

似生物膜系统之六角液相*

赵治宇[†] 谢文俊

(国立台湾大学物理系 台北 10617)

摘要 首度在二维溶致型层状液晶系统中,发现了液相与固相之间存在一“六角方向性”的新状态. 这个状态显示了六角长程有序与似液相的位置相关连特性之特征,而与熟知的二维融化理论所预期的现象有显著的差异.

关键词 溶致型层状液晶,六角方向序

Hexatic liquid phase observed in a biomembrane-like system

CHAO Chih Yu[†] HSIEH Wen Jiunn

(Department of Physics, National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan)

Abstract An intermediate surface hexatic phase between the liquid and the crystalline phases has been found for the first time in a lyotropic lamellar liquid-crystal system. This phase is highly unusual in that it has long-range six-fold bond-orientational order but liquid-like nearest-neighbor positional correlations, and could represent a significant departure from our current understanding of defect-mediated melting in two dimensions.

Keywords lyotropic lamellar liquid-crystal system, six-fold bond-orientational order

液晶是一种非常特别的物质,除了可以应用于液晶显示器的显示器技术外,它独特的低维度相位与相转变,以及具有似生物膜类结构等特性,成为理论与实验科学研究相变、临界行为与生命现象等领域重要的研究课题.

在自然界中,物质的融化现象虽然都具有一般性,但其中有许多复杂的机制至今尚未了解,特别是低维度与三维的相变过程行为间的差异性. Halperin 与 Nelson^[1]二人在 1978 年提出的二维融化理论,预测在二维的固液相之间,应当存在有一具长程方向序(bond-orientational order)与短程位置相关联(positional order)特性的六角(hexatic)液晶相. 这个理论随后在数种液晶悬浮膜以及其他二维系统^[2,3]的实验中获得验证. 因此吸引许多学者投入这方面的研究工作,在这些实验系统中,则以自由悬浮式液晶薄膜为验证二维融化理论的最佳实验系统.

我们在这个研究中以电子束衍射的方式,分析两性 1-dodecylimidazolium nitrate 的液晶薄膜的面内(in-plane)分子排列结构,液晶薄膜的制备方法与

先前的方法^[4]相同.

电子束衍射的实验结果显示,薄膜的厚度在八个双层膜(bilayer)以内,其衍射图案相同. 图 1 是液晶薄膜厚度为四层双层膜的衍射结果. 当薄膜温度在 25°C 以上时,其衍射图案图 1(a)显示的是一液相特性的晕状环形图案,此为层状 Smectic-A (L_α) 相之典型特征. 当薄膜温度低于 25°C 时,电子束的衍射图案除了原先的晕状环形图案外,另外还显示图 1(b)的 6 个对称晕状弧形图案. 这 6 个对称晕状弧形结果显示,薄膜的表面双层膜结构中层内的分子间产生了长程方向序,但是在薄膜内层仍是维持液相无序的特性. 这个现象是因为液晶薄膜在融化过程通常是由内向外且一层接着一层发生相变化之故. 换言之,在冷却的过程中,液晶薄膜依序自表面层、次表面层与内层之顺序凝固. 这种融化现象恰好与一般物质融化现象是由外向内相反. 相同的现象也在热致型液晶的 Smectic-A - Hexatic-B 相转变的

* 2005-04-15 收到

[†] 通讯联系人. Email: cychao@ntu.edu.tw

过程中观察到,并且将这个行为称为表面冻结(surface freezing)转变的现象^[5-7].最后当温度降至 18.5℃ 以下时,衍射图案转变为图 1(c) 正交菱形排列方式的衍射点图案,此即人字型(herringbone)排列方式的固相 L_E 结构之特征^[8].

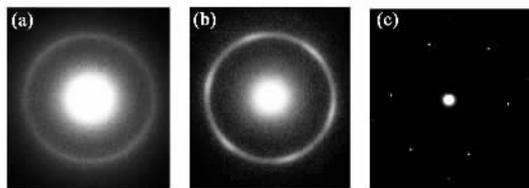


图 1 四层双层膜溶致型液晶膜在相对湿度为 90% 以及温度为 (a) 27.5℃, (b) 21℃, 与 (c) 18.4℃ 的电子束衍射图案

图 1(b) 的结果显示,在这个溶致型液晶系统中,薄膜表面形成了一个新的层状六角液体(lamellar hexatic liquid, L_{hex}),其衍射强度的分析显示,不论悬浮膜膜厚的变化,其表面膜厚总是维持在一个双层膜的厚度.同时,在转变至固相时,薄膜并没有发生与一般热致型液晶系统常见的层接层(layer-by-layer)的相变现象^[5-7],而是如图 2 所示之过程直接转变至 L_E 相.

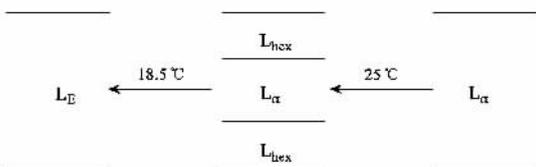


图 2 四层双层膜溶致型液晶膜冷却过程相变示意图

这些具有衍射强度对称性的晕状弧形图案,显示了 L_{hex} 相具有六重对称的长程方向序特性.图 3(a) 与 (b) 是液相至固相间的方向序 C_6 参数与位置相关联长度经拟合后的结果.图 3(a) 的方向序 C_6 参数结果显示, C_6 值在这个相位的变化与热致型六角液晶系统中观察到的现象相似^[3].另外,从图 1(b) 衍射图案的结果,可以清楚地观察到表面晕状弧形图案其径向宽度与内层液相的晕状环型图案径向宽度相当之不寻常的现象,显示这个表面新状态的位置相关联应非常近似于液相.图 4 则是这个 L_{hex} 相与其内层 smectic-A L_α 相在 21℃ 时的径向方向衍射强度与 Lorentzian 函数的拟合结果.这个结果显示,似液体的 Lorentzian 函数较均方根 square-root Lorentzian 函数符合 L_{hex} 相衍射强度的实测值变化曲线.另外拟合结果可得 L_{hex} 与 L_α 相的位置相关联长度 ξ 分别为 15.1Å 与 11.9Å.这个拟合结果与

一般六角液晶系统中大都适用均方根 square-root Lorentzian 函数的拟合结果恰好相反^[3].

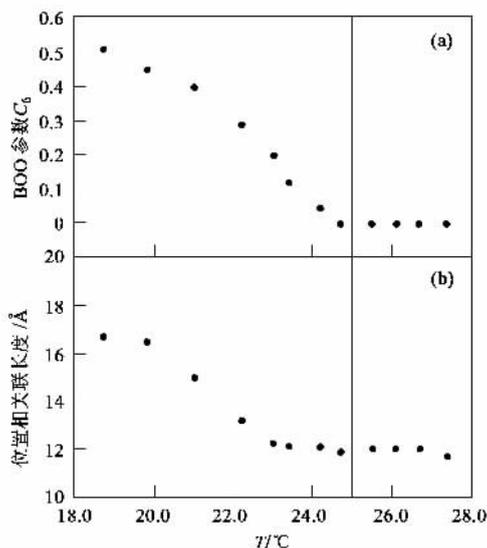


图 3 六角方向序 C_6 参数与位置相关联长度 ξ 之温度变化关系图

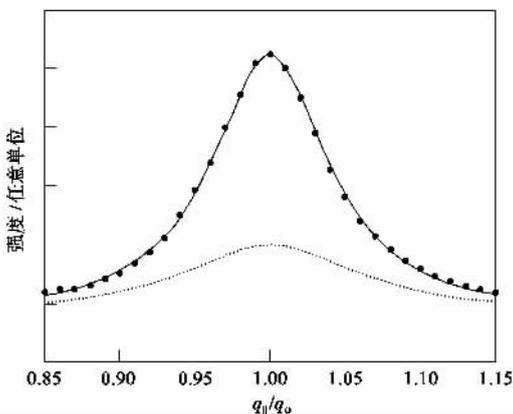


图 4 温度 21℃ 表面 L_{hex} 相的径向扫描(实心圆点) 以及 Lorentzian 函数拟合结果(实线). L_{hex} 相的位置相关联长度 ξ 为 15.1Å, 而薄膜内层 smectic-A L_α 相位置相关联长度的拟合结果(虚线) 则为 11.9Å

此外,即使方向序 C_6 参数的数值逐渐增加至图 3(a) 显示 0.5 左右大小时,其对应的位置相关联长度变化则介于 12—17Å 间.在 L_{hex} 相范围内,最大相关联长度值也仅仅较液相 L_α 约略增加不到 5Å,并且与分子间平均距离(10.1Å) 相较差距亦不大.这个结果表示在 L_{hex} 相时,分子间彼此的关联性无法超越其最邻近的另一分子.这也就是表示在 L_{hex} 相内分子间的排列方式是一种似液相的状态.这个发现是第一次在溶致型液晶系统中观察到六角相的现

象,也是先前 Smith 等人^[9]曾推测系因缺少方向序之故而形成六角相的推论因而首度获得验证.但是这个相的特性与二维融化理论及先前实验验证的六角相的特性截然不同.另外,这个实验系统也显示双层膜间的耦合作用力非常微弱^[10],所以相当合适作为验证二维融化理论的实验系统.

在热致型液晶薄膜^[7]的实验结果中,当表层发生相变时,层与层间的耦合作用通常无法超过一个层的厚度,也就是说,这个耦合作用所及之范围不超过一个层的厚度.另外在二维融化理论^[1]中,缺陷-调停(defect-mediated)相变发生的机制是导致于少量的自由错位(free dislocations)出现在六角相内.因此相变发生时,会破坏了分子间长程位置有序性,但是其六角长程方向有序性仍可依旧存在,即分子位置相关联长度与缺陷密度有关.这个关系是因为在六角相内的缺陷密度相当低,而导致其位置相关联长度显著较大且大于液相的位置相关联长度.这个现象不仅在液晶系统中得到验证,并且在多体粒子(colloidal system)系统^[11]的实验中也证明了这个关系.至于另一个可能造成位置相关联长度显著增加的原因,则是导致于方向序的产生^[12],其主因是源自于位置有序性与方向序间的耦合所致.这个现象在热致型液晶系统^[3]中也曾被观察到,即六角液晶相的位置相关联长度的大小是较大于液相的层列型 smectic-A 相液晶.然而在我们的这个例子中,我们发现了非常高的六角方向序与似液体的位置相关联特性(高缺陷密度)可同时并存,而无法以先前二维融化理论解释.

由以上的分析可得知,薄膜层内相邻分子间几乎不存在位置上的关连性.此外,根据先前 X 射线衍射结果^[13]显示,这个溶致型液晶系统内,相邻分子间其亲水端(hydrophilic)的 imidazole 基与疏水端(hydrophobic)的烷链在层状双层膜内是以图 5 之交叉(interdigitated)方式排列,因此造成相邻分子间的水合硝酸根与 imidazole 基产生短程斥力,使水分子得以插入相邻两个分子之间,从而造成相邻分子间的平均距离增加(约 10.1 \AA).此斥力则是源自于水合力(hydration force)^[10]所造成,而相当于渗透^[2,14]之效果.这个结果是首度证明层内分子间亦可产生水合力,而非仅止于层与层间.而本实验结果也无疑地说明在生物系统中,水分子进出细胞膜除了可藉由离子通道(ion channel)^[15]的主动传输方式外,亦可藉由以吾人熟知的渗透(osmosis)方式的被动传输为之.

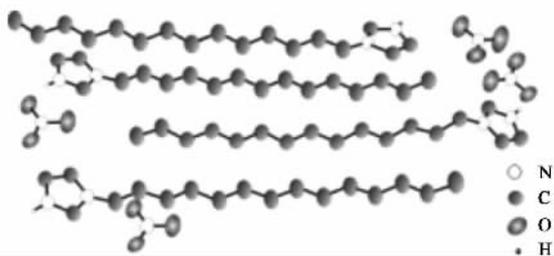


图 5 双层膜分子交叉(interdigitated)排列方式示意图

结论:我们在一似生物膜结构的溶致形液晶薄膜系统中,首度发现具有六角方向性排列的液体,这个发现显示了溶致形液晶系统中的水合力作用范围,不仅在层与层之间,亦可及于层内分子间.同时,这个结果也证明了水分子可藉由渗透方式而自两个疏水性的烷链间通过的可能性.

参 考 文 献

- [1] Halperin B I, Nelson D R. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 41 :121
- [2] de Jeu W H, Ostrovskii B I, Shalaginov A N. *Rev. Mod. Phys.*, 2003, 75 :181
- [3] Chou C F, Jin A J, Hui S W *et al.* *Science*, 1998, 280 :1424 and references therein
- [4] Chao C Y, Hsu M T, Hsieh W J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93 :247801
- [5] Geer R, Stoebe T, Huang C C *et al.* *Nature (London)*, 1992, 355 :152
- [6] Jin A J, Veum M, Stoebe T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74 :4863
- [7] Chao C Y, Lo C R, Wu P J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88 :085507
- [8] Geer R, Stoebe T, Huang C C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66 :1322
- [9] Smith G S, Sirota E B, Safinya C R *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1990, 92 :4519
- [10] Israelachvili J N. *Intermolecular and Surface Forces*, London: Academic Press, 1992. 1
- [11] Murray C A. *Bond - Orientational Order in Condensed Matter Systems*. New York: edited by K. J. Strandburg Springer - Verlag, 1992. 1
- [12] Aeppli G, Bruinsma R. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53 :2133
- [13] Lee C K, Huang H W, Lin I J B. *Chem. Commun.*, 2000, 19 :1911
- [14] Petrache H I, Goulaiev N, Tristram - Nagle S *et al.* *Phys. Rev. E*, 1998, 57 :7014
- [15] Sui H, Han B G, Lee J K *et al.* *Nature*, 2001, 414 :872