

Исследование трансляционной диффузии в термотропных жидких кристаллах методом ядерного магнитного резонанса

С.В.Двинских, И.Фурó

Научно-исследовательский институт физики

Санкт-Петербургского государственного университета

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул. 1, факс (812)428–7240

Королевский технологический институт, Химический факультет

SE-10044 Стокгольм, Текникринген 30/36, Швеция, факс +46(8)790–8207

Рассмотрены экспериментальные методы ЯМР для исследования трансляционной диффузии в анизотропных системах и результаты их применения к термотропным жидким кристаллам. Обсуждены основные подходы к теоретическому описанию и компьютерному моделированию процессов диффузии. Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов.

Библиография — 194 ссылки.

Оглавление

I. Введение	557
II. Измерение коэффициентов диффузии в жидких кристаллах методом ЯМР	558
III. Теоретические модели и компьютерное моделирование процесса диффузии в жидких кристаллах	561
IV. Экспериментальные исследования диффузии в термотропных жидких кристаллах	563
V. Заключение	566

I. Введение

Жидкие кристаллы (ЖК) — вещества, способные в определенных условиях существовать в особом состоянии, которое является промежуточным между кристаллическим состоянием и жидкостью.

Жидкие кристаллы (мезофазы) образуют вещества, состоящие из асимметричных молекул стержнеобразной или дискообразной формы.¹ В зависимости от способа получения различают термотропные и лиотропные ЖК. Термотропные ЖК образуются при термическом воздействии на мезогенные твердые кристаллы, а лиотропные — в результате растворения мезогенных веществ в определенных растворителях. Жидкокристаллический порядок возникает благодаря анизотропному парному потенциалу взаимодействия между мезогенными молекулами. В результате такого взаимодействия молекулы ориентируются в пространстве преимущественно вдоль одного направления, называемого

директором. Количественно ориентационное упорядочение молекул описывается параметром порядка $S = 0.5\langle 3\cos^2\vartheta - 1 \rangle$, где ϑ — угол между осью симметрии молекулы и директором. В зависимости от характера расположения мезогенных молекул в пространстве ЖК делятся на нематики, холестерики, смектики и колончатые фазы.¹ Нематики характеризуются наличием одномерного ориентационного порядка. В смектиках и колончатых фазах в дополнение к ориентационному порядку присутствует позиционный порядок (молекулы располагаются в слоях или колонках соответственно).

Молекулы в жидких кристаллах обладают высокой трансляционной подвижностью. Сочетание упорядоченности в расположении молекул с их высокой подвижностью открывает широкие возможности для практического использования ЖК, что, в свою очередь, стимулирует интерес к их фундаментальному исследованию.^{1–7}

В противоположность изотропным жидкостям, где самодиффузия характеризуется скалярным коэффициентом диффузии D , самодиффузия в ЖК характеризуется тензором $\mathbf{D}$.^{8–11} В жидких кристаллах, обладающих осевой симметрией ориентационного порядка, две из трех главных компонент D_{xx} , D_{yy} , D_{zz} тензора диффузии совпадают по величине.^{11,12} В этом случае обычно вводят коэффициенты $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$, характеризующие диффузию соответственно вдоль директора и перпендикулярно ему.

Диффузию в жидких кристаллах исследовали с помощью различных экспериментальных методик, включая ядерный магнитный^{8,9,11,13} и электронный парамагнитный^{14–16} резонансы, квазиупругое рассеяние нейтронов,^{17–26} вынужденное рассеяние света,^{27–35} оптическую микроскопию^{36–42} и метод радиоактивной метки.^{43–45} В настоящее время метод ЯМР

С.В.Двинских. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИИ физики СПбГУ.

Телефон: (812)428–7559, e-mail: sdvinskikh@mail.ru

Область научных интересов: структура и динамика жидкокристаллических систем и липидных биомембран, методология ЯМР.

И.Фурó. Профессор химического факультета КТИ (Швеция).

Телефон: +46(8)790–8592, e-mail: ifuro@physchem.kth.se

Область научных интересов: методология и применение ЯМР для изучения молекулярной динамики и процессов агрегации в поверхностно-активных веществах, полимерах и полиэлектролитах.

Дата поступления 17 марта 2006 г.

является преобладающим в изучении диффузии в ЖК, поскольку в большинстве других методов измеряется диффузия молекулярной метки, которая лишь косвенно отражает диффузию молекул, составляющих ЖК.

В течение последнего десятилетия наблюдался значительный прогресс в развитии методов ЯМР. Были разработаны новые методики для исследования диффузии в ЖК,^{46–60} среди которых следует особо отметить метод ЯМР, использующий спиновое эхо в присутствии импульсного градиента магнитного поля,^{61–67} поскольку он является молекулярно селективным и не требует введения метки или изменения свойств ЖК. Пространственное расположение молекул и их перемещение кодируются в данном методе посредством резонансной частоты ядер, которая в присутствии градиента магнитного поля становится функцией координаты.

Разработка новых методик позволила повысить точность измерения и расширить диапазон определяемых коэффициентов диффузии, что, в свою очередь, стимулировало изучение «трудных» и малораспространенных ЖК-фаз и измерение компонент тензора диффузии в области фазовых переходов. Кроме того, с помощью новых усовершенствованных методик было показано, что некоторые из ранних результатов были ошибочными. Новые экспериментальные данные стимулировали разработку теоретических моделей процессов диффузии в ЖК и проведение компьютерных расчетов.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению современных экспериментальных методов ЯМР, применяемых для исследования диффузии в термотропных жидких кристаллах, и сравнению полученных с их помощью данных с результатами компьютерных расчетов и теоретического моделирования. Предыдущий исчерпывающий обзор работ по изучению процессов диффузии в жидких кристаллах был опубликован более 20 лет назад Крюгером,⁸ а впоследствии были опубликованы лишь краткие обзоры^{9, 10} и обзор методов.¹¹

II. Измерение коэффициентов диффузии в жидких кристаллах методом ЯМР

Спектры ЯМР обычных жидкостей состоят из узких линий, поскольку быстрое изотропное вращение молекул приводит к усреднению анизотропных спиновых взаимодействий до нуля. В жидких кристаллах усреднение происходит не полностью,³ и анизотропные взаимодействия, такие как диполь-дипольное и квадрупольное, уменьшаются до определенного остаточного значения. Как следствие, в эксперименте наблюдаются расщепленные и уширенные спектральные линии ЯМР. Во временном выражении спектральное уширение соответствует быстрому затуханию сигналов ЯМР, что создает препятствие для измерения коэффициентов диффузии.

1. Методика ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля

В стандартных экспериментах по измерению диффузии в изотропных жидкостях с помощью метода ЯМР применяют последовательности радиочастотных (рч) импульсов спинового эха (PGSE — Pulse Gradient Spin Echo)^{64–67} и стимулированного спинового эха⁶⁸ (PGSTE — Pulse Gradient Stimulated Echo)[†] (рис. 1). Независимо от типа эксперимента перемещение молекул детектируется через вызванное импульсным градиентом магнитного поля расфазирование и последующее фокусирование фаз сигналов спиновых коге-

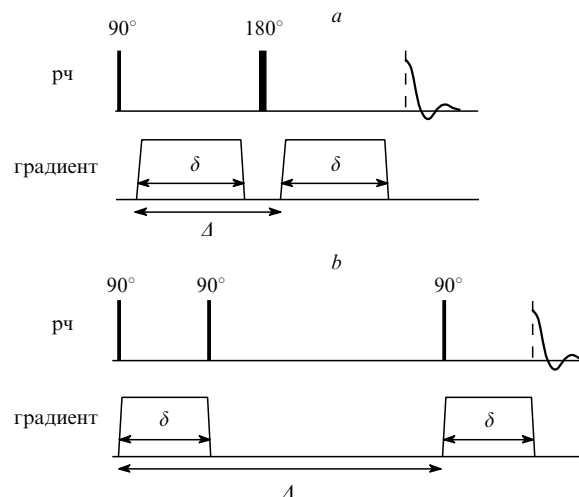


Рис. 1. Последовательности импульсов, применяемые для формирования сигнала обычного (а) и стимулированного (б) спинового эха в методе ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

δ — длительность градиентного импульса, Δ — временные интервалы между импульсами.

рентностей. Для определения коэффициента диффузии необходимо добиться заметного расфазирования спиновых когерентностей в присутствии градиентных импульсов.

В изотропной жидкости результирующий сигнал спинового эха описывается хорошо известной формулой Стейскала – Таннера^{62, 69}

$$A(g, \delta, \Delta) \sim \exp \left[-D \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right], \quad (1)$$

где g и δ — амплитуда и длительность градиентных импульсов соответственно, Δ — время диффузии (временной интервал между импульсами), D — коэффициент диффузии, γ — гиромагнитное отношение наблюдаемых ядер.[‡] В анизотропных системах данное выражение преобразуется с учетом анизотропии диффузии в уравнение (2):^{11, 69, 70}

$$A(g, \delta, \Delta) \sim \exp \left[-\gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) g D g \right]. \quad (2)$$

Быстрый спад сигнала из-за релаксационных процессов устанавливает верхний предел длительности градиентных импульсов и, следовательно, нижний предел коэффициентов диффузии, доступных для измерения. Возможность подавления уширения определяется типом доминирующего спинового взаимодействия и величиной остаточного анизотропного взаимодействия.

2. Спиновые взаимодействия и форма спектров ЯМР

Остаточные спиновые взаимодействия в ЖК зависят от локальной ориентации директора по отношению к направлению постоянного магнитного поля B_0 . В случае резкого изменения ориентации директора в пространстве спиновые взаимодействия могут даже усредняться до нуля благодаря эффекту переориентации молекул в процессе трансляционной диффузии. Расположение директора по отношению к направлению магнитного поля может быть ориентированным или случайным. Прикладывая электромагнитное поле к

[†] В отсутствие диффузии расфазированная намагнитченность восстанавливается под действием рч-импульсов в виде сигнала спинового эха.⁶⁸

[‡] Поскольку эффект пропорционален γ^2 , то эксперименты по диффузии преимущественно проводились на ядрах с высоким значением γ (главным образом на протонах).

образцам маловязких жидких кристаллов, можно перевести их в однородно ориентированное состояние. В этом случае направление директора будет одинаковым во всем объеме. Например, оси молекул нематиков, помещенных в магнитное поле, спонтанно ориентируются вдоль вектора поля. Это происходит вследствие положительной анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ молекул ($\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ — магнитные восприимчивости вдоль параллельного и перпендикулярного директору направлений соответственно). Вклад в свободную энергию Гиббса

$$\Delta G = -\frac{1}{6} \Delta\chi B_0^2 (3 \cos^2 \vartheta - 1)$$

(ϑ — угол между директором и вектором поля) от взаимодействия молекул с магнитным полем B_0 будет минимальным при ориентации директора вдоль поля. Хотя значение $\Delta\chi$ сравнительно мало, коллективный эффект в объемном образце оказывается достаточным для преодоления влияния тепловых флуктуаций. (В противоположность ориентированным системам, «порошкообразный» образец характеризуется случайным угловым распределением директора.)

Вид спектра ЯМР зависит от типа спинового взаимодействия. В молекулах ЖК в парных диполь-дипольных взаимодействиях обычно участвует большое число спинов. В результате в спектрах ЯМР ^1H однородно ориентированных образцов ЖК (например, 4-пентил-4'-цианобифенила (5ЦБ)) наблюдаются широкие спектральные линии ядер ^1H , состоящие из множества перекрывающихся расщепленных линий (рис. 2).

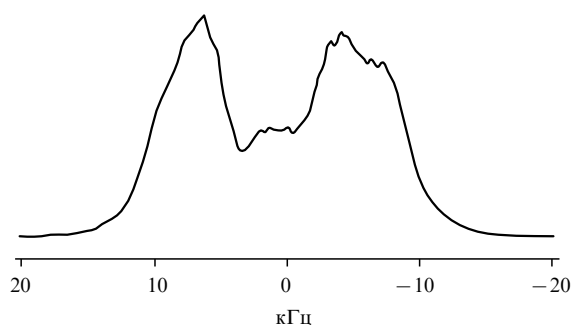
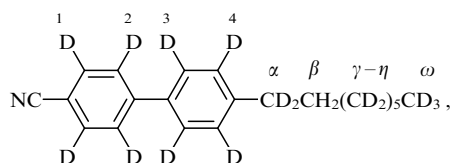


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H нематического ЖК 4-пентил-4'-цианобифенила (5ЦБ).

Исключением являются ЖК, в которых директор ориентирован под «магическим»[§] углом ϑ_m к полю B_0 ; в этом случае расщепление и спектральное уширение линий уменьшаются до нуля. Спектр ЯМР ^2H частично дейтерированного ориентированного ЖК 4-октил-4'-цианобифенила (8ЦБ)



в котором имеет место односпиновое квадрупольное взаимодействие ядер со спином $I = 1$, состоит из расщепленных узких линий (рис. 3).

В спектрах ЯМР неориентированных образцов спектральные линии всегда уширены независимо от типа спино-

§ При $\vartheta = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54.7^\circ$ (ϑ_m) множители в выражении для потенциала диполь-дипольного взаимодействия обращаются в нуль, т.е. исчезают соответствующие вклады в ширину линий.

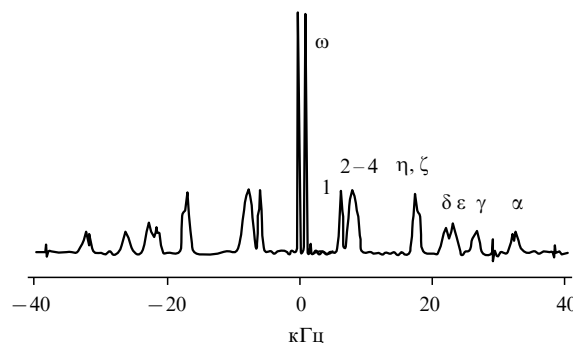


Рис. 3. Спектр ЯМР ^2H частично дейтерированного смектического ЖК 4-октил-4'-цианобифенила (8ЦБ).

вого взаимодействия (диполь-дипольного или квадрупольного), но в случае квадрупольных взаимодействий обычно наблюдается «порошковая» форма линии с характерными сингулярностями.⁷¹

3. Измерение коэффициентов диффузии в жидких кристаллах

Для исследования диффузии в ЖК применялся широкий набор методов ЯМР,^{8,9,11} в том числе метод с постоянным градиентом магнитного поля,^{47, 59, 60} а также различные комбинированные методы, сочетающие импульсный градиент магнитного поля с последовательностью «нематического» эха,^{72–74} многоимпульсной спиновой развязкой,^{11, 49–55, 75–77} ориентаций образца под магическим углом к полю,^{46, 56–58, 73, 78–82} дейтеронным стимулированным эхо (Alignment Echo),⁵³ применением мягких селективных импульсов⁸³ и многоквантовым ЯМР.^{55, 84, 85} Выбор оптимального подхода зависит от типа спинового взаимодействия, формы спектра и макроскопической ориентации образца. Например, для исследования диффузии слабо ориентированных молекул, растворенных в жидкокристаллической матрице,^{3, 8, 86–88} применялись стандартные импульсные последовательности обычного и стимулированного спинового эха.

а. Ориентация образца под магическим углом

Один из первых и наиболее простых методов измерения коэффициентов диффузии заключался в повороте директора однородно ориентированного образца на «магический» угол 54.7° по отношению к постоянному магнитному полю.⁷⁹ В жидких кристаллах, обладающих осевой симметрией ориентационного порядка, такой поворот приводит к подавлению уширения, вызванного диполь-дипольным взаимодействием. Поскольку в данном методе требуется установление однородной ориентации директора под заданным углом к магнитному полю, то он не мог быть применен к изучению ЖК, которые переориентируются под действием магнитного поля или для которых невозможно достичь однородной ориентации директора. Поэтому метод использовался главным образом при изучении высоковязких смектических фаз, образующихся при охлаждении нематической фазы.[¶] В нематиках требуемой ориентации директора добивались путем приложения электрического поля.⁷⁸

¶ Многие смектические фазы, предварительно сориентированные в магнитном поле в нематической фазе и переведенные в смектическое состояние путем охлаждения, сохраняют однородную ориентацию и не переориентируются в магнитном поле B_0 .

В другом подходе использовали методику ЯМР с циклированием поля, позволяющую быстро переключать направление магнитного поля и тем самым создавать условия для ориентации ЖК под магическим углом.⁴⁶ Недавнее усовершенствование данного подхода, заключающееся во вращении образца под магическим углом (MAS, Magic Angle Spinning) и использовании градиента поля, направленного вдоль оси вращения,⁸⁹ позволяет применять его и для изучения неориентированных образцов.

б. Подавление анизотропных спиновых взаимодействий методом эха

В условиях слабых анизотропных диполь-дипольных ($I = 1/2$) или квадрупольных ($I = 1$) взаимодействий для изучения диффузии вместо обычного спинового эха можно использовать метод солид-эха или квадрупольного эха.^{90, 91} Применение импульсной последовательности $90^\circ - \tau - \beta - \tau$ ($\beta < 54.7^\circ$) в методе ЯМР ^1H позволило наблюдать так называемое нематическое эхо.^{92, 93} Данный метод был использован в экспериментах по изучению диффузии.^{73, 74, 94} Для наблюдения сигналов ядер дейтерия был предложен эксперимент на основе стимулированного эха с измененными углами поворота импульсов, что позволило подавить влияние квадрупольного взаимодействия на амплитуду эха.⁵³

в. Спиновая развязка

Для системы ядер со спином $I = 1/2$ в большинстве случаев наблюдается сильное уширение линий из-за гомоядерного диполь-дипольного взаимодействия. В твердых телах для подавления уширения используют многоимпульсные радиочастотные последовательности.⁹⁵ Эта стратегия была применена и при измерении коэффициентов диффузии в анизотропных системах. Однако, если при приложении градиента поля возникает сдвиг резонансной частоты, то использование радиочастотных последовательностей для дипольной развязки становится неэффективным.⁹⁶ Поэтому в первых экспериментах^{75, 76} применяли последовательности, в которых короткие (и, соответственно, слабые из-за инструментальных ограничений) градиентные импульсы прикладывались в промежутках между рч-импульсами. Однако такой подход позволял изучать только сравнительно быструю диффузию. Более эффективным оказалось применение импульсной последовательности метода магического эха (рис. 4),^{53, 97} в которой интервалы между рч-импульсами могут быть более длинными.⁹⁸ Магическое эхо, первоначально используемое для подавления многоспиновых диполь-дипольных взаимодействий, позволяет одновременно подавлять и квадрупольные эффекты.⁹⁹ Поэтому

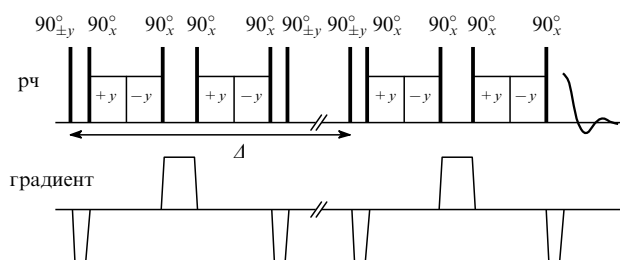


Рис. 4. Последовательность импульсов в комбинированном методе стимулированного эха с магическим эхо, используемая для измерения коэффициента диффузии при наличии в ЖК статических диполь-дипольных и/или квадрупольных спиновых взаимодействий.⁵³

данный подход можно применять и в экспериментах на квадрупольных ядрах с ненулевыми дипольными взаимодействиями.^{53–55} Недостаток эксперимента с использованием магического эха состоит в том, что длительность применяемых импульсов градиента поля не должна превышать $1/3$ периода эволюции.

Более результативным оказался метод спиновой развязки с использованием непрерываемых (на время рч-импульсов) градиентных импульсов.^{100, 101} Однако для проведения точных измерений данным методом необходимо учитывать или ограничивать влияние сдвига резонансной частоты. Этого можно добиться, применив селективный 180° -импульс (рис. 5), который позволяет выделить в образце чувствительный слой с достаточно узким распределением резонансных частот и получить от него сигнал.^{49–51} Недостатками данного метода при применении гомоядерной развязки являются снижение эффективного значения градиента поля в присутствии развязки и падение интенсивности сигнала вследствие ограничения объема образца одним чувствительным слоем.^{49, 51} Применение гетероядерной развязки не только не уменьшает эффективную величину градиента, но и позволяет получить сигнал от полного объема образца с помощью последовательного выделения чувствительных слоев по всему образцу.⁵⁰

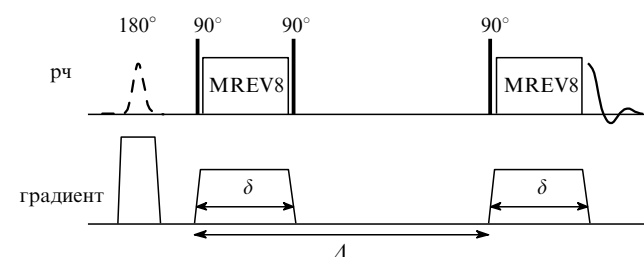


Рис. 5. Импульсная последовательность для определения коэффициента диффузии методом стимулированного эха с гомоядерной развязкой спинов (импульсная последовательность MREV8)⁹⁵ в присутствии импульсного градиента магнитного поля.⁴⁹

г. Многоквантовый ЯМР

Другой подход, используемый при изучении диффузии в системах со спинами $I = 1$ (см.⁵⁴) и дипольно-связанными парами спинов $I = 1/2$ (см.^{84, 85}), заключается в применении градиентных импульсов во время периода эволюции многоквантовой спиновой когерентности. Спиновая когерентность максимально возможного для данной системы порядка характеризуется более длительным временем спада, поскольку ее эволюция не зависит от статических квадрупольных и дипольных взаимодействий.¹⁰² Дополнительным преимуществом данной методики, повышающим эффективность градиентных импульсов, является то, что степень расфазирования сигнала в градиенте магнитного поля пропорциональна порядку когерентности.

д. Применение сильного градиента поля

Вместо техники сужения линий можно использовать подход «грубой силы», заключающийся в применении очень больших градиентов магнитного поля. Один из подходов заключается в создании миниатюрных градиентных катушек в комбинации с генератором тока большой мощности,^{103–111} другой — в использовании поля рассеяния обычного сверхпроводящего магнита спектрометра ЯМР.^{112, 113} Последовательность рч-импульсов в этом случае аналогична

приведенной на рис. 1, *b*, но вместо импульсного градиента используется постоянный градиент.^{47, 59, 60, 114} Очевидный недостаток такого подхода состоит в низком отношении сигнал/шум вследствие ограниченного спектрального диапазона рч-импульсов и спектрального уширения в присутствии постоянного градиента во время детектирования сигнала. Кроме того, метод не позволяет изменять значение и направление градиента.

е. Селективное возбуждение в спектре

Пространственное выделение чувствительного слоя в образце может быть заменено селективным возбуждением части спектра с помощью длинных маломощных рч-импульсов.⁸³ Найдено, что применение слабых рч-импульсов приводит к возбуждению узких сигналов в спектрах ЯМР ¹H жидких кристаллов.¹¹⁵ Такие сигналы могут быть использованы для измерения коэффициентов диффузии.⁸³ Селективное возбуждение, как и пространственное выделение чувствительного слоя, приводит к потере интенсивности сигнала.

ж. Релаксация

Значения коэффициентов диффузии могут быть оценены из данных по спиновой релаксации.^{116–123} При анализе релаксационных данных необходимо разделять вклады от внутри- и межмолекулярных взаимодействий, а также вклады от различных видов молекулярного движения. Вклад межмолекулярных взаимодействий в скорость релаксации определяется модуляцией диполь-дипольных взаимодействий, возникающей в результате молекулярной диффузии.^{124–127} Полученные из данных по спиновой релаксации коэффициенты диффузии характеризуют трансляционное движение на пространственной шкале порядка размера молекулы, в то время как в методике градиента магнитного поля пространственная шкала лежит в микрометровом диапазоне.

з. Анализ формы спектра

В хиральных мезофазах (холестериках) молекулы располагаются так, что направление директора в пространстве изменяется по спирали. В этом случае в отсутствие градиента магнитного поля частота резонанса в спектре ЯМР ядер с анизотропными спиновыми взаимодействиями оказывается привязанной к координатам.^{128–137} Модуляция резонансной частоты спинов в процессе молекулярной диффузии отражается на форме линии ЯМР (как в процессе химического обмена).¹³⁸ Следует отметить, что данный метод позволяет измерять диффузию только в направлении модуляции директора, т.е. вдоль оси спирали.

4. Измерение компонент тензора диффузии

Для измерения компонент тензора диффузии *D* требуется проведение экспериментов при различных ориентациях градиента магнитного поля относительно директора. В однородно ориентированных образцах коэффициенты *D*_{||} и *D*_⊥ могут быть измерены с использованием ортогональных градиентных катушек^{52, 53, 55, 57, 58, 139} или путем поворота образца при условии, что директор не переориентируется магнитным полем.^{46, 60, 78, 82} Для измерения коэффициентов *D*_{||} и *D*_⊥ в неориентированных образцах используют уширение спектральных линий за счет анизотропных спиновых взаимодействий (например, квадрупольного⁹⁰ или анизотропного химического сдвига^{51, 140}). Поскольку анизотропные спиновые взаимодействия задают соотношение между резонансной частотой в спектре и ориентацией ЖК-домена в

образце, спад интенсивности на различных частотах в спектре позволяет определить главные компоненты тензора диффузии *D*, не меняя направления градиента.

Если невозможно установить соответствие частоты в спектре ЯМР ориентации ЖК-домена (как, например, в спектрах ЯМР ¹H), то ослабление сигнала вследствие диффузии отражает комбинированный вклад от различных ориентаций директора в образце.^{11, 141} В образцах со случайным расположением директора в отсутствие других усложняющих эффектов, таких как ограниченная диффузия, компоненты тензора диффузии могут быть получены из анализа кривой спада интенсивности или с помощью серии корреляционных экспериментов, использующих ортогональные градиентные импульсы.^{142–144}

III. Теоретические модели и компьютерное моделирование процесса диффузии в жидких кристаллах

1. Модели диффузии в нематиках

В литературе предложен ряд моделей для описания процесса диффузии молекул в нематических ЖК. В теории Франклина¹⁴⁵ используется гидродинамический подход для расчета молекулярной диффузии в терминах коэффициентов вязкости и трения, а также геометрических параметров молекул. Данный подход позволил корректно описать полученную методом радиоактивной метки температурную зависимость коэффициента диффузии в *n*-азоксианизоле (ПАА).¹⁴⁵ Однако экспериментальные результаты, полученные для нематического 5ЦБ, расходятся с предсказанными на основании данной теории.^{52, 55} Следует отметить, что в модели Франклина используется много параметров, которые трудно определить экспериментально с точностью, необходимой для описания процесса диффузии.

В другой модели коэффициент диффузии в нематической фазе рассчитывали через параметризованную автокорреляционную функцию момента импульса в системе полностью ориентированных спинов (в кластере) с последующим переходом из кластерной в лабораторную систему координат.¹⁴⁶ В данной модели компоненты тензора диффузии выражаются через геометрические параметры молекулы (отношение длин осей в молекулах, обладающих осевой симметрией) и параметр порядка *S*, при этом среднее арифметическое (изотропное) значение коэффициента диффузии

$$\langle D \rangle_a = \frac{2D_{\perp} + D_{\parallel}}{3} \quad (3)$$

не зависит от параметра порядка и геометрии молекулы и монотонно изменяется (не претерпевает разрыва) в области фазового перехода нематик–изотропная фаза. Данная модель использовалась для расчета компонент тензора диффузии в различных нематиках; полученные при этом результаты не всегда соответствовали экспериментальным данным. Удовлетворительное согласие было получено для ПАА.¹⁴⁶

Гесс и соавт.¹⁴⁷ для расчета коэффициентов диффузии в терминах геометрических параметров молекул и параметра порядка применили аффинное преобразование для перехода от системы изотропных сфер к системе ориентированных эллипсоидов вращения. В этом случае уже не среднее арифметическое, а среднее геометрическое значение коэффициента диффузии

$$\langle D \rangle_g = D_{\parallel}^{1/3} D_{\perp}^{2/3} \quad (4)$$

становится независимым от геометрических параметров и параметра порядка. Значение $\langle D \rangle_g$ совпадает со значением

коэффициента диффузии в изотропной фазе на границе перехода нематик – изотропная жидкость. Модель была успешно протестирована с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики^{147, 148} и позволила корректно описать экспериментальные данные, полученные авторами работ^{52, 55}.

Рассмотрен также кинетический подход на основе теории среднего поля к расчету коэффициентов диффузии.¹⁴⁹ Подобно модели, использующей аффинное преобразование, данная модель предсказывает возрастание значения среднего арифметического $\langle D \rangle_a$ с увеличением молекулярного порядка.

2. Модели диффузии в смектиках

Процесс диффузии молекул в смектической фазе А был описан в предположении существования периодического температурно-независимого потенциала $V(z)$ вдоль директора^{150–152}

$$V(z) = \frac{V_1}{2} \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right), \quad (5)$$

где d — толщина смектического слоя. Предполагалось, что для перемещения молекулы параллельно директору ей требуется преодолеть не только силу вязкого трения, но и потенциальный барьер, при этом процесс диффузии молекул в слое не изменяется. Диффузия молекул вдоль директора задается выражением

$$(D_{\parallel})^{\text{sm}} = (D_{\parallel})^{\text{nem}} \left[I_0 \left(\frac{V_1}{2RT} \right) \right]^{-2}, \quad (6)$$

где I_0 — модифицированная функция Бесселя первого рода нулевого порядка. При ненулевой амплитуде потенциала V_1 модель предсказывает разрыв в значениях $D_{\parallel}$ на границе фазового перехода нематик – смектик А. Данный подход позволил описать результаты, полученные при изучении диффузии методами нейтронного рассеяния и ЯМР в ряде смектиков. В этих экспериментах действительно наблюдалось резкое изменение значений $D_{\parallel}$ при фазовом переходе.^{8, 94}

Позже была предложена модификация данной модели,⁵⁵ в которой температурно-зависимый потенциал вводился в параметризованной форме в соответствии с температурной зависимостью смектического параметра порядка МакМиллана:¹⁵³

$$V_1(T) = V_0 \left(1 - \frac{T}{T^*} \right)^{\gamma}. \quad (7)$$

Здесь температура T^* близка к температуре перехода нематик – смектик. Такая модифицированная модель позволила корректно описать экспериментальные данные для смектиков А со слабым переходом второго рода нематик – смектик, который обычно наблюдается в системах с широким температурным интервалом существования нематической фазы.^{55, 80, 81}

3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии

Для описания температурной зависимости индивидуальных компонент тензора диффузии в жидких кристаллах,^{8, 9} как правило, применяют закон Аррениуса

$$D_{\parallel, \perp} = D_{\parallel, \perp}^0 \exp\left(-\frac{E_{\parallel, \perp}}{RT}\right). \quad (8)$$

Однако в случае ЖК энергия E не обладает простым физическим смыслом, как в случае твердых тел, где E соответствует высоте потенциального барьера, преодолеваемого молекулой при перемещении в кристаллической решетке.

Значения $E_{\parallel, \perp}$ в мезофазах могут зависеть от температуры через параметр порядка, особенно в области фазового перехода.⁵² Таким образом, хотя уравнение (8) часто позволяет правильно описать экспериментальные данные в температурном интервале существования мезофазы, физическая интерпретация получаемых значений энергии отсутствует.

4. Компьютерное моделирование процессов диффузии методом молекулярной динамики

При моделировании процесса диффузии в ЖК методом молекулярной динамики (МД)^{148, 149, 154–164} коэффициенты диффузии рассчитывали по среднеквадратичному смещению молекул или исходя из автокорреляционной функции скоростей движения молекул. Полученные результаты сравнивали с предсказанными на основании модели аффинного преобразования и с экспериментальными данными.

В работах^{148, 164} было найдено, что температурная зависимость $D_{\parallel}$ имеет немонотонный характер, что было объяснено влиянием конкурирующих эффектов уменьшения молекулярного упорядочения и подвижности. При этом среднее геометрическое значение коэффициента диффузии $\langle D \rangle_g$ непрерывно и линейно изменялось в области перехода нематик – изотропная фаза, а среднее арифметическое значение $\langle D \rangle_a$ зависело от молекулярного порядка,¹⁶⁴ как показано на рис. 6.^{163, 164}

Расчет среднеквадратичного смещения молекул в форме цилиндра с полусферами на концах в системе гибких «сфероцилиндров» с использованием потенциала взаимодействия, пропорционального обратной степени расстояния, показал, что при формировании смектической фазы А диффузия происходит исключительно внутри слоя.¹⁵⁴ При моделировании методом МД процесса диффузии мезогенов с использованием потенциала взаимодействия Гай-Берне было найдено,¹⁶³ что значение $D_{\parallel}$ резко уменьшается в области перехода изотропная фаза – смектик А, что типично для фазового перехода первого рода, при этом выполняется соотношение $D_{\parallel} < D_{\perp}$. В то же время, если система характеризуется широкой областью существования нематической фазы, то в области перехода нематик – смектик при

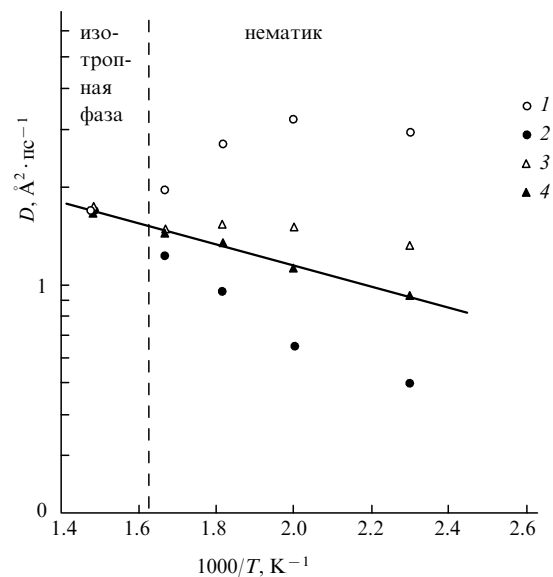


Рис. 6. Температурные зависимости компонент тензора диффузии и его различных средних значений по результатам моделирования процесса диффузии методом молекулярной динамики.¹⁶⁴
1 — $D_{\parallel}$, 2 — $D_{\perp}$, 3 — $\langle D \rangle_a$, 4 — $\langle D \rangle_g$.

$D_{\parallel}(\text{смек. А}) \approx D_{\parallel}(\text{нем.})$ характерное для нематиков соотношение $D_{\parallel} > D_{\perp}$ распространяется и на смектическую фазу с последующей возможной инверсией при понижении температуры. Температурная зависимость коэффициента $D_{\perp}$ хорошо описывается законом Аррениуса во всем диапазоне существования нематической и смектической фаз. Такая диффузия действительно наблюдалась экспериментально в жидком кристалле 8ЦБ.⁵⁵

Осуществлено моделирование методом МД процесса диффузии дискообразных молекул гексакис(пентилокси)трифенилена в колончатой фазе.¹⁶⁵ Установлено, что в направлении, перпендикулярном осям колонок, происходит прыжковая диффузия отдельных молекул, характерная для твердого тела. Для описания трансляционной подвижности молекул вдоль осей использовали модель проскальзывания колонок.

IV. Экспериментальные исследования диффузии в термотропных жидких кристаллах

Информация, полученная из ранних ЯМР-экспериментов по измерению диффузии в термотропных нематиках^{8, 72, 74, 75, 77, 88, 166} и смектиках,^{8, 73, 76, 79, 80} заключалась главным образом в констатации факта, что диффузия анизотропна. Диапазон измеряемых констант диффузии был сильно ограничен со стороны медленной диффузии, а данные характеризовались плохой воспроизводимостью и несогласованностью, как было продемонстрировано недавно (рис. 7).⁵² Поскольку работы, выполненные до 1982 г., детально рассмотрены в обзорной статье Крюгера,⁸ ниже приводятся только основные выводы из этих работ.

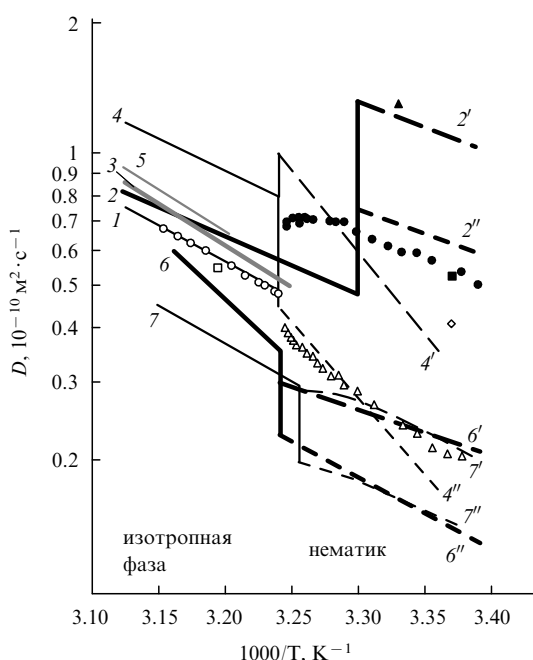


Рис. 7. Значения коэффициентов диффузии в 5ЦБ, полученные методом ЯМР с многоимпульсной спиновой развязкой (○ — D_{iso} , ● — $D_{\parallel}$, △ — $D_{\perp}$),⁵² и их сравнение с результатами других методов: спинового эха с импульсным градиентом поля (1 — D_{iso} (см. ¹⁶⁷), 2 — D_{iso} , 2' — $D_{\parallel}$, 2'' — $D_{\perp}$ (см. ¹⁶⁸)); ЯМР в поле рассеяния магнита (3 — D_{iso});¹⁶⁹ ЯМР с циклированием поля (4 — D_{iso} , 4' — $D_{\parallel}$, 4'' — $D_{\perp}$);⁴⁶ спинового эха с переориентацией образца под действием электрического поля (5 — D_{iso} , 5' — $D_{\parallel}$);⁷⁸ вынужденного рассеяния света (6 — D_{iso} , 6' — $D_{\parallel}$, 6'' — $D_{\perp}$ (см. ²⁷), 7 — D_{iso} , 7' — $D_{\parallel}$, 7'' — $D_{\perp}$ (см. ³⁵)); квазиупругого рассеяния нейтронов (□ — D_{iso} , ■ — $D_{\parallel}$, ◇ — $D_{\perp}$).¹⁹

Как правило, благодаря заметному изменению коэффициентов диффузии с температурой энергию активации можно измерить с приемлемой точностью. Было показано, что в нематиках значения энергии активации $E_{a\parallel} \approx E_{a\perp}$ близки к наблюдаемым в изотропной фазе. Для смектиков обычно выполняются соотношения $E_{a\parallel} > E_{a\perp}$ и $E_{a\perp}(\text{смек.}) \approx E_{a\perp}(\text{нем.})$, что находится в хорошем соответствии с данными, полученными с использованием модели непрерывной диффузии жидкости внутри слоя и прыжковой диффузии между слоями, характерной для твердых тел.

Параметр анизотропии диффузии $D_{\parallel}/D_{\perp}$ в нематиках находится в диапазоне значений от 1.2 до 4.0. Полученные в большинстве работ среднеарифметические значения коэффициента диффузии $\langle D \rangle_a$ в нематической фазе вблизи точки просветления совпадали в пределах точности экспериментальных данных с соответствующими значениями коэффициента диффузии в изотропной фазе. В смектиках параметр $D_{\parallel}/D_{\perp}$ изменяется в более широком диапазоне значений: от $D_{\parallel}/D_{\perp} \geq 1$ до $D_{\parallel}/D_{\perp} \ll 1$.

1. Процессы диффузии в нематической и холестерической фазах

Новые методики измерения коэффициентов диффузии, как правило, тестировались на нематиках, главным образом на нематике 5ЦБ, который является одним из наиболее популярных модельных объектов. В недавней работе⁵² было проведено сравнение значений коэффициентов диффузии молекул 5ЦБ, полученных различными методами (см. рис. 7). Значения $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$, полученные в ранних работах, сильно расходятся (очевидно, по причине методологических трудностей), в то время как значения, полученные с использованием современных ЯМР-методик, таких как многоимпульсная спиновая развязка с импульсным градиентом,^{52, 55} стимулированное эхо в поле рассеяния магнита⁴⁷ и селективное возбуждение в спектре,⁸³ хорошо согласуются между собой.

Наиболее точные значения компонент тензора диффузии в 5ЦБ в широком температурном диапазоне (рис. 8) были получены с помощью метода ЯМР с многоимпульсной спиновой развязкой с использованием последовательности импульсов стимулированного эха с импульсным градиентом магнитного поля.^{52, 55} Температурная зависимость коэффициента диффузии D_{iso} в изотропной фазе с высокой точностью описывается уравнением Аррениуса. В нематике вдали от точки перехода нематик — изотропная фаза компоненты тензора $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$ также могут быть аппроксимированы функцией Аррениуса с энергиями активации $E_{a\parallel} < E_{a(\text{iso})} < E_{a\perp}$. Однако вблизи фазового перехода две кривые $D_{\parallel}(T)$ и $D_{\perp}(T)$ начинают быстро сходиться к значению изотропной константы. Это позволяет заключить, что анизотропия трансляционной диффузии отражает ориентационный молекулярный порядок, который резко уменьшается при приближении к точке перехода в изотропную фазу. Температурная зависимость среднеарифметического значения коэффициента диффузии $\langle D \rangle_a$ (см. уравнение (3)) также отклоняется от простого закона Аррениуса, и в точке фазового перехода наблюдается заметный разрыв между значениями D_{iso} и $\langle D \rangle_a$. Такое поведение противоречит предсказанному на основании модели, в которой для расчета коэффициента диффузии применяли автокорреляционную функцию момента импульса.¹⁴⁶ В то же время расчет с использованием модели аффинного преобразования¹⁴⁷ дает значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными. В частности, значения среднего геометрического $\langle D \rangle_g$ (см. уравнение (4)) лежат на линии, экстраполированной из изотропной фазы. Аналогично ведут себя нематики 8ЦБ (см. ^{53, 55}) и N-(4'-этоксифенилиден)-4-(н-бутил)анилин

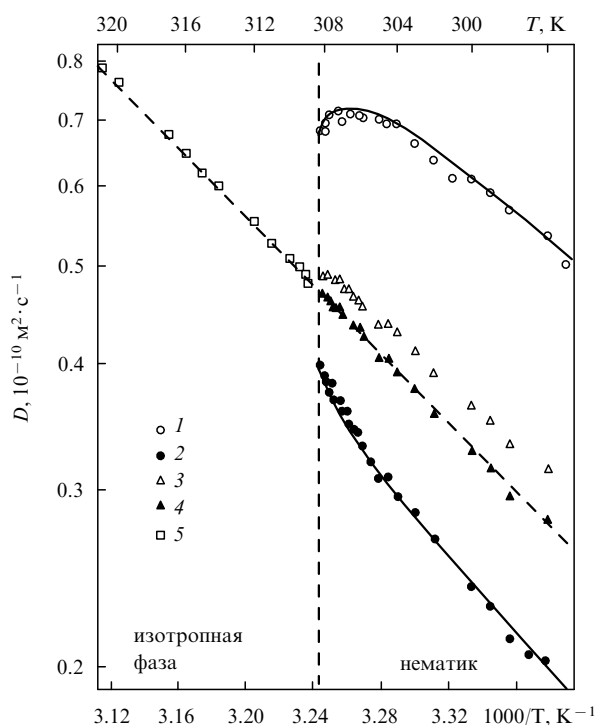


Рис. 8. Значения $D_{||}$ (1), $D_{\perp}$ (2), $\langle D \rangle_a$ (3), $\langle D \rangle_g$ (4) и D_{iso} (5) в 5CB, полученные методом ЯМР с многоимпульсной спиновой развязкой.⁵²

Сплошные линии — расчет с использованием модели аффинного преобразования.¹⁴⁷

(ЭББА).⁵⁵ Для измерения коэффициентов диффузии в этих системах применялась методика с многоимпульсной спиновой развязкой.

Диффузия в жидких кристаллах 4-(*n*-октилокси)-4'-цианобифенила (8ОЦБ) и 4,4'-ди(*n*-октил)азоксибензола (ОАБ) исследовалась методом ЯМР в поле рассеяния сверхпроводящего магнита.^{59, 60} Температурные зависимости $D_{||}$ в нематической фазе и на границе перехода нематик–изотропная фаза сходны с наблюдавшимися в 5ЦБ и 8ЦБ. Поскольку температурные зависимости $D_{\perp}$ не были получены, а также ввиду ограниченного температурного диапазона существования нематической фазы в ОАБ, сравнение с теоретическими моделями не проводилось.

В работах^{46, 82} с помощью методики циклирования поля получены температурные зависимости компонент тензора диффузии для гомологических рядов ди(алкил)азоксибензолов и (алкилокси)цианобифенилов. Авторы наблюдали характерный чет-нечетный эффект (чередование коэффициентов диффузии и энергий активации) в зависимости от длины алкильного заместителя. Неожиданный результат был получен в работе⁸². Он состоял в том, что оба значения — $D_{||}$ и $D_{\perp}$ — превосходили величину D_{iso} . Возможно, это свидетельствует о присутствии систематической ошибки в экспериментах с использованием данного подхода.

Аномальное температурное поведение компонент тензора диффузии наблюдалось¹⁰⁰ также в нематическом *n*-пентилфенил-4-(*n*-пентилбензоилокси)-2-хлорбензоате.[†] Скорее всего, такое поведение представляет собой эксперименталь-

ный артефакт, обусловленный падением эффективности гетероядерной спиновой развязки в присутствии градиента магнитного поля, о чем сообщалось в работе⁵⁰.

Диффузия молекул в холестерической фазе, образующейся при добавлении в нематический 5ЦБ хирального заместителя — 4'-(2-метилбутил)-1-цианобифенила (ЦБ-15), — была изучена стандартным методом стимулированного эха с импульсным градиентом.¹⁶⁸ Ориентация молекул в холестерике соответствовала их ориентации в нематике с направлением директора, спирально закрученным в пространстве. В магнитном поле спектрометра ось спирали ориентируется перпендикулярно направлению поля. Результаты эксперимента продемонстрировали наличие анизотропии трансляционной диффузии (отношение $D_{||}/D_{\perp} \approx 1.7$), причем значения коэффициентов диффузии зависели от времени диффузии.

В большинстве работ по изучению диффузии молекул в холестерической фазе использовалась методика анализа формы линии ЯМР, позволяющая оценить значение только компоненты $D_{\perp}$, т.е. коэффициента диффузии вдоль оси спирали. Было показано, что значение $D_{\perp}$ растет с увеличением шага спирали и зависит от времени диффузии.^{128–130} Как правило, температурная зависимость подчинялась закону Аррениуса. Величина энергии активации была близка к наблюдаемой в нематических фазах; соотношение коэффициентов диффузии при температуре просветления $D_{\perp}/D_{iso} < 1$ (рис. 9).^{128, 131}

Температурная зависимость коэффициентов диффузии в изотропной фазе ЖК также подчиняется закону Аррениуса.^{47, 52, 55, 167, 169–174} Однако точные измерения коэффициентов диффузии в изотропной фазе в области температур вблизи точки перехода изотропная фаза–нематик выявили заметное отклонение от такой температурной зависимости.^{106, 175} Данный эффект был объяснен формированием вблизи точки перехода локально ориентированных нематических кластеров (циботактических групп), окруженных изотропной фазой.

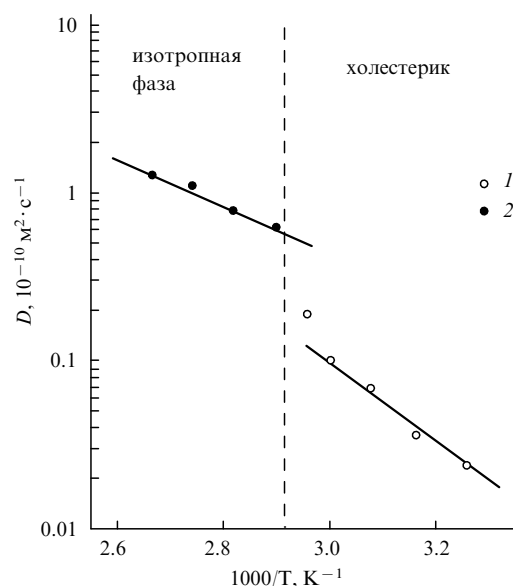


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в изотропной и холестерической фазах фенилбензоатов, содержащих хиральные заместители.¹³¹

1 — $D_{||}$, 2 — D_{iso} .

[†] Экспериментальные значения энергий активации в этом нематике соотносятся как $E_{||} > E_{\perp}$, что не характерно для нематиков.

2. Сметические фазы

Сметики А характеризуются высокой подвижностью молекул внутри слоя, сопоставимой с подвижностью обычных жидкостей. Как правило, в сметиках, в отличие от нематиков, выполняется соотношение $D_{\parallel}/D_{\perp} < 1$.^{8, 57, 76, 79} На границе перехода нематик–сметик коэффициент $D_{\perp}$ изменяется монотонно, тогда как коэффициент $D_{\parallel}$ и энергия активации $E_{\parallel}$ могут изменяться скачком, что является результатом активизации процесса перескока молекул между соседними сметическими слоями.^{8, 55, 60} Однако для сметиков А с широким температурным диапазоном существования нематической фазы такое поведение не характерно (рис. 10): как правило, вблизи точки фазового перехода они ведут себя как нематикоподобные материалы, при этом $D_{\parallel}/D_{\perp} > 1$.^{55, 56, 58, 59, 81} При дальнейшем снижении температуры это неравенство может смениться на противоположное, характерное для сметиков.^{59, 73} Для энергии активации во всех случаях выполняется соотношение $E_{\parallel} \geq E_{\perp}$.

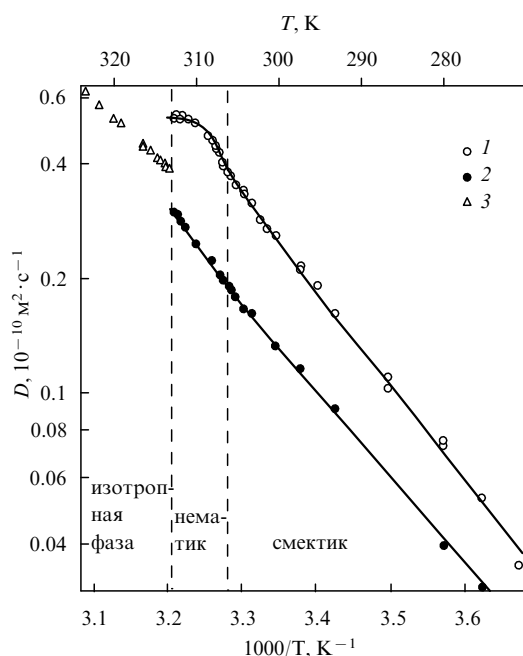


Рис. 10. Температурные зависимости коэффициентов диффузии в изотропной, нематической и сметической А фазах жидкого кристалла 8ЦБ.⁵⁵

Линии — результаты расчета с использованием модели аффинного преобразования¹⁴⁷ (для нематической фазы) и модели периодического потенциала^{55, 150} (для сметической фазы).

1 — $D_{\parallel}$, 2 — $D_{\perp}$, 3 — D_{iso} .

Коэффициенты диффузии в сметических фазах А, C^* и C_A^* 1-метилгептил-4'-[4''-(*n*-децилокси)бензоилокси]бифенил-4-карбоксилата[‡] были измерены с использованием методики стимулированного эха с градиентом в поле рассеяния магнита.¹¹⁴ В фазах А и C^* наблюдалось плавное уменьшение коэффициента диффузии в направлении, перпендикулярном слоям, в то время как в фазе C_A^* имело место резкое уменьшение значения коэффициента диффузии более чем на два порядка. Низкое значение коэффициента межслоевой диффу-

[‡] C^* и C_A^* — хиральные сметические фазы С с синклиальной и антиклиальной антиферроэлектрической ориентацией молекул соответственно.

зии в фазе C_A^* по сравнению с фазой C^* следует также из анализа спектров ЯМР ^2H .^{137, 176} Такое поведение было объяснено стерическими эффектами, возникающими в результате антиклиальной ориентации молекул в соседних слоях, что препятствует межслоевой диффузии.

Экспериментальные результаты, полученные для сметических фаз А,^{55, 59, 60} были сопоставлены с рассчитанными с использованием теоретических моделей. В некоторых случаях (см., например, работу⁵⁹) полученные данные хорошо вписывались в модель, разработанную Волино с соавт.,^{150, 151} которая предсказывает сильное падение коэффициента $D_{\parallel}$ на границе перехода из нематической или изотропной фазы в сметическую фазу А (рис. 11). Однако при интерпретации экспериментальных данных, полученных для образцов со слабым переходом нематик–сметик второго рода, было необходимо использовать модель с температурно-зависимым потенциалом (см. уравнение (7) и рис. 10). Такой подход позволил корректно описать экспериментальные данные, полученные для образцов 8ЦБ⁵⁵ и 8ОЦБ.⁶⁰

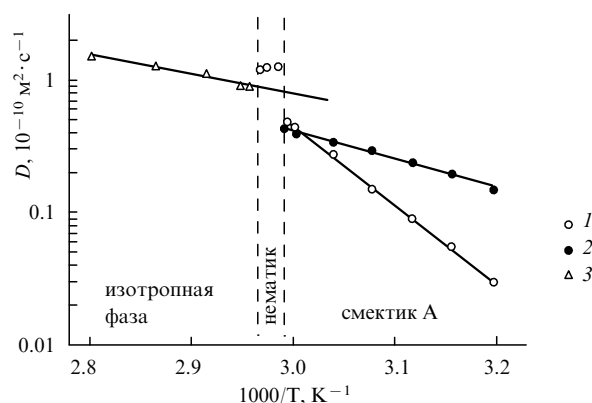


Рис. 11. Коэффициенты диффузии мезогенных молекул ОАБ в изотропной, нематической и сметической А фазах.⁵⁹

1 — $D_{\parallel}$, 2 — $D_{\perp}$, 3 — D_{iso} .

3. Колончатые фазы дискообразных молекул

В отличие от термотропных фаз, образуемых стержнеобразными молекулами, плоские молекулы дискообразной формы формируют колончатые фазы.¹⁷⁷ На примере колончатой гексагональной фазы гексакис(пентилокси)трифенилена было показано,⁵⁴ что трансляционная диффузия в такой фазе происходит очень медленно, вопреки ранним предположениям.¹⁷⁸ Диффузия в направлении, перпендикулярном оси колонок, была измерена методом дейтеронного стимулированного эха с импульсным градиентом.⁵⁴ Низкое значение коэффициента диффузии ($D_{\perp} = (1-4) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) и высокая энергия активации ($E_{\perp} = 115 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) позволили высказать предположение о прыжковом механизме диффузии или коллективной диффузии.⁵⁴

4. Полимерные жидкие кристаллы

В жидких кристаллах, формируемых стержнеобразными полипептидами, наблюдалась анизотропная трансляционная диффузия с $D_{\parallel} > D_{\perp}$ по отношению к оси α -спирали^{179–181} с энергиями активации, зависящими от длины боковой цепи.¹⁸¹ В полимерной жидкокристаллической фазе, формируемой гибкими молекулами поли(диэтилсилоксанов),¹⁸² диффузия оказалась быстрой в отличие от медленной диффузии этих молекул в изотропной фазе. Данный резуль-

тат был объяснен уменьшением степени запутывания полимерных цепей в анизотропной фазе, движение которых в этой фазе становится ориентационно коррелированным.¹⁸²

5. Жидкие кристаллы в пористой матрице

Влияние пространственного ограничения на диффузионные свойства ЖК при помещении их в матрицу из пористого стекла (с размером пор от 7.5 до 140 нм) исследовано на примере нематика 5ЦБ, для которого наблюдалось резкое падение величины коэффициента диффузии с уменьшением размера пор.⁴⁷ Для оценки размеров нематических кластеров, которые присутствуют в изотропной фазе в предпереходной области нематик – изотропная фаза в образце ЭББА, помещенном в пористую стеклянную матрицу, использовали метод спинного эха с импульсным градиентом.¹⁰⁶

6. Диффузия малых молекул, растворенных в мезофазе

Небольшие органические молекулы, растворенные в ЖК, благодаря их низкому ориентационному порядку обладают длительным временем спада поперечной ядерной намагниченности. Поэтому для измерения диффузии таких молекул можно использовать стандартные эксперименты спинного эха с импульсным градиентом.^{8, 14, 72, 86, 87, 183–189} Для молекул, растворенных в нематической фазе, как правило, наблюдается быстрая диффузия со слабой анизотропией в отличие от диффузии молекул, образующих мезофазу.^{8, 9} В то же время трансляционная диффузия молекул, растворенных в смектиках, характеризуется сильной анизотропией $D_{||}/D_{\perp} \ll 1$.⁸

В недавних работах^{190–194} детально исследована диффузия изотопа ^{129}Xe в ЖК. Методом спинного эха с импульсным градиентом измерены коэффициенты диффузии ^{129}Xe в нематической^{190, 191, 194} и смектических (А и С*)^{192–194} фазах. Авторы отмечают отсутствие анизотропии и слабую анизотропию ($D_{||}/D_{\perp} > 1$) диффузии этого изотопа в нематических фазах ZLI-1132¹⁹⁰ и ЭББА/ZLI-1167¹⁹¹ соответственно в отличие от существенной анизотропии диффузии ^{129}Xe в смектической ферроэлектрической фазе, где $D_{||}/D_{\perp} \ll 1$.^{192, 193}

V. Заключение

В последнее время были разработаны новые методы измерения коэффициентов диффузии в жидких кристаллах. В отличие от рутинных методов, применяемых при измерении диффузии в изотропных жидкостях, эти методы в настоящее время представляют некоторую сложность при практическом воплощении. Однако при правильном использовании они позволяют существенно увеличить точность измерения коэффициентов диффузии и расширить диапазон получаемых данных.

В данных по самодиффузии содержится детальная и легко интерпретируемая информация о молекулярной организации и динамике в мезофазах. Коэффициенты анизотропной диффузии и энергии активации, входящие в уравнение для определения коэффициентов диффузии, в высокой степени чувствительны к структурным изменениям, возникающим при фазовых переходах в жидких кристаллах. Изменение значений компонент тензора диффузии при фазовом переходе позволяет тестировать и дискриминировать теоретические модели и оценивать результаты компьютерного моделирования. Полученные с помощью современных методов ЯМР данные по диффузии молекул в наиболее распространенных и систематически изученных мезофазах, таких как нематики и смектики А, обладают высокой точностью и хорошо описываются в рамках разработанных модельных

подходов. Для других фаз, в частности для колончатых и высокоупорядоченных смектических фаз, характеризующихся медленной молекулярной диффузией, объем экспериментальных и расчетных данных ограничен.

Настоящий обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №04-03-32639 и 05-08-50280) и Шведского научного совета.

Литература

1. D.Demus, J.W.Goodby, G.W.Gray, H.-W.Spiess, V.Vill. *Handbook of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998
2. П.Ж.де Жен. *Физика жидких кристаллов*. Мир, Москва, 1977
3. R.Y.Dong. *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*. Springer-Verlag, New York, 1994
4. G.R.Luckhurst. *Liq. Cryst.*, **32**, 1335 (2005)
5. *NMR of Ordered Liquids*. (Eds E.E.Burnell, C.A.de Lange). Kluwer Academic, Dordrecht, 2003
6. А.С.Сонин. *Введение в физику жидких кристаллов*. Наука, Москва, 1983
7. С.А.Пикин, Л.М.Блинов. *Жидкие кристаллы*. Наука, Москва, 1982
8. G.J.Krüger. *Phys. Rep.*, **82**, 229 (1982)
9. F.Noack. In *Handbook of Liquid Crystals. Vol. 1*. (Eds D.Demus, J.W.Goodby, G.W.Gray, H.-W.Spiess, V.Vill). Wiley-VCH, Weinheim, 1998. P. 582
10. S.Miyajima. *EMIS Datarev. Ser.*, **25**, 457 (2000)
11. I.Furó, S.V.Dvinskikh. *Magn. Reson. Chem.*, **40**, S3 (2002)
12. M.E.Glicksman. *Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles and Applications*. Wiley, New York, 1999
13. J.W.Emsley. *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*. Reidel, Dordrecht, 1985
14. J.K.Moscicki, Y.-K.Shin, J.H.Freed. *J. Chem. Phys.*, **99**, 634 (1993)
15. M.Iwahashi, Y.Yamaguchi, T.Kato, T.Horiuchi, I.Sakurai, M.Suzuki. *J. Phys. Chem.*, **95**, 445 (1991)
16. A.Nayem, S.B.Rananavare, V.S.S.Sastry, J.H.Freed. *J. Chem. Phys.*, **91**, 6887 (1989)
17. K.Otnes, R.Pynn, J.A.Janik, J.M.Janik. *Phys. Lett. A*, **38**, 335 (1972)
18. J.Topler, B.Alefeld, T.Springer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **26**, 297 (1974)
19. A.J.Leadbetter, F.P.Temme, A.Heidemann, W.S.Howells. *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 363 (1975)
20. A.J.Leadbetter, R.M.Richardson, B.A.Dasannacharya, W.S.Howells. *Chem. Phys. Lett.*, **39**, 501 (1976)
21. M.P.Fontana, M.Ricco, C.J.Carlike, B.Rosi-Schwartz. *Physica B*, **180–181**, 726 (1992)
22. M.P.Fontana, G.Gallone. *Phys. Scr.*, **T57**, 168 (1995)
23. M.Ricco, M.P.Fontana, B.Rosi, C.Vignali, M.Cavazza. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **212**, 139 (1992)
24. M.Bee, A.J.Dianoux, J.A.Janik, J.M.Janik, R.Podsiadly. *Liq. Cryst.*, **10**, 199 (1991)
25. A.J.Dianoux, A.Heidemann, F.Volino, H.Hervet. *Mol. Phys.*, **32**, 1521 (1976)
26. A.V.Belushkin, M.J.Cook, D.Frezatto, S.D.Haslam, A.Ferrarini, D.Martin, J.McMurdo, P.L.Nordio, R.M.Richardson, A.Stafford. *Mol. Phys.*, **93**, 593 (1998)
27. M.Hara, S.Ichikawa, H.Takezoe, A.Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 1420 (1984)
28. M.Hara, H.Tenmei, S.Ichikawa, H.Takezoe, A.Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L777 (1985)
29. M.Hara, H.Takezoe, A.Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 1756 (1986)
30. H.Takezoe, M.Hara, S.Ichikawa, A.Fukuda. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **122**, 169 (1985)
31. T.Nishikawa, J.Minabe, H.Takezoe, A.Fukuda. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **231**, 153 (1993)
32. T.Moriyama, Y.Takanishi, K.Ishikawa, H.Takezoe, A.Fukuda. *Liq. Cryst.*, **18**, 639 (1995)
33. W.Urbach, H.Hervet, F.Rondelez. *J. Chem. Phys.*, **83**, 1877 (1985)
34. H.Hervet, W.Urbach, F.Rondelez. *J. Chem. Phys.*, **68**, 2725 (1978)

35. D.R.Spiegel, A.L.Thompson, W.C.Campbell. *J. Chem. Phys.*, **114**, 3842 (2001)
36. H.Hakemi. *J. Chem. Phys.*, **79**, 1434 (1983)
37. H.Hakemi. *Phys. Lett. A*, **95**, 35 (1983)
38. M.Daoud, M.Gharbia, A.Gharbi. *J. Phys. II*, **4**, 989 (1994)
39. M.Daoud, G.Louis, X.Quelin, M.Gharbia, A.Gharbi, P.Peretti. *Liq. Cryst.*, **19**, 833 (1995)
40. M.Daoud, M.Gharbia, A.Gharbi, C.Destrade. *Surf. Sci.*, **349**, L174 (1996)
41. M.Daoud, K.Raios, M.Gharbia, A.Gharbi, H.T.Nguyen. *Braz. J. Phys.*, **28**, 284 (1998)
42. K.Rais, M.Gharbia, A.Gharbi, H.T.Nguyen, C.Destrade, M.Daoud. *Liq. Cryst.*, **26**, 1079 (1999)
43. A.G.Chmielewski. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **212**, 205 (1992)
44. A.V.Chadwick, M.Paykary. *Mol. Phys.*, **39**, 637 (1980)
45. C.K.Yun, A.G.Fredrickson. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 73 (1970)
46. F.Noack, S.Becker, J.Struppe. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **33**, 1 (1997)
47. M.Vilfan, T.Apih, A.Gregorovič, B.Zalar, G.Lahajnar, S.Žumer, G.Hinze, R.Böhmer, G.Althoff. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 433 (2001)
48. S.V.Dvinskikh, I.Furó. *J. Magn. Reson.*, **146**, 283 (2000)
49. S.V.Dvinskikh, I.Furó. *J. Magn. Reson.*, **144**, 142 (2000)
50. S.V.Dvinskikh, R.Sitnikov, I.Furó. *J. Magn. Reson.*, **142**, 102 (2000)
51. S.V.Dvinskikh, I.Furó. *J. Magn. Reson.*, **148**, 73 (2001)
52. S.V.Dvinskikh, I.Furó. *J. Chem. Phys.*, **115**, 1946 (2001)
53. S.V.Dvinskikh, I.Furó, D.Sandström, A.Maliniak, H.Zimmermann. *J. Magn. Reson.*, **153**, 83 (2001)
54. S.V.Dvinskikh, I.Furó, H.Zimmermann, A.Maliniak. *Phys. Rev. E*, **65**, 050702 (2002)
55. S.V.Dvinskikh, I.Furó, H.Zimmermann, A.Maliniak. *Phys. Rev. E*, **65**, 061701 (2002)
56. O.Oishi, S.Miyajima. *J. Magn. Reson.*, **160**, 74 (2003)
57. O.Oishi, S.Miyajima. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2373 (2002)
58. O.Oishi, S.Miyajima. *J. Magn. Reson., Ser. A*, **123**, 64 (1996)
59. M.Cifelli, C.A.Veracini. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3412 (2005)
60. M.Cifelli, P.J.McDonald, C.A.Veracini. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4701 (2004)
61. J.Kärger, H.Pfeifer, W.Heink. *Adv. Magn. Reson.*, **12**, 1 (1988)
62. E.O.Stejskal, J.E.Tanner. *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965)
63. J.E.Tanner. *J. Chem. Phys.*, **52**, 2523 (1970)
64. P.Stilbs. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **19**, 1 (1987)
65. P.T.Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford University Press, Oxford, 1991
66. W.S.Price. *Conc. Magn. Reson.*, **9**, 299 (1997)
67. W.S.Price. *Conc. Magn. Reson.*, **10**, 197 (1998)
68. E.L.Hahn. *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950)
69. E.O.Stejskal. *J. Chem. Phys.*, **43**, 3597 (1965)
70. G.Lindblom, G.Orädd. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **26**, 483 (1994)
71. K.Schmidt-Rohr, H.W.Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press, London, 1994
72. G.J.Krüger, H.Spiesecke. *Z. Naturforsch., A*, **28**, 964 (1973)
73. G.J.Krüger, H.Spiesecke, R.V.Steenwinkel, F.Noack. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40**, 103 (1977)
74. G.J.Krüger, R.Weiss. *J. Phys. (France)*, **38**, 353 (1977)
75. R.Blin, J.Pirs, I.Zupancic. *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 546 (1973)
76. R.Blin, M.Burgar, M.Luzar, J.Pirs, I.Zupancic, S.Zumer. *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1192 (1974)
77. I.Zupancic, J.Pirs, M.Luzar, R.Blin, J.W.Doane. *Solid State Commun.*, **15**, 227 (1974)
78. P.Holstein, M.Bender, P.Galvosas, D.Geschke, J.Kärger. *J. Magn. Reson.*, **143**, 427 (2000)
79. G.J.Krüger, H.Spiesecke, R.Weiss. *Phys. Lett. A*, **51**, 295 (1975)
80. G.J.Krüger, H.Spiesecke, R.V.Steenwinkel. *J. Phys. Colloq. (France)*, **37**, C3 123 (1976)
81. S.Miyajima, A.F.McDowell, R.M.Cotts. *Chem. Phys. Lett.*, **212**, 277 (1993)
82. F.Noack. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **113**, 247 (1984)
83. M.J.Kim, K.Cardwell, A.K.Khitrin. *J. Chem. Phys.*, **120**, 11327 (2004)
84. J.F.Martin, L.S.Selwyn, R.R.Vold, R.L.Vold. *J. Chem. Phys.*, **76**, 2632 (1982)
85. D.Zax, A.Pines. *J. Chem. Phys.*, **78**, 6333 (1983)
86. J.A.Murphy, J.W.Doane. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **13**, 93 (1971)
87. M.E.Moseley, A.Loewenstein. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **90**, 117 (1982)
88. V.Breternitz, H.Kresse. *Phys. Lett. A*, **54**, 148 (1975)
89. A.Pampel, J.Kärger, D.Michel. *Chem. Phys. Lett.*, **379**, 555 (2003)
90. P.T.Callaghan, M.A.Le Gros, D.N.Pinder. *J. Chem. Phys.*, **79**, 6372 (1983)
91. H.Jóhannesson, I.Furó, B.Halle. *Phys. Rev. E*, **53**, 4904 (1996)
92. R.Y.Dong, M.Wiszniewska, E.Tomchuk, E.Bock. *Solid State Commun.*, **14**, 691 (1974)
93. N.Boden, L.D.Clark, C.G.Clark, P.K.Kahol. *Mol. Phys.*, **50**, 667 (1983)
94. R.M.Richardson, A.J.Leadbetter, D.H.Bonsor, G.J.Krüger. *Mol. Phys.*, **40**, 741 (1980)
95. У.Хаберлен, М.Меринг. *ЯМР высокого разрешения в твердых телах*. Мир, Москва, 1980
96. J.Stepisnik. *Physica B + C*, **104**, 350 (1981)
97. W.-K.Rhim, A.Pines, J.S.Waugh. *Phys. Rev. B*, **3**, 684 (1971)
98. W.Zhang, D.G.Cory. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1324 (1998)
99. R.Kimmich, J.Niess, S.Hafner. *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 503 (1992)
100. M.Zhou, L.Frydman. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **4**, 301 (1995)
101. I.Chang, G.Hinze, G.Diezemann, F.Fujara, H.Sillescu. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2523 (1996)
102. L.Werbelow, G.Pouzard. *J. Phys. Chem.*, **85**, 3887 (1981)
103. J.Kärger, N.K.Bar, W.Heink, H.Pfeifer, G.Seiffert. *Z. Naturforsch., A*, **50**, 186 (1995)
104. P.Galvosas, F.Stallmach, G.Seiffert, J.Kärger, U.Kaess, G.Majer. *J. Magn. Reson.*, **151**, 260 (2001)
105. P.T.Callaghan, M.E.Komlos, M.Nyden. *J. Magn. Reson.*, **133**, 177 (1998)
106. Н.В.Каширин, В.Д.Скирда, И.В.Овчинников. *Коллоид. журн.*, **62**, 78 (2000)
107. А.В.Филиппов, В.Д.Скирда. *Коллоид. журн.*, **62**, 837 (2000)
108. А.В.Урядов, В.Д.Скирда. *Коллоид. журн.*, **63**, 259 (2001)
109. R.R.Valiullin, V.D.Skirda, S.Stapf, R.Kimmich. *Phys. Rev. E*, **55**, 2664 (1997)
110. N.L.Zakhartchenko, V.D.Skirda, R.R.Valiullin. *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 583 (1998)
111. V.D.Skirda, I.Y.Aslanyan, O.E.Philippova, N.S.Karybants, A.R.Khokhlov. *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2152 (1999)
112. R.Kimmich, W.Unrath, G.Schnur, E.Rommel. *J. Magn. Reson.*, **91**, 136 (1991)
113. B.Geil. *Conc. Magn. Reson.*, **10**, 299 (1998)
114. M.Cifelli, V.Domenici, C.A.Veracini. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **429**, 167 (2005)
115. A.K.Khitrin, V.L.Ermakov, B.M.Fung. *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 161 (2002)
116. F.Noack. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **18**, 171 (1986)
117. F.Noack, M.Notter, W.Weiss. *Liq. Cryst.*, **3**, 907 (1988)
118. D.Pusiol, F.Noack. *Liq. Cryst.*, **5**, 377 (1989)
119. R.Köllner, K.H.Schweikert, F.Noack, H.Zimmermann. *Liq. Cryst.*, **13**, 483 (1993)
120. P.J.Sebastiao, A.C.Ribeiro, H.T.Nguyen, F.Noack. *Z. Naturforsch., A*, **48**, 851 (1993)
121. J.Struppe, F.Noack. *Liq. Cryst.*, **20**, 595 (1996)
122. С.В.Двинских, Ю.В.Молчанов, А.Л.Горид. *Вестн. ЛГУ. Сер. 4*, **3**, 15 (1989)
123. M.V.Terekhov, S.V.Dvinskikh, A.F.Privalov. *Appl. Magn. Reson.*, **15**, 363 (1998)
124. H.C.Torrey. *Phys. Rev.*, **92**, 962 (1953)
125. S.Zumer, M.Vilfan. *Phys. Rev. A*, **17**, 424 (1978)
126. S.Zumer, M.Vilfan. *J. Mol. Struct.*, **46**, 475 (1978)
127. M.Vilfan, S.Zumer. *Phys. Rev. A*, **21**, 672 (1980)
128. R.Stannarius, S.Oehler, H.Schmiedel. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **192**, 209 (1990)
129. R.Stannarius, H.Schmiedel. *Liq. Cryst.*, **5**, 389 (1989)

130. R.Stannarius, H.Schmiedel. *J. Magn. Reson.*, **81**, 339 (1989)
131. S.Oehler, R.Stannarius, H.Schmiedel. *Z. Naturforsch., A*, **43**, 687 (1988)
132. R.Stannarius, H.Schmiedel. *J. Magn. Reson.*, **65**, 1 (1985)
133. M.Luzar, B.Loazar, R.Blinc, J.W.Doane. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **113**, 291 (1984)
134. Z.Yaniv, G.Chidichimo, N.Vaz, J.W.Doane. *Phys. Lett. A*, **86**, 297 (1981)
135. N.A.P.Vaz, G.Chidichimo, Z.Yaniv, J.W.Doane. *Phys. Rev. A*, **26**, 637 (1982)
136. G.Chidichimo, Z.Yaniv, N.A.P.Vaz, J.W.Doane. *Phys. Rev. A*, **25**, 1077 (1982)
137. B.Zalar, A.Gregorovic, R.Blinc. *Phys. Rev. E*, **62**, R37 (2000)
138. Р.Эрнст, Д.Боденхаузен, А.Вокаун. *ЯМР в одном и двух измерениях*. Мир, Москва, 1990
139. I.Furó, H.Jóhannesson. *J. Magn. Reson., Ser. A*, **119**, 15 (1996)
140. M.Kadi, S.V.Dvinskikh, I.Furó, M.Almgren. *Langmuir*, **18**, 5015 (2002)
141. P.T.Callaghan, O.Soderman. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1737 (1983)
142. P.T.Callaghan, I.Furó. *J. Chem. Phys.*, **120**, 4032 (2004)
143. P.T.Callaghan, S.Godefroy, B.N.Ryland. *Magn. Reson. Imaging*, **21**, 243 (2003)
144. P.T.Callaghan, M.E.Komlosh. *Magn. Reson. Chem.*, **40**, S15 (2002)
145. W.Franklin. *Phys. Rev. A*, **11**, 2156 (1975)
146. K.-S.Chu, D.S.Moroi. *J. Phys. Colloq. (France)*, **36**, C1 99 (1975)
147. S.Hess, D.Frenkel, M.P.Allen. *Mol. Phys.*, **74**, 765 (1991)
148. M.P.Allen. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2881 (1990)
149. P.Ilg. *Phys. Rev. E*, **71**, 051407 (2005)
150. F.Volino, A.J.Dianoux. *Mol. Phys.*, **36**, 389 (1978)
151. F.Volino, A.J.Dianoux, A.Heidemann. *J. Phys. Lett. (France)*, **40**, L583 (1979)
152. G.Moro, P.L.Nordio, U.Segre. *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 440 (1984)
153. W.L.McMillan. *Phys. Rev. A*, **4**, 1238 (1971)
154. K.M.Aoki, F.Yonezawa. *Phys. Rev. A*, **46**, 6541 (1992)
155. E.de Miguel, L.F.Rull, K.E.Gubbins. *Phys. Rev. A*, **45**, 3813 (1992)
156. S.Sarman, D.J.Evans. *J. Chem. Phys.*, **99**, 620 (1993)
157. C.W.Cross, B.M.Fung. *J. Chem. Phys.*, **101**, 6839 (1994)
158. A.V.Komolkin, A.Laaksonen, A.Maliniak. *J. Chem. Phys.*, **101**, 4103 (1994)
159. S.Cozzini, L.F.Rull, G.Ciccotti, G.V.Paolini. *Physica A*, **240**, 173 (1997)
160. J.S.van Duijneveldt, M.P.Allen. *Mol. Phys.*, **92**, 855 (1997)
161. I.Cacelli, S.Campanile, G.Prampolini, A.Tani. *J. Chem. Phys.*, **117**, 448 (2002)
162. R.L.Blumberg Selinger. *Phys. Rev. E*, **65**, 051702 (2002)
163. M.A.Bates, G.R.Luckhurst. *J. Chem. Phys.*, **120**, 394 (2004)
164. G.Cinacchi, L.De Gaetani, A.Tani. *J. Chem. Phys.*, **122**, 184513 (2005)
165. G.Cinacchi, R.Colle, A.Tani. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7969 (2004)
166. R.Blinc, V.Dimic, J.Pirs, M.Vilfan, I.Zupancic. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **14**, 97 (1971)
167. S.K.Ghosh, E.Tettamanti. *Lett. Nuovo Cimento*, **40**, 197 (1984)
168. R.Blinc, B.Marin, J.Pirs, J.W.Doane. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 438 (1985)
169. M.Vilfan, G.Lahajnar, I.Zupancic, S.Zumer, R.Blinc, G.P.Crawford, J.W.Doane. *J. Chem. Phys.*, **103**, 8726 (1995)
170. S.K.Ghosh, E.Tettamanti. *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 403 (1980)
171. R.J.Hayward, K.J.Packer. *Mol. Phys.*, **26**, 1533 (1973)
172. L.Miljkovic, T.Thompson, M.M.Pintar, R.Blinc, I.Zupancic. *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 15 (1976)
173. G.Rollmann, K.F.Reinhart, F.Noack. *Z. Naturforsch., A*, **34**, 964 (1979)
174. S.K.Ghosh, E.Tettamanti, A.Ricchiuto. *Chem. Phys. Lett.*, **101**, 499 (1983)
175. E.R.Gasilova, V.A.Shevelev. *Liq. Cryst.*, **27**, 579 (2000)
176. J.Xu, C.A.Veracini, R.Y.Dong. *Phys. Rev. E*, **72**, 051703 (2005)
177. S.V.Dvinskikh, D.Sandström, H.Zimmermann, A.Maliniak. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **48**, 85 (2006)
178. R.Y.Dong, D.Goldfarb, M.E.Moseley, Z.Luz, H.Zimmermann. *J. Phys. Chem.*, **88**, 3148 (1984)
179. I.Ando, M.Kobayashi, C.Zhao, Y.Yin, S.Kuroki. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. (Eds D.M.Grant, R.K.Harris). Wiley, Chichester, 2002. P. 770
180. Y.Yin, C.Zhao, S.Kuroki, I.Ando. *J. Chem. Phys.*, **113**, 7635 (2000)
181. Y.Yin, C.Zhao, S.Kuroki, I.Ando. *Macromolecules*, **35**, 2335 (2002)
182. S.Kanesaka, H.Kimura, S.Kuroki, I.Ando, S.Fujishige. *Macromolecules*, **37**, 453 (2004)
183. G.J.Krüger, H.Spiesecke. *Ann. Phys.*, **3**, 193 (1978)
184. G.J.Krüger, H.Spiesecke, R.V.Steenwinkel. *J. Phys. Colloq. (France)*, **36**, C1 (1975)
185. M.E.Moseley. *J. Phys. Chem.*, **87**, 18 (1983)
186. M.E.Moseley, A.Loewenstein. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **95**, 51 (1983)
187. M.E.Moseley, R.Poupko, Z.Luz. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **95**, 279 (1983)
188. A.Loewenstein. *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 543 (1976)
189. J.A.Murphy, J.W.Doane, Y.Y.Hsu, D.L.Fishel. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **22**, 133 (1973)
190. H.W.Long, M.Luzar, H.C.Gaede, R.G.Larsen, J.Kritzenberger, A.Pines, G.P.Crawford. *J. Phys. Chem.*, **99**, 11989 (1995)
191. J.Ruohonen, J.Jokisaari. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3208 (2001)
192. J.Ruohonen, M.Ylihautila, J.Jokisaari. *Mol. Phys.*, **99**, 711 (2001)
193. M.Cifelli, J.Saunavaara, J.Jokisaari, C.A.Veracini. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 3973 (2004)
194. J.Jokisaari. In *NMR of Ordered Liquids*. (Eds E.E.Burnell, C.A.de Lange). Kluwer Academic, Dordrecht, 2003. P. 109

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDIES OF TRANSLATIONAL DIFFUSION IN THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALS

S.V.Dvinskikh, I.Furó

St.Petersburg State University, Institute of Physics

1, Ul. Ul'yanovskaya, Petrodvorets, 198504 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)428-7240

Department of Chemistry, Royal Institute of Technology

30/36, Teknikringen, SE-10044 Stockholm, Sweden, Fax +46(8)790-8207

The experimental NMR techniques for translational diffusion studies in anisotropic systems and the results of their applications to the thermotropic liquid crystals are reviewed. The main approaches to theoretical description and computer simulation of diffusion are discussed. The results of computations are compared with experimental data.

Bibliography — 194 references.

Received 17th March 2006