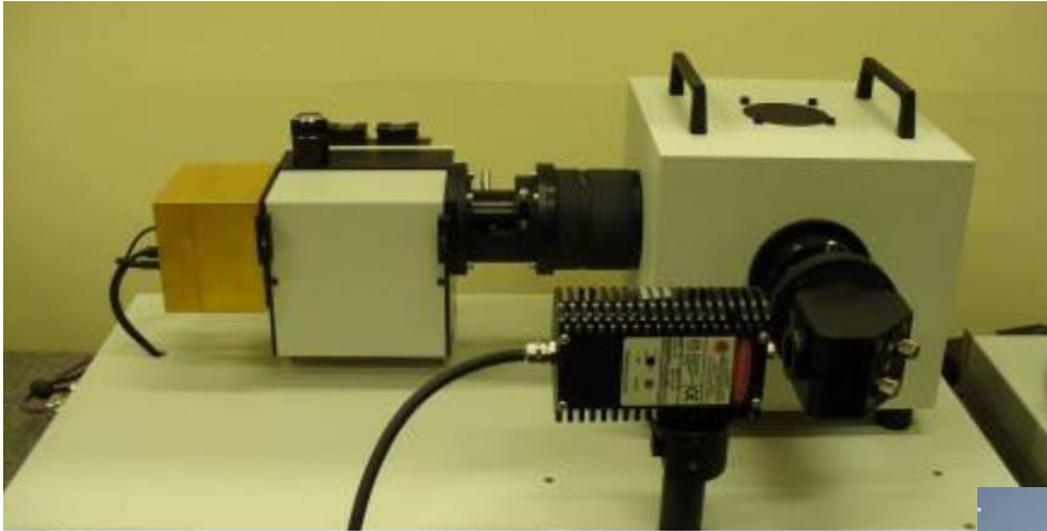


Характерные времена

элементарный акт химической реакции	$10^{-13} - 10^{-14}$ с
период колебания химической связи	10^{-13} с
период колебания молекулы в среде	$10^{-11} - 10^{-12}$ с
диффузионный скачок в жидкости	$10^{-9} - 10^{-10}$ с
диффузионно-контролируемая реакция в жидкости	10^9 М ⁻¹ с ⁻¹
время вращательной корреляции молекулы в ЖК	$10^{-6} - 10^{-8}$ с
время переориентации жидкого кристалла	10^{-3} с
время механической релаксации полимера	??

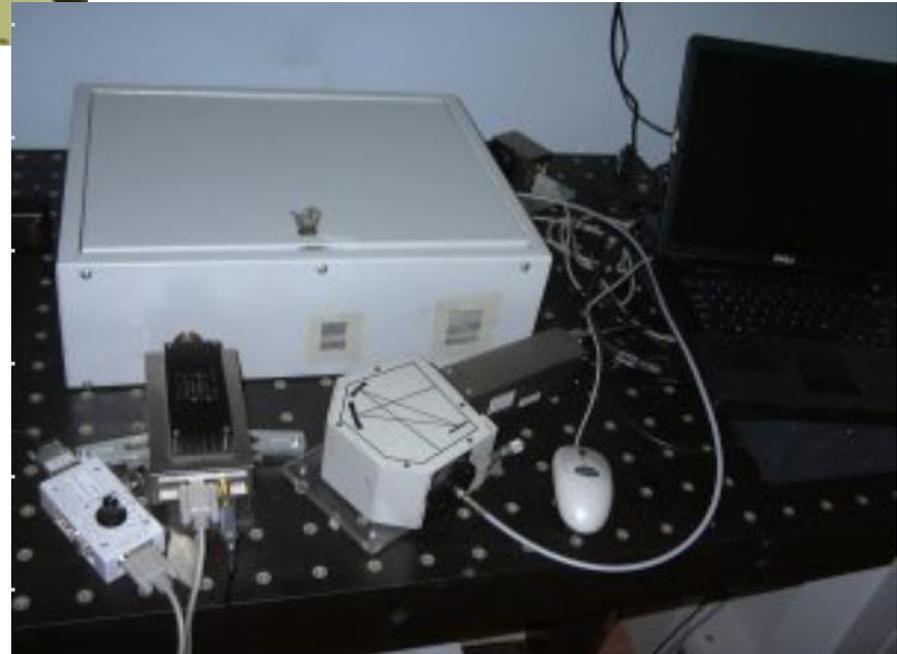
Время разрешенные методы

фемтосекундная спектроскопия	10^{-15} с
импульсный фотолиз, радиолиз, ИК спектроскопия	10^{-12} с
Рамановская (комбинационное рассеяние), люминесценция	
наносекундный фотолиз, радиолиз	10^{-9} с
фотонное эхо, импульсный ЯМР, импульсный ЭПР	
Стационарные методы: спектр потерь, ЯМР, ЭПР, уширение линий.	

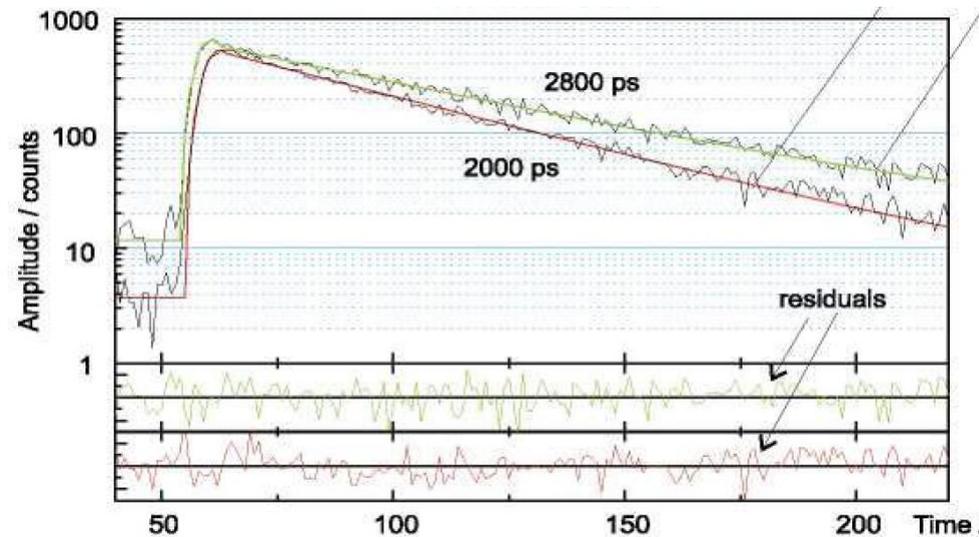


Пикосекундный
спектрофлуориметр.

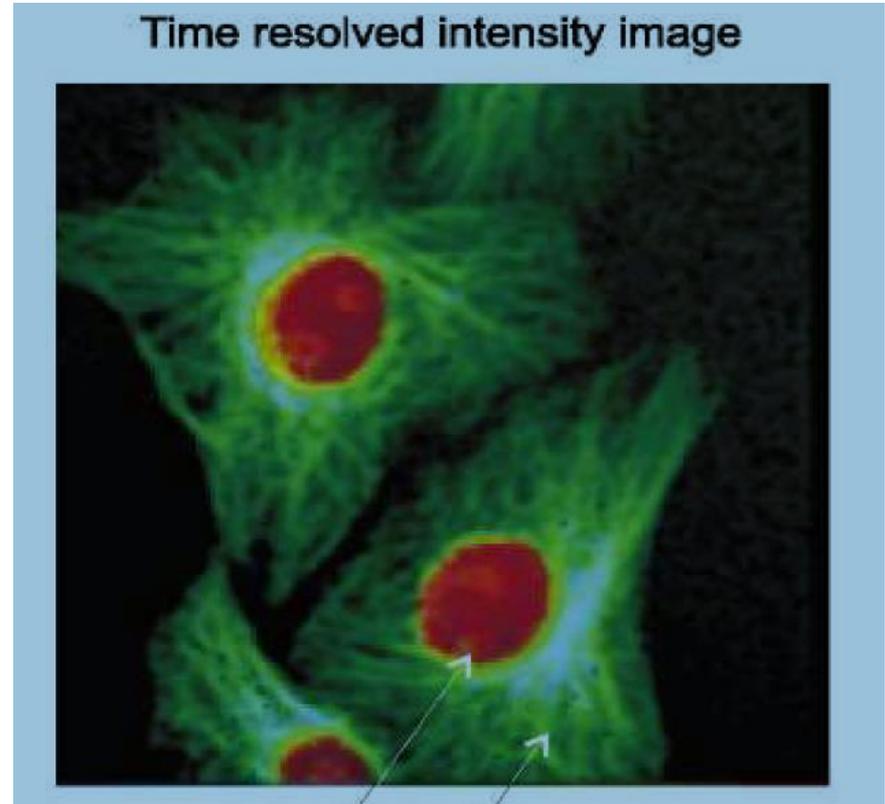
В МГУ



Времяразрешенная флуоресценция



Типичные данные времяразрешенной спектроскопии.



Флуоресцентная микроскопия клеток.
Различные времена жизни

Заключение

1. Структуры мезоскопических размеров.
2. Частично-упорядоченные среды.
3. Спектр релаксационных процессов.
4. Акт реакции с участием упорядоченной среды.
5. Регистрация, с разрешением во времени и в пространстве.