

532.783

СПИРАЛЬНОЕ ЗАКРУЧИВАНИЕ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ МЕЗОФАЗАХ

Г. С. Чилая, Л. Н. Лисецкий

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	279
2. Надмолекулярная структура ХЖК	280
а) Классификация холестерических мезофаз (280). б) Модель квазинематических слоев (281). в) Ориентационный порядок в ХЖК (281). г) Надмолекулярная структура ХЖК вблизи точек фазовых переходов (283).	
3. Температурная зависимость шага холестерической спирали	284
а) Теоретические модели спирального закручивания (284). б) Анггармонические колебания хиральных молекул (модифицированная теория Китинга — Бёттхера) (287). в) Зависимость p (T) в области предпереходных явлений (289).	
4. Многокомпонентные холестерические системы	290
а) Концентрационная зависимость шага (290). б) Специфическое взаимодействие разнородных компонентов. Нематико-холестерические смеси (291). в) Холестерические системы с немезогенными добавками (296).	
5. Холестерические системы с индуцированной хиральностью	296
а) Сила индукции спирали (296). б) Зависимость шага от температуры (297). в) Хиральные нематики (298).	
6. Спиральное закручивание в различных типах мезофаз	298
а) Хиральные смектики-С (298). б) Холестерические полимеры (299). в) Липотропные ХЖК (300).	
7. Заключение	300
Цитированная литература	301

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее бурно развивающихся направлений физики конденсированного состояния является изучение жидких кристаллов¹⁻⁶. Особенно интересны и перспективны (и в то же время наименее изучены) холестерические жидкие кристаллы (ХЖК). Важнейшее их свойство — способность к селективному отражению света, обусловленная спирально закрученной надмолекулярной структурой⁷⁻¹¹. Длина волны максимального отражения λ_{\max} (т. е. видимый цвет слоя ХЖК) связан с шагом спирали p соотношением $\lambda_{\max} = np$, где n — показатель преломления. Шаг спирали тех или иных конкретных систем определенным образом зависит от внешних факторов; это и обуславливает возможность использования ХЖК для индикации температур, визуализации тепловых полей, электромагнитных излучений и ультразвуковых колебаний, в электрооптике, для целей химического анализа и т. д.^{4, 8, 12}.

К настоящему времени в достаточно хорошо разработанные направления сложились оптика ХЖК (т. е. решение вопроса о связи экспериментально наблюдаемых селективных оптических свойств с параметрами надмолекулярной структуры), а также электрооптика ХЖК — исследование (главным образом оптическими методами) изменений надмолекуляр-

ной структуры в электрических и магнитных полях. Итоги в этих двух областях подведены, соответственно, в обзоре Белякова, Дмитриенко и Орлова ¹¹ и в соответствующих разделах обзора и монографии Блинова ⁶.

В то же время внимание, уделяемое изучению самой надмолекулярной структуры, было явно недостаточным. Отсутствие как общепринятой молекулярно-статистической теории спирального закручивания, так и обобщающих публикаций по вопросам, связанным с шагом спирали, чрезвычайно затрудняло направленное получение холестерических систем с требуемыми характеристиками и серьезно тормозило развитие исследований ХЖК.

Цель данного обзора — в какой-то мере устранить указанный пробел. В нем предпринята попытка систематизировать и изложить с единых позиций результаты теоретических и экспериментальных исследований спирально закрученной надмолекулярной структуры в холестерических системах различных типов. Как представляется авторам, такой обзор может быть полезен как для разработчиков-практиков, так и для исследователей, работающих над общими вопросами физики жидких кристаллов (ибо необходимым условием адекватности любого теоретического описания мезоморфного состояния является возможность его распространения на спирально закрученные мезофазы).

2. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ХЖК

а) К л а с с и ф и к а ц и я х о л е с т е р и ч е с к и х м е з о ф а з

Возникновение спирального закручивания обусловлено хиральностью (т. е. зеркальной асимметричностью) молекул одного или нескольких компонентов, входящих в холестерическую систему *). В зависимости от характера мезогенных молекул можно выделить следующие типы холестерических мезофаз:

1. Собственно холестерики — производные холестерина (эфир, галогениды) и некоторых других стероидов (индивидуальные вещества или смеси).

2. Так называемые «хиральные нематики», т. е. вещества, молекулы которых аналогичны по строению молекулам типичных нематиков, однако имеют асимметрические атомы углерода в алкильной цепи.

3. Холестерические системы, образование разнородными мезогенными компонентами, в частности, смеси обыкновенных или хиральных нематиков с производными холестерина, называемые в дальнейшем нематико-холестерическими смесями (НХС).

4. Холестерические системы с индуцированной хиральностью, т. е. системы нематик + оптически активная добавка (ОАД).

Кроме того, во все указанные системы могут входить в небольших количествах немезогенные добавки (НМД).

ХЖК можно классифицировать также в зависимости от знака закручивания (правая или левая спираль); при этом особо выделяются так называемые компенсированные смеси, состоящие из компонентов разных знаков.

Холестерические системы различают еще и в зависимости от того, находятся ли они при данных термодинамических условиях в области

*) В ¹³ высказано предположение о возможности образования холестерической спирали вне связи с хиральностью молекул в результате проявления дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса; такие мезофазы, однако, еще не были обнаружены экспериментально.

предпереходных явлений (т. е. вблизи точки фазового перехода в трансляционно упорядоченную смектику-А) или нет.

Как будет показано ниже, наряду со свойствами, общими для всех ХЖК, имеются и особенности, характерные для тех или иных конкретных типов холестерических систем.

б) Модель квазинематических слоев

В настоящее время общепринятым является рассмотрение ХЖК как разновидности НЖК, обладающей спиральным закручиванием. Широко распространено модельное представление ХЖК в виде совокупности квазинематических слоев; при этом оси преимущественной молекулярной ориентации соседних слоев образуют между собой угол закручивания $\bar{\theta}_p$, определяемый выражением

$$\bar{\theta}_p = \frac{2\pi a}{p}, \quad (2.1)$$

где a — расстояние между квазинематическими слоями, соответствующее среднему расстоянию между соседними молекулами в направлении оси спирали^{8, 14–16}. Малость отношения a/p (в реальных ХЖК $\bar{\theta}_p \sim 10^{-2}$) позволяет считать, что на расстояниях $r \ll p$ с точностью $(a/p)^2$ локальная структура ХЖК и НЖК аналогична.

Квазинематический слой, естественно, не может рассматриваться в качестве реального макроскопического объекта *). Однако, поскольку наличие определенной степени ближнего порядка в расположении центров тяжести молекул неизбежно, эта модель должна быть достаточно хорошим приближением для построения молекулярно-статистической теории, в которой в явном виде учитывается взаимодействие лишь небольшого числа соседних молекул.

В¹⁷ была предложена альтернативная модель, представляющая ХЖК в виде совокупности линейных спиральных цепочек, фазы которых в плоскостях, перпендикулярных осям спирали, произвольны. Однако, как было указано в¹⁸, без корреляции указанных фаз в пределах макроскопического участка плоскости, перпендикулярной оси спирали, было бы невозможно говорить о дальнем ориентационном порядке, обуславливающем существование мезофазы; признание же такой корреляции фактически возвращает нас к модели квазинематических слоев **).

в) Ориентационный порядок в ХЖК

В пределах данного квазинематического слоя ориентационное упорядочение ХЖК характеризуется, аналогично НЖК, параметрами порядка, определяемыми с помощью уравнений самосогласованности:

$$\langle P_L(\cos \theta) \rangle = \frac{\int_0^1 P_L(\cos \theta) \exp[-\beta V(\cos \theta)] d(\cos \theta)}{\int_0^1 \exp[-\beta V(\cos \theta)] d(\cos \theta)}; \quad (2.2)$$

*) Хиральные смектики-С с углом наклона θ_t , близким к 90° , можно было бы рассматривать как холестерики с реально существующими квазинематическими слоями (см. гл. 6).

**) В¹⁵⁸ описана ситуация, возможная для некоторых ХЖК в близкой окрестности точки фазового перехода в изотропную жидкость, когда отличия в ХЖК и НЖК существенны даже на малых расстояниях, и модель квазинематических слоев неприменима. Экспериментальные данные об особенностях надмолекулярной структуры таких систем, однако, отсутствуют.

здесь θ — угол между направлением длинной молекулярной оси и осью преимущественной молекулярной ориентации данного квазинематического слоя, $\beta = 1/kT$, P — полином Лежандра,

$$V(\cos \theta) = \sum_i \sum_j v_{ij} \langle P_{2i}(\cos \theta) \rangle P_{2j}(\cos \theta), \quad (2.3)$$

v_{ij} — константы, характеризующие анизотропную часть энергии межмолекулярного взаимодействия *).

Учитывая лишь члены с P_2 , получаем приближение, называемое обычно теорией Маейра — Заупе^{22, 23}; в дальнейшем обозначаем $\langle P_2(\cos \theta) \rangle \equiv \eta$. Как показано в^{2, 24, 25}, экспериментальные данные для НЖК в целом согласуются с теоретической зависимостью $\eta(T)$ в этом приближении; имеющиеся расхождения в значительной мере устраняются

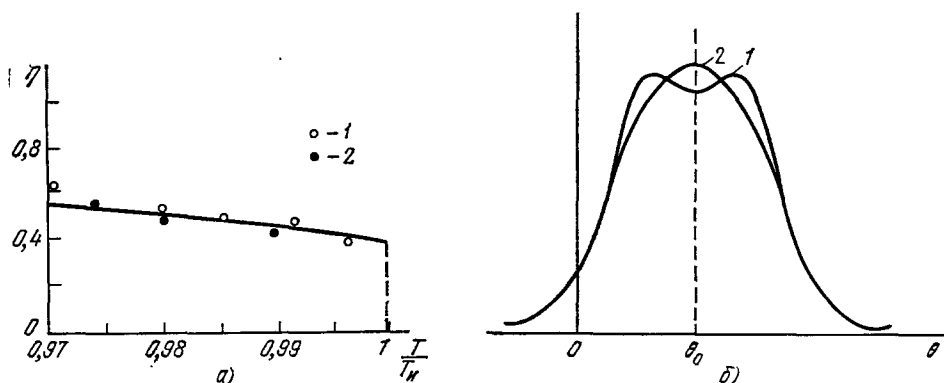


Рис. 1. а) Зависимость параметра ориентационного порядка η от температуры для холестерилпеларгоната.

1 — данные³⁴, 2 — данные³²; сплошная линия — теоретическая кривая по Маюру — Заупе; б) вид функции распределения молекул по углам взаимной ориентации с учетом (1) и без учета (2) энергии конформации концевых групп.]

учетом еще одного члена, а именно $v_{22} \langle P_4(\cos \theta) \rangle P_4(\cos \theta)$, в разложении (2.3)^{26, 27}. Этот член может быть положительным или отрицательным, причем отрицательным его значениям соответствуют отклонения $\eta(T)$ в сторону более низких значений параметра порядка. Как показано в²⁸, это означает, что действует как бы дополнительное межмолекулярное взаимодействие, стремящееся расположить молекулы под некоторым углом к оси преимущественной ориентации.

Рассмотрев указанные теоретические соображения, переходим к обсуждению экспериментальных результатов по определению $\eta(T)$ в ХЖК. Такие исследования сравнительно немногочисленны, так как большинство методов, успешно применяемых для нематиков, для ХЖК непригодны из-за спирального закручивания. Имеющиеся данные получены методом ЯМР²⁹⁻³¹, путем обработки температурной зависимости двулучепреломления с учетом анизотропии локального внутреннего поля^{32, 33}, а также исходя из экспериментальной температурной зависимости кругового дихроизма³⁴ (рис. 1, а). При этом характер изменения и численные значения $\eta(T)$ аналогичны НЖК, откуда можно сделать вывод, что механизм ориентационного упорядочения и характер обуславливающего его межмолекулярного взаимодействия в НЖК и ХЖК в главных чертах одинаковы.

*) Возникновение ориентационного порядка в мезофазе обусловлено анизотропными силами дисперсионного притяжения, а также взаимным стерическим отталкиванием анизометричных мезогенных молекул. Дискуссию о сравнительной роли указанных сил см. в¹⁹⁻²¹.

Такой же вывод был сделан и в ²¹ на основании количественной оценки анизотропной части энергии дисперсионного взаимодействия различных мезогенных молекул.

В ³⁴ было отмечено закономерное снижение значений η при постоянной относительной температуре T/T_i (T_i — температура изотропного перехода) с удлинением алкильного радикала для холестерилалканоатов. Это явление может быть объяснено, если принять во внимание конформационную подвижность углеводородного радикала. Как было показано в ³⁵, при учете энергии конформации концевых групп в качестве добавочного члена к энергии межмолекулярного взаимодействия угол между длинными осями молекул, соответствующий минимуму общего взаимодействия, становится равным не θ_0 , а $\theta_0 \pm \Delta\theta$. Это приводит к размытию функции распределения молекул по углам взаимной ориентации (рис. 1, б) и к соответствующему снижению ориентационного порядка (случай $v_{22} < 0$).

г) Надмолекулярная структура ХЖК вблизи точек фазовых переходов

Вблизи точек фазовых переходов надмолекулярная структура ХЖК имеет ряд существенных особенностей. Так, в области предпереходных явлений вблизи T_c — точки перехода в смектику-А — имеет место образование зародышей трансляционно упорядоченной мезофазы — так называемых смектических кластеров. Несмотря на то что это представление является общепринятым, прямые экспериментальные исследования смектических зародышей в холестерической мезофазе весьма немногочисленны. В ³⁶ оценивались размеры кластеров (при одной температуре) с помощью дифракции рентгеновских лучей. В ¹⁸ процессы зародышеобразования в предпереходной области были исследованы оптическими методами. В частности, отмечено, что при понижении температуры процесс проходит следующие стадии: 1) общее возрастание ближнего трансляционного порядка без возникновения выраженной гетерогенности; при этом происходит некоторое дополнительное, по сравнению с теорией Майера — Заупе, повышение параметра ориентационного порядка *); 2) образование зародышей низкотемпературной фазы и их рост; 3) стадия, на которой определяющее значение приобретает слияние мелких зародышей с образованием крупных. На стадиях 2 и 3 параметр ориентационного порядка, определяемый по оптической анизотропии квазинематического слоя, рассчитанной исходя из экспериментальных кривых селективного кругового дихроизма ³⁴, резко падает до нуля. Это сопровождается раскручиванием холестерической спирали, снижением интенсивности и увеличением полуширины пиков селективного отражения. При тех же температурах η , определяемый методами ЯМР, продолжает медленно возрастать. Это связано с чувствительностью селективных оптических характеристик к наличию макроскопических дефектов спирали с размерами порядка длины волны падающего света.

Вблизи точки перехода в изотропную жидкость отмечено образование так называемой «голубой фазы» ³⁸⁻⁴¹. По данным ⁴², она представляет собой совокупность мелких ($\sim 0,5-1$ мкм) доменов, в каждом из которых сохраняется исходная надмолекулярная структура. Как отмечается в ⁴³, скачок объема при переходе из холестерической в «голубую» фазу чрезвычайно мал, что также свидетельствует в пользу отсутствия каких-либо отличий между обеими фазами на микроскопическом уровне.

*) Аналогичное явление было отмечено в ³⁷ на основе весьма точных измерений двулучепреломления в предпереходной области.

ского межмолекулярного взаимодействия:

$$p^{-1} = \sum_i w_i p_i^{-1}, \quad (4.1)$$

где w_i — весовая доля i -го компонента (точнее, доля площади квазинематического слоя, занимаемой молекулами i -го компонента).

Справедливость (4.1) для ряда систем на основе производных холестерина в отсутствие предпереходных явлений показана в ^{54, 82, 83}. Величина p_i была названа в ⁸³ «собственным шагом» данного компонента i . Экспериментально значения p_i для ряда веществ были определены в ^{54, 84}.

Величина p_i , вообще говоря, зависит от температуры, что отмечалось уже в ⁸³: зависимость $p_i(t)$ холестерилпеларгоната оказалась весьма сходной с реально измеряемой зависимостью $p(t)$ для холестерилпропионата ⁵³. А найденная в ⁸⁵ для широкого температурного интервала зависимость $p_i(t)$ холестерилхлорида характеризуется теми же качественными особенностями (инверсия знака d^2p/dT , рост $|dp/dT|$ вблизи T_n), что и кривые $p(t)$ для замещенных холестерилбензоатов ⁶³ в п. б) гл. 3.

В ⁶⁴ на основе этих фактов было высказано предположение, что, принимая зависимость собственного шага от температуры в виде (3.18), выражение (4.1) можно записать в форме

$$\bar{\theta}_p = \sum_i \left[\theta_{0i} + u_{vi} \frac{t}{\eta(t)} \right] w_i; \quad (4.2)$$

при этом значения t определяются величиной T_n данной смеси.

Из (4.2) следует, что при определенных температуре и соотношении компонентов противоположного знака закручивания, соответствующих условию

$$\frac{t}{\eta(t)} = - \frac{\sum_i \theta_{0i} w_i}{\sum_i u_{vi} w_i}, \quad (4.3)$$

$\bar{\theta}_p$ обратится в нуль — наступит так называемая компенсация. Раскручивание холестерической спирали с приближением к точке компенсации при постоянных температуре или концентрации исследовалось в ряде работ ^{54, 82, 86, 87}; отмечается, что в точке компенсации оптические свойства и надмолекулярная структура холестерической системы аналогичны НЖК ⁸⁸.

Необходимым условием компенсации является то, чтобы компонент с большим θ_0 имел одновременно и меньшее значение u_v , что согласуется с имеющимися представлениями о строении молекул компонентов известных компенсированных систем.

Как показано в ⁶⁴, на основе (4.2) может быть дано количественное описание зависимостей $p(T, w)$ для смеси холестерилхлорид — холестерилпеларгонат в области концентраций, соответствующих как левому, так и правому закручиванию.

б) Специфическое взаимодействие разнородных компонентов. Нематико-холестерические смеси

Естественным обобщением (4.1) на случай холестерических систем со специфическим межмолекулярным взаимодействием разнородных компонентов является выражение

$$\bar{\theta}_p = \sum_i \sum_j \bar{\theta}_{ij}(t) w_i w_j, \quad (4.4)$$

где $\bar{\theta}_{ii}$ — закручивающая способность i -го компонента, определяемая в соответствии с (3.18) или (3.20), а $\bar{\theta}_{ij}$ при $i \neq j$ имеет физический смысл угла закручивания между соседними квазинематическими слоями, который установился бы, если бы 1-й слой был образован только молекулами вида i , а 2-й — только молекулами вида j .

Выражение, аналогичное (4.3), но без учета температурной зависимости $\bar{\theta}_{ij}$, рассматривалось Адамсом и Хаасом⁸⁹ для ряда бинарных систем, а в⁹⁰ было экспериментально подтверждено и для тройных смесей; при этом значения $\bar{\theta}_{ij}$ не изменялись по сравнению с найденными для двойных смесей, и необходимости во введении членов вида $\bar{\theta}_{ijk}w_iw_jw_k$ не возникало.

Наиболее широко исследованным типом холестерических систем с ярко выраженной нелинейностью обратного шага от концентрации являются нематико-холестерические смеси (НХС) (рис. 4). Несмотря на ряд

попыток⁹¹⁻¹⁰³, характер специфического межмолекулярного взаимодействия, обуславливающего аномально высокие значения $\bar{\theta}_{ij}$ при $i \neq j$ для НХС, до последнего времени оставался невыясненным.

Для описания зависимостей $p^{-1}(w)$ в НХС были предложены различные феноменологические модели, в которых, в частности, рассматриваются искажения дальнего порядка, вносимые хиральной молекулой в нематическую матрицу⁹³, вводится в качестве параметра индуцированная закручивающая способность нематического компонента⁹². В⁹⁴ для достижения согласия с экспериментальными кривыми предполагается значительное (в 1,5—2 раза) уменьшение расстояния между квазинематическими слоями с ростом концентрации холестерического компонента. Эта гипотеза, однако, не подтверждается данными рентгеноструктурных исследований⁹⁵.

Отметим работу⁹⁶, где в рамках феноменологического подхода было теоретически показано, что свободная энергия НХС минимальна при образовании молекулами нематика и холестерика единой общей спирали с определенной величиной шага.

Штегемейер и Финкельман^{97, 98} дали попытку объяснения аномальных

концентрационных зависимостей p в НХС, исходя из особенностей дисперсионного взаимодействия; в дальнейшем их подход был развит в⁹⁹. Распространение (3.3) на бинарные холестерические системы дает

$$V = -K(A_{11}v_1^2 + 2A_{12}v_1v_2 + A_{22}v_2^2) \cos 2\theta + \frac{2}{d}[B_{11}v_1^2 + (B_{12} + B_{21})v_1v_2 + B_{22}v_2^2] \sin 2\theta, \quad (4.5)$$

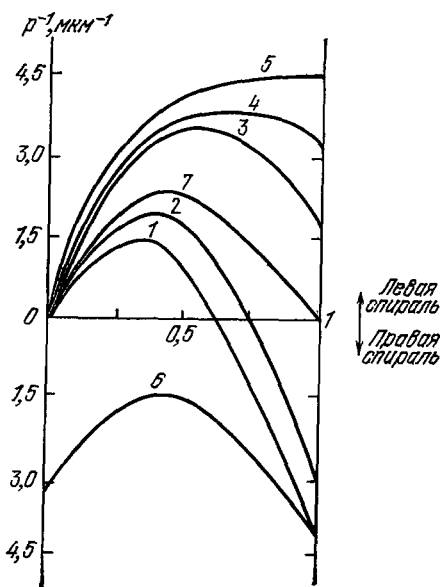


Рис. 4. Типичные зависимости обратного шага от концентрации холестерического компонента в нематико-холестерических смесях^{91, 99}.

1 — БББА + холестерилхлорид, 2 — БББА + тгхолестерин, 3 — БББА + холестерилпеларгонат, 4 — БББА + холестерилпеларгонат, 5 — БББА + холестерилолеат, 6 — ЦБАЦ + холестерилхлорид, 7 — БББА + смесь холестерилхлорид — холестерилпеларгонат (38 мол. % пеларгоната), БББА — *n*-буксибензилиден-*n*'-н-буталамин, ЦБАЦ — изоамил-*n*-(*n*'-цианобензилиден)-аминоциннаमत.

откуда значение θ_0 находится аналогично (3.5). Коэффициенты A_{ij} , B_{ij} определяются аналогично теории Гуссенса для взаимодействия молекул i и j . В ⁹⁷⁻⁹⁹ под v_i понимают мольную долю, однако и в этом случае (как указано, в частности, в ¹⁰⁴) более корректно использование весовых (или объемных) долей.

Для НХС (закручивающая способность нематического компонента равна нулю) $B_{22} = 0$, $B_{12} = 0$; для $p^{-1}(v)$ получаем выражение ¹⁰⁵

$$p^{-1}(v) = p_x^{-1} \frac{[1 - (B_{21}/B_{11})] v^2 + (B_{21}/B_{11}) v}{[1 - 2(A_{12}/A_{11}) + (A_{22}/A_{11})] v^2 + 2[(A_{12}/A_{11}) - (A_{22}/A_{11})] v + (A_{22}/A_{11})}, \quad (4.6)$$

где p_x^{-1} — обратный собственный шаг холестерического компонента (экстраполяция на $v = 1$). Рассматриваемый подход позволяет дать количественное описание экспериментальных данных для ряда НХС. Однако (как признается и авторами ⁹⁹), особенности дисперсионного взаимодействия разнородных молекул не могли бы приводить к столь большим отклонениям от линейности; фактически мы имеем лишь весьма удобное и наглядное феноменологическое описание.

В ¹⁰⁰ дается альтернативный вариант распространения теории Гуссенса на НХС — произведен учет квадруполь-квадрупольных членов. В ¹⁰¹ знак избыточного закручивания (по терминологии авторов, индуцированного кругового дихроизма) связывается с направлением поляризации электронных переходов молекулы нематика; как, однако, показали позднейшие исследования ¹⁰², избыточное закручивание всегда левое, независимо от строения молекулы нематического компонента. В ⁹¹ предполагается, что молекулы НЖК, ориентируясь параллельно не длинной оси молекулы холестерика в целом, а стероидному ядру, частично компенсируют присущее ему правое закручивание.

Кац ¹⁰³ рассматривает условный трехчастичный комплекс, состоящий из двух молекул нематика и одной молекулы холестерика. Общая энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул А, В и С (А — холестерик, В и С — нематики)

$$U = U_{AB} + U_{BC} + U_{CA} + U_{ABC}. \quad (4.7)$$

При этом оказывается, что знак и величина U_{ABC} зависят от взаимного расположения центров масс молекул. При линейном расположении трехчастичные силы уменьшают эффект парных сил, при треугольном — увеличивают. Объяснение экспериментальных зависимостей $p^{-1}(w)$ в НХС может быть, по Кацу, дано, если предположить, что молекулы правовращающих холестериков (например, холестерилхлорида) располагаются линейно по отношению к молекулам нематика данного трехчастичного комплекса; если же холестерик левовращающий, то центры масс молекул А, В и С располагаются в вершинах треугольника. Причина такого расположения молекул, как указывает и сам автор, остается в рамках данного подхода невыясненной.

В ¹⁰⁶ предложена модель, в соответствии с которой в качестве источника нелинейности зависимости $p^{-1}(w)$ рассматриваются силы специфического стерического отталкивания (ССО) между стероидным ядром молекулы холестерика и молекулой нематика. Будучи, в отличие от дисперсионных, короткодействующими, эти силы проявляются лишь в узком интервале углов взаимной ориентации длинных молекулярных осей, внося дополнительный вклад в ангармонизм вращательных колебаний молекул.

Физической причиной возникновения сил ССО в нематико-холестерических смесях является наличие в структуре молекулы так называемых «ангулярных» метильных групп, резко выдающихся над плоскостью стеро-

идного ядра и нарушающих геометрическую правильность формы молекулы (рис. 5, а). Таким образом, стероидное ядро оказывается источником стерических затруднений, препятствующих молекулам нематика (а также, как будет показано ниже, в п. в) гл. 4, и молекулам ряда немезогенных добавок) принимать определенные ориентации по отношению к молекуле холестерика.

Для количественного описания спирального закручивания в таких системах при определении $\bar{\theta}_{ij}$ ($i \neq j$) с помощью (3.12) функция $R(\theta)$ из (3.11) может быть аппроксимирована, например, в виде ступенчатой функции:

$$R(\theta) = \begin{cases} 1 & \text{при } \theta_r - \vartheta < \theta < \theta_r + \vartheta, \\ 0 & \text{при остальных } \theta, \end{cases} \quad (4.8)$$

где θ_r — угол, соответствующий максимальному ССО, $\vartheta \equiv \Delta\theta_r/2$ — полуширина области ССО. Значения $\bar{\theta}_{ii}$, как и для индивидуальных холестериков, определяются в соответствии с (3.20). Минимум энергии взаимодействия разнородных молекул достигается при $\theta = \theta_{0ij}$ (аналогично ⁹⁸

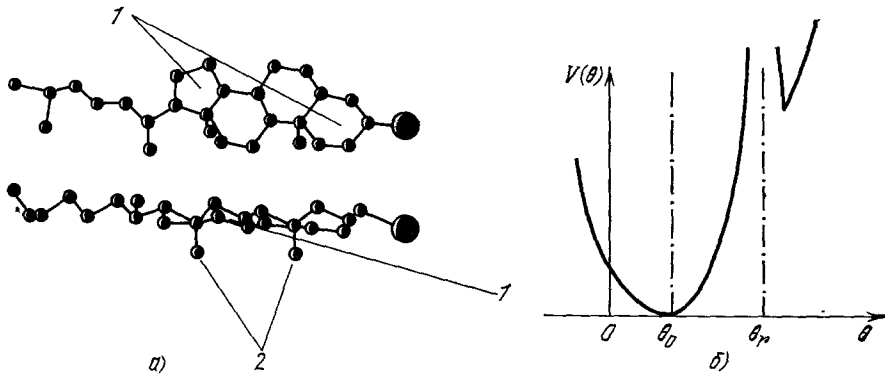


Рис. 5. а) Взаимное расположение элементов молекулы производного холестерина по данным рентгеноструктурного анализа ¹⁵⁷ (1 — базисная плоскость, 2 — угловые метильные группы); б) угловая зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия разнородных компонентов с учетом сил ССО.

принимаям $\theta_{0ij} = (\theta_{0ii} + \theta_{0jj})/2$ (рис. 5, б). При условии $|\theta_r - \theta_{0ij} \pm \vartheta| \ll 1$ (т. е. если максимум ССО расположен не слишком далеко от θ_{0ij} и не слишком широк) после преобразований получаем

$$\bar{\theta}_{ij}(t) = \frac{A(t)\theta_{0ij} - KC(t)\Delta\theta_r\theta_r}{B(t) - KC(t)\Delta\theta_r}, \quad (4.9)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A(t) &= \pi \left[\exp\left(\frac{\alpha}{2}\right) I_0\left(\frac{\alpha}{2}\right) - 1 \right], \\ B(t) &= \pi \exp\left(\frac{\alpha}{2}\right) I_0\left(\frac{\alpha}{2}\right), \\ C(t) &= e^\alpha (1 - e^{-\alpha\beta}), \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

α и β определяются аналогично (3.13), K — величина, характеризующая ту долю площади, занятой в квазинематическом слое молекулами нематика, которая расположена непосредственно над стероидными ядрами. Как показывают результаты расчетов ¹⁰⁶, величина $\bar{\theta}_{ij}$ одного порядка с θ_0 и противоположна по знаку (что соответствует экспериментальным данным для

смеси МБА — холестерилхлорид), когда θ_r приблизительно равен углу между прямой, проведенной через ангулярные метильные группы, и длинной осью молекулы холестерика⁵⁴.

При замене в НХС одного холестерика другим значения K возрастают пропорционально отношению длины стероидного ядра к общей длине молекулы (рис. 6). В качественной форме это отмечалось в⁹¹ (отметим, что в смесях нематик — хиральный нематик зависимость $p^{-1}(w)$ линейна¹⁰⁷ — $K = 0$). Напротив, при замене одного нематика другим степень отклонения от линейности увеличивается с ростом длины алкильной цепи молекулы нематика (а при одинаковой длине цепи — с ростом тенденции к смектическому упорядочению нематиков разных гомологических рядов). Все три отмеченные закономерности, естественно вытекают из рассматриваемой теоретической модели — тенденция к корреляции центров тяжести, возрастающая с увеличением смектогенности, облегчает проявление короткодействующих сил отталкивания, рост длины молекулы нематика повышает вероятность того, что она «натолкнется» алкильным «хвостом» на ангулярные метильные группы стероидного ядра, а рост длины алкильного радикала молекулы холестерика, наоборот, уменьшает относительную плотность стероидных ядер — источников сил ССО.

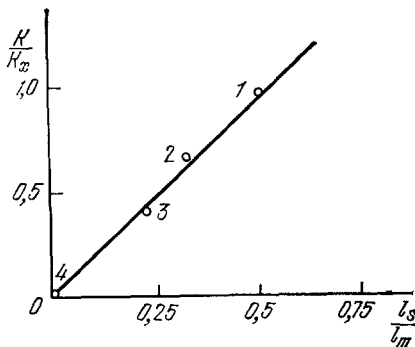


Рис. 6. Корреляция между величиной K и отношением длины стероидного ядра к длине молекулы^{106, 107}. 1 — холестерилхлорид ($K = K_x$), 2 — холестерилпеларгонат, 3 — холестерилолеат, 4 — хиральный нематик.

Подстановка получаемых из (4.5) зависимостей $\bar{\theta}_{ij}(t)$ в (4.4) позволяет рассчитать модельные зависимости $p(T)$ для НХС с различным содержанием нематического компонента w_n . При этом теория предсказывает возможность инверсии знака dp/dT при достижении некоторой w_n ; это явление было экспериментально обнаружено в¹⁰⁸. Кроме того, удается описать особенности зависимостей $p(T)$ в системе нематик — холестерилхлорид вблизи точки инверсии знака спирали, отмеченные в¹⁰⁹.

Наряду с рассмотренным выше молекулярно-статистическим подходом возможно также рассмотрение НХС с физико-химической точки зрения — как бинарной системы с взаимодействующими компонентами¹¹⁰. На возможность образования межмолекулярных ассоциатов в НХС указали Почан и Хинмэн¹¹¹, предложившие считать их одним из компонентов смеси — с присущим ему значением эффективной закручивающей способности. В^{112, 113} теоретическая зависимость $p^{-1}(w)$, согласующаяся с экспериментальными данными, была получена с использованием закона действующих масс в предположении постоянной стехиометрии ассоциата. Ряд экспериментальных свидетельств в пользу образования в НХС межмолекулярных ассоциатов приведен в^{113, 114}.

Оба подхода — и физико-химический, и молекулярно-статистический — не являются взаимно исключаящими. Наличие той или иной формы ассоциации повышает ближний порядок в распределении центров тяжести молекул, что, в свою очередь, облегчает проявление сил специфического отталкивания. Закручивающая способность ассоциата $p_{асс}^{-1}$ может рассматриваться как феноменологический параметр, смысл которого раскрывается в микроскопической модели.

В заключение отметим работы^{79, 115–117}, в которых показано, что нелинейность $p^{-1}(w)$ вдали от области предпереходных явлений может иметь

место, помимо НХС, также и в смесях на основе ароматических производных холестерина; нелинейность особенно велика в смесях замещенных холестерилбензоатов с холестерилалканоатами. Источником стерических затруднений при этом служит, очевидно, фенильный радикал, расположенный под углом 25° к плоскости стероидного ядра.

в) Холестерические системы с немезогенными добавками (НМД)

Введение НМД в холестерическую систему может приводить к заметному изменению p даже при малых w_g (хемихромный эффект)¹¹⁸. Это свойство ХЖК открывает возможности для их использования в химическом анализе. Исследуемые вещества могут либо вводиться в холестерическую смесь, либо находиться в парообразном состоянии над слоем ХЖК¹¹⁹.

Выяснение природы хемихромного эффекта имеет большое значение для общей теории спирального закручивания. В⁷¹ было высказано предположение о том, что действие НМД на холестерическую систему аналогично повышению температуры. Количественная теория взаимодействия НМД с холестерической матрицей развита в работах^{64, 120, 122}. В основе ее лежит предположение о том, что введение НМД в отсутствие специфических взаимодействий приводит к ослаблению ориентирующего молекулярного поля на мезогенную молекулу, в результате чего снижается приведенная температура t — обобщенный термодинамический параметр в модифицированной теории Китинга — Бётхера (п. б) гл. 3). Происходящее при этом снижение ориентационного порядка экспериментально отмечалось в¹²³. Подставляя новые значения t в (3.20), (4.4), получаем зависимость Δp от w_g :

$$p' - p \equiv \Delta p = T \frac{\partial p}{\partial T} w_g \quad (4.11)$$

(для систем с $T \mid \partial \bar{\theta}_p / \partial T \mid \gg \mid \bar{\theta}_p \mid$ и в отсутствие специфического взаимодействия),

$$\bar{\theta}'_p - \bar{\theta}_p \equiv \Delta \bar{\theta}_p = \left(\gamma T \frac{\partial \bar{\theta}_p}{\partial T} - \bar{\theta}_p + k_\theta \right) w_g - \left(\gamma T \frac{\partial \bar{\theta}_p}{\partial T} + 2k_\theta \right) \frac{w_g^2}{2} \quad (4.12)$$

(в общем случае). Здесь $\bar{\theta}_p$ — закручивание в исходной системе, γ — коэффициент порядка единицы, учитывающий эффективную анизотрию молекулы НМД (*), k_θ — константа, учитывающая влияние сил специфического взаимодействия. Экспериментальная проверка (4.11) и (4.12) была проведена в^{120, 121, 125}. При этом оказалось, что значения k_θ — одного порядка ($\sim 2,5 \cdot 10^{-2}$) для типичных нематиков и, например, для немезогенных предельных углеводородов с такой же длиной молекулы. Этот результат — еще одно свидетельство в пользу представлений о решающей роли стерических факторов в возникновении избыточного спирального закручивания в НХС.

5. ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ИНДУЦИРОВАННОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ

а) Сила индукции спирали

Обычно используемые в качестве компонентов холестерических систем эфиры холестерина имеют ряд недостатков: большую вязкость, не дающую возможности получать малые времена срабатывания, сложность получения

*) Случаю, когда введение НМД в мезофазу приводит к повышению T_n (например, при образовании комплекса с переносом заряда¹²⁴), формально соответствует $\gamma < 0$; для мезогенных молекул $\gamma = 0$.

составов с широкими интервалами существования мезофазы, низкую химическую стабильность и т. д. В то же время выбор нематических систем с требуемыми вязкоупругими и мезоморфными характеристиками весьма широк. В связи с этим встает вопрос об индуцировании спирального закручивания в НЖК. Этого можно достичь либо присоединением активного радикала к молекуле нематика (синтез хиральных нематиков), либо добавлением к НЖК оптически активных веществ.

При достаточно малых концентрациях ОАД зависимость обратного шага от содержания добавки линейна:

$$p^{-1} = \beta_w w = \beta_\alpha \alpha, \quad (5.1)$$

где w — весовая, а α — мольная доля ОАД. Коэффициент β можно назвать силой индукции спирали данной ОАД. Важной задачей является поиск добавок с максимальными значениями β (так как желательно вводить ОАД в минимальных количествах, чтобы не ухудшалось ориентационное упорядочение в мезофазе).

Значения β для различных ОАД и различных нематических матриц приведены в ^{47, 48, 126–130}. Следует подчеркнуть, что экспериментальные данные такого рода весьма немногочисленны; систематический анализ взаимосвязи между значениями β и особенностями строения молекул ОАД затрудняется тем, что для исследований использовались главным образом природные оптически активные соединения и их производные, строение молекул которых часто весьма сложно и лишь в очень ограниченной мере поддается моделированию. На основании имеющихся результатов можно выделить следующие основные факторы, влияющие на величину силы индукции спирали (обозначения аналогичны (3.9)):

1) Степень асимметрии молекулы ОАД, определяющая θ_0 . При этом отсутствует какая-либо корреляция между оптической активностью и закручивающей способностью — как по величине, так и по знаку (ряд характерных примеров приведен в ¹²⁹). Связь между особенностями строения молекул и величиной дается, очевидно, уравнением (3.5) с учетом (3.4).

2) Значения функции $S_R(T)$, определяемые как величиной U_0 (свойством ОАД), так и значением T при одной и той же T/T_* (свойство нематической матрицы). Большие значения U_0 (а, значит, и S_R) связаны с плоской формой молекулы ОАД, затрудняющей ее вращение вокруг длинной оси.

3) Наконец, в некоторых случаях ^{131, 129} сказывается специфическое взаимодействие ОАД с молекулами нематика.

б) Зависимость шага от температуры

При использовании в качестве матрицы несмектогенных нематиков шаг от температуры меняется слабо; при этом различают два случая:

1. Случай $dp/dT > 0$. Типичен для мезофаз с индуцированной хиральностью; соответствует (3.20) при $\theta_0 \gg u_0$ с учетом $S_R(T)$ ^{48, 132}.

2. Случай $dp/dT < 0$. В отсутствие предпереходных явлений отмечен при использовании в качестве ОАД тигогенина и его производных ¹³², что, вероятно, связано с формой молекулы этого вещества, благоприятствующей ангармонизму вращательных колебаний.

Предположение о том, что стерические факторы могут играть роль в определении знака dp/dT систем НЖК + ОАД, высказано также в недавней работе Ван дер Меера и Фертогена ¹³³.

При использовании смектогенного нематика реализуется ход кривой с $p \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_c$ ¹³⁴. Интересно отметить, что раскручивание спирали имеет место независимо от того, образует ли НЖК смектическую-А или смектическую-С мезофазу.

в) Х и р а л ь н ы е н е м а т и к и

Долгое время изоамилловый эфир п-цианобензилиден-п'-аминокоричной кислоты был по существу единственным примером хирального нематика (ХН). В последние годы было синтезировано большое количество ХН различных гомологических рядов из числа оснований Шиффа¹³⁵⁻¹³⁸, азосоединений¹⁰⁷, сложных эфиров¹³⁹, бифенилов¹⁴⁰⁻¹⁴³ и др. Авторы этих работ, однако, как правило, ограничивались лишь констатацией факта получения новых ХН; данные об исследованиях их надмолекулярной структуры весьма немногочисленны. В¹⁰⁷ показано, что $dp/dT > 0$ для смесей НЖК + ХН; в¹³⁸ отмечено, что с удлинением алкильного радикала знак dp/dT становится отрицательным, что, очевидно, связано с усилением тенденции к трансляционному упорядочению. В^{143, 140, 155} отмечено раскручивание холестерической спирали с $p \rightarrow \infty$ при снижении температуры для смектогенных хиральных цианобифенилов и некоторых других соединений. Связь между знаком спирального закручивания и молекулярной структурой ХН обсуждалась в¹⁴²; при этом, как и для ОАД, отсутствует корреляция между оптической активностью (в изотропной фазе или в растворе) и закручивающей способностью.

В^{144, 145} исследованы двулучепреломление и анизотропия диэлектрической проницаемости рацемических и оптически активных форм НЖК. При этом показано, что ориентационные порядки в НЖК и квазинематическом слое ХН одинаковы.

6. СПИРАЛЬНОЕ ЗАКРУЧИВАНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ МЕЗОФАЗ

а) Х и р а л ь н ы е с м е к т и к и - С

Спиральное закручивание надмолекулярной структуры может иметь место не только у собственно холестериков и термодинамически аналогичных им НЖК с индуцированной тем или иным путем хиральностью, но и в мезофазах ряда других типов. Наиболее яркий пример — хиральные смектики-С (смектики-С*).

Отличия надмолекулярной структуры ХЖК и СЖК-С* состоят в том, что у последних оси преимущественной молекулярной ориентации располагаются под некоторым углом ϑ ($\vartheta = (\pi/2) - \theta_i$, где θ_i — угол наклона (tilt angle) — характерный для смектиков-С параметр) к плоскости квазинематических слоев. Сами же квазинематические слои, в отличие от ХЖК, являются физической реальностью, так как это и есть те самые смектические слои, которые характерны для любого типа смектических мезофаз.

Как показано в¹¹, оптические свойства смектиков-С весьма сходны с оптическими свойствами ХЖК. В этой связи большой интерес представляет вопрос об измерении шага спирали p и его температурной зависимости в этих системах. Хотя данные такого рода весьма немногочисленны, однако уже сейчас можно сделать вывод о том, что механизм спирального закручивания у ХЖК и СЖК-С* во многом аналогичен. Так, в¹⁴⁶ шаг спирали ДОБАМБЦ (п-децилоксибензилиден-п'-амино-метилбутилциннамат) измерялся с помощью дифракции поляризованного монохроматического света на геликоидальной структуре, получены значения p в пределах 4—9 мкм, причем отмечено раскручивание спирали при *возрастании* температуры с резким увеличением шага вблизи T_c — точки перехода из смектики-С в более высокотемпературную смектику-А. В¹⁴⁷ исследовано оптическое вращение плоскости поляризации слоем ДОБАМБЦ. При повышении температуры оптическое вращение p резко снижается до нуля вблизи T_c , что, очевидно, соответствует раскручиванию спирали; при снижении тем-

пературы ρ незначительно возрастает и после перехода в низкотемпературную хиральную смектику-Н* *) в дальнейшем остается практически постоянным. Таким образом, у хиральных смектиков, как и у ХЖК, резкое изменение шага с температурой характерно не для самой мезофазы, а для области предпереходных явлений¹⁵⁶.

В¹⁴⁰ описаны соединения, образующие смектическую-С* мезофазу и проявляющие селективное отражение в видимой области; при этом отмечено слабое возрастание шага спирали с температурой.

В заключение отметим, что наиболее яркой особенностью хиральных смектиков является проявление ими свойств жидких сегнетоэлектриков. Чтобы не прерывать общей нити изложения, отсылаем, однако, читателей, интересующихся этим вопросом, к соответствующим обзорам^{62, 148, 149}.

б) Холестерические полимеры

Так называемые жидкокристаллические полимеры¹⁵⁰ представляют собой мезофазы, в которых мезогенные мономеры присоединены в качестве боковых групп к углеводородной полимерной цепи. Полимерная цепь является достаточно гибкой, вследствие чего, если мезогенные мономеры (или часть их) хиральны, то возможно возникновение спирального закручивания аналогично обычным холестерикам.

Результаты экспериментального исследования селективного отражения в одной из таких систем¹⁵¹ приведены на рис. 7. При этом, как и для обычной системы нематик — хиральный нематик, обратный шаг прямо

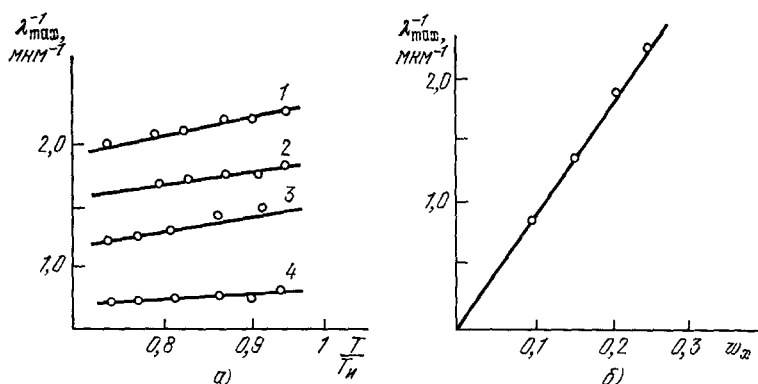


Рис. 7. Зависимость обратного шага от температуры (а) и доли хирального мономера (б)¹⁵⁰.

1 — $w_x = 0,247$, 2 — $w_x = 0,202$, 3 — $w_x = 0,164$, 4 — $w_x = 0,094$.

пропорционален концентрации оптически активного мономера. Однако в отличие от указанной системы для холестерического полимера имеем $dp/dT < 0$, что соответствует $u_v \geq \theta_0$ в (3.18). Это связано, очевидно, с тем, что связь мезогенного мономера с полимерной цепью обуславливает асимметрию угловой зависимости энергии взаимодействия мономеров между собой и соответствующую асимметрию вращательных колебаний.

*) Смектическая-Н мезофаза отличается от смектики-С тем же, чем смектик-В отличается от смектика-А, т. е. наличием трансляционного порядка также и внутри смектического слоя.

в) Л и о т р о п н ы е ХЖК

Еще один тип мезофаз, в которых возможно возникновение спирального закручивания — лиотропные жидкие кристаллы. Так называют вещества, которые находятся в мезоморфном состоянии, будучи растворенными в соответствующих растворителях в определенном интервале концентраций. Наиболее известный лиотропный холестерик — поли- γ -бензил-L-глутамат (ПБЛГ) ^{152, 153}. Как показано в ¹⁵⁴, спиральное закручивание в лиотропных ХЖК может быть описано на основе теории Гуссенса (при этом $dp/dT > 0$ ¹⁵³). Существенную роль играют особенности взаимодействия молекул лиотропного ХЖК с молекулами растворителя; так, упомянутый выше ПБЛГ имеет противоположные знаки закручивания при растворении его в диоксане и дихлорометане, а в смеси этих растворителей при их определенном соотношении наступает компенсация с $p \rightarrow \infty$. Отметим, что величина p лиотропных ХЖК даже в отсутствии компенсации весьма велика (~ 50 — 100 мкм).

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, спиральное закручивание надмолекулярной структуры, которое еще 5—10 лет назад многими рассматривалось как некая курьезная аномалия, присущая весьма узкой группе веществ, оказывается весьма общим свойством, присущим широкому кругу жидкокристаллических систем, находящихся разнообразных практических применениях. При этом спиральное закручивание в различных конкретных системах удается описать, исходя из единого общего подхода.

Говоря об основных направлениях дальнейших исследований в этой области, следует прежде всего назвать получение и изучение свойств индуцированных холестерических мезофаз — систем нематик + оптически активная добавка и хиральных нематиков. Исследование различных систем этого типа необходимо как для окончательного решения вопроса о связи между строением молекул и параметрами надмолекулярной структуры, так и в связи с широкими перспективами использования электро- и термохромных свойств ХЖК с индуцированной хиральностью. Большой интерес вызывают также хиральные смектики-С и холестерические полимеры, по которым в настоящее время имеются лишь единичные экспериментальные данные.

Представляется весьма желательным получение прямых экспериментальных данных и дальнейшие теоретические исследования по вращению хиральных молекул вокруг своей длинной оси в связи с той существенной ролью, которую степень затрудненности этого вращения оказывает на шаг спирали ХЖК с индуцированной хиральностью. Большой интерес представили бы экспериментальные данные по сравнительному исследованию ориентационного упорядочения в холестерических системах с различным химическим строением молекул.

В области теории следует, очевидно, ожидать работ по более строгому обоснованию использования приближения среднего молекулярного поля и модели квазинематических слоев, которые в целом хорошо зарекомендовали себя в теории ХЖК, работ, в которых модельный потенциал был бы более непосредственно связан с параметрами молекулярной структуры, а также ожидать выработки количественного описания раскручивания спирали в предпереходной области не на феноменологическом, а на микроскопическом уровне.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Чистяков И. Г.— УФН, 1966, т. 89, с. 563; Жидкие кристаллы.— М.: Наука, 1966.
2. Де Жен П. Физика жидких кристаллов.— М.: Мир, 1977.
3. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы.— М.: Мир, 1980.
4. Meier G., Sackmann E., Grubmaier J. G. Applications of Liquid Crystals.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 1975.
5. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов.— М.: Наука, 1978.
6. Блинов Л. М.— УФН, 1974, т. 114, с. 65; Электро- и магнитооптика жидких кристаллов.— М.: Наука, 1978.
7. Friedel G.— Ann. de Phys., 1922, t. 18, p. 273.
8. Фергасон Дж. Л.— Заруб. электрон., 1969, № 10, с. 106.
9. Чистяков И. Г., Александров В. Н.— Уч. зап. Иванов. пед. ин-та, 1970, т. 77, с. 34.
10. Stegemeyer H.— Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1974, Bd. 78, S. 860.
11. Беляков В. А., Дмитриенко В. Е., Орлов В. П.— УФН, 1979, т. 127, с. 221.
12. Клюкин Л. М.— В кн. Холестерические жидкие кристаллы. Новосибирск: Ин-т теор. и прикл. мех. СО АН СССР, 1976.— С. 88.
13. Дзялошинский И. Е., Дмитриев С. Г., Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 235.
14. Goossens W. J. A.— Phys. Lett. Ser. A, 1970, v. 31, p. 413; Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1971, v. 12, p. 237; In: Liquid Crystals-3-Lnd. e. a.: Gordon and Breach, 1972.— P. 315.
15. Wulf A.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1487.
16. Böttcher B.— Chem. Z., 1972, Bd. 96, S. 214.
17. а) Галанов Е. К.— Опт. и спектр., 1976, т. 41, с. 440.
б) Галанов Е. К., Мельник Р. И., Мухина М. В.— Ibid., 1976, т. 40, с. 1006; Кристаллография, 1977, т. 22, с. 880.
18. Толмачев А. В., Тищенко В. Г., Лисецкий Л. Н.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 663.
19. Gelbart W. M., Baron B. A.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 207.
20. Cotter M. B.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1098.
21. Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г.— ЖФХ, 1979, т. 53, с. 1647.
22. Maier W., Saure A.— Zs. Naturforsch., 1959, Bd. 14a, S. 882.
23. Wojtowicz P. J.— RCA Rev., 1974, v. 35, p. 105.
24. Humphries R. L., James P. G., Luckhurst G. R.— J. Chem. Soc. Farad. Trans. II, 1972, p. 1031.
25. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф. Препринт ИФ СО АН СССР № 61Ф.— Красноярск, 1977; Кристаллография, 1978, т. 23, с. 320.
26. Priestley E. B.— RCA Rev., 1974, v. 35, p. 144.
27. Luckhurst G. R., Yeates R. N.— Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1976, v. 34, p. 57.
28. Jen S., Clark N. A., Pershan P. S.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 57.
29. Collings P. J., McKee T. J., McColl J. R.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 3520.
30. Collings P. J., McColl J. R.— Sol. State Comm., 1978, v. 28, p. 997.
31. Андреев В. А., Лебова Н. И., Маразуев Ю. А., Шиманская Г. Ю.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1926.
32. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф. Препринт ИФ СО АН СССР № 65Ф.— Красноярск, 1977; Кристаллография, 1979, т. 24, с. 992.
33. Аверьянов Е. М. Автореферат кандидатской диссертации.— Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1979.
34. Толмачев А. В., Тищенко В. Г., Лисецкий Л. Н.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 1886.
35. Тищенко В. Г., Фетисова М. М., Черкашина Р. М., Лисецкий Л. Н.— В кн. Физика и химия кристаллов.— Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1977.— С. 110.
36. Voss J., Würz U., Sackmann E.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1974, Bd. 78, S. 874.
37. Lim K. C., Ho J. T.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 944.
38. Coates D., Gray G. W.— Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 45, p. 115.
39. Bergmann K., Stegemeyer H.— Zs. Naturforsch., 1979, Bd. 34a, S. 251.
40. Bergmann K., Pollmann P., Scherer G., Stegemeyer H.— Ibid., S. 253.

41. Pollmann P., Scherer G.—Ibid., S. 255.
42. Collings P. J., McColl J. R.—J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 3371.
43. Price F. P.—J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 2735.
44. Buckingham A. D.—Disc. Farad. Soc., 1965, v. 40, p. 232.
45. Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г.—ФТТ, 1977, т. 19, с. 280.
46. Лисецкий Л. Н., Тиман Б. Л., Тищенко В. Г., Колотий О. Д.—Ibid., с. 3461.
47. Stegemeyer H., Finkelmann H.—Naturwissenschaften, 1975, Bd. 62, S. 436.
48. Finkelmann H., Stegemeyer H.—Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1978, Bd. 82, S. 1302.
49. Тищенко В. Г., Черкашина Р. М.—Цитир. в ¹² сб.—С. 26.
50. Keating P. N.—Mol. Cryst.—Liq. Cryst., 1969, v. 8, p. 315; In: Liquid Crystals-2.—Lnd. e. a.: Gordon and Breach, 1969.—Pt. II, p. 279.
51. а) Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.—М.: Наука, 1976.—Ч. I, § 141, с. 484.
б) Lubensky T. C.—J. Phys. and Chem. Sol. 1973, v. 34, p. 365.
52. а) Price F. P., Bak C. S.—Mol. Cryst.—Liq. Cryst., 1975, v. 29, p. 225.
б) Pochan J. M., Marsh D. G.—J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 5154.
53. Kassubek P., Meier G.—Mol. Cryst.—Liq. Cryst., 1969, v. 8, p. 307.
54. Baessler H., Labes M. M.—J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 631.
55. Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г.—В кн. Монокристаллы и техника.—Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1975.—Вып. 12, с. 137.
56. Schröder H.—Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1974, Bd. 78, S. 855; J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 16.
57. Вайнштейн Б. К., Чистяков И. Г.—В кн. Рост кристаллов.—М.: Наука, 1965.—Вып. 5, с. 163.
58. Lin-Liu Y. R., Shin Y. M., Woo C. W., Tan H. T.—Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 445; 1977, v. 15, p. 2550.
59. Vander Meer B. W., Vertogen G., Dekker A. J., Yрма J. G. J.—J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 3935.
60. Kimura H., Hoshino M., Nakano H.—J. de Phys., 1979, t. 40, p. C3-229.
61. Khachatryan A. G.—J. Phys. and Chem. Sol. 1975, v. 36, p. 1055.
62. Meyer R. B.—Mol. Cryst.—Liq. Cryst., 1977, v. 40, p. 747.
63. Лисецкий Л. Н., Толмачёв А. В., Тищенко В. Г.—Письма ЖЭТФ, 1978, т. 23, с. 205.
64. Кудряшова Т. П., Лисецкий Л. Н., Чистяков И. Г.—Кристаллография, 1979, т. 24, с. 998.
65. Lisetski L. N., Tishchenko V. G.—In: Program and Abstracts of the 3rd. Liquid Crystal Conference.—Budapest, 1979.—P. A-48.
66. Harada T., Crooker P.—Mol. Cryst.—Liq. Cryst., 1975, v. 30, p. 79.
67. De Gennes P. G.—Sol. State Comm., 1972, v. 10, p. 753.
68. Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г.—Цитир. в ¹² сб.—С. 14.
69. Pindak R., Ho J. T.—Phys. Lett. Ser. A, 1976, v. 59, p. 577.
70. Alben R.—Mol. Cryst.—Liq. Cryst., 1973, v. 20, p. 231.
71. Voss J., Sackmann E.—Zs. Naturforsch., 1973, Bd. 28a, S. 1496.
72. Вигман П. Б., Филев В. М.—ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1466.
73. Курик М. В., Руденко А. А.—Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 480; Укр. физ. ж., 1979, т. 24, с. 31.
74. Pollmann P., Stegemeyer H.—Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1974, Bd. 78, S. 843.
75. McMillan W. L.—Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 4, p. 1238; 1972, v. 6, p. 936.
76. Wojtowicz P. J.—RCA Rev., 1974, v. 35, p. 388.
77. Чистяков И. Г., Горина И. И., Рубцова М. Ю.—Кристаллография, 1977, т. 22, с. 149.
78. Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г.—ФТТ, 1976, т. 18, с. 3674.
79. Тищенко В. Г., Лисецкий Л. Н., Васильева О. Д.—Укр. физ. ж., 1979, т. 24, с. 758.
80. Cherkashina R. M., Tishchenko V. G., Tolmachev A. V.—Цит. в ⁶⁵ сб.—Р. В-28.
81. Adams J. E., Haas W. E. L. Mol. Cryst.-Liq. Cryst., 1971, v. 15, p. 27.
82. Leder L. B.—J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4671; v. 55, p. 2649; 1973, v. 58, p. 1118.
83. Pindak R. S., Huang C. C., Ho J. T.—Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 43.
84. Рубцова М. Ю. Автореферат кандидатской диссертации: — М.: ИК АН СССР 1980.—С. 9.

85. Hanson H., Dekker A. J., van der Woude F.—*Mol. Cryst.—Liq. Cryst.*, 1977, v. 42, p. 15.
86. Baessler H., Laronge T. M., Labes M. M.—*J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 3213.
87. Masubuchi S., Akahane T., Nakao K., Tako T.—*Mol. Cryst.—Liq. Cryst.*, 1977, v. 38, p. 265.
88. Müller W. U., Stegemeyer H.—*Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1973, Bd. 77, S. 20.
89. Adams J., Haas W.—*Mol. Cryst.—Liq. Cryst.*, 1975, v. 30, p. 1.
90. Adams J. E., Haas W. E., Dir G. A.—In: 5th Intern. Liquid Crystal Conference. Abstracts.—Stockholm, 1974.—P. 166.
91. Kozawaguchi H., Wada M.—*Japan. J. Appl. Phys.*, 1975, v. 14, p. 651.
92. Kozawaguchi H., Wada M.—*Ibid.*, p. 657.
93. Bak C. S.; Labes M. M., —*J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 3066; v. 63, p. 805.
94. Gruler H.—*J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 5408.
95. Terauchi H., Takeuchi T., Nakatsu K.—*Japan J. Appl. Phys.*, 1974, v. 13, p. 1203.
96. Хоффе И. В., Леббриков Б. И.—*Письма ЖТФ*, 1977, т. 3, с. 404.
97. Stegemeyer H., Finkelmann H.—*Chem. Phys. Lett.*, 1973, v. 23, p. 227.
98. Finkelmann H., Stegemeyer H.—*Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1974, Bd. 78, S. 869.
99. Hanson H., Dekker A. J., van der Woude F.—*J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 1941.
100. Nakagiri T., Kodama H., Kobayashi K. K.—*Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 27, p. 564.
101. Oron N., Ko K., Yu L. J.—In: *Liquid Crystals and Ordered Fluids*.—N. Y.; Lnd.: Plenum Press, 1974.—V. 2, p. 403.
102. Kozawaguchi H., Wada M.—*Mol. Cryst.—Liq. Cryst.*, 1978, v. 44, p. 97.
103. Кац Е. И.—*ЖЭТФ*, 1978, т. 74, с. 2320.
104. Martire D. E., Oweimreen G. A., Ågren G. I., Ryan S. G., Peterson H. T.—*J. Chem. Phys.*, 1976, v. 64, p. 1456.
105. Чилая Г. С., Аронишидзе С. Н., Винокур К. Д., Мхатвришвили М. Д., Бродзели М. И.—*Кристаллография*, 1977, т. 22, с. 1280.
106. Лисецкий Л. Н., Тиман Б. Л., Тищенко В. Г., Колотий О. Д.—*Укр. физ. ж.*, 1978, т. 23, с. 94.
107. Tsukamoto M., Ohtsuka T., Morimoto K., Murakami Y.—*Japan J. Appl. Phys.*, 1975, v. 14, p. 1307.
108. Лисецкий Л. Н., Чилая Г. С., Винокур К. Д., Тищенко В. Г., Паникарская В. Д.—*Укр. физ. ж.*, 1979, т. 24, с. 1582.
109. Sato S., Wada M.—*J. Japan Soc. Appl. Phys., Suppl.*, 1973, v. 42, p. 276.
110. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы.—Киев: Техника, 1969.
111. Rochan J. M., Hipman D. D.—*J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1206.
112. Кудряшова Т. П., Лисецкий Л. Н., Чистяков И. Г.—*ЖФХ*, 1978, т. 52, с. 2194.
113. Чистяков И. Г., Кудряшова Т. П., Лисецкий Л. Н.—*Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, № 8, с. 1731.
114. Горина И. И., Рубцова М. Ю.—В кн. *Жидкие кристаллы*.—Иваново: ИвГУ, 1977.—С. 59.
115. Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г.—В кн. *Вторая конференция социалистических стран по жидким кристаллам*.—Солнечный берег, Болгария, 1977.—С. 172.
116. Gorina I. I., Rubtsova M. Ju., Chistjakov I. G.—*J. de Phys.*, 1979, t. 40, p. C3-229.
117. Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г., Толмачёв А. В.—В кн. *Жидкие кристаллы для регистрации излучения и отображения информации*.—М.: Атомиздат, 1981.—С. 298.
118. Willey D. G., Martire D. E.—*Mol. Cryst.—Liq. Cryst.*, 1972, v. 18, p. 55.
119. Gray G. W.—In: *Liquid Crystals and Plastic Crystals*.—Chichester, England: Ellis Horwood, 1974.—V. 1, p. 327.
120. Кудряшова Т. П., Лисецкий Л. Н.—*Укр. физ. ж.*, 1978, т. 23, с. 246.
121. Лисецкий Л. Н., Антонян Т. П.—*ЖФХ*, 1980, т. 54, с. 1151.
122. Chilaya G. S., Lisetski L. N., Kudryashova T. P.—*Цитир. в 65 сб.*—P. D-6.

123. Kronberg B., Gilson D. F. R., Patterson D.— J. Chem. Soc. Farad. Trans. II, 1977, p. 1673.
124. Park J. W., Labes M. M.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1977, v. 34, p. 147.
125. Паникарская В. Д., Тищенко В. Г., Лисецкий Л. Н.— ЖФХ, 1980, т. 54, с. 1147.
126. а) Топчиашвили Э. Е., Элашвили З. М., Чилая Г. С., Мусеридзе М. Д., Дзоценидзе З. Г.— Сообщ. АН ГССР, 1976, т. 83, с. 101.
 б) Элашвили З. М., Чилая Г. С., Пилиашвили Т. С., Джапаридзе К. Г.— Цитир в сб. ¹¹⁵, с. 251; Zs. Chem., 1979, Bd. 19, S. 453.
127. Berthault J. P., Billard J., Jacques J.— C.R. Ac. Sci., 1977, t. 284C, p. 155.
128. Herpke G., Oestreicher F.— Zs. Naturforsch., 1977, Bd. 32a, S. 899.
129. Ruxer J. M., Solladie G., Candau S.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1978, v. 41, p. 109.
130. Seuron P., Solladie G.— Ibid., 1979, v. 56, p. 1.
131. Park J. W., Zabes M. M.— Ibid., 1975, v. 31, p. 355.
132. Chilaya G. S., Elashvili Z. M., Piliashvili T. S., Vinokur K. D., Lisetski L. N.— Цит. в ⁶⁵ сб.— Р. С-4D.
133. van der Meer B. W., Vertogen G.— Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 71, p. 486.
134. Винокур К. Д., Ивченко С. П., Чилая Г. С.— ЖТФ, 1979, т. 49, с. 1565.
135. Castellano J. A.— RCA Rev., 1972, v. 33, p. 296.
136. Friedman E. M., Porter R. S.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1975, v. 31, p. 47.
137. Hsu Y. Y., Dolphin D.— Ibid., 1977, v. 42, p. 327.
138. Элашвили З. М., Чилая Г. С., Аронишидзе С. Н., Бродзели М. И., Джапаридзе К. Г.— Сообщ. АН ГССР, 1976, т. 81, с. 105.
139. Klander mann B. H., Criswell T. R.— J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1585.
140. Gray G. W., McDonnell D. G.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1976, v. 37, p. 189.
141. Gray G. W., McDonnell D. G.— Electron. Lett., 1975, v. 11, p. 556.
142. Gray G. W., McDonnell D. G.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1977, v. 34, p. 217.
143. Gray G. W.— Advances in Liquid Crystal Materials for Applications.— Poole, England: BDH Chemicals, 1978.
144. Чилая Г. С., Аронишидзе С. Н., Элашвили З. М., Кушниренко М. И., Бродзели М. И.— Сообщ. АН ГССР, 1976, т. 84, с. 81.
145. Pelzl G.— Zs. Chem., 1976, Bd. 17, S. 264.
146. Островский Б. И., Рабинович А. З., Сонин А. С., Струков Б. А.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1748.
147. Pieranski P., Guyon E., Keller P., Liébert L., Kuczynski W., Pieranski P.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1977, v. 38, p. 275.
148. Blinc R., Zeks B.— Phys. Rev. Ser. A, 1978, v. 18, p. 740.
149. Пикин С. А., Инденбом В. Л.— УФН, 1978, т. 125, с. 251.
150. Шибаев В. П., Платэ Н. А.— Высокомолекуляр. соедин. Сер. А, 1977, т. 219, с. 923.
151. Finkelmann H., Ringsdorf H.— Цит. в ⁶⁵ сб.— Р. С-1.
152. а) Duke R. W., DuPré D. B.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2759.
 б) DuPré D. B., Duke R. W.— Ibid., 1975, v. 63, p. 143.
153. Ratel D. L., DuPré D. B.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1979, v. 53, p. 323.
154. Samulski T. V., Samulski E. T.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 824.
155. Gray G. W., McDonnell D. G.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1978, v. 48, p. 37.
156. van der Meer B. W., Vertogen G.— Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 74, p. 239.
157. Князайгородский А. И. Органическая кристаллохимия.— М.: Изд. АН СССР, 1955.— С. 346.
158. Бразовский С. А., Дмитриев С. Г.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 979.