542.65

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

И. Г. Чистяков

4. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНОЛОГИЯ

Жидкокристаллическим (или мезоморфным) называется такое состояние вещества, которое обладает структурными свойствами, промежуточными между свойствами твердого кристалла и свойствами жидкости. Многие научные открытия имеют интересную судьбу, но, по-видимому, беспрецедентным является то, что сам факт существования вещества в виде жидких кристаллов подвергался многими учеными сомнению в течение примерно двадцати лет после их открытия. Впрочем, это и не удивительно: термин «жидкие кристаллы» звучит необычно и противоречиво п в представлении многих физиков и химиков пачала нашего века; такое сочетание слов граничило с абсурдом.

Впервые с жидкокристаллическим состоянием вещества столкнулся австрийский ботаник Ф. Рейницер ¹, который обнаружил у синтезированного им бензойнокислого холестерина весьма необычные свойства. Кристаллы этого вещества при 145° С плавились в мутную на вид жидкость. В ходе дальнейшего нагревания наступало как будто вторичное плавление — мутная жидкость при температуре 179° С переходила в обычный прозрачный расплав. Если затем расплав охлаждался, то при 179° С появлялась синеватая окраска, которая быстро исчезала, и жидкая масса становилась мутной. При приближении к 145° С окраска появлялась вновь, и тотчас же вещество закристаллизовывалось. Пораженный необычностью явления, Ф. Рейницер послал свой препарат для исследования немецкому физику О. Леману. Изучив вещество при помощи поляризационного микроскопа, О. Леман² установил, что мутная фаза оптически анизотропна. Помутнение препарата обусловливалось тем, что он являлся совокупностью множества микроскопических областей спонтанной оптической анизотропии, которые ориентированы беспорядочно друг по отношению к другу (рис. 1). Рассеяние света на границах этих областей и объясняло непрозрачность препарата. Впоследствии О. Леман обнаружил аналогичные свойства и у ряда других соединений, таких, как параазоксианизол, параазоксифентол, этиловый эфир параазоксибензойной кислоты, олеат аммония и т. д. Характерной особенностью всех этих веществ являлось то, что в определенном интервале температур им одновременно присущи и свойства жидкостей (большая текучесть, способность находиться в каплевидном состоянии, слияние капель друг с другом при соприкосновении и т. д.) и свойства большинства твердых кристаллических тел (оптическая анизотропия). О. Леман предположил, что они образуют новый тип агрегатного состояния вещества. Это состояние он, не поколебавшись, назвал «жидкокристаллическим». Сообщения О. Лемана вызвали недоверие у многих ученых и сомнения в возможности такого состояния. По-видимому, определенную роль в этом сыграли первона-

И. Г. ЧИСТЯКОВ

чальные представления О. Лемана о жидких кристаллах, как об обычных кристаллах, у которых трехмерная пространственная решетка обладает большой подвижностью (впоследствии оказалось, что это не так). Некоторые ученые пытались доказать, что жидкие кристаллы — это не что иное, как эмульсия, сильно рассеивающая свет, и препарат вследствие этого выглядит мутным. Другие считали, что это мельчайшие твердые кристаллики, окруженные жидкой пленкой и поэтому слипающиеся при соприкосновении, или же, наоборот, — капельки обычной жидкости, на поверхности которых имеется тончайшая кристаллическая пленка.



Рис. 1. Жидкокристаллическая фаза холестерилбензоата между скрещенными николями поляризационного микроскопа.

Темный круг — пузырек воздуха. Увеличение 540[×].

Однако многочисленные исследования О. Лемана^{3, 4}, Р. Шенка⁵ и других неопровержимо доказали, что жидкокристаллическое состояние это самостоятельное термодинамическое состояние вещества. Было найдено, что жидкие кристаллы анизотропны не только в отношении оптических свойств, но и электрических, магнитных и других. Далее О. Леман установил, что жидкие кристаллы встречаются двух видов. Первые он назвал «собственно жидкими кристаллами»; вязкость их примерно такая же, как у воды. Вторые, вязкость которых была примерно в десять раз больше, чем у первых, были названы «текучими кристаллами». Примерно одно из двухсот веществ, синтезируемых в лабораториях, обладает жидкокристаллическими свойствами. Оказалось, что жидкие кристаллы образуют в основном те органические соединения, молекулы которых имеют удлиненную, палочкообразную форму ⁶⁻⁸.

Г. Фридель ¹⁰ предложил классификацию состояний вещества на основе их структурного различия. Г. Фридель, как и О. Леман, различает два типа жидких кристаллов. Для их обозначения были введены новые термины: «смектическое состояние» и «нематическое состояние», которые объединяются под общим названием «мезоморфное состояние». В смектическом состоянии удлиненные молекулы образуют слои, которые легко скользят друг по другу. Название «смектический» происходит от греческого σµпуµа — мыло; оно было выбрано потому, что впервые жидкие кристаллы подобного типа были обнаружены у мыл. Название «немативеществ в определенных растворителях. Такие жидкие кристаллы называются «лиотропными».

Проблеме жидкокристаллического состояния посвящен ряд обзоров и монографий ³⁻¹⁶. Определенными этапами, подводящими итоги изучения жидких кристаллов, явились симпозиумы в Германии ¹⁷ в 1931 г. и в Англии, в Фарадеевском обществе ^{18, 19} в 1933 и 1958 гг. В 1965 г. была проведена Международная конференция по жидким кристаллам в Кентском университете (США).

Опубликовано около тысячи работ по жидкокристаллическому состоянию. Тем не менее вопрос о природе и свойствах жидких кристаллов еще далек от полного разрешения. Данные многих работ часто противоречат друг другу. Однако не вызывает сомнений, что возобновление интенсивных исследований жидких кристаллов в Америке, Германии, Франции, Англии и у нас, обусловленное неожиданно открывающимися перспективами их применения в повой технике, обеспечит в ближайшее время прогресс в этой области знания.

2. ТЕКСТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

а) Смектические жидкие кристаллы

Классическим примером вещества, дающего жидкие кристаллы смектического типа, является этиловый эфир параазоксибензойной кисдоты:



Твердые кристаллы этого вещества при 114° С плавятся и образуют жидкие кристаллы смектического типа. Последние при температуре 120° С



Рис. 3. Зародыши смектической фазы, пмеющие вид палочек, плавающих в изотропном расплаве. Внизу на микрофотографии палочки слились в конфокальную текстуру. Естественный свет. Увеличение 200[×].

плавятся в обычную изотропную жидкость. Если изотропный расплав охладить, то при температуре 120° появляются сначала отдельные зародыши жидкокристаллической фазы, имеющие вид продолговатых палочек (рис. 3). Затем палочки сливаются вместе, образуя так называемую конфокальную текстуру, которую удобно изучать в поляризационный микроскоп при скрещенных николях (рис. 4). Напомним. что обычная изотропная жидкость между скрещенными николями не видна. Поле зрения микроскопа в этом случае остается темным. Если же учесть, что двоя-

копреломляющая смектическая текстура, показанцая на рис. 4, имеет ясно выраженное закономерное строение, то становится очевидным, что смектические жидкие кристаллы представляют собой нечто совершенно отличное от обычной жидкости (хотя и текучи!).

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

ческое состояние» происходит от греческого упра - нить: в нематических жидких кристаллах под микроскопом видны тонкие подвижные нити (дисинклинации). В нематическом состоянии удлиненные молекулы ориентированы вдоль одного определенного направления. Термин «мезоморфное состояние» показывает, что нематическому и смектическому состояниям свойственна молекулярная структура, промежуточная по степени упорядоченности молекул в твердых кристаллах и аморфных жилкостях. В целом классификация состояний вещества по Фриделю выглядит следующим образом:

1. Аморфное состояние (рис. 2, а) характеризуется беспорядочным расположением и движением молекул. Вращение молекул возможно вокруг как угодно выбранных молекулярных осей.



Рис. 2. Схематическое расположение молекул в аморфном расплаве (а), нематическом жидком кристалле (б), смектическом жидком кристалле (в) и в твердом кристалле (г).

2. Нематическое состояние (рис. 2, б). Центры тяжести удлиненных молекул расположены беспорядочно. Длинные оси молекул ориентированы вдоль одного определенного направления. Допускается вращение вокруг длинной молекулярной оси.

3. Смектическое состояние (рис. 2, в). Центры тяжести удлиненных молекул располагаются на равноотстоящих друг от друга плоскостях и подвижны в двух измерениях (на смектической пло-Вращение молекул возможно около длинных молекулярскости). ных осей.

4. Кристаллическое состояние (рис. 2, г). Характеризуется расположением молекул в трехмерной кристаллической решетке.

Заметим, что существует еще один тип жидких кристаллов - это холестерические жидкие кристаллы, которые Г. Фридель ¹⁰ относит к разновидности нематических. Структура их такая же, как и у нематических жидких кристаллов, но дополнительно закручена вдоль оси, перпендикулярной длинным осям молекул. Холестерические жидкие кристаллы обладают особенно интересными свойствами, которые будут подробно рассмотрены ниже.

Следует также отметить, что в литературе, кроме терминов «жидкие кристаллы», «текучие кристаллы», «мезоморфное состояние» (смектического и нематического типа), встречаются и другие: «анизотропные жидкости», «паракристаллы». Наиболее же часто употребляются термины «смектические жидкие кристаллы» и «нематические жидкие кристаллы». Такой терминологии будем придерживаться и мы в этой статье.

Те жидкие кристаллы, которые получаются путем нагревания твердого вещества, получили название «термотропные». Однако нагревание не единственный путь получения жидких кристаллов. Их образование может наблюдаться при растворении твердых кристаллов некоторых

3 УФН, т. 89, вып. 4

Текстура, показанная на рис. 4, состоит из отдельных участковконфокальных доме́нов. Геометрия каждого домена довольно сложна. Различная степень связи молекул вещества со стеклами (предметным и покровным) приводит к тому, что смектические слои закручиваются, образуя семейство поверхностей, называемых циклидами Дюпена^{10, 13, 20}. Расположение смектических слоев в каждом домене ясно видно на рис. 5. Основой для образования семейства циклид является конфокальная

пара — эллипс $A\hat{B}$ и гипербола *COD*. В любом месте додлинных мена направление молекулярных осей совпадает с направлением прямой, проведенной через три точки: центр данной молекулы, точку эллицса и точку гиперболы. Такой прямой может, например, быть прямая BL, ВС или КС (рис. 5). Эти являются прямые также указываюнаправлениями, щими расположение оптических осей в домене. Такое строение конфокальных доменов и обусловливает ту оптическую картину, которая наблюдается под микроскопом (см. рис. 4). Заметим, эллипс И гипербола что



Рис. 4. Смектическая конфокальная текстура этилового эфира параазоксибензойной кислоты. Николи скрещены. Увеличение 400[×].

являются местами разрыва оптической непрерывности среды и поэтому хорошо заметны также в естественном свете. Исследование геометрии смектической текстуры и динамики ее роста из изотропного расплава позволяет сделать ряд интересных выводов о структуре смектической фазы 10, 20, 21. Из многих любопытных особенностей строения смектических жидких кристаллов упомянем здесь лишь одну, наиболее ярко показывающую их своеобразие, — это образование ступенчатых капель. Если поместить немного вещества на очень чистую и ровную поверхность. например на свежерасщепленный по плоскости спайности листочек слюды, то при нагревании смектическая фаза появляется в виде ступенчатых плоских капель. Схема их строения показана на рис. 6. Возникновение ступенчатых капель является следствием слоистости смектического жидкого кристалла. Толщина каждой ступени является кратной толшине отдельного смектического слоя. При механической вибрации поверхности капли можно видеть, что отдельные слои свободно скользят друг относительно друга. Движение слоев можно также наблюдать, когда капля растекается по поверхности в момент плавления твердых кристаллов и появления смектической капли.

Исследованием однородно ориентированных участков смектического препарата в сходящемся свете установлено, что коноскопическая картина аналогична картине, полученной от одноосной кристаллической пластинки. Все известные жидкие кристаллы смектического типа одноосны и имеют положительный знак двойного лучепреломления.

Согласно А. В. Шубникову ²², однородно ориентированному смектическому образу или одиночному «монокристальному» домену можно приписать символ симметрии $m \cdot \infty$: m, который имеет семейство индикатрис одноосных кристаллов. Это — предельная группа симметрии, которая имеет одну ось симметрии бесконечного порядка ∞ , одну поперечную и бесконечное множество продольных плоскостей симметрии m, бесконечное множество осей второго порядка и центр симметрии. Заметим,



что болышинство исследований смектических жидких кристаллов носит лишь качественный характер. Это, по-видимому, обусловлено определенными экспериментальными трудностями, связанными с получением однородно ориентированных смектических сред, необходимостью строгого регулирования температуры и, наконец, подвижностью среды. А это в свою



Рис. 5. Схема строения конфокального домена.

Смектические слои образуют серии циклид Дюпена. В одном из слоев показано расположение молекул. Рис. 6. Схема строения ступенчатых смектических капель в двух проекциях.

очередь объясняет и почти полное отсутствие теории физических явлений, наблюдающихся в жидких кристаллах этого типа. Очевидно, успех в этом направлении, а в конечном итоге и в практическом применении смектических жидких кристаллов может обеспечить лишь постановка экспериментов количественного характера.

б) Нематические жидкие кристаллы

Напомним, что молекулы в нематическом жидком кристалле ориентированы в одном определенном направлении (см. рис. 2, б). Имеются две разновидности нематических жидких кристаллов: собственно нематическая и холестерическая. Холестерическая разновидность имеет винтообразно закрученную структуру. Учитывая весьма своеобразные свойства холестерических жидких кристаллов, целесообразно рассмотреть их в отдельном разделе. А сейчас остановимся на собственно нематических жидких кристаллах.

Типичным примером вещества, дающего жидкие кристаллы нематического типа, является параазоксианизол



Жидкие кристаллы параазоксианизола существуют в области температур от 116 до 136°С. В препарате можно заметить множество темных нитей (откуда и произошло название нематический). Нити подвижны и хорошо



Рис. 7. Нити в нематическом жидком кристалле. Естественный свет. Увеличение 200[×].

заметны в естественном свете (рис. 7). Они являются местами разрыва оптической непрерывности среды, здесь ориентация удлиненных молекул рез-

ко изменяется. По аналогии с дислокациями в обычных кристаллах нити можно назвать дисинклинациями ²³. Если препарат приготовлен в виде тонкого слоя между предметным и покровным стеклами, то линии дисинклинации часто располагаются перпендикулярно стеклам. Места выхода дисинклинации на поверхность образца хорошо заметны. Они выглядят темными пят-10 нышками — «ядрами» Между скрещенными николями поляризационного микроскопа заметно, что от ядер отходят темные ветви. Это те участки препарата, R которых направления длинных осей молекул сов-



Рис. 8. Ядра и темные ветви, отходящие от них. Жидкокристаллическая текстура параазоксианизола. Увеличение 120^{\times} .

падают с направлением колебаний в поляризаторе и анализаторе и которые поэтому оказались погашенными (рис. 8).

Характер расположения молекул около линий дисинклинаций может быть различным^{4, 23}. Возможные случаи взаимного расположения около ядер (в поперечном сечении дисинклинаций) показаны на рис. 9. Различные конфигурации расположения молекул описываются с помощью параметров n и Φ , входящих в уравнения теории упругости жидких кристаллов ^{23, 24}.

Кроме дисинклинаций, наблюдающихся в виде нитей или ядер, различают еще поверхностные дисинклинации, имеющиеся лишь на поверхностях препарата, соприкасающихся с предметным или покровным стеклом ²⁵. Применяя особые приемы обработки стекол, между



 $n = +3, \ \boldsymbol{\Phi} = +\frac{3}{2} \boldsymbol{\Psi} \qquad n = +4, \ \boldsymbol{\Phi} = +2 \boldsymbol{\Psi}$

Рис. 9. Схема расположения молекул около ядер. Линии указывают направления длинных осей молекул.

которыми заключено вещество, можно получить ориентированные «монокристальные» нематические слои, свободные от дисинклинаций ²⁵⁻³⁰.

Исследования в сходящемся свете показали, что нематические кристаллы одноосны и имеют положительный оптический знак. Величина двойного преломления нематической фазы довольно высока. Так, для пара-азоксианизола при темперазность ратуре 117° C показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей $\Delta n =$ $= (n_e - n_0) = 0.268$. Beличина двойного лучепреломления жидких кристаллов изменяется при изменении температуры. С температуры ростом показатель преломления необыкновенных лучей уменьшается, обыкноа венных -- увеличивается,

величина двулучепреломления Δn падает и при температуре перехода жидкого кристалла в изотропную жидкость становится равной нулю (рис. 10)¹⁵¹.

Многие жидкие кристаллы обладают весьма выраженным дихроизмом. Так, параазоксианизол имеет дихроизм от темно-желтого до белого. Если рассматривать неориентированный препарат параазоксианизола с одним поляризатором (анализатор выключен), то можно видеть, что различно ориентированные участки, оптические оси которых совпадают с направлением колебаний в поляризаторе или пернендикулярны этому направлению, окрашены в различные цвета (темно-желтый и белый). При повороте столика микроскопа на 90° окраска каждого участка сменяется на противоположную. Явление плеохроизма жидких кристаллов, как будет рассмотрено ниже, используется в технике для изготовления поляроидов.

Чрезвычайно важным обстоятельством является то, что нематические жидкие кристаллы рассеивают свет (и выглядят поэтому мутными) не только когда они не ориентированы, но и когда приготовлены в виде «монокристальных» пленок. С помощью установки, схема которой показана на рис. 11, можно измерить интенсивность рассеянного света под углом φ к падающему пучку света ²⁸. Интенсивность рассеянных лучей уменьшается при увеличении угла φ . Установлено, что рассеянный свет колеблется главным образом в направлении, перпендикулярном направлению колебаний падающего света (H_p). Так, папример, для $\varphi = 9^\circ$ коэффициент деполяризации

$$K = \frac{J_{0p}}{J_{ep}} \approx 8.$$

Здесь J_{0p} — колебания, лежащие в плоскости рассеяния y, z, J_{ep} — колебания в плоскости x, z.

Измерения рассеянного света в сочетании с исследованием температурного хода показателей преломления дают ценный материал для создания оптической теории жидких кристал-

лов. Надо думать, что по мере накопления опытных данных для большего количества веществ, чем это было до настоящего времени, будет создана основа для уточнения и развития этой теории.



Рис. 10. График зависимости показателей преломления обыкновенных лучей n_0 и необыкновенных лучей n_e от температуры для параазоксианизола.



Рис. 11. Схема установки для измерения рассеяния света жидким кристаллом.

Поляризатор; 2 — ориентированный жидкокристаллический образец; 3 — экран с отверстиями; 4 — анализатор.

Перспективны также работы по спектральным исследованиям жидких кристаллов. Заметим, что спектры видимой и ультрафиолетовой частей спектра имеют малое различие для жидкокристаллической и изотропной фаз данного вещества. Существенное различие найдено в спектрах комбинационного рассеяния параазоксианизола в различных фазах ³¹. Здесь спектры твердого вещества и нематической фазы содержат линию 1247⁻¹ см, которая отсутствует в спектре изотропного расплава параазоксианизола. Это показывает, что структура нематической фазы более сходна с твердокристаллической, чем с изотропной фазой.

Весьма интересны недавние работы Майера и Энглерта ^{32, 33} по инфракрасному дихроизму параазоксианизола. Использовался плоскополяризованный свет, колебания которого в одном случае совпадали с главными осями молекул, а в другом — были перпендикулярны. Полученные в этом случае данные можно использовать для оценки степени ориентации молекул в нематическом образце.

в) Холестерические жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы холестерического типа, что видно из самого названия, дают производные (эфиры) холестерина. Например, холестерилциннамат, структурная формула которого имеет вид



дает жидкокристаллическую фазу в интервале температур 156—197° С. В качестве примера холестерических жидких кристаллов, не относящихся к соединениям холестерина, можно указать на активный амил*n*-(4-цианобензилиденамино)-циннамат

$$NC - CH - N - CH = CH \cdot CO_2 \cdot C_5 H_{11},$$

образующий холестерическую фазу в интервале температур 95—105° С. При охлаждении изотропного расплава холестерические жидкие кристаллы образуют конфокальную текстуру (рис. 12); следовательно, можно



Рис. 12. Холестерическая конфокальная текстура холестерилциннамата. Николи скрещены. Увеличение 270[×].

заключить, что вещество обладает слоистостью. Казалось бы, можно классифицировать данное состояние по этому признаку как смектическое, однако многие факты убеждают нас в том, что это не так. Прежде всего заметим, что не известно ни одного вещества, которое бы давало (в соответствующих температурных интервалах) и холестерическую и нематическую фазу. В то же время известно много веществ, которые при более высоких температурах дают холестерическую фазу, а при более низких образуют типично смектическую фазу. Переход из холестерической

в смектическую фазу сопровождается скрытой теплотой перехода. Многие факты указывают на то, что холестерическая фаза является разновидностью нематической фазы, но, в отличие от последней, обладает винтообразной закрученной структурой. На рис. 13 показана схема, поясняющая расположение молекул в холестерической структуре. Здесь X, Y, Z — прямоугольная система координат, ξ и η — главные оси молекул. По направлению OZ молекулярные оси закручены так, что их положение задается уравнением

$$\xi = X \cos \frac{2\pi Z}{P} + Y \sin \frac{2\pi Z}{P}, \quad \eta = Y \cos \frac{2\pi Z}{P} - X \sin \frac{2\pi Z}{P}.$$

В целом ξ, η и Z образуют винтовую систему координат.

Шаг винта равен P = 2S и определяет слоистость структуры. В отличие от слоев смектической фазы, толщина слоев которой равна длине молекулы (20—40 Å), в холестерической фазе толщина слоев имеет величину порядка 2000 Å. Соответственно этому возможным объяснением



Рис. 13. Схема расположения молекул в холестерическом жидком кристалле.

5, п — молекулярные оси. Внязу показано расположение совокупности молекул для случаев расположения молекулярных осей верхнего рисунка.

образования конфокальных доменов в холестерической фазе может служить схема, показанная на рис. 14. Винтообразная закрученность молекул, обусловливающая слоистость вещества, показана на этом рисунке лишь вдоль образующих конусов AC, BC, BD. Молекулы, в отличие от смектических доменов, расположены здесь так, что их длинная ось всегда перпендикулярна прямым, проведенным через гиперболу и эллипс. Это объясняет тот факт, что домены холестерической фазы всегда имеют отрицательный оптический знак (в то время как у смектических он всегда положительный). Если покровное стекло слегка сдвинуть, то холестерическая конфокальная текстура разрушается и образуется плоская текстура, являющаяся, по сути дела, «монокристальной» холестерической пленкой. Здесь также имеется слоистость, но не «физическая», предполагающая наличие молекулярных слоев, способных скользить один по другому, как это имеет место в смектических ступенчатых каплях, а обусловленная винтообразным закручиванием молекул (рис. 15). Толщина таких слоев (слоев Гранжана) увеличивается при увеличении темпера-туры холестерической фазы. При наблюдении плоской текстуры между скрещенными николями она выглядит окрашенной, причем окраска не изменяется при вращении столика микроскопа. Это указывает на то, что текстура оптически активна. В некоторых жидкокристаллических веществах и смесях вращение достигает 60 000-70 000 град/мм. Это является, пожалуй, одним из наиболее удивительных свойств жидких кристаллов,

так как удельное вращение плоскости поляризации обычных органических кристаллов или жидкостей редко превосходит 300 град/мм.

Такую сильную оптическую активность невозможно объяснить собственной вращающей способностью молекул; она, по-видимому, обусловлена закрученностью структуры холестерических жидких кристаллов, т. е. закономерным «поворотом» молекул при их взаимной укладке.



Рис. 14. Расположение молекул в холестерическом конфокальном домене.

Теоретическая оптическая модель холестерической структуры, позволяющая объяснить ее оптические свойства, в первом приближении выглядит следующим образом ³⁴. Представим, что плоская холестерическая



Рис. 15. Расположение молекул в плоской холестерической текстуре.

текстура состоит из двоякопреломляющих пластинок с показателями преломления n_e и n_0 . Эти пластинки накладываются друг на друга так, что их средняя линия описывает спираль с шагом P. В этом случае применение электромагнитной теории света приводит к выражению для величины оптической активности холестерических жидких кристаллов

$$\alpha = -4,5 \cdot 10^4 n^2 \frac{P}{\lambda^2};$$

здесь α — оптическая активность в направлении, параллельном осям винтовой структуры, n — двойное лучепреломление раскрученной среды, P — шаг винта (2S = P на рис. 13). Это уравнение дает результаты, хорошо совпадающие с опытными данными ^{35, 36}. Из этой же теории следует, что существует определенная длина волны λ_0 , для которой будет наблюдаться интенсивное избирательное отражение от холестерического

вещества циркулярно поляризованного света с $\lambda_0 = Pn$, где n = $= (n_e - n_0)/2 - средний показатель$ преломления. Это отражение велико $\lambda_0 \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)$ области в от до $\lambda_0\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)$, за пределами этой слабо; области отражение $\alpha =$ $=(n_e - n_o)/n$ — относительное двулучепреломление. Действительно, вращательной способности знак холестерического жидкого кристалла изменяется на обратный с изменением длины волны, и кривая удельного врашения плоскости поляризации имеет вид, показанный на рис. 16. Длина волны инверсии λ₀ различна



Рис. 16. Зависимость удельного вращения плоскости поляризации холестерического жидкого кристалла от длины волны.

для различных веществ и зависит от температуры ³². Она может находиться не только в видимой, но и в инфракрасной или ультрафиолетовой частях сцектра.

В узкой спектральной полосе $\Delta\lambda$ (для холестерилпропионата, например, $\Delta\lambda = 0.02 \ \mu$) около λ_0 происходит сильное отражение (рассеяние) света, проходящего через плоскую холестерическую текстуру. Длина волны рассеяния зависит не только от вещества и температуры, но и от угла между лучом рассеянного и лучом падающего света. По мере увеличения этого угла рассеянные лучи будут иметь все меньшую длину волны. Поэтому, если наблюдать (можно и невооруженным глазом) плоскую холестерическую текстуру в белом свете, она оказывается окрашенной в разные цвета, в зависимости от того, под каким углом к поверхности ведется наблюдение ¹⁰.

Если вести наблюдение под постоянным углом зрения, но при изменяющейся температуре, то будет наблюдаться также изменение окраски препарата. Особенно удобно вести наблюдение, охлаждая препарат на воздухе; тогда образуется градиент температур, так как вещество охлаждается быстрее всего на краях покровного стекла. В этом случае можно видеть, что в центре препарата имеется изотропный расплав, по краям покровного стекла начинают расти твердые кристаллы, а в промежутке между этими фазами имеется холестерический жидкий кристалл. Если структура жидкого кристалла плоская, можно наблюдать, что она ярко блестит всеми цветами спектра. В более нагретых областях окраска сине-фиолетовая, в более холодных, примыкающих к твердой фазе, красная.

Между структурой молекул и знаком вращения плоскости поляризации имеется определенная связь. Известно, что каждый холестерический жидкий кристалл может, в зависимости от длины волны света, вращать плоскость поляризации или вправо, или влево. Если соединение состоит из молекул с правой структурой, длина падающего света меньше длины света, рассеивающегося с максимальной интенсивностью, плоскость поляризации вращается вправо жидким кристаллом. Если же длина волны падающего света постепенно возрастает, то вращение при прохождении через λ_0 , где наблюдается максимум рассеяния, становится левым. Для веществ с левыми молекулами зависимость обратная.

Другим интересным обстоятельством оказывается то, что свет, рассеянный плоской холестерической текстурой, является поляризованным по кругу (влево или вправо). При освещении препарата светом, также поляризованным по кругу, можно наблюдать следующий эффект. Если правовращающий жидкий кристалл освещается светом, также поляризованным по кругу вправо, то свет рассеивается без изменения знака (также поляризован по кругу вправо). Это явление противоположно нормальному эффекту, когда поляризованный свет падает на другие тела (не жидкокристаллические). Если падающий поляризованный по кругу свет имеет противоположный знак («левый» свет, правое вещество), то он проходит через образец без изменения знака и заметного рассеиния. Другими словами, правовращающее холестерическое тело рассеивает правые круговые слагаемые падающего луча и пропускает левовращающую компоненту.

Другие важные сведения о природе холестерических жидких кристаллов получены при изучении смеси веществ $^{38-40}$. Если приготовить смесь 2, 4 весовых частей амил-*n*-(4-цианобензилиденамино) — циннамата холестерического правого жидкого кристалла и 2, 7 весовых частей холестерилбензоната — левого жидкого кристалла, то эта смесь ниже определенной температуры t_0 является правовращающей, а выше t_0 — левовращающей. При приближении к t_0 оптическая активность уменьшается. В точке t_0 оптическая активность равна нулю, оптический знак становится положительным, и смесь приобретает все характерные свойства нематических жидких кристаллов. Этот факт говорит в пользу того, что холестерические жидкие кристаллы действительно являются разновидностью нематических с закрученной структурой.

Другой важный пример изучения смесей: если смешать правовращающий жидкий кристалл амил-*n*-(4-цианобензилиденамино) — циннамат(A) с нематическим (не вращающим плоскость поляризации) жидким кристаллом изоамил-*n*-(4-цианобензилиденамино) — циннамата (B), то обнаруживаются парадоксальные свойства этой смеси. При увеличении процентного соотношения холестерического вещества А оптическая активность уменьшается.

Аналогичные данные получаются и в смесях других веществ, например нематического параазоксианизола и холестерического холестерилацетата. Оптическая активность возрастает по мере уменьшения дисимметричных молекул холестерилацетата и увеличения содержания более симметричных молекул параазоксианизола. Это прежде всего указывает на то, что вращение плоскости поляризации холестерическими жидкими кристаллами зависит от структуры агрегата молекул, а не от структуры самих молекул. Этот вывод подтверждается весьма убедительно еще и тем, что нематический жидкий кристалл легко перевести в холестерический, введя в него небольшое количество оптически активной примеси, которая сама не дает жидких кристаллов. Примером такой смеси может служить параазоксианизол с небольшой добавкой канифоли ⁴¹. Жидкокристаллические капли, выпадающие из изотропного расплава, имеют слоистую структуру (рис. 17, *a*). Отдельные участки препарата образуют периодическую текстуру (рис. 17, б). Такая текстура, по-видимому, обусловлена винтообразным закручиванием структуры вещества.

В заключение отметим, что холестерические жидкие кристаллы или закрученные нематические имеют более низкую симметрию оптических



Рис. 17. Жидкие кристаллы смеси параазокспанизола с канифолью. а) Жидкокристаллические сферолиты в изотропном расплаве; б) периодическая текстура на краю жидкокристаллического образца. Николи скрещены. Увеличение 75[×].

свойств, чем смектические и нематические, а именно ∞ : 2. Эта группа симметрии совнадает с симметрией вращения плоскости поляризации и чодчинена группе $m \cdot \infty$: m.

r) Лиотропные жидкие кристаллы

Многие коллоидные системы дают образования, сходные с нематическими, холестерическими и смектическими жидкими кристаллами. К ним, например, относятся водные системы многих мыл, вируса табачной мозаики, некоторых полипептидов и другие. Такие образования называются лиотропными жидкими кристаллами, которые образуются в ходе растворения твердокристаллического вещества ⁴². В процессе увеличения количества растворителя система становится сначала смектической, затем нематической и, наконец, превращается в изотропножидкую. Заметим, что многие вещества дают жидкие кристаллы всего лишь одного типа. Например, поли-γ-бензил-*L*-глютамат в определенной концентрации с диоксаном дает лишь холестерическую фазу ^{35, 36}.

Весьма удобным веществом для исследования текстуры лиотропных жидких кристаллов является олеат калия ⁴³. Водно-спиртовые растворы олеата калия имеются в продаже под названием «жидкое калийное мыло». Если поместить каплю такого раствора между предметным и покровным стеклами, то через несколько часов у краев покровного стекла начинают расти смектические лиотропные жидкие кристаллы (рис. 18, *a*). Ближе к центру препарата образуется текстура, показанная на рис. 18, *б*. В случае свободного роста одиночного домена такой текстуры (когда росту не мешают соседние домены) он имеет вид тела вращения (рис. 18, *в*). После того как домен в процессе роста увеличивает свой диаметр и приходит в соприкосновение со стеклами, смектические слои, перпендикулярные оси домена, закручиваются в циклиды Дюпена, и образуется более сложная текстура (см. рис. 18, *б*). Водные растворы тиазиновых красителей (в частности, новометиленового глубокого) также дают лиотропные жидкие кристаллы ⁴⁴.

Система растворитель — смектический жидкий кристалл часто дает начало образованию своеобразной текстуры в виде так называемых миелиновых форм. Легче всего наблюдать возникновение миелиновых форм в системе холестерин — глицерин. Если эту систему нагреть, то при







Рис. 18. Лиотропные смектические жидкие кристаллы олеата калия. а) Текстура у краев препарата; б) текстура в центре препарата (увеличение 300[×]); с) одиночный домен в виде тела вращения (увеличение 800[×]).

определенной температуре t_1 холестерин соединяется с глицерином и дает жидкие кристаллы смектического типа. В ходе дальнейшего нагревания при температуре t_2 жидкие кристаллы плавятся, распадаясь на исходные



Рис. 19. Миелиновые формы жидких кристаллов смеси холестерина с глицерином.

Николи скрещены. Увеличение 800[×].

компоненты — холестерин и глицерин. Это явление, открытое А. Б. Млодзеевским ⁴⁵, названо диссоциацией жидких кристаллов, поскольку жидкие кристаллы устойчивы лишь в определенном температурном интервале t₁- t₂. Ниже t_1 и выше t_2 они распадаются, диссоциируют на исходные компоненты. Если нагревать систему холестерин глицерин между предметным и покровным стеклами, то смектические жидкие кристаллы впитывают избыток глицерина, что ведет к росту миелиновых форм (рис. 19). Здесь глицерин играет роль растворителя для жидких кристаллов, поэтому текстура в виде миелиновых форм классифицируется как жидкокристаллическое образование лиотропного характера. Миелиновые фор-

мы при своем росте двигаются, переплетаясь друг с другом подобно клубку змей. При скрещенных николях середины миелиновых трубок оказы-

ваются всегда погашенными, в то время как края обладают сильным двойным лучепреломлением. Знак удлинения трубок — положительный. Миелиновые трубки диаметром 0,01—0,02 мм имеют яркую интерференционную окраску.

Лиотропные жидкие кристаллы могут образовываться в трехкомпонентных системах ⁴⁶⁻⁵¹. Известно, что некоторые органические вещества, нерастворимые в воде, становятся растворимыми в мыловодных растворах (солюбилизация). Такие трехкомпонентные системы «мыло — вода нерастворимое в воде вещество» в определенной области фазовой диаграммы находятся в жидкокристаллическом состоянии. Так, например, холестерин, имеющий точку плавления 148,5° С, находится при комнатной температуре в стабильном жидкокристаллическом состоянии в мыловодном растворе при концентрации 1 моль холестерина на моль мыла. В процессе растворения твердого вещества образуются жидкокристаллические сферолиты и миелиновые формы.

3. СТРУКТУРА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Первые исследования структуры жидких кристаллов были сделаны сразу же вслед за открытием явления дифракции рентгеновских лучей ⁵²⁻⁵⁴. Заметим, что рентгенограммы неориентированных жидкокристаллических образцов мало чем отличаются от рентгенограмм обычного изотропного расплава. Наиболее ценные сведения о структуре



Рис. 20. Схема рентгенограммы от ориентированного жидкокристаллического образца.

можно получить, подвергая исследованию ориентированные препараты ^{55, 56}. В качестве ориентирующих факторов можно использовать внешнее электрическое или магнитное поле или достичь ориентации специальной обработкой поверхностей, между которыми заключено жидкокристаллическое вещество. В этом случае рентгенограмма жидкого кристалла является совокупностью более или менее размытых экваториальных и меридиональных дуг (рис. 20). Этого не наблюдается в обычных изотропных расплавах. В последнее время благодаря работам Б. К. Вайнштейна ^{67, 68} появилась возможность провести определенную количественную оценку жидкокристаллических структур. Для описания структуры жидких кристаллов оказалось возможным применить статистические функции распределения частиц. Напомним, что вещества, способные находиться в жидкокристаллической фазе, имеют обычно удлиненные резко анизометричные молекулы (рис. 21). Это создает предпосылки к их взаимно параллельному расположению и образованию более плотной молекулярной упаковки, чем это имеет место



Рис. 21. Форма молекул некоторых веществ, дающих жидкие кристаллы:

а) Параазоксианизол (нематический); б) α-бензолазоанизал-α'-нафтиламин (нематический монотроппый); в) этиловый эфир параазоксибензойной кислоты (смектический); г) n, п'-ноноксибензальтолуидин (нематический и смектический); д) холестерилбензоат (холестерический).

в случае хаотичной молекулярной ориентации. Таким образом, становятся возможными некоторые дополнительные минимумы энергии упаковки, промежуточные между энергиями, соответствующими истинным жидкостям и истинным кристаллам. Эти дополнительные минимумы энергии упаковки реализуются в нематических жидких кристаллах или слоистых смектических жидких кристаллах. И в тех и в других однородно ориентированных жидких кристаллах (а если текстура не ориентирована, то в отдельных доменах) длинные оси молекул ориентированы вдоль главной оси z. В боковом направлении (x, y) сохраняется ближний порядок в расположении молекул (рис. 22, a). Этот ближний порядок можно охарактеризовать так называемой статистической функцией распределения W(x, y) второго рода. Для ее построения поступают следующим образом. Если отложить вокруг начала координат положения центров тяжести молекул, окружающих одну какую-либо молекулу, затем вторую, третью и т. д., — всех молекул, то получится, в сущности, наложение друг на друга картин расположения молекул, показанных на рис. 22, *a*, с поочередным перемещением центра каждой молекулы в начало координат. Таким образом, получим функцию распределения

W(x, y) соседей в данном молекулярном агрегате (рис. 22, б). В этой функции отчетливо выражено распределение первых соседей, окружающих данмолекулу. -- выявную ляется ближний порядок, обусловленный наличием в агрегате минимальных расстояний, ближе которых молекулы друг к другу подойти не могут, а также наличием И некоторого первого максимального расстояния, так как больших пустот между молекулами также быть не может. Ясно, что в таком построении расстояния до вторых соселей будут варьироваться в более широких пределах. Чем дальше сосед, тем более «размазанной» становится функраспределения. пия Ha каком-то расстоянии она становится постоянной вероятность встретить молекулу всюду одинакова. Если графически изобразить функцию распределения W (x) для одного на-



Рис. 22. а) Нарушения сетки второго рода; б) функция распределения второго рода; в) график функции распределения в направлении Ох ⁶⁷.

правления Ox, она будет иметь вид, показанный на рис. 22, e. Пики ее становятся более размытыми по мере удаления от начала координат и на каком-то расстоянии от O исчезают — кривая становится плоской.

Как уже сказано выше, в жидком кристалле молекулы в плоскости X, Y обладают ближним порядком. Его, следовательно, можно охарактеризовать двумерной функцией распределения W(x, y) или $W(\mathbf{r})$, дающей вероятность встретить вектор \mathbf{r} — расстояние между длинными осями молекул. Функция $W(\mathbf{r})$ обладает периодическими, но затухающими максимумами (так же, как и W(x)). Если сечение молекул сильно изменится по высоте, то статистическая периодичность, описываемая функцией $W(\mathbf{r})$, становится невозможна. В этом случае взаимное расположение осей молекул можно описать цилиндрически симметричной функцией Z(r), которая дает вероятность расстояний \mathbf{r} между осями молекул. Усреднение этой функции дает проекцию функции цилиндрического распределения осей молекул $2\pi rZ(r)$ на плоскость X, Y. Итак, статистика размещения молекул и в смектических и в нематических

4 УФН, т. 89, в. 4

жидких кристаллах в боковом направлении (перпендикулярно длинным молекулярным осям) может быть охарактеризована функциями $W(\mathbf{r})$ или $Z(\mathbf{r})$.

Каким способом можно охарактеризовать структуру жидкого кристалла в направлении Z? В нематических жидких кристаллах нет корреляции между проекциями центров тяжести на ось Z. Функция сдвига τ (z), которая получится переносом всех центров тяжести молекул на ось Z (способом, аналогичным построению функции W(x, y)), будет иметь всюду постоянную величину, не обнаруживая ни максимумов, ни минимумов. Структура в этом случае, можно сказать, имеет бесконечно малые статистические трансляции $\tau_{\infty}(z)$ — оси непрерывных переносов. В итоге символ строения (симметрию) нематических жидких кристаллов можно записать как $\tau_{\infty}W(r)$. В смектических жидких кристаллах молекулы расцоложены слоями и имеется корреляция сдвигов молекул вдоль оси z друг относительно друга, описываемая периодической функцией сдвига т (z). Слои располагаются с некоторым периодом С, близким к длине молекулы. Кроме того, в случае смектических жилких кристаллов можно с большей степенью уверенности говорить об антинараллельном расположении молекул в слоях, обеспечивающем наиболее плотную их укладку 68. Следовательно, в символ строения смектических жидких кристаллов следует ввести «статистические» оси второго порядка 2, задающие антипараллельность молекул, и в целом символ симметрии можно записать Ст (z) W (xy) : 2. Знак : здесь указывает, что оси 2 лежат в плоскости слоев и перпендикулярны оси Z. Разумеется, эти символы можно детализировать, вводя по мере изучения конкретных структур дополнительные статистические элементы симметрии. Так, например, для холестерических структур (которые мы относим к разновидности нематических) следует учесть кручение и ввести в качестве элемента симметрии винтовую ось бесконечного порядка σ_∞ и т. д.

Сведения о характере функций распределения можно получить с помощью рентгенографии. Поскольку образующие, дающие жидкие кристаллы, состоят в основном из углеродных атомов и незначительного количества атомов азота и кислорода, рассеивающие способности которых близки (атомами водорода можно пренебречь), образцы, с допустимой степенью приближения, можно считать построенными из углеродных атомов и применить формулу ^{67, 68}

$$4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + \frac{2r^2}{\pi} \int s^2 I(s) \frac{\sin sr}{sr} ds;$$

здесь $4\pi r^2 \varrho$ (r) определяет число атомов в сферической оболочке на расстоянии r и r + dr от начального атома,

$$I(s) = \frac{I_n}{f^2} - 1, \qquad s = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda}, \qquad \varrho_0 = \frac{\varrho}{A \cdot 1, 65};$$

Q₀ — средняя плотность вещества, равная числу атомов, приходящихся на один кубический ангстрем; Q — плотность, выраженная в г/см³; А атомный вес (углерода).

В качестве примера приведем результаты исследования γ -бензол-(азоанизол- α^1 -нафтиламина) (БАН) ⁷⁰. Исправленная и нормированная кривая интенсивностей I (s) для неориентированных застеклованных жидкокристаллических образцов БАН показана на рис. 23, *а*. Кривая построена как функция sin ϑ/λ . Пунктирной линией даны значения атомных факторов f^2 . Ординаты кривой интенсивности и атомных факторов приравнены при sin $\vartheta/\lambda = 0.5$, где кривая интенсивности не обнаруживает максимумов и минимумов. Расчет сферического интеграла Фурье можно произвести с помощью штрипсов⁷¹ и построить кривую радиального распределения (рис. 23, б).

Следует иметь в виду, что радиальное распределение не зависит от того, принадлежат ли атомы к одной и той же молекуле или к разным



Рис. 23. Нормпрованные кривые распределения интенсивностей (слева) и функции распределения для застеклованного жидкокристаллического БАН (подробнее см. текст) ⁷⁰.

молекулам,— в нем не заложено «чувствительности» к различию молекул. Поэтому пики следует относить к «внутримолекулярным» или «межмолекулярным» на основании других данных ⁶⁷. В частности, пользуясь известными значениями ковалентных и межмолекулярных радиусов, учитывая принцип направленности ковалентных связей, можно построить модель молекулы (см. рис. 21, б). Можно сравнить межатомные внутримолекулярные расстоямия в молекуле с положениями пиков на кривой радиального распределения. Это сравнение приведено в табл. I.

Таблица І

a, Å	1,4	2,46		4,26	4,31	4,38	4,92		5,57	5,78	_	6,98
b, Å	1,8	2,4	3,8		4,3	_	4,9	5,2	_	_	6,2	6,9
	а—межатомные расстояния в молекуле БАН, b—положения пиков на кривой радиального распределения											

Несомненно, что наибольший вклад в интенсивности пиков кривой радиального распределения вносят отмеченные межатомные расстояния в молекуле. Но в этой кривой есть и пики, обязанные межмолекулярному рассеянию. На основании модельных соображений можно предполагать, например, что пик 3,8 Å на кривой радиального распределения (рис. 23, 6) обусловлен межмолекулярной интерференцией. Однако в случае, когда удается ориентировать жидкий кристалл, выделить пики, относящиеся к межмолекулярной интерференции, можно непосредственно, используя распределение интенсивностей вдоль экватора и меридиана снимка, полученного от ориентированного образца.

Схема возникновения рефлексов на пленке от ориентированного образца показана на рис. 20. Поскольку ориентированный образец имеет статистическую цилиндрическую симметрию, распределение интенсивностей вдоль экватора снимка можно использовать для построения функции цилиндрического распределения проекций атомов на базисную плоскость, перпендикулярную оси образца. Для построения этой функции рентгенограмма фотометрируется вдоль экватора снимка. В кривую интенсивности вводятся поправки, и производится ее нормировка, так же как и в случае радиального распределения. Нормированная кривая интенсивности вдоль экватора для БАН показана на рис. 23, в. Расчет функций распределения проекций атомов на базисную плоскость $2\pi rZ(r)$ производится с помощью интеграла Фурье — Бесселя:

$$2\pi r Z(r) = 2\pi r Z_0 + 4\pi^2 r \int I(R) I_0(2\pi r R) R dR;$$

 $2\pi r Z$ (r) равно числу атомов, приходящихся на кольцо с радиусами r и r + dr; $R = S/2\pi$; $I_0(2\pi r R)$ — функция Бесселя нулевого порядка от R; Z_0 равно числу атомов, приходящихся на 1 Å².

Из простых геометрических соображений ясно, что $Z_0 = \varrho_0^{2/3}$. Функция $2\pi r Z(r)$ для БАН показана на рис. 23, г. Площади под пиками на этой кривой указывают на число ближних соседей около начального атома. В случае пика 3,9 Å это число равно 8, а в случае пика 5 Å равно 10,5. Число соседей, установленное на основании модельных представлений, оказалось соответственно равным 8 и 12. Наибольшее число атомов в проекции вдоль молекулы находится на ее главной оси. Величины пиков на функции распределения пропорциональны произведениям чисел атомов в проекции; поэтому ясно, что в кривую $2\pi r Z(r)$ основной вклад должны вносить проекции именно этих «осевых» атомов. Следовательно, принимая их положение за ось молекулы, можно интерпретировать кривую на рис. 23, г как кривую, обязанную в основном межмолекулярной интерференции. Это подтверждается сравнением возможных межмолекулярных расстояний (модельные представления) с положениями пиков на кривой $2\pi rZ(r)$. Это срав-

Таблица II

нение дано в табл. II. То, что кривая $2\pi Z(r)$ обязана в основном межмолекулярным расстояниям, подтверждается другой обработкой кривой интенсивности вдоль экватора снимка от ориентированного образца. Ее можно использовать для построения функции цилиндрического распределения осей молекул на базисную плоскость $2\pi r Z_{\rm M}(r)$. Для расчета этой функции пользуются тем же интегралом Фурье — Бесселя, что

a, À	3,6	5	6,7						
b, Å	3,9	5	6,7						
а-возможные межмоле- кулярные расстояния, b-положения пиков на кривой 2πr Z (r)									

и в предыдущем случае. Однако следует учесть, что рассеивающей единицей будет уже не атом, а молекула. В этом случае подынтегральная функция I (R) будет иметь соответственно другой вид:

$$I(R) = \frac{I_n - \overline{|F_M|^2}}{|\overline{F}_M|^2} \, .$$

При цилиндрическом усреднении выражения для $|\overline{F}_{\rm M}|^2$ и $\overline{|F_{\rm M}|^2}$ имеют вид

$$|\overline{F}_{\mathbf{M}}|^{2} = \left[\sum_{i=1}^{n} f_{0}(R) I_{0}(2\pi r_{i}R)\right]^{2},$$
$$\overline{|F_{\mathbf{M}}|^{2}} = \sum \sum f_{i} f_{k} I_{0}(2\pi r_{ik}R).$$

Для расчета $|\overline{F}_{\rm M}|^2$ и $|\overline{F}_{\rm M}|^2$ следует спроектировать атомы молекулы на базисную плоскость, учесть вес межатомных расстояний в проекции и суммировать члены выражений для $|\overline{F}_{\rm M}|^2$ и $|\overline{F}_{\rm M}|^2$ по всем имеющимся сочетаниям *i*, *k*. Нормировка экспериментальной кривой интенсивности ведется здесь по отношению к кривой $|\overline{F}_{\rm M}|^2$ (указана пунктирной линией на рис. 23, ∂). Величина Z_0 , входящая в первое слагаемое интеграла Фурье — Бесселя, равна числу молекулярных центров тяжести, приходящихся на один квадратный ангстрем.

Кривая $2\pi r Z_{\rm M}$ (r), построенная после вычисления интеграла Фурье — Бесселя, показана на рис. 23, е. Пики на этой кривой (3,7; 5; 6,7 Å) находятся в хорошем соответствии с межмолекулярными расстояниями, найденными на основе модельных соображений (3,6; 5; 6,7 Å). Вычисление площади, ограниченной пиками на кривой $2\pi r Z_{\rm M}$ (r), дает число соседей, окружающих молекулу. В случае пика 3,7 Å это число оказалось приблизительно равным 6.

Изучение распределения интенсивностей по меридиану дает межатомные внутримолекулярные расстояния. Исправленная и нормированная кривая интенсивностей для этого случая показана на рис. 23, ж. Линейное распределение атомов рассчитано с помощью одномерного интеграла Фурье:

$$\varrho_{\pi}(r) = \varrho_{0\pi} + \frac{1}{\pi} \int I(s) \cos(sr) \, ds;$$

здесь $\varrho_n(r) - \phi$ ункция линейного распределения атомов вдоль оси образца; $\varrho_{on} = \varrho_0^{1/3}$ — число молекул, приходящихся на 1 Å вдоль оси.

Кривая $\varrho_{\pi}(r)$ для БАН показана на рис. 23, з. Как видим, положение пиков несколько сдвинуто к вероятнейшим межатомным рас-



Рис. 24. Структура нематического жидкого кристалла БАН.

стояниям, вычисленным по модели молекулы (см. табл. I). По-видимому, это объясняется тем, что в интенсивность пиков вносят свой вклад и рефлексы, получающиеся в результате межмолекулярной интерференции. В целом же межатомные расстояния внутри молекулы лежат вблизи пиков, получившихся на кривой $\varrho_{\pi}(r)$. Таким образом, применяя метод фурье-анализа, удается получить определенные сведения о структуре жидкокристаллического образца. Приведенный здесь пример исследования жидкокристаллического образца БАН, относящегося к нематическому типу, показывает возможности этой методики. Вероятный тип молекулярной упаковки для БАН показан на рис. 24. Такая структура имеет симметрию $\tau_{\infty}W(x, y)$. Исследование смектических фаз, например холестерилкаприната или n, n¹-ноноксибензальтолуидина ⁷², показало, что их рентгенограммы имеют рефлексы, соответствующие расстоянию между соседними смектическими плоскостями. Период, соответствующий этому расстоянию, для обоих веществ оказался несколько меньше длины молекулы. Это дает возможность предполагать наличие наклона молекул (статистического или согласованного) по отношению к плоскости слоя. Анализ формы молекул показывает, что наиболее вероятна антипараллельная укладка молекул

в смектических слоях (рис. 25). Поэтому в символ симметрии этих веществ следует ввести «статистические» оси второго порядка. В целом символ

симметрии смектического жидкого кристалла (холестерилкапринат и *n*, *n*¹-ноноксибензальтолуидин) таков:

 $C\tau(z)W(x, y): 2.$

Таким образом, экспериментальные исследования показывают правильность приведенных выше теоретических выводов ^{67, 68} о строении жидких кристаллов. Рентгеновским методом ⁷⁴⁻⁷⁶изучена также структура некоторых лиотропных жидких кристаллов. Определенные



Рис. 25. Слоистая смектическая структура *n*, *n*¹ -ноноксибензальтолуидина.

сведения о строении молекул и структуре жидкокристаллической фазы можно получить с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹¹⁶⁻¹²⁷. Установлено ¹¹⁶, что в изотропножидком параазоксианизоле в магнитном поле H = 7300 гс ширина резонансной линии составляет 0,1 гс. При понижении температуры ниже 135, 8° С и переходе образца в жидкокристаллическое состояние амплитуда сигнала уменьшается и линия расщепляется на три компоненты. Расстояние между соседними пиками составляет примерно 3,3 гс, а интенсивности их относятся, как 2:3:2. Эта структура линии исчезает при переходе образца в твердокристаллическое состояние.

Сравнительные данные по ЯМР для трех соединений приведены на рис. 26¹¹⁸. Для 4,4'-метоксиазоксибензола (параазоксианизол — ПАА)



Рис. 26. Строение молекул и форма сигналов ЯМР некоторых жидких кристаллов нематического типа ¹¹⁸.

форма линии в жидкокристаллической области остается примерно постоянной, но разделение пиков уменьшается с увеличением температуры; 4,4'-метокси-3-азоксибензол (ДПАА) является тем же соединением, что и ПАА, но у него в концевых группах протоны заменены дейтронами. Поэтому источниками сигналов являются протоны на бензольных кольцах. Сигнал этого соединения состоит из сильного дублета и сравнительно слабого центрального пика. Форма сигнала остается постоянной для всей жидкокристаллической температурной области, но разделение пиков уменьшается при увеличении температуры. Однако на 0,5° С ниже точки перехода жидкого кристалла в изотропную жидкость центральный пик быстро увеличивается, достигая 3/2 величины соседних пиков, которые в самой точке перехода исчезают. Остается лишь одна узкая линия. Параазоксифенетол (ПАФ) дает при наиболее высоких температурах форму линии, похожую на линию ПАА (рис. 26). При уменьшении температуры центральный пик уменьшается и появляются два дополнительных пика (рис. 26). Из этого можно заключить, что замещение метильной группы ПАА этильной группой ПАФ приводит к возникновению более ориентированной жидкокристаллической фазы. Форма сигналов ЯМР, по-видимому, объясняется вращением конечных группировок в молекулах. Смектические вещества, такие, как олеат натрия и стеарат натрия, дают простые линии средней ширины в жидкокристаллическом состоянии по сравнению с шириной линий в изотропном и твердокристаллическом состояниях ¹¹⁸. При помощи ЯМР изучены предпереходные явления ¹¹⁹. Оказалось, что предпереходные явления не симметричны относительно точки перехода и зависят от термической истории образца. Эти данные объясняются теорией гетерофазных флуктуаций Френкеля с учетом роли загрязнений, появляющихся в результате термического разложения вещества.

4. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

а) Термические свойства

Напомним, что вещество находится в жидкокристаллической фазе в определенных температурных границах $t_1 - t_2$. Этот температурный интервал называется областью существования жидкого кристалла. У одних веществ эта область может быть довольно большой. Так, *n*-пропил-*n*-азо-



Рис. 27. Термограмма параазокснанизода.

ксициннамат находится в жидкокристаллическом coстоянии между 123 и 243° С. Область существования жидкого кристалла в этом случае равна 120° С. Известны и такие вещества, которые имеют область существования жидкого кристалла всего в не-Так, сколько градусов. v метилбензаль-*n*-аминобензол-*п*-оксибензоната область существования жидкого кристалла равна всего 3°С (от 174 до 177° С).

Для изучения фазовых переходов в жидкокристаллических соединениях мож-

но применить метод термографии 77-80. В качестве примера приведем термограмму параазоксианизола (рис. 27). На дифференциальной кривой нагревания имеются два резко выраженных пика, начинающиеся при 116 и 136° С. Эти точки отвечают температуре плавления твердого кристалла в жидкий кристалл (116° С) и температуре плавления жидкого кристалла в изотропную жидкость (136° С). Максимумы 119 и 138° С отвечают максимальным термическим эффектам указанных переходов. Кроме того, наблюдается неотчетливо выраженный эндотермический эффект с максимумом при 132° С, который, вероятно, обусловлен либо термическим разложением вещества, либо предпереходными тепловыми явлениями. Регистрацию фазовых переходов можно также осуществить, измеряя прозрачность образца ⁸¹. Этим методом регистрируется также изменение текстуры исследуемого вещества (укрупнение доменов, перестройка конфокальной текстуры в монокристальный слой и т. д.). Термография и исследование прозрачности в сочетании с поляризационномикроскопическим анализом позволяют полностью расшифровать характер превращений в образце при изменении температуры.

Переход жидкого кристалла в изотропную жидкость, так же как и переход твердого кристалла в жидкий, сопровождается скрытой теплотой превращения ⁸²⁻⁸⁴. Так, для параазоксианизола удельная теплота плавления твердого кристалла в нематический жидкий кристалл равна 29 570 дж/моль, а удельная теплота плавления нематического жидкого кристалла в изотропную жидкость равна 574 дж/моль. Как видим, последняя является весьма малой величиной. Правда, у различных исследователей мы встречаем и другие, несколько отличные от приведенной, значения теплоты перехода в изотропную жидкость, что, по-видимому, связано с ошибками наблюдения незначительного теплового эффекта. Заметим также, что подобных измерений сделано очень мало и постановка

прецизионных измерений теплот превращения для жидкокристаллических веществ была бы весьма целесообразной и могла бы дать ценные сведения о характере фазовых превращений у этого класса веществ. Еще меньше имеется в литературе сведений по изменению удельного объема жидких кристаллов в зависимости от температуры ⁸⁵. Эта зависимость наиболее точно исследована у параазоксифенетола (рис. 28). Как можно видеть на рис. 28, объем при переходе «жидкий кристалл — изотропная жидкость» изменяется прерывисто. Таким образом, при переходе «жидкий кристалл-изотропная жидкость» мы имеем дело с фазовым переходом I рода, т. е. с таким переходом, который сопровождается поглощением скрытой теплоты с изменением **удельного** объема.

Однако для проверки общности этого предположения, несомненно, требуется постановка экспериментов в этом направлении в более широких

масштабах. Говоря о фазовых превращениях в веществах, образующих жидкие кристаллы, необходимо отметить, что не все жидкие кристаллы стабильны в определенной температурной области. Если жидкие кристаллы появляются и при охлаждении и при нагревании вещества, то жидкокристаллическая фаза в этом случае называется энантиотропной. Схема фазовых превращений в этом случае такова:

здесь ТК обозначает твердокристаллическую фазу, ЖК — жидкокристаллическую, ИЖ — изотропножидкую. Стрелки показывают, что жидкокристаллическая фаза появляется в процессе и нагревания и охлаждения вещества. Примером подобных веществ могут служить нараазокианизол, параазоксифенетол, анисалдазин, этиловый эфир параазоксибензойной кислоты и многие другие. Наряду с такими веществами известны и другие, у которых жидкие кристаллы появляются лишь при переохлаждении вещества. В этом случае жидкокристаллическая фаза называется монотропной по отношению к твердому состоянию. Схема фазовых превращений в этом случае такова:





Рис. 28. Зависимость объема (относительная величина) параазоксифенетола

от температуры. В точке перехода в изотропную жидкость (165° С) наб-

людается скачок объема 85.

Примером таких веществ может служить холестерилацетат. Твердые кристаллы холестерилацетата при 114° С плавятся сразу в изотропную жидкость. Если изотропный расплав охлаждается очень медленно, то жидкие кристаллы могут и не появляться, сразу начинают расти твердые кристаллы. В случае же переохлаждения (образец быстро охлаждается) при температуре около 90° С препарат переходит в жидкокристаллическую фазу. При нагревании жидкие кристаллы при 114° С плавятся снова в изотропную жидкость, а если охлаждение продолжить, то со временем препарат закристаллизовывается.

На примере холестерилацетата недавно показано, что фазовые превращения можно изучить методом позитронного распада⁸⁶.

Некоторые вещества обладают несколькими жидкокристаллическими фазами. Так, *n*, *n*-ноноксибензальтолуидин в области температур 70— 73° С дает жидкие кристаллы смектического типа, а в области 73—76° С —



Рис. 29. Зависимость диамагнитной восприимчивости параазоксианизола от температуры.

χ⊥ — восприимчивость в направлении, перпендикулярном магнитному полю; χ_{||} — восприимчивость в направлении, параллельном магнитному полю ⁸⁷, ⁸⁸. жидкие кристаллы нематического типа. Схема фазовых превращений для подобных веществ такова:

 $TK \rightarrow C \mathfrak{K} K \rightarrow H \mathfrak{K} K \rightarrow M \mathfrak{K};$

здесь СЖК означает смектический жидкий кристалл, НЖК — нематический жидкий кристалл.

б) Магнитные свойства

Жидкие кристаллы обладают анизотропией магнитных свойств ^{87, 88}. График зависимости удельной диамагнитной восприимчивости от температуры для параазоксианизола показан на рис. 29. Для жидкокристаллического параазоксианизола (как и для всех нематических жидких кристаллов) диамагнитная анизотропия обычно положительная.

При помещении нематических жидких кристаллов в достаточно сильные магнитные поля длинные оси молекул ориентируются параллельно

силовым линиям, и препарат, таким образом, становится монокристальным. Ориентирующему действию поля на слои вещества, прилегающие к стенкам сосуда, в котором исследуется жидкий кристалл, мешает действие сил сцепления молекул со стенками. Так, например, для параазоксианизола, заключенного между плоскими стеклами, при общей толщине препарата до 2 мм толщина слоев, прилегающих к стенкам, в которых молекулы не устанавливаются параллельно полю, составляет:

для поля $H = 1260 \ ec$ 0,01 мм, для поля $H = 10\ 000 \ ec$ 0,002 мм.

Смектические жидкие кристаллы магнитным полем (до 30 000 гс) не ориентируются вследствие их большой вязкости. Однако ориентировать смектическое вещество можно, охлаждая изотропный расплав в магнитном поле. В этом случае смектическая фаза оказывается ориентированной. Оптическая ось жидкого монокристалла оказывается направленной параллельно полю, т. е. так же, как и в случае нематического вещества. Если поле затем выключить, ориентация сохраняется, чего нет в нематических препаратах.

При помещении нематических жидких кристаллов между предметным и часовым стеклами, как установлено Фредериксом ^{89,90}, для каждого

значения H существует некоторая предельная критическая толщина слоя Z_{κ} , до которой оптические оси сохраняют свое первоначальное направление (вследствие действия стекол) (рис. 30). Между Hи Z_{κ} существует соотношение

$$Z_{\mathrm{K}}H = K$$

где *К* — постоянная. Следует отметить, что предельная толщина слоя *Z_к* не зависит от сорта стекол и от покрытия их тонким металлическим слоем.

Весьма интересное явление открыто В. Н. Цветковым ⁹¹ при

H

Рис. 30. Схема приспособления для исследования критической толцины слоя жидкого кристалла $Z_{\rm K}$, с которой начинается ориентация жидкого кристалла магнитным полем.

помещении жидкокристаллического образца во вращающееся магнитное поле. В этом случае вещество жидкого кристалла начинает вращаться вслед за полем. Цветков объяснил наличие вращающего момента, действующего на жидкокристаллические частицы, сдвигом фаз между вектором напряженности поля и вектором намагничения вещества.

Определение момента во вращающемся магнитном поле позволяет измерить величину диамагнитной анизотропии жидкого кристалла.

в) Электрические свойства

Диэлектрическая анизотропия различных веществ ⁹²⁻⁹⁸, способных находиться в жидкокристаллическом состоянии, может быть как поло-



Рис. 31. Зависимость диэлектрической постоянной параазоксианизола от температуры. галиа, го-диэлектрическая постоянныя изотрепного расплава ⁹⁸.

жительной, так и отрицательной. Это зависит от величины и направления дипольного момента, которым обладают молекулы. Диэлектрические свойства параазоксианизола показаны на рис. 31. Как видно из рис. 31, величина диэлектрической анизотропии убывает с ростом температуры нематической фазы, что связано с уменьшением степени упорядоченности молекул⁹⁸.

Относительно ориентации жидких кристаллов в электрических полях существовало много противоречивых точек зрения. С одной стороны, Цохер и Бирштейн пришли к заключению, что оптические оси жидких кристаллов, обладающих симметричными молекулами и отрицательной диэлектрической анизотропией, ориентируются в направлении, перпенликулярном полю; вещества же с асимметричными молекулами обладают положительной диэлектрической анизотропией, и их оптические оси ориентируются вдоль поля. С другой стороны, Ежевский 100, изучая изменение диэлектрической постоянной параазоксианизола и параазоксифенетола (веществ с отрицательной диэлектрической анизотропией) в электрическом поле, установил, что при включении поля перпендикулярно обкладкам конденсатора, в котором помещалось вещество, емкость конденсатора, а следовательно, и диэлектрическая постоянная уменьшаются, что означало, что оптические оси молекул расположены вдоль поля. Противоречие этих результатов объяснено В. Н. Цветковым 12 тем, что электрическое поле, наряду с ориентирующим действием на молекулы жидкого кристалла, вызывает потоки жидкокристаллического вещества. Цветков совместно со своими учениками установил, что те жидкокристаллические вещества, у которых молекулярный дипольный момент образует большой угол а с оптической осью молекулы, обладают отрицательной диэлектрической анизотропией и ориентируются перпендикулярно полю своими опти-



ческими осями. Вещества, молекулы которых имеют малый а, ориентируются в направлении поля.

Следует отметить, что изучение новедения жидких кристаллов в электрических и магнитных полях весьма перспективно в смысле использования их в различных электро- и магнитооптических устройствах.

г) Действие ультразвука на жидкие кристаллы

текстуру нематического

звуком

существенно

Облучение ультра-

(f = 1.8 Mey)

изменяет



В точке перехода жидкого кристалла в изотропную жидкость эти величины достигают экстремальных значений ¹⁰⁴.

жидкого кристалла ^{104, 105}. При наложении ультразвука нематические нити приходят в движение. Одни из них сцепляются друг с другом, другие разрываются. В тонком слое жидкого кристалла при воздействии ультразвуком большой интенсивности возникает ячеистая текстура. Слой нематического вещества (параазоксифенетол) делится на ячейки, где вещество неподвижно. Важным фактом, обнаруженным в этих исследованиях, является то, что, меняя интенсивность ультразвука, можно получить тонкие слои жидких кристаллов с различной прозрачностью.

Интересные данные получены по скорости и поглощению ультразвука в жидких кристаллах ^{104, 106}. Установлено, что эти величины аномально изменяются в точке превращения изотропного расплава в жидкий кристалл (рис. 32). Как видно из этого графика, аномальное изменение скорости и поглощения ультразвука в параазоксианизоле становится заметным уже за 2—3° С до достижения точки перехода (135° С). Это явление можно объяснить возникновением гетерофазных флуктуаций вблизи точки превращения. Аналогичный ход кривых поглощения и скорости ультразвука наблюдается в холестерических жидких кристаллах холестерилбензоата.

д) Вязкость и поверхностное натяжение

На рис. 33 показана зависимость коэффициента вязкости параазоксианизола от температуры, найденная Г. М. Михайловым и В. Н. Цветковым ¹⁰⁸. Как видно из рис. 33, имеется линейная зависимость вязкости

от температуры как в изотропножидкой, так и в жидкокристаллической фазе. В точке перехода изотропного расплава в жидкий кристалл (135° C) наблюдается скачкообразное изменение вязкости ¹⁰⁷⁻¹¹⁰.

Г. М. Михайлов и В. Н. Цветков 108-110, а также ряд других авторов произвели измерения вязкости жидкого кристалла в магнитных и электрических полях. Как оказалось, в случае наложения магнитного поля в направлении, перпендикулярном капилляру, в котором течет нематический жидкий кристалл (параазоксианизол), время истечения увеличивается. В случае наложения продольного магнитного поля время истечения уменьшается. Это указывает на то, что имеется анизотропия вязкости жидкого кристалла, а именно —



Рис. 33. Зависимость вязкости параазоксианизола от температуры.

В точке перехода жидного кристалла в изотроиную жидность имеется скачок вязкости ¹⁰⁹.

коэффициент вязкости меньше в направлении длинных осей молекул. Анизотропия вязкости, измеренная в магнитных полях, оказывается весьма значительной ¹¹¹. Так, для параазоксианизола при 122°С коэффициенты вязкости оказались равными:

η₁ = 0,024, когда молекулы параллельны направлению истечения жидкого кристалла из капилляра;

 $\eta_2 = 0,092$, когда молекулы параллельны градиенту скорости истечения;

 $\eta_3 = 0,034$, когда молекулы перпендикулярны вектору скорости и вектору градиента скорости истечения.

Исследование анизотропии вязкости смектических и холестерических жидких кристаллов затруднительно, так как эти мезофазы с трудом ориентируются внешними воздействиями.

Исследование вязкости, особенно вблизи перехода «жидкий кристалл — изотропная жидкость», и теоретическая интерпретация

аномалии вязкости в этой точке являются весьма актуальной проблемой, решение которой позволит глубже проникнуть в природу жидкокристаллического состояния.

Еще менее изученным вопросом, чем вязкость, является вопрос о поверхностном натяжении жидких кристаллов. Здесь имеются лишь исследования поверхностного натяжения нематического параазоксианизола ¹¹²⁻¹¹⁵.



Рис. 34. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры для параазоксианизола.
 а) Метод отрыва кольца ¹¹⁵; 6) капиллярный метод ¹¹³.

На рис. 34 приведена зависимость коэффициента поверхностного натяжения параазоксианизола от температуры, определенная различными методами. Как видно из рис. 34, данные являются противоречивыми. Это свидетельствует о необходимости дальнейших исследований в этом направлении.

5. О ТЕОРИЯХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

В настоящее время общая теория жидкокристаллического состояния не разработана. Существует лишь ряд частных теорий, каждая из которых в какой-то мере объясняет лишь некоторые свойства жидких кристаллов.

а) «Рои» в нематических жидких кристаллах

Большинство теорий нематических жидких кристаллов исходит из предположения о существовании в них «роев».

Впервые понятие о «рое» было введено Бозе ¹²⁹. Согласно этой теории, молекулы благодаря силам взаимного притяжения собираются в параллельные группы, или «рои». Понятие «рой» следует отличать от понятия «жидкокристаллический домен». Неориентированный жидкокристаллический препарат является совокупностью различно ориентированных доменов с поперечным размером порядка 0,1 мм. Если применить ориентирующие воздействия, то препарат может стать, в сущности, нематическим монокристаллом — одним большим доменом. Если оптическая ось такого домена нормальна, то он погашен между скрещенными николями поляризационного микроскопа. В достаточно толстых слоях нематического монокристалла при температуре, не очень далекой от точки перехода жидкого кристалла в изотропную жидкость, на погашенном темном поле домена можно наблюдать множество мерцающих светлых точек. Это явление было объяснено тем, что монокристальный нематический домен состоит из молекулярных «роев». «Рои» вследствие теплового движения колеблются, и в том случае, когда оптическая ось «роя» отклоняется от направления нормали к поверхности препарата (направления оптической оси всего домена), «рой» наблюдается как светящаяся точка. Путем съемки этой картины на кинопленку была вычислена средняя величина диаметра сцинтиллирующего роя. Он оказался равным $4 \cdot 10^{-5}$ см.

Наличие «роев» в нематическом жидком кристалле позволило объяснить его магнитные свойства. Известно, что молекулы жидкого кристалла ориентируются своими длинными осями в направлении магнитных силовых линий. Можно определить величину магнитного момента частицы, которая ориентируется магнитным полем. Для жидкокристаллического параазоксианизола эта величина составляет 9,48 · 10⁻¹⁷, т. е. в 10⁴ раза больше магнетона Бора. Это заставило Орнштейна ¹³⁰⁻¹³² предположить, что магнитное поле воздействует не на отдельные молекулы, а на «рои», в каждом из которых содержится 10⁴ молекул. «Рой», согласно этим представлениям, является агрегатом, состоящим из параллельных молекул. «Рою» принисывается довольно большая самостоятельность, его можно рассматривать как частицу, участвующую в броуновском движении. Правда, предположения Орнштейна о наличии у «роя» постоянного

Правда, предположения Орнштейна о наличии у «роя» постоянного магнитного момента не оправдались (см. выше).

Наиболее сильным доказательством существования «роев» являются исследования Шатлена²⁸ по рассеянию света. Для объяснения рассеяния света нематическим монокристаллом следовало положить, что он состоит из «роев» диаметром 2·10⁻⁵ см и содержащих, следовательно, 10⁷ молекул. Однако и здесь, как отмечает сам автор, понятие о «рое» является весьма приблизительным, и несомненно, что реальная структура жидкого кристалла более непрерывна, чем это предполагает понятие «роя».

Большой интерес представляют работы по доказательству существования «роев» в изотропножидкой фазе у веществ, способных образовать жидкие кристаллы. Оказалось, все эти вещества обнаруживают в изотропножидкой фазе весьма большое магнитное двойное лучепреломление Δn , причем Δn аномально возрастает при охлаждении расплава и с приближением температуры к точке перехода изотропной жидкости в жидкий кристалл¹³³.

Согласно теории Френкеля ¹³⁴, вблизи точки перехода из одной фазы в другую идет образование зародышей новой фазы еще до достижения точки перехода. В старой фазе возникают местные и временные флуктуации, названные гетерофазными флуктуациями.

Цветков ^{136, 150} распространия теорию гетерофазных флуктуации на переходы типа «нематический жидкий кристаля — изотропная жидкость». Согласно этой теории, в изотропной фазе имеет место образование «роев»— зародышей жидкокристаллической фазы. Исследования магнитного двойного лучепреломления ¹⁵⁰ подтверждают существование в изотропной фазе «роев», содержащих от нескольких десятков до нескольких сотен молекул. Аналогичные выводы сделаны из исследования динамооптических явлений в параазоксианизоле ¹³⁵.

Таким образом, имеются основания предполагать о наличии «роев» даже в изотропной фазе у веществ, образующих жидкие кристаллы. Тем не менее прямое доказательство существования «роев» (скажем, с помощью рентгенографии) в нематических жидких кристаллах отсутствует. Более того, как убедительно показано Цохером ¹³⁷⁻¹³⁹, для объяснения многих явлений в жидких кристаллах, в частности характера воздействия магнитного поля на жидкие кристалла, вовсе не обязательно предполагать наличие «роев» в жидких кристаллах. Цохер считает, что направление ориентации молекул жидкого кристалла изменяется непрерывно от точки к точке и только около дисинклинаций (нитей) происходит резкое изменение этой ориентации. Уравнения для объяснения действия магнитного поля на жидкий кристалл имеют в этом случае точно такой же вид, как в теории «роев», только физическое толкование коэффициентов различно.

Таким образом, вопрос о наличии «роев» в нематических жидких кристаллах остается открытым.

б) Молекулярно-статистическая теория жидких кристаллов

Согласно новой теории нематических жидких кристаллов, разработанной Майером и Заупе ¹⁴⁰⁻¹⁴², главной причиной возникновения нематического жидкокристаллического состояния являются силы дисперсионного взаимодействия между молекулами. В основу этой теории положены следующие предположения. Взаимодействие между постоянными дипольными моментами молекул имеет значение только для определенного расположения центров тяжести молекул и величины энергии при изотропном распределении молекулярных осей в пространстве. Нематический порядок в расположении молекулярных осей возникает благодаря диполь-дипольной части дисперсионного взаимодействия молекул, находящихся в основном состоянии.

Исходное выражение для энергии нематической упорядоченности:

$$\varepsilon = \frac{A}{V^2} S\left(1 - \frac{3}{2}\sin^2\vartheta\right);$$

здесь ϑ — угол между длинными осями молекул и оптической осью домена, A — постоянная, V — молекулярный объем и S — степень упорядоченности молекул жидкого кристалла.

Одним из важных следствий этой теории является вывод температурной зависимости основных модулей упругости жидких кристаллов. Модуль продольного изгиба имеет вид

$$K_{33} = \frac{S^2}{V^{7/3}} C_{33}.$$

Для модулей двух других основных деформаций — поперечного изгиба K_{11} и кручения K_{22} — получаются такие же зависимости, но с другими постоянными: C_{11} и C_{22} соответственно. Упругие константы жидкого кристалла можно измерить оптическими методами, деформируя жидкий кристалл магнитным полем ^{12,90}. При изменении температуры в интервале около 30° С величина модулей изменяется более чем в два раза, но температурно независимые коэффициенты модулей практически постоянны: $C_{11} = 0.64$ $\partial H \cdot cm^7$ и $C_{22} = 0.39$ $\partial H \cdot cm^7$ (параазоксианизол). Это является хорошим подтверждением молекулярно-статистической теории нематических жидких кристаллов.

Заметим, что для утверждения универсальности этой теории требуется ее опытная проверка для большего количества веществ, чем это было до сих пор, хотя все же не следует преуменьшать значение этой новой

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

молекулярной теории нематических жидких кристаллов. По-видимому, она правильно считает причиной нематической упорядоченности дисперсионное взаимодействие молекул — это главное в теории. Следует также отметить, что ряд физических положений этой теории, в частности понятие о степени упорядоченности *S*, сформулирован еще в работе В. Н. Цветкова ¹³⁶.

в) Теория упругости жидких кристаллов

Феноменологическая теория упругости жидких кристаллов и реология жидких кристаллов развиты в ряде работ $^{23, 24, 143, 144}$. Чтобы описать возможные деформации жидкого кристалла, построим в произвольной точке O внутри вещества декартову систему координат x, y, z. Около



Рис. 35. Компоненты вектора молекулярной ориентации L. а) Деформация поперечного изгиба; б) деформация кручения; с) деформация продольного изгиба.

начала координат единичный вектор молекулярной ориентации L изменяется постепенно в некоторой области. В точке O вектор L направлен по оси z. Деформации жидкого кристалла в этом случае характеризуются шестью компонентами (рис. 35):

поперечный изгиб;

$$\frac{\partial L_x}{\partial x} = a_1, \qquad \frac{\partial L_y}{\partial y} = a_5;$$

продольный изгиб:

$$\frac{\partial L_x}{\partial z} = a_3, \qquad \frac{\partial L_y}{\partial z} = a_6;$$

кручение:

$$\frac{\partial L_y}{\partial x} = a_4, \qquad \frac{\partial L_x}{\partial z} = a_2;$$

тогда

$$L_{x} = a_{1}x + a_{2}y + a_{3}z + O(r^{2}),$$

$$L_{y} = a_{4}x + a_{5}y + a_{6}z + O(r^{2}),$$

$$L_{z} = 1 + O(r^{2}), \quad r^{2} = x^{2} \quad y^{2} + y^{2} + z^{2}.$$

5 УФН, т. 89, в. 4

В этих обозначениях плотность свободной энергии жидкокристаллического образца принимает вид

$$g = K_1 (a_1 + a_5) + K_2 (a_1 - a_4) + \frac{1}{2} K_{11} (a_1 + a_5)^2 + \frac{1}{2} K_{22} (a_2 - a_4)^2 + \frac{1}{2} K_{33} (a_3^2 + a_6^2) + K_{12} (a_2 - a_4) (a_1 - a_5) - (K_{22} + K_{24}) (a_1 a_5 - a_2 a_4);$$

здесь K_{ik} — деформационные модули. В соответствии с теми или иными значениями K_{ik} мы имеем дело с тем или иным типом жидкого кристалла. Смектические жидкие кристаллы характеризуются тем, что

 $a_2 - a_4 = 0$ M $a_3 i + a_b j = 0;$

в этом случае свободная энергия минимальна. Все коэффициенты K_{ik} весьма малы по сравнению с K_{22} и K_{33} , которые в основном и характеризуют смектический образец. K_{22} является деформационным модулем кручения, а K_{33} — продольного изгиба.

Нематические жидкие кристаллы характеризуются тем, что

$$\frac{K_1}{K_{11}} = \frac{K_2}{K_{22}} = K_{12} = 0,$$

и остаются лишь четыре отличных от нуля модуля: K_{11} , K_{22} , K_{33} и K_{24} , $K_{24} = 0$, если жидкий кристалл образует плоскую текстуру.

Для холестерических жидких кристаллов характерно то, что здесь $K_{22} \neq 0$, $K_2 \neq 0$ и $K_2/K_{22} \neq 0$. Если образец однородно ориентированный, то имеется лишь кручение, характеризуемое K_{22} . Вращение имеет шаг $\pi K_{22}/K_2$. Если $K_1 \neq 0$ и $K_1/K_{11} \neq 0$, то имеется однородный поперечный изгиб в трехмерной области пространства.

Теория дает объяснение возникновению дисинклинаций в нематических образцах. Конфигурация молекул около дисинклинаций рассчитана для случая $K_{11} = K_{33}$ и $K_{12} = 0$. Если вектор L параллелен плоскости, то свободная энергия минимальна в отсутствие момента вращения, когда

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 0,$$

где Ф — азимут вектора L в плоскости. Решение этого уравнения дает выражения для дисинклинаций различного типа:

 $\Phi = \frac{1}{2}n\psi + \Phi_0, \qquad \mathrm{tg}\,\psi = \frac{x_2}{x_1}\,,$

где $n = 1, 2, 3, \ldots$ (см. рис. 9).

Таким образом, рассмотренная теория охватывает особенности жидких кристаллов различного типа.

6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Один из виднейших химиков, Д. Форлендер, синтезировавший большое количество веществ, дающих жидкие кристаллы, и установивший основные особенности молекул, характерных для жидких кристаллов, писал в своей известной монографии ⁶, что жидкие кристаллы имеют интерес лишь для теории строения вещества и вряд ли когда-нибудь они будут использованы на практике. Однако в настоящее время положение в корне изменилось. Жидкие кристаллы начинают применяться в технике, медицине, биологии и т. д.

а) Жидкие кристаллы в технике

Как было показано выше, многие вещества в жидкокристаллическом состоянии обладают ценными электрооптическими свойствами, которые обычно имеют сильную зависимость от температуры, длины волны, внешних воздействий и т. п. Не вызывает сомнений, что многие из этих свойств имеют практический интерес. Некоторые из них нашли уже сейчас практическое применение. Приведем ряд примеров.

Свойства нематических лиотропных жидких кристаллов можно использовать для приготовления поляроидов ¹⁴⁵. Если поместить нематические лиотропные жидкие кристаллы дихроичного вещества между двумя предварительно натертыми в одном направлении прозрачными иленками, то получается монокристальный нематический слой. Растворитель со временем испаряется, и между подложками остается тонкий слой ориентированных дихроичных молекул, т. е. получается поляроид. Комбинируя различные вещества, можно получить поляроиды нужных цветов.

Разработаны ¹⁴⁷ жидкокристаллические преобразователи инфракрасного изображения в видимое, примененные для визуализации излучения газового лазера при длине волны 3,3 µ. Преобразователь представляет собой пленку холестерического жидкого кристалла. Здесь использовано свойство холестерического жидкого кристалла отражать радужные цвета, когда он освещается белым светом. Таким образом, использование сложных и дорогостоящих электронных контуров, применявшихся для этой цели, здесь полностью исключается.

Холестерические жидкие кристаллы начали использоваться для измерения температурных градиентов ¹⁴⁶. Здесь используется то свойство жидких кристаллов холестерического типа, что при определенной температуре им присущ определенный цвет. Использование различных смесей холестерических жидких кристаллов позволяет применить их для измерения температуры в довольно широком диапазоне: от —20 до $+250^{\circ}$ С. Вещества приготовляются в виде гибких пленок, которые можно приложить к твердой поверхности для записи температурных градиентов в различных направлениях. Их можно применить в исследованиях непрозрачных деталей для определения структурных дефектов, которые будут проводить тепло неравномерно и вызывать цветовую картину в приложенной пленке.

Цвет жидкого кристалла холестерического типа зависит не только от температуры, но и от других факторов. Известно, что незначительное количество паров в помещении может повлиять на структуру вещества и изменить его цвет. Таким образом удается установить присутствие паров в помещении в концентрации 1 : 1 000 000.

Подвижность структуры жидкого кристалла, ее быстрое изменение под воздействием внешних сил также является весьма ценным свойством. Например, воздействие электрического или ультразвукового поля ведет к изменению прозрачности жидкокристаллического образца, что можно использовать для модуляции света.

б) Жидкие кристаллы в медицине и биологии

Многие структурные образования клеток и даже органов могут находиться в жидкокристаллическом состоянии. Не ошибаясь, можно сказать, что мозг, в сущности, представляет собой сложное архитектурное сооружение, жидкокристаллическое по своей природе. Серое вещество мозга состоит в осповном из цереброзидов, фосфатидов и глицеридов, находящихся в лиотропно-жидкокристаллическом состоянии. В белом веществе мозга и проводящих путях нервной системы жидкие кристаллы играют роль диэлектриков. Они образуют миелиновую оболочку вокруг нервных волокон (нейронов). Миелиновая оболочка играет важную роль в передаче электрического импульса, несущего информацию. Очевидно, что углубление наших знаний о свойствах биологических жидких кристаллов позволит получить большую информацию о биологических объектах.

Большую роль в жизнедеятельности организмов играют эфиры холестерина, которые способны образовать жидкокристаллическую фазу. Известно, что жидкие кристаллы эфиров холестерина присутствуют в организме как в норме, так и в патологии, обусловливая течение ряда заболеваний ^{148, 149}.

Эти немногие примеры достаточно иллюстрируют практическое значение исследований по жидким кристаллам и объясняют возросший интерес к проблеме жидкокристаллического состояния.

Ивановский медицинский институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- F. Reinitzer, Wener. Monatsh. Chem. 9, 421 (1888).
 O. Lehmann, Zs. phys. Chem. 4, 462 (1889).
 O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig, 1904.
 O. Lehmann, B có. «Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden», Abt. 3, Teil A, Heft 2, Berlin, 1922, cmp. 123.
 R. Schenk, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig, 1905.
 D. Varländer, Chemische Kristellegraphie der Flüssigkeiten 4026
- 6. D. Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, 1924. 7. C. Weygand, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 2, Abt. 3, Leipzig,
- 1941.
- 8. G. W. G r a y, Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, London-New York, 1962. 9. G. H. Brown, W. G. Shaw, Chem. Rev. 57, 1049 (1957). 10. G. Friedel, Ann. Physique 19, 273 (1922). 11. Ю. Б. Вульф, Физика 1/2, 1 (1915); 1/2, 5 (1916).

- Ю. Б. Б.У.Л.Б., Фланка 172, 1 (1515), 172, 5 (1516).
 В. Н. Ц ветков, Уч. зап. Ленингр. пед. ин-та им. А. И. Герцена 10, 33 (1938).
 И. Г. Чистяков, Кристаллография 5, 962 (1960).
 В. А. Усольцева, И. Г. Чистяков, Успехи химии 32, 1124 (1963).
 Сh. Маидиіп, Cristaux Liquides, в кн.: «Traite de Chimie Organique», t. 1, de V. Grignard, 1934, стр. 84.
 P. Chatelain, Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr. 77, 323 (1954).

- г. с. патетати, вип. зос. папс. пинетат. ес спятанодг. 11, 523 (1954).
 17. Zs. Kristallogr. 79 (1931).
 18. Trans. Faraday Soc. 29, 881 (1933).
 19. Disc. Faraday Soc. 25, 1 (1958).
 20. W. H. B r a g g, Nature 133, 445 (1934).
 21. И. Г. Чистяков, Кристаллография 7, 123 (1963).
 22. А. В. Шубников, Основы оптической кристаллографии, М., Изд.-во АН СССР 405 с. 1958. 🗭

- 23. F. G. Frank, Disc. Faraday. Soc. 25, 19 (1958).
 24. C. W. Oseen, Trans. Faraday Soc. 29, 883 (1933).
 25. P. Chatelain, Bull. Soc. franç. minéral et cristallogr. 60, 280 (1937); 66, 105 (1943).

- 26. O. Pellet, P. Chatelain, Bull. Soc. franc. minéral. 73, 154 (1950).
 27. F. Falgueirettes, Compt. rend. 234, 2619 (1952).
 28. P. Chatelain, Acta Crystallogr. 1, 315 (1948); 4, 453 (1951).
 29. P. Chatelain, Compt. rend. 218, 562 (1944); 222 (1946); 224, 130 (1947); 227, 29, Р. Спатегати, Сомрт. гени. 218, 362 (1944), 222 (1946), 224, 136 (1947), 136 (1948).
 30. И. Г. Чистяков, Росткристаллов, т. IV, 1964, стр. 74.
 31. R. Freymann, R. Servant, Ann. phys. 20, 131 (1945).
 32. W. Maier, G. Englert, Zs. phys. Chem., Neue Folge 19, 168 (1959).
 33. W. Maier, G. Englert, Zs. Elektrochem. 62, 1020 (1958).
 34. Hl. de Vries, Acta Crystallogr. 4, 219 (1958).
 35. C. Robinson, Trans. Faraday Soc. 52, 571 (1958).

- 36. C. Robinson, J. C. Ward, R. B. Beevers, Disc. Faraday Soc. 25, 29 (1958).
- 37. T. P. Mathien, Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr. 61, 174 (1938). 38. G. Friedel, Compt. rend. 176, 475 (1923).

- 39. R. Cano, Compt. rend. 251, 1139 (1960). 40. R. Cano, P. Chatelain, Compt. rend. 253, 1815 (1961). 41. И. Г. Чистяков, Кристаллография 7, 764 (1962). 42. A. S. C. Lawrence, Trans. Faraday Soc. 29, 1008 (1933).

- 42. А. S. С. Lawrence, Irans. гагадау Soc. 29, 1008 (1955).
 43. И. Г. Чистяков, Кристаллография 6, 479 (1961).
 44. Н. М. Меланхолин, Кристаллография 6, 568 (1961).
 45. А. Б. Млодзеевский, ЖРФХО, часть физ., 59, 46 (1927).
 46. А. Т. Нуde, D. M. Langbridge, A. S. C. Lawrence, Disc. Faraday Soc. 18, 239 (1954).
- 47. D. Langbridgé, A. S. C. Lawrence, R. Stenson, J. Colloid Sci. 11, 47. D. Langbridge, A. S. C. Lawrence, R. Stenson, J. Colloid Sci. 11, 585 (1956).
 48. A. S. C. Lawrence, Disc. Faraday Soc. 25, 51 (1958).
 49. R. Collison, A. S. C. Lawrence, Trans. Faraday Soc. 55, 662 (1959).
 50. A. S. C. Lawrence, Nature 183, 1491 (1959).
 51. A. S. C. Lawrence, Chemistry and Industry 4, 1764 (1961).
 52. T. S. v. d. Lingen, Ber. 15, 913 (1913).
 53. E. Hückel, Phys. Zs. 22, 561 (1921).
 54. W. Kast, Ann. d. Phys. [5] 19, 571 (1934).
 55. W. Kast, Ann. d. Phys. Rev. 38, 931 (1931).
 57. G. W. Stewart, Phys. Rev. 38, 931 (1931).
 58. G. W. Stewart, H. R. Letner, Phys. Rev. 47, 332 (1935).
 59. P. W. Glamann, K. Herrmann, A. H. Krummacher, Zs. Kristallogr. 74, 73 (1930).

- 74, 73 (1930).
- 14, 15 (1950).
 16. T. Faulgueirettes, Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr. 82, 171 (1959)
 16. K. Herrmann, A. H. Krummacher, Zs. Phys. 73, 419 (1931).
 16. M. de Broglie, E. Friedel, Compt. rend. 176, 738 (1929).
 16. E. Friedel, Compt. rend. 180, 269 (1925).
 16. K. Herrmann, Trans. Formed Sciences 20, 072 (1022).

- 63. Е. Friedel, Compt. rend. 180, 269 (1925).
 64. К. Неггтаапп, Trans. Faraday Soc. 29, 972 (1933).
 65. К. Неггтаапп, Zs. Kristallogr. 92, 49 (1935).
 66. К. Неггтапп, А. Н. Кгиштасhег, Zs. Phys. 70, 758 (1931).
 67. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, М., Изд.-во АН СССР, 1963.
 68. Б. К. Вайнштейн, И. Г. Чистяков, ДАН СССР 153, 326 (1963).
 69. L. Ве wilogua, Phys. Zs. 32, 737 (1931).
 70. И. Г. Чистяков, В. К. Вайнштейн, Кристаллография 8, 570 (1963).

- 71. Б. К. Вайнштейн, Л. И. Татаринова, Кристаллография 6, 510 (1959).
 72. И. Г. Чистяков, Кристаллография 8, 859 (1963).
 73. И. Г. Чистяков, Ж. структ. хим. 5, 550 (1964).
 74. Т. W. МсВаіп, S. S. Marsden, Acta crystallogr. 1, 270 (1948).
 75. V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Scoulios, Disc. Faraday Soc. 25, 43 (1958). 76. Т. D. Bernal, Т. Fankuchen, Nature 139, 293 (1937). 77. И. Г. Чистяков, В. А. Усольцева, Изв. вузов, сер. хим. и хим.-тех.,
- 5, 585, 589 (1962).
- 78. И.Г.Чистяков, В.А.Усольцева, М. Д. Насырова, Л. И. Ершова, Изв. вузов, сер. хим. и хим.-тех., 6, 257 (1963).
- 79. И. Г. Чистяков, В. А. Усольцева, М. Д. Насырова, Изв. вузов, сер. хим. и хим.-тех., 6, 434 (1963). 80. И. Г. Чистяков, В. А. Усольцева, Изв. вузов, сер. хим. и хим.-тех.,
- 80. И. Г. ЧИСТИКОВ, Б. А. УСОЛЬЦЕВА, ИЗВ. ВУЗОВ, СЕР. АНМ. И АНМ.-ТСА., 6, 436 (1963).
 81. И. Г. ЧИСТИКОВ, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ 7, 79 (1963).
 82. С. Кгецтгег, Апп. d. Phys. [5], 33, 192 (1938).
 83. Н. Магтіп, F. H. Müller, Kolloid-Zs. und Zs. Polymer. 187, 107 (1963).
 84. Н. Агпоld, Zs. phys. Chem. (DDR) 226, 146 (1964).
 85. Е. Вацег, Т. Вегпатопt, J. phys. et radium 7, 19 (1936).
 86. G. D. Cole, W. W. Walker, J. Chem. Phys. 39, 850 (1963).
 87. В. Н. ИВЕТКОВ АСТЬ Physicochimica UBSS 10, 555 (1939).

- 87. В. Н. Цветков, Аста Physicochimica URSS 10, 555 (1939). 88. В. Н. Цветков, А. Сосновский, Аста Physicochimica URSS 18, 358
- (1943).(1945). 89. В. К. Фредерикс, А. Репьева, ЖРФХО, часть физ., **59**, 183 (1927). 90. В. К. Фредерикс, В. Золина, ЖРФХО, часть физ., **62**, 457 (1930). 91. В. Н. Цветков, ЖЭТФ **9**, 603 (1935). 92. W. Kast, Ann. d. Phys. **83**, 391 (1927). 93. W. Kast, Zs. Kristallogr. **79**, 146 (1931).

- 94. W. Maier, Naturforsch. 20, 458 (1947). 95. W. Maier, G. Baumgartner, Naturforsch. 70, 172 (1952).

- 96. E. F. Carr, R. D. Spence, J. Chem. Phys. 22, 148 (1954).
 97. E. F. Carr, J. Chem. Phys. 26, 420 (1957).
 98. W. Maier, G. Maier, Naturforsch. 160, 470 (1961).
 99. H. Zocher, V. Birstein, Zs. phys. Chem. A142, 113, 177 (1929).

- 100. М. Је zе w ski, Zs. Phys. 51, 159 (1928).
 101. W. Richard, Nature 199, 273 (1963).
 102. W. Richard, J. Chem. Phys. 39, 384 (1963).
 103. А. П. Канустин, Л. С. Ларионова, Кристаллография 9, 297 (1964).
- 104. Г. Е. Зверева, А. П. Капустин, Применение ультраакустики к исследо-104. Г. Е. З В е р е в а, А. П. Канустин, применение ультраакустики к исследованию вещества, вып. 15, 69 (1961).
 105. А. П. Капустин, Л. М. Дмитриев, Кристаллография 7, 332 (1962).
 106. W. А. Ноуег, А. W. Nolle, J. Chem. Phys. 24, 803 (1956).
 107. М. Міегоwicz, Nature 136, 261 (1935); 158, 27 (1946).
 108. В. Н. Цветков, Г. М. Михайлов, ЖЭТФ 7, 1399 (1937).
 109. Г. М. Михайлов, В. Н. Цветков, ЖЭТФ 7, 597 (1939).
 110. Г. М. Михайлов, В. Н. Цветков, Асta Physicochimica URSS 9, 139; 10, 415, 4776 (1939).

- 10, 415, 1776 (1939).
- 111. M. Miesowicz, Nature 158, 27 (1946).

- 111. M. M. Fersowitcz, Nature 138, 27 (1940).
 112. V. Naggiar, Ann. Phys. 18, 5 (1943).
 113. A. Ferguson, T. Kennedy, Phil. Mag. 26, 41 (1938).
 114. F. M. Jaeger, Zs. anorg. allgem. Chem. 101, 1 (1917).
 115. M. W. Schwartz, H. W. Moseley, J. Phys. Colloid. Chem. 51, 826 (1947).
 116. R. D. Spence, H. A. Moses, P. L. Jain, J. Chem. 21, 380 (1953).
 117. R. D. Spence, H. S. Gutowsky, C. H. Holm, J. Chem. Phys. 21, 1891 (1953) (1953).

- 118. P. L. Jain, J. C. Lee, R. D. Spence, J. Chem. Phys. 23, 878 (1955).
 119. W. Runyan, A. W. Nolle, J. Chem. Phys. 27, 1081 (1957).
 120. J. H. Müller, R. D. Spence, J. Chem. Phys. 29, 1195 (1958).
 121. H. Lippmann, K. H. Weber, Ann. d. Phys. 6, Folge 20, 265 (1957).
 122. H. Lippmann, Ann. d. Phys. 7, Folge 4, 157 (1958).
- 122. H. Lippmann, Ann. d. Phys. 7, Folge 1, 157 (1958). 123. H. Lippmann, Ann. d. Phys. 7, Folge 2, 287 (1958). 124. A. Saupe, W. Maier, Naturforsch. 160, 816 (1961).
- 125. A. Saupe, G. Englert, Phys. Rev. Letts. 11, 462 (1963).
- 126. A. Saupe, Naturforsch. 19a, 161 (1964).
- 127. G. Englert, A. Saupe, Naturforsch. 190, 172 (1964). 128. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, М., Изд-во AH CCCP, 1955.
- 129. E. Bose, Phys. Zs. 8, 513 (1907); 10, 230 (1909). 130. L. S. Ornstein, F. Zernike, Phys. Zs. 19, 134 (1918). 131. L. S. Ornstein, Zs. Kristallogr. 79, 90 (1931). 132. L. S. Ornstein, W. Kast, Trans. Faraday Soc. 19, 932 (1933). 133. H. A. Толстой, ЖЭТФ 17, 724 (1947).

- 134. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, М., Изд-во АН СССР, 1945.
- 135. Н. А. Толстой, Л. Н. Федотов, ЖЭТФ **17**, 564 (1947)
- 136. В. Н. Цветков, Acta Physicochimica URSS **76**, 132 (1942). 137. Н. Zocher, Phys. Zs. **28**, 790 (1927). 138. Н. Zocher, Trans. Faraday Soc. **29**, 931 (1933).

- 139. H. Zocher, Kolloid-Zs. 75, 161 (1936). 140. W. Maier, Naturforsch. 20, 458 (1947). 141. W. Maier, A. Saupe, Naturforsch. 130, 564 (1958); 14a, 235 (1959); 15a, 287 (1960).
- 142. A. Saupe, Naturforsch. 15a, 815 (1960).

- 142. А. Saupe, Naturiorsch. 15a, 815 (1960).
 143. J. L. Ericksen, Trans. Soc. Rheol. 5, 23 (1961).
 144. J. L. Ericksen, Arch. Ration. Mech. Analysis 9, 371 (1962).
 145. J. F. Dreyer, U.S. patent 2, 400, 877; 2, 524, 286; 2, 544, 659.
 146. J. L. Fergason, Sci. American 211, 77 (1964).
 147. J. R. Hansen, J. L. Fergason, A. Okya, Appl. Optics 3, 987 (1964).
 148. С. С. Халатов, Холестериновая болезнь, М., Медгиз, 1946.
 149. И. Г. Чистяков, В. А. Усольцева, Жидкие кристаллы и их роль в мединие и биологии. Иваново, 4962 цине и биологии, Иваново, 1962.
- 150. В. Цветков, ЖЭТФ 14, 35 (1949). 151. В. Фредерикс, В. Цветков, Phys. Zs. Sowietunion 6, 490 (1934).