

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

532.783

**ЛИОТРОПНЫЕ НЕМАТИКИ*****А. С. Сонин***

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	273
1. Состав и строение . . . . .	276
1.1. Химический состав. 1.2. Структура. 1.3. Текстуры и оптические свойства.	
2. Физические свойства . . . . .	283
2.1. Диамагнитная анизотропия. 2.2. Ориентация в магнитном поле. 2.3. Вязкоупругие свойства. 2.4. Диэлектрические свойства.	
3. Двухосная фаза . . . . .	290
3.1. Параметр порядка. 3.2. Особенности вязкоупругих свойств, 3.3. Текстуры и оптические свойства.	
4. Молекулярное упорядочение и фазовые переходы . . . . .	295
4.1. Данные ЯМР. 4.2. Модельные расчеты. 4.3. Критические показатели.	
5. Холестерики . . . . .	303
5.1. Влияние хиральных добавок. 5.2. Хиральные нематики.	
Заключение . . . . .	306
Список литературы . . . . .	307

## ВВЕДЕНИЕ

Через год после открытия термотропных жидких кристаллов, образующих упорядоченные фазы при плавлении, в 1889 г., Леман нашел, что такие же фазы возникают и при растворении некоторых органических веществ. Так, упорядоченные растворы образовывались в смеси одеата аммония, воды и спирта. Такие жидкие кристаллы стали называть лиотропными (лио — растворяю).

Изучение лиотропных жидких кристаллов шло практически независимо от термотропных. Последние сразу же были вовлечены в сферу интересов физиков, в то время как лиотропные жидкие кристаллы долгое время являлись предметом коллоидной химии.

К концу 50-х годов было установлено, что лиотропные мезофазы образуют только амфифильные (буквально — любящие обе стороны) молекулы. Они содержат два фрагмента: углеводородную цепочку, растворимую в жире (липофильную часть), и полярную головку, растворимую в воде (гидрофильную часть). При растворении таких амфифильных молекул в воде они концентрируются около полярных головок, тем самым ориентируя углеводородные хвосты в определенном направлении. Аналогичные процессы происходят и в неполярном растворителе — углеводороде, жире. В этом случае молекулы растворителя концентрируются около липофильной части амфифильной молекулы. И в том и в другом случаях возникают упорядоченные структуры — мицеллы (мица — крупинка) — группы молекул амфифила, которые, в свою очередь, упаковываются с образованием сверхструктуры.

К концу 60-х годов были известны<sup>1,2</sup> две главные сверхструктурные лиомезофазы: так называемая «чистая» фаза, имеющая слоистую (ламеллярную) структуру, и «средняя» фаза — гексагональная упаковка цилиндриче-

ских мицелл. При небольших концентрациях амфифила этим фазам предшествует изотропный мицеллярный раствор, содержащий сферические мицеллы. При больших концентрациях амфифила образуется твердая фаза.

Все эти факты, а также аналогия с термотропными жидкими кристаллами должны были бы навести на мысль, что между изотропными мицеллярными растворами и сверхструктурными мезофазами должны существовать фазы с упорядоченным расположением отдельных структурных единиц. Эти фазы в соответствии с принятой терминологией следует называть нематическими. Вообще структурной единицей может быть отдельная молекула, как в случае систем поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамат-хлороформ или ДНК-полиэтиленгликоль. Но, поскольку в данном случае исходной фазой является мицеллярный раствор, следовало ожидать, что роль структурных элементов будут играть анизотрические (цилиндрические или дискоотические) мицеллы. Эти системы тоже принято считать нематическими.

Предположение об их существовании опиралось на целый ряд фактов. Прежде всего, теория мицеллообразования предсказывала<sup>3,4</sup>, что при определенной концентрации амфифила возможно изменение формы мицелл от сферической к эллипсоидальной. Далее, имелись прямые экспериментальные доказательства методами рассеяния света<sup>5-8</sup>, малоуглового рентгеновского рассеяния<sup>9</sup>, диффузии<sup>10</sup> — существования асимметричных мицелл в большом количестве водных растворов различных амфифилов.

Однако, как это часто бывает, лиотропные нематики были открыты в результате экспериментов, поставленных для выяснения совершенно других вопросов.

Было известно<sup>11</sup>, что термотропные нематики являются хорошей средой для изучения различных веществ методом ЯМР. Они достаточно быстро и полно ориентируются магнитным полем. Однако эти фазы страдают одним существенным недостатком — в термотропных нематиках хорошо растворимы лишь вполне определенные, чаще всего липофильные, вещества. Это ограничивало использование термотропных нематиков в методе ЯМР. Необходимо было искать другие среды, хорошо ориентирующиеся в магнитном поле и растворяющие возможно более широкий класс веществ.

В 1967 г. Лаусон и Флаут<sup>12</sup> сообщили о такой среде. Они нашли, что смесь октил- или децилсульфатов (40 масс.%) \*), соответствующих спиртов (5 %), сульфата натрия (5 %) и воды (50 %) в температурном интервале 10—75 °С хорошо растворяет как гидрофильные, так и липофильные соединения и ориентируется магнитным полем.

Изучение полученных препаратов с помощью поляризационного микроскопа показали, что они образуют нитевидную и «шлирен»-текстуры, типичные для термотропных нематиков. На основании этих двух фактов — ориентации в магнитном поле и типичных текстур — был сделан вывод, что получены лиотропные нематики.

В последующие годы эти лиотропные нематики широко использовались при исследованиях спектров ЯМР различных соединений (см., например,<sup>13-26</sup>).

Вскоре были найдены и другие лиотропные нематики. Так, Лонг<sup>27</sup> уже в 1973 г. предложил систему лаурат калия (KL) 30 %, хлорид калия 4 %, деканол 6 % и D<sub>2</sub>O 60 %, хорошо ориентирующуюся в магнитном поле, стабильную в интервале температур 10—70 °С и более устойчивую к гидролизу, чем система с децилсульфатом натрия (NaDS). В этом же году Ривес с сотрудниками<sup>28</sup> нашли нематическую лиомезофазу в системе дециламмоний хлорид, хлорид аммония, деканол, вода. В последующие годы было найдено еще много новых лиотропных нематиков, и их число сейчас составило более двух десятков. Были получены и лиотропные холестерики, обладающие спиральной сверхструктурой.

\*) Везде далее, если специально не указано, концентрация приводится в масс. % .

Интерес к физическим свойствам нематических лиомезофаз стал особенно заметен лишь в последние годы<sup>29</sup>. Однако он пока в основном концентрируется вокруг оптического изучения текстур и магнитных свойств. Фундаментальным свойствам, таким, как упругость, вязкость, переходы Фредерикса, посвящены единичные работы.

Однако в целом уже вырисовывается довольно интересная картина нового класса жидких кристаллов со своими специфическими свойствами и своими областями применения.

С началом изучения лиотропных нематиков открывается новая глава в изучении жидких кристаллов. Дело в том, что существующие до сих пор типы лиотропных жидких кристаллов весьма консервативны. На них практически не влияют электрические, магнитные поля и механические деформации. Поэтому степень упорядочения в таких фазах можно менять, только изменяя температуру и концентрацию. Это ограничивает возможность получения информации о различных свойствах лиомезофаз. Достаточно сказать, что до сих пор неизвестны упругие, магнитные и электрооптические свойства ламеллярной и гексагональной фаз.

Лиотропные нематики ориентируются магнитным полем и течением. Влияют на их упорядочение и механические деформации. Нет никаких оснований утверждать, что электрическое поле будет влиять на них иначе, чем на термотропные нематики. Эти свойства дают совершенно новые возможности в изучении лиомезофаз. Здесь следует ждать очень интересных результатов, сравнимых по значимости с теми, которые получены при изучении термотропных нематиков. Окажутся доступными физические параметры систем анизотропических мицелл — вязкоупругие, диэлектрические, магнитные, оптические и электрооптические и их зависимость от параметра порядка. Но не только это. В отличие от термотропных нематиков в лионематиках все свойства обусловлены не только состоянием структурных элементов (мицелл) как таковых, но и их строением. А это значит, что физика получает возможность изучать тонкие процессы самосборки молекулярных агрегатов, их перестройку под влиянием физических и химических факторов, возникновение и разрушение сверхструктур. Все это имеет очень важное значение для физики и химии дисперсных систем и границ раздела фаз.

Лионематики открывают новые возможности в изучении фазовых переходов. Сейчас известны нематики с цилиндрическими и дискотическими мицеллами, а также оптически двуосные фазы. Причем все эти структуры вместе с ламеллярной, гексагональной и другими сверхструктурами могут существовать в одной системе химических веществ, превращаясь друг в друга при температурных и концентрационных фазовых переходах. Изучение тонких особенностей их структурных превращений и физических свойств, несомненно, приведет к прогрессу в понимании динамики фазовых переходов в конденсированных средах.

Но особо важно изучение лиотропных нематиков для биофизики. Известно, что большое число веществ в живых организмах находится в жидкокристаллическом состоянии. Это целый ряд органелл клетки, таких, как мембраны, миелин, митохондрии. Это такие неклеточные формы, как белковые нити мышц, хрусталик глаза, головка сперматозоида. Продукты жизнедеятельности — желчь, моча, кровь — тоже содержат вещества в мезоморфных состояниях. Сейчас жидкие кристаллы в живых организмах интенсивно изучаются, и становится ясным, что мезофазы удивительным образом приспособлены к протеканию жизненных процессов. Более того, можно сказать, что если бы по какой-то причине жидкие кристаллы не образовывались в природе, то жизнь была бы невозможна.

Сейчас достоверно известно о существовании в живых организмах лиотропных ламеллярной и гексагональной мезофаз. Однако их наличие не коррелирует с высокой лабильностью живой среды, в частности, с четко фиксируемыми реакциями на внешние электрические и магнитные поля. Этот воп-

рос может прояснить поиск среди веществ органического происхождения лиотропных нематиков, особенно вблизи температурных и концентрационных фазовых переходов из высокоупорядоченных состояний в разупорядоченные. Если поиск окажется успешным, то, вполне возможно, выяснится, что анизометрические мицеллы участвуют в транспорте веществ в живых организмах. При этом существенно, что форма таких мицелл может легко изменяться в зависимости от концентрации, pH, состава примесей. Но, независимо от дальнейших исследований, уже сейчас лиотропные нематики являются хорошей моделью для различных биофизических процессов. В частности, с их помощью можно моделировать многие процессы самосборки оргanelл клеток и вирусов и, что самое важное, влияния электрических и магнитных полей на форму и свойства различных биологических объектов, таких, как, например, эритроциты.

## 1. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ

### 1.1. Химический состав

Нематические лиомезофазы получены с немногими типами амфифильных молекул (табл. I). Среди них есть отрицательные амфифильные ионы, такие,

Таблица I

Химические формулы типичных амфифилов нематических лиомезофаз

Название	Химическая формула
Децилсульфат (DS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{SO}_4^-$
Октилсульфат (OS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{SO}_4^-$
Деканоат (DeO)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}^-$
Лаурат (L)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$
Лаурилсаркезинат (LS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{COO}^-$
Гексадецилтриметиламмоний (HDTMA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)^+$
Гексадецилпиридиний (HDPyr)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NC}_5\text{H}_4^+$
Дециламмоний (DA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3^+$
Миристилтриметиламмоний (MTA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)^+$
Деканол (DeOH)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$
Октанол (OeOH)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$
Перфтороктаоат (PFO)	$\text{C}_7\text{F}_{17}\text{CO}_2^-$
Гексилоксибензоат (HxB)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2^-$
Хромогликат (CG)	$\text{CH}_2 - \text{CHON} - \text{CH}_2 - \left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{COO}^- \end{array} \right]_2$

как децилсульфат (DS), лаурат (L), положительные ионы, такие, как дециламмоний (DA). Особое место занимают спирты — деканол и октанол. Они присутствуют практически во всех нематических лиомезофазах, однако сами в растворителях, в частности, в воде, мезофаз не образуют.

Все эти амфифилы являются ионогенными. Совсем недавно<sup>30</sup> получены и неионогенные лионематики — гексаполиэтиленокси производные трифенилена.

Из табл. I видно, что липофильная часть большинства амфифильных молекул представляет собой простые неразветвленные углеводородные цепочки с числом атомов углерода больше восьми. Также не очень разнообразны полярные головки:  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)^+$ ,  $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})^+$ .

Классификация нематических лиомезофаз может быть построена по структурным признакам<sup>31</sup>. Сейчас достоверно установлено<sup>31-33</sup>, что существует два основных типа нематиков. Нематики первого типа построены из цилиндрических мицелл (рис. 1). Их часто называют каламитиками (calamitic — камыш) и обозначают  $N_C$  или  $CM$  (cylindrical micell). Мицеллы нематиков второго типа имеют форму дисков (см. рис. 1), поэтому их называют диско-тиками. Обозначают их по-разному:  $N_D$ ,  $N_L$  (lamellar micell) или  $DM$  (discotic micell). В дальнейшем мы будем пользоваться первыми из приведенных обозначений.

В табл. II приведен состав систем, в которых найдены нематические лиомезофазы. Везде в качестве растворителя использовалась вода и тяжелая вода.

Известно<sup>34</sup> одно соединение — поверхностно-активный краситель, *п*-октилфеноламинополи (этиленоксид), — который образует фазу  $N_C$  в разбавленном метиловом спирте. Единственным безводным нематиком является

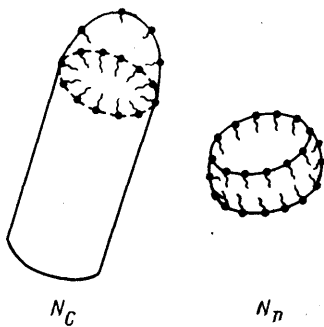


Рис. 1. Схематическое изображение строения мицелл лиотропных нематиков

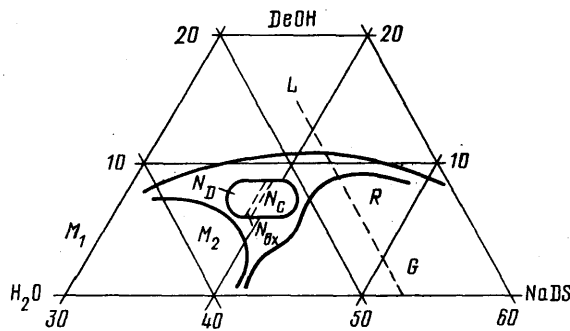


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $NaDS-DeOH-H_2O$  при комнатной температуре<sup>37</sup>

2-октилдодециловый эфир 4-[(1-нафталенил-амино) карбонил] аминокислоты в декане<sup>35</sup>. Есть указание<sup>36</sup> о существовании безводных нематиков в системе тетраоксиэтиленгликоль — гексадекан — гептан.

Нематические лиомезофазы, приведенные в табл. II, образуются только в узком интервале концентраций, которые будут обсуждены ниже при описании конкретных смесей.

Наиболее хорошо изучена система  $NaDS - DeOH - H_2O$ <sup>31,32, 36</sup>. Вообще эта система, так же как и система  $NaOS - OeOH - H_2O$ , неоднократно тщательно исследовалась ранее<sup>2</sup>, но нематической мезофазы найдено не было. Уточненная фазовая диаграмма в области, содержащей нематическую мезофазу, приведена на рис. 2<sup>37</sup>. Она построена исходя из изучения текстур и данных по малоугловому рентгеновскому рассеянию при температуре 22 °C.

Небольшая нематическая область окружена тремя обширными областями. В области мицеллярного раствора ( $M$ ) обнаружено две фазы при разных весовых концентрациях  $NaDS$ . Если  $c$  — концентрация в граммах на грамм раствора, то при  $c < 0,191$  существует изотропный раствор ( $M_1$ ) сферических мицелл (средний радиус 35 Å, среднее расстояние между мицеллами 50 Å). В мицелле содержится в среднем 26 молекул. При  $c > 0,191$  раствор остается изотропным ( $M_2$ ), но мицеллы уже не сферические. Вследствие близости этой фазы к области существования нематической фазы  $N_D$ , можно думать, что мицеллы являются дискообразными.

Эта фаза очень интересна. В скрещенных поляризаторах она темная, но при сдвиговой деформации появляются просветляющиеся области, т. е. возникают анизотропные участки. Такие же анизотропные участки возникают при помещении изотропных образцов в магнитное поле. В связи с этим фазу  $M_2$  можно классифицировать как разупорядоченную мицеллярную фазу.

Состав систем, образующих нематические лиомезофазы с водой

Амфифилы	Противоионы	Электролиты
a) N <sub>C</sub> : DS, DeOH	Na <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
DS	Cs <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CG	Na <sup>+</sup>	
L	K <sup>+</sup>	KCl
MTA	Br <sup>-</sup>	
MTA	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	
HxB	Cs <sup>+</sup>	
б) N <sub>D</sub> : DS, DeOH	Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NHCl (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl [(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
DS, DeOH	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sup>+</sup> , ND <sub>4</sub> <sup>+</sup> , ND <sub>3</sub> H <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	
DS, DeOH	Na <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> Pb <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> HgNO <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PbNO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
OS, OeOH	Na <sup>+</sup>	KCl
DeO	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	KCl
DeOH, DeO	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	KCl
HDTMA	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaBr, NaCl, NaNO <sub>3</sub>
HDPyг, DeOH, HDTMA	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>	NaCl
L, DeOH	Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	NaBr, KCl, RbCl, CsCl
L, HDTMA	K <sup>+</sup> , Br <sup>-</sup>	NaBr
DA	Cl <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NaCl, NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> Br
DA, DeOH	Cl <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COONa
DA, HDTMA, DeOH	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	NaCl
LS, DeOH	Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
MTA, DeOH	Br <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> Br
MTA, DeOH	Br <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Br
PFO	Cs <sup>+</sup>	
NxB	Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Другие фазы удобно рассмотреть по линии, показанной штрихом на рис. 2. Эта линия соответствует постоянному содержанию воды (~48 %) и возрастанию отношения DeOH/NaDS от 0 до 10,8 %. При отношении DeOH/NaDS от 0 до 5,0 % существует гексагональная фаза G, представляющая собой плотную упаковку бесконечных цилиндрических мицелл диаметром 26 Å. Образуется гексагональная решетка с периодом 36,5 Å. При возрастании отношения DeOH/NaDS до 8,5 % появляется ромбическая фаза R. Она состоит из бесконечных мицелл с прямоугольным сечением (размеры 19 × 49 Å). Мицеллы упакованы в центрированную прямоугольную решетку. При больших концентрациях деканола происходит переход в ламеллярную фазу L с толщиной слоя 19 Å и расстоянием между слоями 18,3 Å.

Нематическая лиомезофаза обнаружена в узком диапазоне концентраций: NaDS (37–41 %), H<sub>2</sub>O (51–56 %), DeOH (5–9 %). Это показано на рис. 2.

В этой нематической области выделены три фазы. Области существования **дискотиков N<sub>D</sub>** и **каламитиков N<sub>C</sub>** показаны на рис. 2. Между ними найдена еще одна двухосная нематическая мезофаза, показанная рис. 2 штрихами. Ее мы отдельно рассмотрим ниже, вместе с другими двухосными фазами.

Пользуясь фазовой диаграммой, можно оценить области концентраций, где существуют каламитики и дискотики:  $N_D$  — NaDS (37—39 %),  $H_2O$  (51—56%), DeOH (5—9 %);  $N_C$  — NaDS (39—41 %),  $H_2O$  (52—55 %), DeOH (5—9 %). Из диаграмм видно, что во всей области нематической фазы концентрация деканола остается постоянной. Однако ко всем этим цифрам необходимо относиться с большой осторожностью. Это только оценки, так как точная фазовая диаграмма в этой области неизвестна. Она построена всего по нескольким точкам<sup>37</sup>. В других работах приводятся другие диапазоны концентраций существования нематической фазы. Так, в уже упомянутой работе<sup>38</sup> по двухосным нематикам утверждается со ссылкой на работу<sup>37</sup>, что нематическая мезофаза при постоянной концентрации воды, равной 57 %, существует при концентрациях NaDS (35,50—38 %) и DeOH (5—7 %). В работе<sup>39</sup> изучен участок фазовой диаграммы при постоянной концентрации деканола 7 % в широком диапазоне температур. Из этой диаграммы можно оценить, что при 22 °C фаза  $N_C$  существует при концентрациях NaDS (35—38 %),  $H_2O$  (55—58 %), а фаза  $N_D$  — при NaDS (34,4—35%) и  $H_2O$  (58—58,6 %).

Такой разброс в значениях концентраций, по-видимому, обусловлен тем фактом, что область существования нематической фазы и ее тип существенно зависят от чистоты исходных веществ. Не обсуждая этот вопрос сейчас по существу, укажем, что при добавлении в смесь NaDS — DeOH —  $H_2O$  всего 0,3 %  $Na_2SO_4$  каламитик переходит в дискотик<sup>40</sup>. На рис. 3 приведена фазовая диаграмма смеси NaDS — DeOH —  $H_2O$  при постоянной концентрации деканола 7 % и при разных температурах. Хорошо

видна узкая область дискотической мезофазы. Она сужается с уменьшением концентрации воды и исчезает вовсе при 54 %  $H_2O$ . При охлаждении фазы  $N_D$  и  $N_C$  переходят в фазу G. Каламитик при концентрации воды больше 57 % при нагревании переходит в изотропную фазу с небольшими областями фазы L. При более высоких температурах эти области исчезают и проявляется типичная текстура фазы G. При дальнейшем нагревании фаза G переходит в изотропную жидкость. При концентрациях воды, меньших 57 %, фаза  $N_C$  переходит в фазу G, причем в большинстве исследованных образцов наблюдалось сосуществование фаз  $N_C$  и G. Если концентрация деканола становится больше 7,5 %, то образуется слоистый раствор. Верхний слой его — фаза L. Нижний слой при постоянной концентрации деканола с уменьшением концентрации  $H_2O$  изменяется от изотропного мицеллярного раствора к фазе  $N_D$ , а затем к фазе  $N_C$ . При концентрации деканола, меньшей 6,5 %, с уменьшением концентрации воды фазовый состав изменяется от вязкого изотропного раствора к фазе  $N_C$ , а затем к фазе G.

## 1.2. Структура

Структура каламитика изучалась<sup>37,41</sup> в системе NaDS — DeOH —  $H_2O$ . Она представляет собой систему длинных вытянутых цилиндров, длинные оси которых примерно параллельны. Средний диаметр цилиндров около 38 Å. Длину цилиндров определить не удалось. Однако если предположить, что их длина в среднем одинакова, то она должна быть не более 150 Å. Если же

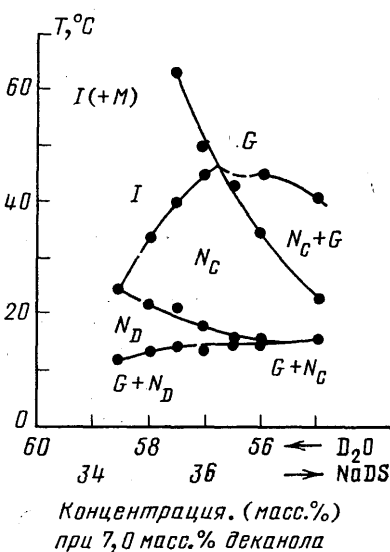


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы NaDS — DeOH (7%) —  $H_2O$  при различных температурах<sup>39</sup>

длина цилиндров существенно разная, то никаких заключений об их размерах было невозможно сделать.

Подробно изучена<sup>42,43</sup> структура каламитической фазы и на системе KL — KCl — H<sub>2</sub>O. С помощью малоуглового рентгеновского рассеяния найдены радиус мицелл, равный 14,2 Å при 22 °С, и среднее расстояние между мицеллами 47,0 Å. Мицеллы вытянутые, конечной длины, своими длинными осями ориентированы примерно в одном направлении.

Оценки длин цилиндрических мицелл для систем NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O и KL — DeOH — H<sub>2</sub>O были проведены<sup>44</sup>, исходя из данных рентгеновского рассеяния и рассеяния нейтронов. При этом было принято, что диаметры мицелл равны диаметрам цилиндрических агрегатов в гексагональной фазе G, 26 и 36 Å для первой и второй систем соответственно. Тогда длина мицелл в системе NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O не более 60 Å, а в системе KL — DeOH — H<sub>2</sub>O — 60–66 Å. Из объема мицелл определено число молекул в этих агрегатах. Оно равно ~90 для первой и 175–195 для второй систем.

Структура дискотика изучалась<sup>37</sup> в системе NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O. Найдены дисковидные мицеллы со средней толщиной 20 Å и диаметром 60 Å. Эти мицеллы расположены примерно параллельно друг другу на среднем расстоянии 37 Å в направлении, параллельном их осям, и на 72 Å — в перпендикулярном направлении.

Похожие результаты (толщина мицеллы 20 Å, диаметр 65 Å) найдены<sup>41</sup> в той же системе с добавкой 0,3 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В дискотических фазах систем NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O и KL — DeOH — H<sub>2</sub>O оценены<sup>44,45</sup> диаметры мицелл в предположении, что их толщина равна толщине двойного слоя ламеллярной фазы N<sub>D</sub>. Они оказались равными 57 Å для первой и 64 Å для второй системы. Число молекул в мицелле первой системы оценено как 145, второй — 215. Показано<sup>44</sup>, что в пределах фазы N<sub>D</sub> размеры мицелл не зависят от концентрации амфифила и температуры.

В дискотической фазе системы NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O — 6% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с помощью малоуглового рентгена и рассеяния света обнаружена сверхструктурная упаковка мицелл с характерным расстоянием 1000 Å, названная мицеллярным микродоменом<sup>46</sup>. Такая же сверхструктурная организация обнаружена<sup>47,48</sup> в системе с содержанием 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и несколькими другими концентрациями исходных компонентов. В этих же работах уточнено расстояние между мицеллами вдоль направления директора. Оно показалось равным 114 Å.

Что такое мицеллярные микродомены — не ясно. Возможно, что это циботактические группы, предшествующие переходу в ламеллярную мезофазу. За это говорит направление периодичности — вдоль направления директора.

Вообще, расстояния между мицеллами не являются постоянными. Они изменяются при изменении температуры в пределах нематической фазы. Это подтверждается прямыми рентгеновскими исследованиями на дискотической фазе KL — DeOH — H<sub>2</sub>O. Показано<sup>49</sup>, что расстояние между мицеллами в направлении директора равно 46 Å и не зависит от температуры, в то время как расстояние между мицеллами в перпендикулярном направлении изменяется симбатно параметру порядка.

Совсем недавно<sup>50</sup> было изучено рассеяние нейтронов в частично детерированных KL и DeOH, образующих каламитик. Эти данные показали, что в сечении, перпендикулярном длинной оси мицеллы, KL и DeOH распределены не однородно. Тогда эти сечения есть эллипсы, а сама мицелла — эллипсоид общего вида. На основании этих данных высказано предположение, что все лиомезофазы построены из таких универсальных мицелл. В каламитической фазе они свободно вращаются вокруг длинных осей, в дискотической — вокруг коротких осей, а в двуслойной фазе все вращения заторможены.

Переход из ламеллярной в нематическую фазу, как показали Холмс и Шарволе<sup>51</sup> на примере системы DACl — NH<sub>4</sub>Cl — H<sub>2</sub>O, носит сложный



характер. Бесконечные слои разбиваются на большие области (цитотактические группы?), разделенные водой. С возрастанием температуры эти области уменьшаются и превращаются в ленты, которые затем переходят в дискотические мицеллы \*).

Представляет интерес вопрос: как устроена переходная область от мицеллы к окружающему раствору? Исследования, проведенные методом ЯМР, показали<sup>25</sup>, что структура переходных областей практически одинакова для всех типов лиотропных жидких кристаллов (рис. 4). Область 1 принадлежит мицелле и состоит в основном из углеводородных хвостов, показанных

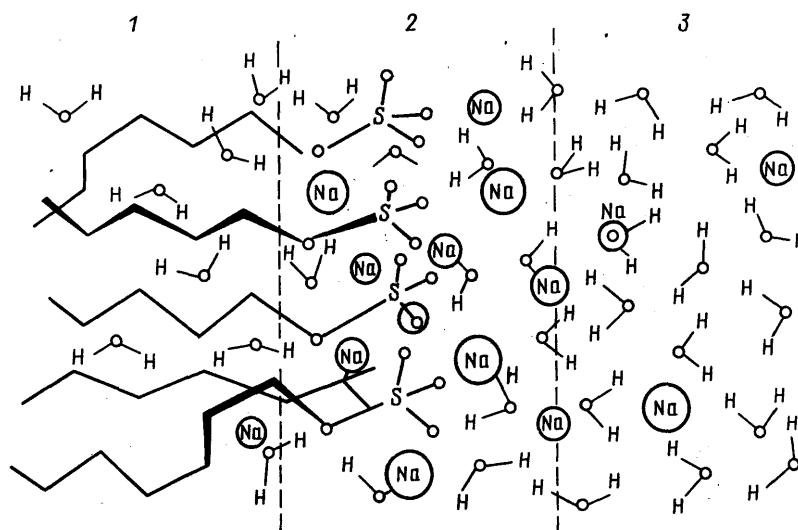


Рис. 4. Структура граничной области мицеллы<sup>25</sup>

на рис. 4 изогнутыми линиями. В эту область диффундирует небольшое количество молекул воды. В области 2, которая является собственно переходной областью, сосредоточены полярные головки, такие, как  $(-SO_3^-)$ , и противоионы, такие, как  $Na^+$ . Вокруг этих ионов концентрируется значительное количество молекул воды. И, наконец, область 3, принадлежащая межмицеллярному раствору, практически состоит из чистой воды с небольшим количеством ионов, например  $Na^+$ .

Предпринимались попытки<sup>52</sup> исследовать вопрос о взаимодействии между мицеллами теоретически. В рамках теории Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека с учетом кулоновского отталкивания и ван-дер-ваальсова притяжения вычислялась свободная энергия взаимодействия между мицеллами при переменных параметрах структуры мезофаз. Найдено, что для каламитиков энергии взаимодействий  $\sim kT$  соответствует длина цилиндрических мицелл  $\sim 1000 \text{ \AA}$  при диаметре  $34 \text{ \AA}$  и среднем расстоянии между центрами цилиндров  $\sim 50 \text{ \AA}$ . Для дискотиков энергии взаимодействия  $\sim kT$  соответствует диаметр мицеллы  $\sim 80 \text{ \AA}$  при толщине  $28 \text{ \AA}$  и расстоянии между мицеллами  $\sim 40 \text{ \AA}$ . Все эти результаты не противоречат структурным данным.

### 1.3. Текстуры и оптические свойства

Одним из основных аргументов в пользу отнесения лиотропных мезофаз с асимметрическими мицеллами к нематикам является тот факт, что они образуют текстуры, типичные для термотропных нематиков.

\*) Электронно-микроскопические исследования<sup>138</sup> показали, что переход в ламеллярную фазу связан лишь с частичным объединением дискотических мицелл.

При заплавлении твердого вещества в узкую щель (20—100 мкм) между двумя стеклами каламитик образует так называемую планарную текстуру, в которой все длинные оси мицелл ориентированы параллельно стеклам. В оптическом отношении такая текстура ведет себя как пластинка, вырезанная из оптически одноосного кристалла параллельно оптической оси. Дискотик, наоборот, часто образует так называемую гомеотропную текстуру,



Рис. 5. Последовательность текстур при градиенте концентрации<sup>54</sup>.

Система МТАВr (14,75%)—MTATS (16,34%)—DeOH(3,28%)—NH<sub>4</sub>Br (8,20%)—H<sub>2</sub>O(57,38%)

где короткие оси всех мицелл расположены перпендикулярно стеклам. Такая структура совершенно аналогична пластинке, вырезанной из твердого оптически одноосного кристалла перпендикулярно оптической оси<sup>53</sup>.

Часто для более наглядного представления текстур и их изменения в зависимости от количества растворителя используется метод градиента концентрации. На рис. 5 приведена микрофотография, полученная<sup>54</sup> на образце

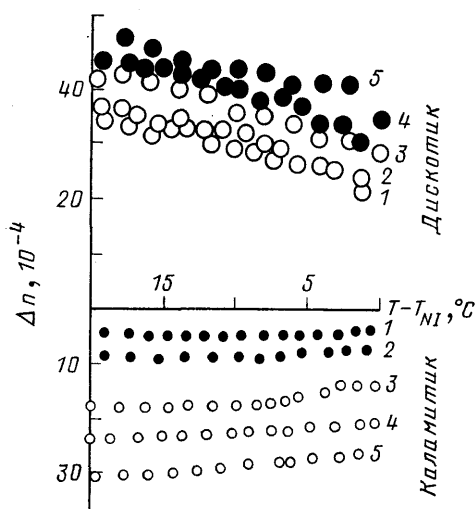


Рис. 6. Зависимость двупреломления от температуры для дискотиков и каламитиков в системе тетрадецилтриметиламмоний бромид — тетрадецилтриметиламмоний фенилсульфонат (TDTMAFS) — DeOH — CsCl — D<sub>2</sub>O<sup>58</sup>.

Концентрация TDTMAFS (мол.%): 0,2(1), 15(2), 30(3), 45(4) и 60(5)

с градиентом концентрации. Хорошо видна последовательность фаз (с ростом содержания воды): ламеллярная нематическая, изотропная. Нематическая мезофаза идентифицируется по шпирен-текстуре.

Наблюдения текстур по методу градиента концентраций показали<sup>37,51,54</sup>, что во всех изученных пока смесях при повышении содержания воды ламеллярная фаза переходит в фазу N<sub>D</sub>, а гексагональная — в фазу N<sub>C</sub>.

При наличии двух фаз,  $N_D$  и  $N_C$ , последняя при изменении температуры или концентрации проявляется в виде анизотропных областей на темном фоне.

Оптические исследования, проведенные<sup>32,52,55</sup> на ориентированных образцах, показали, что фаза  $N_C$  — одноосная отрицательная, а  $N_D$  — одноосная положительная. Это обусловлено тем фактом, что молекулы амфифила в первом случае располагаются перпендикулярно директору, а во втором случае — параллельно.

Двупреломление лионематиков в среднем на порядок меньше, чем термотропных нематиков<sup>56-58</sup>. Типичные значения хорошо видны из рис. 6, где приведены данные для системы тетрадецилтриметиламмоний бромид —  $DeOH$  —  $CsCl$  —  $H_2O$  в дискотической и каламитической фазах.

Веденов и Левченко<sup>29</sup> получили простую формулу для двупреломления лионематика, зависящую от параметра порядка и доли объема раствора, занятого мицеллами. Оценки по этой формуле приводят к значениям двупреломления, совпадающим с экспериментальными.

## 2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### 2.1. Ди а маг н и т н а я а н и з о т р о п и я

В пионерской работе Лаусона и Флаута<sup>12</sup> было показано, что нематическая лиомезофаза состава  $NaDS$  — 36 %,  $DeOH$  — 7 %,  $D_2O$  — 50 %,  $Na_2SO_4$  — 7 % обладает положительной диамагнитной анизотропией  $\chi_a = (\chi_{||} - \chi_{\perp}) > 0$ . Здесь  $\chi_{||}$  и  $\chi_{\perp}$  — диамагнитные восприимчивости соответственно до направлению директора и перпендикулярно ему.

Вскоре Ривес с сотрудниками<sup>59,60</sup> установили существование нематических мезофаз с отрицательной диамагнитной анизотропией ( $\chi_a < 0$ ). Они образуются в той же системе  $NaDS$  —  $DeOH$  —  $H_2O$  или при небольшом изменении концентраций исходных компонентов, или же при добавлении противоионов  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cs^+$ .

Системы с  $\chi_a > 0$  были названы типом I, системы с  $\chi_a < 0$  — типом II. Было высказано предположение<sup>41</sup>, что диамагнитная анизотропия в системе  $NaDS$  —  $DeOH$  —  $H_2O$  обусловлена формой мицелл: каламитики имеют  $\chi_a > 0$ , дискотики —  $\chi_a < 0$ . Однако нематическая фаза в системе  $CsPFO$  —  $H_2O$  с мицеллами дискотической формы имеет  $\chi_a > 0$ <sup>61</sup>. Это противоречие побудило Бодена и соавторов<sup>54</sup> изучить системы с полиметиленовыми и перфторполиметиленовыми цепями. Первые имеют  $\chi_a < 0$ , вторые —  $\chi_a > 0$ . В результате оказалось возможным «сконструировать» нематические дискотики и каламитики как с  $\chi_a > 0$ , так и с  $\chi_a < 0$ . Примеры таких систем приведены в табл. III.

Таблица III  
Лиотропные системы с различной диамагнитной анизотропией при температуре 20 °C<sup>54</sup>

$\chi_a$	Тип мицелл	Обозначение	Состав, масс. %				
			MTABr	MTAFSO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	DeOH	NH <sub>4</sub> Br
> 0	Цилиндр	$N_C^+$	36,0	—	64,0	—	—
< 0	Диск	$N_D^-$	26,6	—	63,3	3,8	6,3
< 0	Цилиндр	$N_C^-$	—	38,0	62,0	—	—
> 0	Диск	$N_D^+$	15,6	14,1	59,2	3,7	7,4

MTABr — миристилтриметиламмоний бромид; MTAFO<sub>3</sub> — миристилтриметиламмоний толуолсульфат.

Таким образом, было показано<sup>54</sup>, что знак диамагнитной анизотропии определяется не типом мицелл. Эта точка зрения получила подтверждение, когда были найдены<sup>62</sup> дискотики с  $\chi_a > 0$  и каламитики с  $\chi_a < 0$  в системе  $\text{NaNxV} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{DeOH} - \text{H}_2\text{O}$ .

Подробно вопрос о причине диамагнитной анизотропии мицелл рассмотрен в работах<sup>29,63</sup>. Ориентация диамагнитных мицелл магнитным полем может быть обусловлена двумя факторами: во-первых — диамагнитной анизотропией формы, во-вторых — диамагнитной анизотропией самих молекул.

Ориентация диамагнитного эллипсоида со средней восприимчивостью  $\bar{\chi}$ , помещенного в среду с восприимчивостью  $\chi_0$ , не зависит от знака  $(\bar{\chi} - \chi_0)$  и определяется однозначно — главная ось эллипсоида устанавливается параллельно полю. Поэтому цилиндрические мицеллы будут ориентироваться своими длинными осями, а дискотические мицеллы — своими короткими осями вдоль поля.

Если разность энергий, соответствующих конфигурациям, когда главная ось эллипсоида параллельна и перпендикулярна магнитному полю,  $\Delta W_{\text{форм}}$ , то

$$\Delta W_{\text{форм}} \approx -\frac{V}{2} H^2 (\bar{\chi} - \chi_0) (D_c - D_a) \bar{\chi}; \quad (1)$$

здесь  $V$  — объем эллипсоида,  $D_c$  и  $D_a$  — диамагнитные факторы в направлении меньшей и большей осей эллипсоида соответственно.

Наибольшее значение  $\Delta W_{\text{форм}}$  будет иметь в случае асимметричных эллипсоидов ( $a \approx 10c$ ). В этом случае  $D_a = 0$ , а  $D_c = 4\pi$  для сплюснутого и  $2\pi$  — для вытянутого эллипсоида. Если задаться типичными значениями  $\chi$  и  $\chi_0$  (см. ниже), то из условия  $\Delta W_{\text{форм}} > kT$  получим, что  $H^2 V \sim 1 \text{ Гс}^2 \text{ см}^3$ . Отсюда для обычно используемых значений магнитных полей ( $\sim 1 \text{ кГс}$ ) следует, что  $V \sim 10^{-6} \text{ см}^3$ . Это означает, что ориентации за счет формы могут подвергаться только макроскопические диамагнитные частицы.

Ориентация вследствие диамагнитной анизотропии молекул, как известно<sup>64</sup>, зависит от знака  $\chi_0$ . Разность между энергиями мицеллы, соответствующими конфигурациям по магнитному полю и перпендикулярно ему, связана с числом молекул в мицелле  $N$ , ее объемом  $V_0$  и параметром порядка  $S_{\text{мол}}$ , характеризующим упорядочение молекул в мицелле:

$$\Delta W_{\text{мол}} = W - W_{\perp} = -\frac{H^2 N V_0}{2} S_{\text{мол}} \chi_a. \quad (2)$$

Если же упорядочение главных осей мицелл в нематике описать параметром порядка  $S_{\text{миц}}$ , то разность указанных выше энергий для системы из  $M$  мицелл будет

$$\Delta W_{\text{миц}} = -\frac{H^2 M N V_0}{2} S_{\text{мол}} S_{\text{миц}} \chi_a. \quad (3)$$

Величину  $S_{\text{мол}} S_{\text{миц}} = S$  можно определить как макроскопический параметр порядка. Подробнее эти величины мы рассмотрим ниже в специальном разделе.

Используя уравнения (1) и (3), легко найти отношение разностей энергий, обусловленных формой и молекулярной анизотропией:

$$\frac{\Delta W_{\text{мол}}}{\Delta W_{\text{форм}}} = \frac{S \chi_a}{(\bar{\chi} - \chi_0) (D_c - D_a) \bar{\chi}}. \quad (4)$$

Вычисление этого отношения затруднено отсутствием экспериментальных данных по диамагнитным восприимчивостям и анизотропии. Однако последнее можно оценить, используя аддитивную схему атомных восприимчивостей. Так, для  $\bar{\chi} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$  получены следующие значения (в ед. СГС/моль): для  $\text{NaDS}(-165) \cdot 10^{-6}$ , для  $\text{KL}(-155) \cdot 10^{-6}$ , для  $\text{DeOH}(-124) \cdot 10^{-6}$ . Используя известные составы (см. выше), можно принять типичные значе-

ния  $\bar{\chi} = -6 \cdot 10^{-7}$  ед. СГС/см<sup>3</sup> и  $\chi_0 = -7 \cdot 10^{-7}$  ед.СГС/см<sup>8</sup>. Оценки  $\chi_0/\bar{\chi}$  получены в предположении, что диамагнитная анизотропия обусловлена только анизотропией метиленовых групп. Типичные значения для всех систем равны примерно 0,1.

Используя эти значения диамагнитных констант, а также типичные величины  $S$ , равные 0,5—0,6 (см. ниже), получим, что

$$\frac{\Delta W_{\text{мол}}}{\Delta W_{\text{форм}}} \approx 10^4.$$

Отсюда ясно, что ориентация лиотропного нематика обусловлена молекулярной диамагнитной анизотропией \*).

## 2.2. Ориентация в магнитном поле

Ориентация диамагнитных конфигураций зависит от знака диамагнитной восприимчивости. При  $\chi_a > 0$  директор устанавливается параллельно направлению магнитного поля, при  $\chi_a < 0$  — перпендикулярно.

Процесс ориентации нематиков в полях, больших критических, изучен довольно подробно в мезофазах  $N_C^+$ ,  $N_C^-$ ,  $N_D^-$ .

Каламитикис  $\chi_a > 0$  ( $N_C^+$ ) изучались в системе NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O<sup>59</sup> по изменению дихроизма в полях от 5,5 до 15 кГс. В полях, больших 10 кГс, ориентация происходит в течение нескольких минут. В меньших полях процесс ориентации в основном заканчивается в течение часа, причем на начальном участке ориентация происходит очень быстро (пропорционально  $H^2$ ), а затем стремится к насыщению.

Ориентация хромогликата натрия (DSCG) в воде (мезофаза  $N_C^-$ ) изучалась в поле 19 кГс, приложенном перпендикулярно стеклам<sup>65</sup>. Оказалось, что в зависимости от обработки опорных стекол реализуется планарная неупорядоченная текстура (планар), в которой длинные оси мицелл хотя и лежат параллельно стеклам, но их ориентация в этой плоскости случайна, или же гомогенная упорядоченная текстура, в которой длинные оси мицелл упорядочены в одном направлении в плоскости стекол. При обработке опорных стекол хромовой кислотой и спиртовым раствором КОН через 4 часа пребывания в магнитном поле образуется планар. При натирании стекол вначале образуется планар, а спустя 4 часа — гомогенная текстура.

Подробно изучались и дискотики с  $\chi_a < 0$  ( $N_D^-$ ) в системе NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O как на чистых образцах, так и на образцах с добавлением примерно 1 % феррожидкости<sup>66</sup>. В последнем случае ориентация происходила в 10<sup>3</sup> раз быстрее. Первоначальная ориентация была неоднородной планарной, отражающей профиль скоростей при заправке капилляра течением. Показано, что в обоих случаях дискотик ориентируется своими главными осями перпендикулярно полю. Временные зависимости ориентации чистого дискотика в магнитном поле 6 кГс имеют экспоненциальный характер с постоянной времени 9 мин. Закон ориентации ферронематика отличается от экспоненциального.

Процесс ориентации дискотика в той же системе был изучен<sup>67</sup> по изменению текстур и двупреломления в магнитном поле 5 кГс. Исходная ориентация была гомеотропная, конечная — планарная. Весь процесс занимал время порядка часа.

На начальной стадии ориентации гомеотропная текстура слегка деформируется, появляется двулучепреломление. Текстура выглядит однородно темной, но постепенно светлеет. Как правило, уже через 3—5 минут после

\*) Значение диамагнитной анизотропии измерено<sup>139</sup> для системы DACl (43,2 — 45%) — NH<sub>4</sub>Cl (4,8 — 5%) — H<sub>2</sub>O (52 — 50%) в дискотической фазе. Получено, что  $\chi_a$  изменяется от  $2 \cdot 10^{-9}$  вблизи перехода нематик — изотропная жидкость до  $5 \cdot 10^{-9}$  ед. СГС вблизи перехода нематик — ламеллярная фаза.

внесения в поле возникают отдельные, видимые в микроскоп, точечные области. С течением времени их количество увеличивается. Затем текстура становится волнистой (рис. 7, *a*). Далее волнистая деформация переходит в более сложную, образуются контуры петель. Они растут и становятся более контрастными.

Совершенно четко различаются два вида петель. Петли первого типа (рис. 7, *б*) представляют собой инверсионные стенки, пронизывающие образец

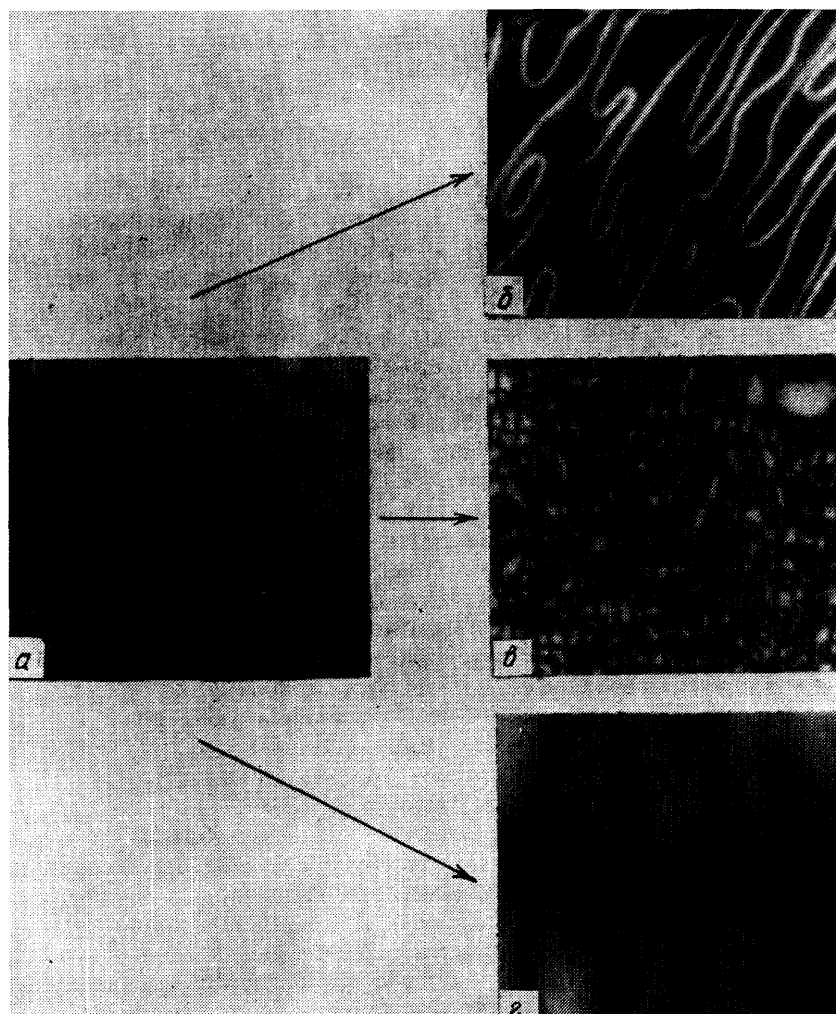


Рис. 7. Текстуры на различных стадиях переориентации из гомеотропной текстуры к планарной<sup>67</sup> в магнитном поле 5 кГс.  
Система NaDS (4%)—DeOH (7%)—H<sub>2</sub>O (53%)

насквозь. Такие же петли наблюдались у каламитиков  $N_C^+$ <sup>32</sup>,  $N_C^-$ <sup>65</sup>. Они представляют собой границы между областями, где директор повернут на 180°. Петли второго типа — это наклонные стенки (рис. 7, *в*). Иногда в момент приложения или сразу после снятия магнитного поля образуется доменная структура (рис. 7, *г*). Аналогичная структура найдена у каламитиков  $N_C^+$ <sup>32,39,41,68,140</sup>,  $N_C^-$ <sup>65,69</sup> и  $N_D^-$ <sup>141</sup>. Физической причиной этой доменной структуры является обратное течение, приводящее к возникновению цилиндрических линз<sup>70</sup>.

Возникновение доменной структуры определяется тремя главными условиями: гомеотропной ориентацией, сильным сцеплением и напряженностью

магнитного поля, большей трех критических для перехода Фредерикса<sup>70</sup>. По-видимому, доменная структура образуется только у тех образцов, у которых имеет место хорошая начальная гомеотропная ориентация. Образцы с разошедшимся крестом при переориентации в магнитном поле образуют инверсионные стенки.

Угол ориентации  $\theta$  течением, как известно<sup>71</sup>, определяется следующим выражением

$$\cos 2\theta = \left| \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right|, \quad (5)$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — коэффициенты вязкости Лэсли. Для каламитиков, образующих при течении планарный слой,  $\theta \rightarrow 0$  и  $\gamma_1 \geq \gamma_2$ . Для дискотиков при течении  $\theta \rightarrow \pi/2$  и  $\gamma_1 \leq \gamma_2$ .

В то же время решение уравнения движения для обратного течения определяется знаком отношения коэффициентов Лэсли. Для перехода из гомеотропа в планар

$$\lambda^e = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2\gamma_1}, \quad (6)$$

а для перехода из планара в гомеотроп

$$\lambda' = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2\gamma_1}. \quad (7)$$

Учитывая соотношения между  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , получим<sup>55</sup> для каламитиков  $\lambda' < 0$ , для дискотиков  $\lambda' > 0$ . Отсюда следует, что при приложении магнитного поля перпендикулярно первоначальной ориентации скорость обратного течения для каламитиков будет больше, чем для дискотиков. Поэтому, как и показывают эксперименты, домены легче образуются в случае каламитиков и хуже — в случае дискотиков.

### 2.3. Вязкоупругие свойства

Температурные зависимости констант продольного и поперечного изгиба и вращательной вязкости изучены только для фазы  $N_D$ <sup>72,73</sup>. Изучались системы DACl — NH<sub>4</sub>Cl — H<sub>2</sub>O<sup>69</sup> и NaDS — DeOH — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O<sup>73</sup>. Использовались обычные экспериментальные методы, применяемые для термотропных нематиков. Результаты были обработаны в соответствии с континуальной теорией Озеена — Франка<sup>64</sup>. В целом результаты, полученные для двух совершенно различных систем, хорошо совпадают.

На рис. 8 приведены температурные зависимости  $K_{33}/\chi_a$  для двух образцов разного состава в системе DACl — NH<sub>4</sub>Cl — H<sub>2</sub>O, а в табл. IV — значения  $K_{11}/\chi_a$  и  $K_{11}/K_{33}$  для образца с  $T_{NI} = 65,5$  °C. При подходе к ламеллярной фазе все измеренные величины значительно возрастают с критиче-

Таблица IV

Температурная зависимость  $K_{11}/K_{33}$  и  $K_{11}/\chi_a$  для ND состава DACl (7,57 мол. %) — NH<sub>4</sub>Cl (2,73 мол. %) — H<sub>2</sub>O (89,70 мол. %)<sup>73</sup>

Температура, °C	$K_{11}/K_{33}$	$K_{11}/\chi_a$ , дин	Температура, °C	$K_{11}/K_{33}$	$K_{11}/\chi_a$ , дин
61,3±0,1	0,512±4%	52±6%	49,5±0,1	0,170±4%	74±6%
59,4	0,518	68	48,5	0,128	70
57,4	0,533	82	47,5	0,098	69
55,4	0,360	70	47,0	0,075	70
53,4	0,320	76	46,5	0,052	59
50,4	0,185	68			

ским показателем, по-видимому, равным 2/3. Данные для  $K_{33}/\chi_a$  для двух образцов с различным содержанием воды хорошо ложатся на одну кривую (см. рис. 8), что говорит о независимости величины параметра порядка от концентрации воды.

Для системы NaDS (37,8 %) — DeOH (6,2 %) — H<sub>2</sub>O (51,7 %) — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4,3 %) при комнатной температуре получено:  $K_{33}/\chi_a = 87,4$  дин,  $K_{11}/K_{33} = 0,119$ ,  $K_{11}/\chi_a = 10,4$  дин<sup>73</sup>.

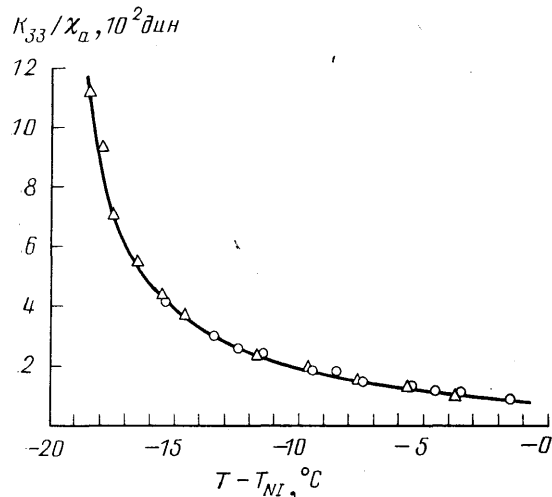


Рис. 8. Температурная зависимость  $K_{33}/\chi_a N_D$  в системе DACl (7 мол. %) — NH<sub>4</sub>Cl (2,53%) — H<sub>2</sub>O (90,47 %) <sup>37</sup>.

С ростом температуры  $K_{33}/\chi_a$  резко уменьшается, а  $K_{11}/\chi_a$  падает незначительно.

Поскольку  $\chi_a \sim 10^{-9}$  ед. СГС<sup>139</sup>, то  $K \sim 10^{-7}$  дин, т. е. одного порядка с константами упругости термотропных нематиков. Это пока не очень понятно, так как согласно теории самосогласованного поля  $K \sim V^{-1/3}$ , где  $V$  — объем, приходящийся на молекулу. Так как в мицелле по крайней мере  $10^3$  молекул, то упругие константы лиотропных нематиков должны быть на порядок больше, чем у термотропных нематиков. Отсутствие такого возрастания может указывать на легкость деформации самих мицелл<sup>142</sup>. Это делает необхо-

димым учет упругости самих мицелл, так как константа, описывающая такую упругость, имеет величину  $5 \cdot 10^{-8}$  дин<sup>29</sup>.

Времена релаксации и величины  $\gamma_1/\chi_a$ , где  $\gamma_1$  — вращательная вязкость, приведены в табл. V. Состав образца такой же, как и приведенный в табл. V.

Таблица V

"Времена релаксации  $\tau$  и вращательные вязкости  $\gamma_1/\chi_a$  фазы N<sub>D</sub> системы DACl — NH<sub>4</sub>Cl — H<sub>2</sub>O<sup>72</sup>

Температура, °C	$\tau$ , с	$\gamma_1/\chi_a$ , 10 <sup>8</sup> П
57,4	41,2	3,13
53,5	47,6	5,59
40,5	54,3	11,68

(64,6 %)  $\chi_a/\gamma_1 = 5,89 \cdot 10^{-13}$  с·см<sup>-2</sup>. Если принять, как раньше,  $\chi_a \sim 10^{-9}$  ед. СГС, то  $\gamma_1 \sim 10^4$  П. По-видимому, такие высокие значения вращательной вязкости связаны с сильным ориентирующим влиянием стенок тонких круглых капилляров.

#### 2.4. Диэлектрические свойства

Поскольку подавляющее большинство лиотропных нематиков являются водными растворами, измерить их диэлектрическую анизотропию  $\epsilon_a$  очень трудно. Веденов и Левченко<sup>29</sup> получили формулу для вычисления диэлектрической анизотропии по аналогии с диамагнитной анизотропией. Из нее следует, что для дискотиков  $\epsilon_a > 0$ , а для каламитиков  $\epsilon_a < 0$ .



Проводимость ( $k$ ) изучалась только для фазы  $N_D$  как с  $\chi_a < 0$  (DACl —  $NH_4Cl - H_2O$ )<sup>75</sup>, так и с  $\chi_a > 0$  (CsPFO —  $H_2O$ )<sup>76</sup>. В обоих случаях найдено, что  $k_{\perp} > k_{\parallel}$ . Этот факт убедительно и изящно продемонстрирован в<sup>76</sup> следующим образом.

Матрицу тензора проводимости  $k_{ij}$  можно преобразовать, выделив изотропную часть  $k_i$ , не зависящую от директора, и анизотропную часть  $k_a$ , зависящую от параметра порядка:

$$k_{ij} = \frac{1}{3}(2k_{\perp} + k_{\parallel}) + \frac{2}{3}(k_{\parallel} - k_{\perp}) \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = k_i + \frac{2}{3}k_a \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right). \quad (8)$$

Экспериментально изучалась зависимость проводимости от угла  $\theta$  между направлением электрического поля и директором. Эти результаты показаны на рис. 9 точками, а кривая рассчитана по уравнению (8). Согласие очень хорошее. Из этих данных для системы GsPFO —  $H_2O$  получено, что  $k_{\parallel} = 7,519$  и  $k_{\perp} = 8,658 \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Температурные измерения показали, что при фазовых переходах изменяются наклоны кривых  $k_{ij}(T)$ , а производные имеют максимумы. Эти дан-

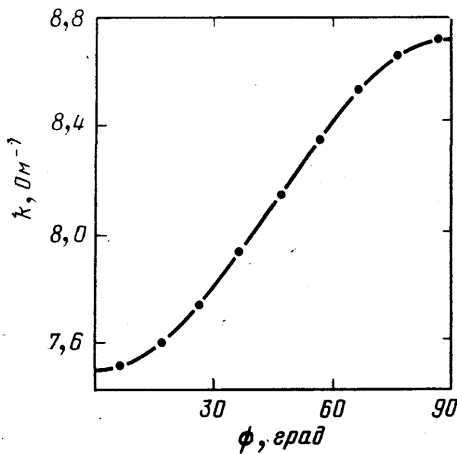


Рис. 9. Зависимость электропроводности от угла между директором и направлением электрического поля для  $N_D^+$  в системе CsPFO —  $H_2O$  (45%)<sup>76</sup>

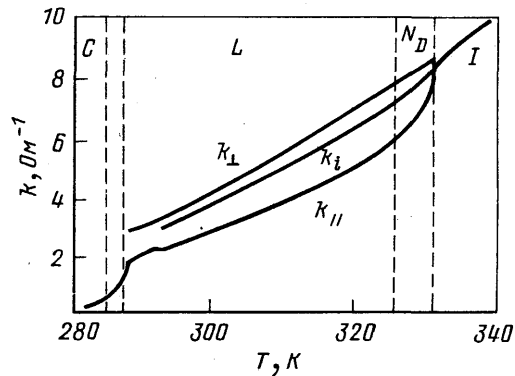


Рис. 10. Температурная зависимость электропроводности  $k_{\perp}$ ,  $k_{\parallel}$  и  $k_i$  (измеренной под углом  $54^{\circ}44'$  к директору) для  $N_D^+$ <sup>76</sup>. Состав системы такой же, как и на рис. 9

ные для системы CsPFO —  $H_2O$  приведены на рис. 10. Проводимость  $k_i$  измерена при  $\theta = 54^{\circ}44'$ , когда второй член в уравнении (8) равен нулю.

Фазовые переходы (S — L и  $N_D$  — I) проявляются в виде «ступенек» и сопровождаются резкими пиками производных  $k_{ij}$  по температуре. Переход L —  $N_D$  более четко проявляется в изменении  $k_{\parallel}$  и практически не приводит к изменению в  $k_{\perp}$ <sup>75,76</sup>.

Носителями заряда в лиотропных нематиках являются противоионы. Небольшое изменение проводимости вдоль директора при переходе  $N_D$  — L и аналогичная температурная зависимость  $k_{ij}$  в обеих фазах говорит об одинаковом механизме проводимости в этих фазах.

Более подробное рассмотрение механизма проводимости было сделано для системы CsPFO —  $H_2O$ <sup>76</sup>. Здесь заряд может переноситься ионами  $Cs^+$  и  $C_7F_{15}CO_2^-$ . Последние ионы почти все связаны в мицеллы. Часть ионов  $Cs^+$

тоже сильно связана с поверхностью мицелл, но некоторое их количество образует диффузную границу. Вот эти ионы свободно движутся и участвуют в процессе проводимости. Доказательством служит близкое совпадение отношений коэффициентов диффузии ионов цезия и молекул воды, вычисленного из данных по проводимости этой системы и экспериментально измеренного в хлориде цезия.

Предпринимались попытки<sup>77</sup> вычислить проводимость  $N_D$  и  $N_C$  с помощью простых моделей. Так, предполагалось, что мицеллы в фазе  $N_C$  расположены в узлах объемноцентрированной тетрагональной ячейки, а их длинные оси ориентированы вдоль выбранного направления. Детали расчета не сообщаются, однако, варьируя параметры задачи (длину и диаметр мицеллы, отношение минимальных расстояний между мицеллами вдоль и перпендикулярно директору), можно получить как положительную, так и отрицательную анизотропию проводимости.

### 3. ДВУХОСНАЯ ФАЗА

#### 3.1. Параметр порядка

Существование двухосной нематической фазы давно предполагалось<sup>78-81</sup> в термотропных жидких кристаллах. Ее образование считалось возможным вследствие упорядочения коротких осей молекул<sup>78,79</sup> или в смеси удлинённых и дисковидных молекул<sup>80,81</sup> \*). Предложенные в этих работах способы описания параметра порядка двухосной фазы могут быть использованы при изучении лиотропных двухосных нематиков.

Двухосная фаза считается ромбической ( $mmm$ ). Упорядочение в этой фазе характеризуется двумя единичными взаимно перпендикулярными векторами  $n$  и  $m$ . Один из них описывает упорядочение длинных осей молекул, второй — коротких. В лиотропных нематиках  $n$  описывает упорядочение длинных осей мицелл,  $m$  — коротких, если мицеллы ромбические. Если же двухосная фаза образуется в смеси каламитиков и дискотиков, то  $n$  и  $m$  характеризуют соответственно упорядочение их главных осей. Тогда тензорный параметр порядка можно записать следующим образом:

$$S_{ij} = S_1 \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + S_2 \left( m_i m_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (9)$$

где  $S_1 > 0$  и  $S_2 < 0$  — скалярные параметры порядка,  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера. В матричной записи

$$S_{ij} = \begin{vmatrix} \left( \frac{2}{3} S_2 - \frac{1}{3} S_1 \right) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} (S_1 + S_2) & 0 \\ 0 & 0 & \left( \frac{2}{3} S_1 - \frac{1}{3} S_2 \right) \end{vmatrix}. \quad (10)$$

Если  $S_2 = 0$ , то

$$S_{ij} = S_1 \begin{vmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{vmatrix} \quad (11)$$

\*) Недавно были предложены<sup>157</sup> два *experimentum crucis*, позволяющие, в принципе, различить двухосные фазы, образованные смесью дискотических и каламитических мицелл, от истинно двухосных фаз. Эксперименты состоят в ориентации мицелл полем и сдвиговым течением. В свете этого анализ некоторых синхротронных экспериментов; заставляет предполагать, что по крайней мере в системе  $LK - DeOH - D_2O$  двухосная фаза является истинной.

описывает одноосную нематическую фазу I, в которой главные оси ориентированы вдоль оси Z.

Если  $S_1 = 0$ , то

$$S_{ij} = S_2 \begin{vmatrix} \frac{2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} \end{vmatrix} \quad (12)$$

описывает одноосную нематическую фазу II, в которой главные оси ориентированы вдоль оси X.

Скалярные параметры порядка часто выражают<sup>78,80</sup> через параметры  $r$  и  $\theta$ , определяемые в плоскости параметра порядка (рис. 11). Параметр  $r > 0$  дает отклонение от изотропной фазы, а  $0 \leq \theta \leq \pi/3$  — «асимметрический параметр» — дает отклонение от одноосных фаз. Тогда в нематической фазе I параметры  $r > 0$  и  $\theta = 0$ , а в фазе II —  $r > 0$  и  $\theta = \pi/3$ . Двухосной фазе соответствуют  $r > 0$  и промежуточные состояния  $\theta$ .

Скалярные параметры порядка связаны с  $r$  и  $\theta$  следующими соотношениями<sup>78,80</sup>:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{\sqrt{3}}{2} r (\sqrt{3} \cos \theta - \sin \theta), \\ S_2 &= -\sqrt{3} r \sin \theta. \end{aligned} \quad (13)$$

Подставив уравнение (13) в матрицу (10) после преобразований, получим

$$S = r \begin{vmatrix} -\cos\left(\frac{\pi}{3} - \theta\right) & 0 & 0 \\ 0 & -\cos\left(\frac{\pi}{3} + \theta\right) & 0 \\ 0 & 0 & \cos \theta \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Эта матрица описывает упорядочение каламитика при  $\theta = 0$  и дискотика при  $\theta = \pi/3$ .

Термодинамическая теория двухосной фазы была разработана<sup>82</sup> в духе теории Ландау — де Жена. Используя разложение свободной энергии  $G$  по двум главным инвариантам  $r^3 \cos 3\theta$  и  $r^2$ <sup>78</sup>, получим

$$G = ar^2 + br^3 \cos 3\theta + cr^4 + dr^5 \cos 3\theta + er^6 + fr^6 \cos^2 3\theta. \quad (15)$$

Если пренебречь членами с  $r^6$ , то уравнение (15) будет описывать только одноосные нематические фазы, причем знак определяется значением  $\theta$ . Для  $N_D$   $b + r^2 d < 0$ . Для  $N_C$  это выражение больше нуля. Переход между двумя одноосными фазами происходит, когда  $b + r^2 d = 0$ .

В первом приближении температурная зависимость  $r$  вблизи перехода может быть описана как

$$r = \frac{3}{2} \left| \frac{\beta(T - T_m)}{4a} \right| + \left( -\frac{2a}{c} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

где  $T_m$  — температура перехода. При этой температуре  $r$  достигает минимума и  $T - T_m$  при переходе изменяется непрерывно от отрицательного значения к положительному.

Учет членов шестой степени в уравнении (15) приводит к образованию двухосной фазы. Переход одноосная — двухосная фаза имеет место, когда

$$|b + r^2 d| = 2r^3 f, \quad (17)$$

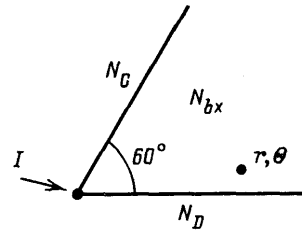


Рис. 11. Плоскость параметра порядка<sup>80</sup>

причем  $f > 0$ . Таким образом, для двухосной фазы  $r > 0$ . В этой области

$$\cos 3\theta = -\frac{b+r^2d}{2r^3f}. \quad (18)$$

Вблизи фазового перехода и в двухосной области, если она достаточно узкая, можно положить, что

$$b + r^2d = \beta (T - T_m), \quad (19)$$

где  $T_m = (T_1 + T_2)/2$  и  $T_1$  и  $T_2$  — температуры перехода  $N_D \rightarrow N_{bx}$  и  $N_C \rightarrow N_{bx}$  соответственно. Из уравнений (18) и (19) для области существования двухосной фазы получим

$$T_2 - T_1 = \frac{4r^3f}{\beta}. \quad (20)$$

Вдоль линии перехода из одноосной в двухосную фазу имеем из уравнения (18):

$$(b + r^2d) \cos 3\theta = -2r^3f \cos^2 3\theta. \quad (21)$$

Тогда разложение (15) будет иметь следующий вид:

$$G = ar^2 + cr^4 + er^6 - fr^6 \cos^2 3\theta. \quad (22)$$

Из этого выражения видно, что переход из нематика в изотропную фазу в той точке, где встречаются линии переходов одноосная — двухосная фаза и нематическая — изотропная фаза, может быть фазовым переходом II рода. При этом двухосная фаза исчезает (подробнее см. разделы 4.2 и 4.3).

### 3.2. Особенности вязкоупругих свойств

Теорию упругости двухосных нематиков разработал Заупе<sup>83</sup>. Эта фаза считается ромбической ( $mmm$ ) и в соответствии с матрицей тензора шестого ранга для ее описания необходимо 9 отличных от нуля констант упругости. Если  $a$ ,  $b$  и  $c$  — единичные векторы вдоль трех осей второго порядка, связанных с локальной системой координат  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , то константы упругости имеют следующий смысл:  $K_{aa}$ ,  $K_{bb}$  и  $K_{cc}$  — константы кручения вокруг векторов  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно,  $K_{ab}$  и  $K_{ac}$  — константы продольного изгиба вектора  $a$  в плоскостях  $X$ ,  $Y$  и  $Y$ ,  $Z$  соответственно,  $K_{ba}$  и  $K_{bc}$  — константы продольного изгиба вектора  $b$  в плоскостях  $X$ ,  $Y$  и  $Y$ ,  $Z$  соответственно,  $K_{ca}$  и  $K_{cb}$  — константы продольного изгиба вектора  $c$  в плоскостях  $X$ ,  $Z$  и  $Y$ ,  $Z$  соответственно.

Экспериментальных данных по константам упругости двухосных нематиков еще нет.

Уравнения движения двухосных нематиков с учетом вязкости решены в<sup>84–87</sup>. Для описания несжимаемых нематиков необходимо 12 коэффициентов, для сжимаемых — 15.

### 3.3. Текстуры и оптические свойства

Двухосные лиомезофазы  $N_{bx}$  были открыты в 1980 г. Ю и Заупе<sup>88</sup> в системе  $KL - DeOH - H_2O$ . На рис. 12 приведена<sup>89</sup> часть фазовой диаграммы, показывающая область существования фазы  $N_{bx}$ . Она получена при постоянной концентрации деканола, равной 6,24 %. Двухосная фаза, как видно из этого рисунка, существует в узком диапазоне температур.

Доказательство оптической двухосности было получено с помощью ЯМР и оптических коноскопических картин.

Подробное изучение двухосной фазы в этой системе провели Заупе с сотрудниками<sup>82</sup>, а также Галерн и другие<sup>89–91</sup>. Переход  $N_D \rightarrow N_{bx}$  проявля-

ется на гомеотропной текстуре в виде серых пятен неправильной формы (рис. 13). Это связано с изменением кругового сечения оптической индикатрисы на эллиптическое, для которого условие полного затемнения в скрещенных поляризаторах уже не выполняется. В однородных областях ось, вдоль которой

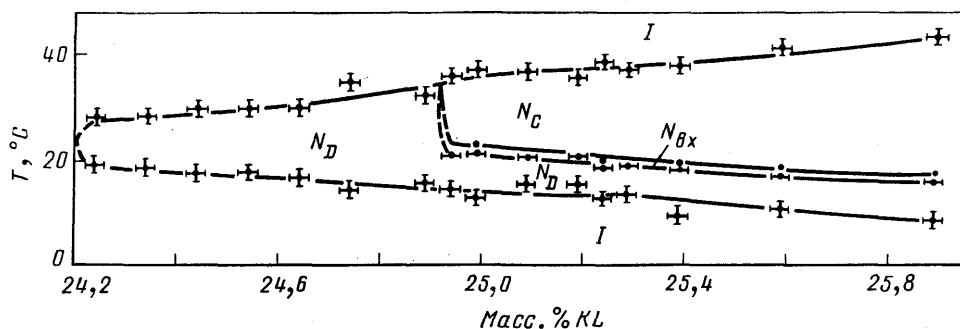


Рис. 12. Фазовая диаграмма системы KL — DeOH (6,24%) — H<sub>2</sub>O<sup>89</sup>

диамагнитная восприимчивость минимальная, направлена параллельно стеклам, а ось с максимальной восприимчивостью перпендикулярна стеклам.

Коноскопическая картина, типичная для оптически двухосного кристалла, наблюдалась<sup>81</sup> на толстом (2,5 мм) образце, ориентированном магнитным полем так, что ось с максимальной диамагнитной восприимчивостью направлена нормально к стеклам (рис. 14).

Термодинамическая теория может быть использована для описания температурной зависимости двупреломления и величины расщепления линии ЯМР.

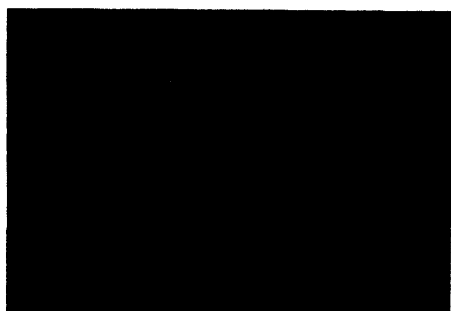


Рис. 13. Текстура двухосного нематика. Система KL (26,6%)—DeOH (2%)—H<sub>2</sub>O (67,8%)



Рис. 14. Коноскопическая картина двухосного нематика<sup>81</sup>. Система KL (26%)—DeOH (6,24%)—H<sub>2</sub>O (67,76%). Толщина образца 2,5 мм. Температура 20°C

Поскольку любое тензорное свойство жидкого кристалла зависит от параметра порядка, то можно показать<sup>78</sup>, что разность между двумя главными показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$  будет определяться следующим выражением:

$$n_1 - n_2 = \frac{a_e}{2n_2} (S_1 - S_2) = -\frac{a_e}{2n_2} r \cdot \sqrt{3} \sin \theta, \quad (23)$$

где  $a_e$  — константа, не зависящая от температуры и концентрации.

Подставляя в уравнение (23) выражение (16), получим

$$n_1 - n_2 = -\frac{a_e}{2n_2} \cdot \sqrt{3} r \sin \left[ \frac{1}{3} \cos^{-1} \frac{2(T - T_m)}{T_1 - T_2} \right]. \quad (24)$$

В частности, вблизи перехода  $N_D - N_{bx}$ , где можно положить  $T = T_1 - \delta (T_1 - T_2)$ ,

$$n_1 - n_2 = -\frac{a_e}{n_2} \frac{r}{\sqrt{3}} \delta^{1/2}. \quad (25)$$

Вблизи перехода  $N_c - N_{bx}$ , где  $T = T_2 + \delta (T_1 - T_2)$ ,

$$n_1 - n_2 = -\frac{3}{4} \frac{a_e r}{n_2} + \frac{a_e}{n_2} \frac{r}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{2} \delta^{1/2}. \quad (26)$$

Экспериментальные результаты<sup>78</sup> на системе KL (25,6 %) — DeOH (6,3 %) — D<sub>2</sub>O (68,1 %) хорошо согласуются с таким рассмотрением. С ростом температуры в двухосной фазе двупреломление растет. В этой области ось с наименьшей диамагнитной восприимчивостью устанавливается перпендикулярно опорным стеклам. В фазе  $N_c$  двупреломление медленно уменьшается. В этой работе<sup>78</sup> выше  $N_c$  найдены возвратная двухосная и дискотическая фазы.

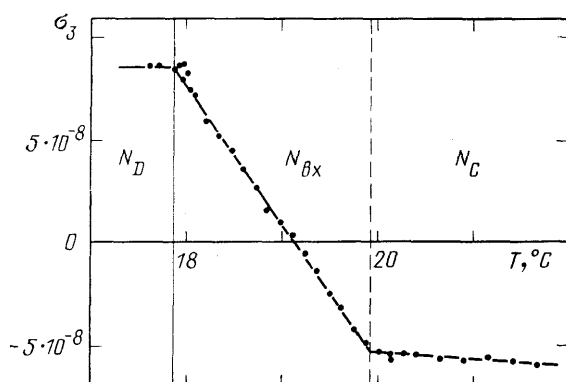


Рис. 15. Температурная зависимость инварианта параметра порядка при переходе  $N_D - N_{bx} - N_c$ <sup>91</sup>.

Система KL (25,6%) — DeOH (6,3%) — H<sub>2</sub>O (68,1%). Толщина образца 100 мкм. Магнитное поле 10 кГс

согласуются с данными работы<sup>78</sup>. Однако ни в этой работе, ни в более поздней работе<sup>89</sup> возвратных двухосной и дискотических фаз найдено не было.

Из данных по двупреломлению были вычислены температурные зависимости диагональных элементов анизотропной части тензора диэлектрической восприимчивости на оптических частотах:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{a1} &= -\frac{4}{3} \langle n \rangle \left[ (n_2 - n_1) + \frac{1}{2} (n_3 - n_2) \right], \\ \varepsilon_{a2} &= \frac{2}{3} \langle n \rangle [(n_2 - n_1) - (n_3 - n_2)], \\ \varepsilon_{a3} &= \frac{4}{3} \langle n \rangle \left[ \frac{1}{2} (n_2 - n_1) + (n_3 - n_2) \right], \end{aligned} \quad (27)$$

где  $\langle n \rangle$  — средний показатель преломления, равный 1,375.

Симметричные инварианты этого тензора, которые можно считать параметрами, запишутся<sup>90,91</sup> следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \varepsilon_{a1} + \varepsilon_{a2} + \varepsilon_{a3} = 0, \\ \sigma_2 &= \frac{2}{3} (\varepsilon_{a1}^2 + \varepsilon_{a2}^2 + \varepsilon_{a3}^2), \\ \sigma_3 &= 4\varepsilon_{a1}\varepsilon_{a2}\varepsilon_{a3}. \end{aligned} \quad (28)$$

Эти величины пропорциональны молекулярному параметру порядка  $S$ .

В одноосных фазах  $\sigma_3 = \pm \sigma_2^{3/2}$  и знак совершенно такой же, как и знак  $S$ : положительный для дискотиков и отрицательный для каламитиков. В двухосной фазе

$$-\sigma_2^{3/2} \leq \sigma_3 \leq \sigma_2^{3/2}. \quad (29)$$

На рис. 15 приведена температурная зависимость инварианта  $\sigma_3$  в двухосной нематической фазе. В соответствии с неравенством  $\sigma_3$  изменяется линейно, меняя знак.

Двухосная фаза наблюдалась<sup>38</sup> и в системе NaDS—DeOH—H<sub>2</sub>O. Изучался разрез системы при постоянной концентрации воды 57 %. Двухосная фаза при комнатной температуре существует в диапазоне концентраций NaDS от 36,05 до 36,15 масс.%. Наблюдались коноскопические картины и измерялась зависимость двупреломления от температуры и концентрации.

Высказано предположение<sup>38</sup>, что переход в двухосную фазу можно объяснить агрегированием дискотических мицелл вдоль оптической оси в полностью анизотропные агрегаты. Дальнейшее агрегирование приводит к образованию каламитических мицелл.

Эта же группа авторов<sup>92</sup> изучила рассеяние света вблизи перехода в двухосную фазу. Ими найдена сильная деполяризация рассеянного света при переходах из дискотической в двухосную и из двухосной в каламитическую фазу. Это хорошо согласуется со второродностью этих фазовых переходов.

Были проведены оценки<sup>92</sup> угла между оптическими осями в двухосной фазе. Он оказался очень мал, порядка 10<sup>-3</sup> рад.

#### 4. МОЛЕКУЛЯРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

##### 4.1. Данные ЯМР

Лиотропные нематики широко используются как фазы для изучения ЯМР спектров. Это дало возможность в последние годы накопить достаточно

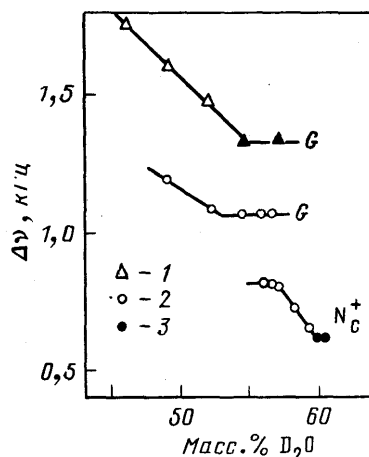


Рис. 16. Зависимость квадрупольного расщепления дейтерия молекул D<sub>2</sub>O в системе NaDS — D<sub>2</sub>O — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (массовое отношение NaDS к Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 8,75) от концентрации D<sub>2</sub>O<sup>94</sup>. 1—NaDS—D<sub>2</sub>O (фаза G), 2—NaDS—D<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4%) (фаза G), 3—то же (фаза N<sub>C</sub><sup>+</sup>). Температура 30,3°C

обширный экспериментальный материал, позволяющий характеризовать молекулярное упорядочение.

Мерой молекулярного упорядочения является величина квадрупольного расщепления, связанная с параметром порядка следующим соотношением<sup>93</sup>:

$$\Delta\nu = \frac{3}{2} QS \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Omega - 1); \quad (30)$$

здесь  $Q$  — константа квадрупольного расщепления,  $S$  — экспериментально определяемый параметр порядка,  $\Omega$  — угол между директором мезофазы и направлением внешнего магнитного поля. Для нематиков с  $\chi_a > 0$   $\Omega = 0^\circ$ , для нематиков с  $\chi_a < 0$   $\Omega = 90^\circ$ .

В большинстве случаев используется квадрупольное расщепление атомов <sup>2</sup>D. Однако есть данные по использованию <sup>23</sup>Na, <sup>7</sup>Li, <sup>133</sup>Cs, <sup>13</sup>C и <sup>21</sup>Cl. В первом случае изучалось квадрупольное расщепление атомов дейтерия D<sub>2</sub>O и специально введенных в основную цепочку молекул амфифилов.

Прежде всего найдено, что возникновение нематической фазы из гексагональной и ламеллярной лиотропных мезофаз приводит к понижению параметра порядка<sup>94,95</sup>. Это хорошо видно из рис. 16, на котором приведены

данные ЯМР для системы  $\text{NaDS} - \text{D}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ . С ростом концентрации  $\text{D}_2\text{O}$  квадрупольное расщепление в фазе  $G$  линейно уменьшается. При 52 %  $\text{D}_2\text{O}$  образуется двухфазная область: наряду с фазой  $G$  появляется фаза  $\text{N}_C^+$ . При увеличении концентрации воды нематическая фаза превалирует, что приводит к линейному уменьшению квадрупольного расщепления. Чистая фаза  $\text{N}_C^+$  имеет минимальное упорядочение и минимальную величину квадрупольного расщепления.

В целом аналогичная картина наблюдается и при изменении температуры<sup>94</sup>.

Значительно влияет на упорядочение лиотропных нематиков природа и концентрация противоионов<sup>60,96,97</sup>.

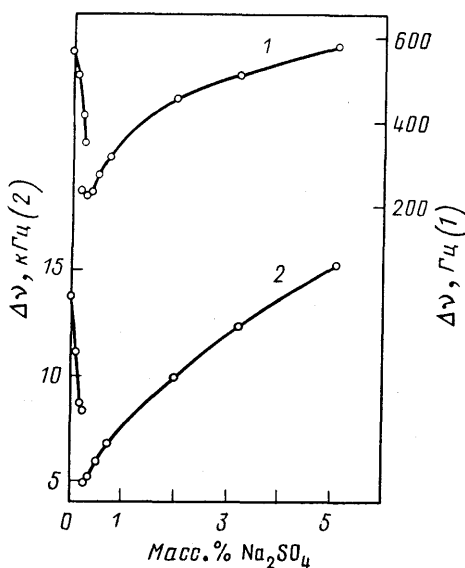


Рис. 17. Зависимость квадрупольного расщепления дейтерия молекул  $\text{D}_2\text{O}$  (1) и метиленовых групп  $-\text{CD}_2$  (2) в системе  $\text{NaDS} - \text{NaDS} - 3,3, 4,4 - \text{d}_4$  (37,63%) —  $\text{D}_2\text{O}$  (54,84%) —  $\text{DeOH}$  (7,53%) от концентрации  $\text{Na}_2\text{O}_4$ . Температура  $24^\circ\text{C}$

количестве 0,272 % приводит к фазовому переходу  $\text{N}_C^+ - \text{N}_D^+$ . При этом квадрупольное расщепление скачком изменяется в 1,64 раза. Из этих данных с использованием уравнения (31) легко найти, что  $S_{\text{C-D}}(\text{N}_C^+)/S_{\text{C-D}}(\text{N}_D^+) = 0,82$ . Таким образом, упорядочение связей  $\text{C} - \text{D}$  по отношению к директору в мицеллах каламитиков немного меньше, чем в мицеллах дискотиков.

Увеличение концентрации воды понижает упорядочение как полярных групп, так и углеводородных цепочек<sup>95</sup>. Так, в системе  $\text{DACl} - \text{D}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  это хорошо видно из зависимости квадрупольного расщепления дейтерия концевых групп  $\text{ND}^+$  и  $\alpha = \text{CD}_2$  от концентрации тяжелой воды. При концентрации  $\text{D}_2\text{O}$  выше 50 % существует фаза  $\text{N}_D^-$ , и в этой области упорядочение линейно уменьшается с ростом концентрации воды. При 59 %  $\text{D}_2\text{O}$  кривые имеют изломы, что, как можно думать, соответствует фазовому переходу II рода в фазу, где сосуществуют изотропная жидкость и мезофаза  $\text{N}_D^-$ . Второй фазовый переход наблюдается при 63,87 %  $\text{D}_2\text{O}$  в фазу, природа которой не установлена.

В нематиках совершается много различных движений, и все они влияют на экспериментально установленный параметр порядка. В общем случае<sup>98</sup>

$$S = S_{\text{MO}}S_{\text{CO}}S_{k/j}S_{\text{diff}}; \quad (31)$$

В общем случае добавление соли приводит к расширению температурного и концентрационного диапазона существования нематической фазы и, следовательно, к росту параметра порядка. Однако иногда влияние противоионов может быть более радикальным. Так, замещение 5–8 мол.% в системе  $\text{NaDS} - \text{DeOH} - \text{H}_2\text{O}$  ионов  $\text{Na}^+$  ионами  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{K}^+$  приводит к фазовому переходу  $\text{N}_C^+ - \text{N}_D^+$ . Аналогичные переходы индуцируются 20 мол.%  $\text{NH}_4^+$  и 15 мол.%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ . Этот переход происходит скачком.

Из этих данных также видно, что упорядочение полярных групп в фазе  $\text{N}_C^+$  меньше, чем в фазе  $\text{N}_D^-$ . В фазе  $\text{N}_C^+$  также менее упорядочены и углеводородные цепочки. Это точно установлено при измерении квадрупольного расщепления атомов дейтерия, введенных в углеводородную цепочку в положении 3,3,4,4<sup>95</sup>. На рис. 17 представлена зависимость квадрупольного расщепления дейтерия  $\text{D}_2\text{O}$  и метиленовой группы  $-\text{CD}_2$  в системе  $\text{NaDS} - \text{DeOH} - \text{D}_2\text{O}$  от концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Добавление последнего в



здесь в правой части стоят параметры порядка, обусловленные следующими движениями:  $S_{MO}$  — колебаниями мицеллы как целого относительно директора,  $S_{CO}$  — колебаниями длинной оси углеводородной цепочки относительно нормали к поверхности раздела фаз,  $S_{h/j}$  — сегментальными движениями типа транс-гош \*) в углеводородной цепочке и  $S_{diff}$  — краевым эффектом — диффузией амфифила на границе мицеллы.

Разделить и проанализировать все эти движения в настоящее время невозможно. Однако некоторые выводы все же можно сделать.

Из самых общих соображений следует, что упорядочение различных сегментов углеводородных цепочек амфифильных молекул мицелл нематиков должно быть разным. Однако заранее неясно, как изменяется упорядочение при движении к хвосту цепочки внутрь мицеллы. Этот вопрос был прояснен <sup>99-101</sup> введением атомов дейтерия в разные сегменты цепочки. Результаты одного такого эксперимента приведены на рис. 18. Хорошо видно, что упорядочение слабо меняется до девятого атома углерода, затем резко уменьшается. Для объяснения этого факта была выдвинута <sup>102,103</sup> идея о равновероятном распределении гош-конформаций на участке цепочки до  $C_9$  и об образовании единственной гош-конфигурации на конце цепочки.

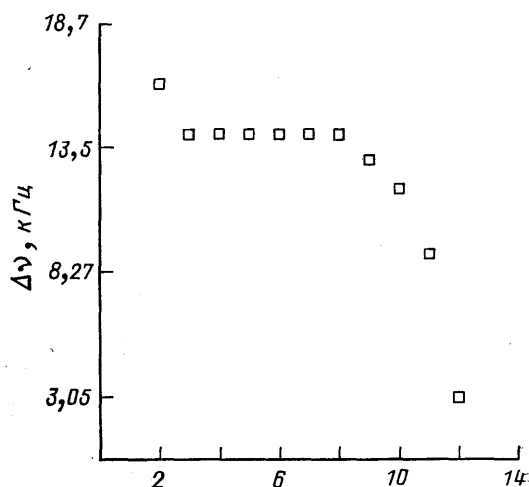


Рис. 18. Квадрупольное расщепление атомов дейтерия в различных сегментах углеводородной цепочки KL в фазе  $N_D^{101}$ .

Система KL (33,7%)—DeOH (5,2%)—KCl (5,1%)— $D_2O/H_2O$  (56,0%)

Из данных рис. 18 удалось вычислить параметр порядка каждого  $CD_2$  сегмента углеводородной цепочки и определить их температурную зависимость. Как и следовало ожидать, все параметры порядка почти линейно уменьшаются с ростом температуры и падают до нуля при  $69^\circ C$ , где система переходит в изотропную и G (или L-фазу). Интересно ведет себя параметр порядка участка  $C_3 - C_8$ . При примерно  $45^\circ C$  сигнал ЯМР расщепляется на три компонента с соотношением интенсивностей 4:1:1, что приводит к ситуации, когда для двух метиленовых групп характер температурной зависимости параметра порядка заметно изменяется. Это, по-видимому, обусловлено возрастанием при этой температуре числа гош-конфигураций.

При переходе из ламеллярной в нематическую  $N_D$ -фазу в системах DACl —  $H_2O$  и DACl —  $H_2O$  —  $NH_4Cl$  упорядочение разных сегментов заметно различное <sup>104</sup>. Концевые сегменты практически не «чувствуют» фазового перехода, зато упорядочение ближайших к полярной части сегментов меняется довольно значительно. Это позволяет утверждать, что концевые сегменты ведут себя до некоторой степени независимо от остальной части молекул амфифила.

Интересные данные были получены <sup>105-108</sup> при изучении сегментальных движений типа транс-гош. Для разных сегментов x и y одной цепи можно записать

$$\frac{S_x}{S_y} = \frac{(S_{h/j})_x}{(S_{h/j})_y} \quad (32)$$

\*) При транс- и гош-конформациях заместители во вращательных изомерах расположены, соответственно, напротив друг друга и рядом.

Если за  $u$ -сегмент взять концевую метильную группу, то для транс-конформаций сегмента получим, что отношение  $S_x/S_y = 3,00$ . Для концевой метильной группы при этих условиях это отношение равно единице. Отклонение от этих закономерностей будет говорить о присутствии гош-конформаций.

На рис. 19 показана такая ситуация для системы NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O. Хорошо видно, что упорядочение в NaDS и DeOH примерно постоянное для сегментов 1 — 8 и быстро падает для концевых групп. Для NaDS

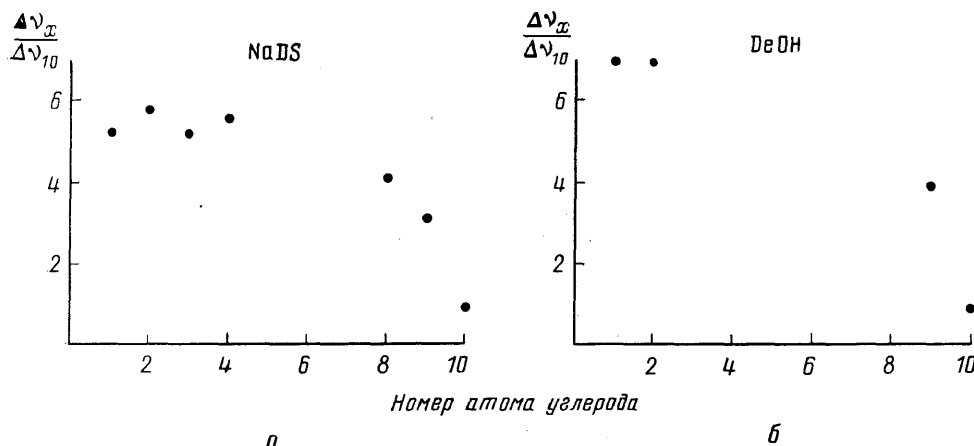


Рис. 19. Отношение квадрупольных расщеплений для различных сегментов углеводородной цепочки NaDS и деканола в системе NaDS (41,1%) — DeOH (3,6%) — H<sub>2</sub>O (55,3%) в фазе N<sub>D</sub><sup>107</sup>

четко выражен «четный — нечетный» эффект: степень упорядочения сегментов 1 и 3, и 2 и 4 равны. Упорядочение в DeOH в среднем выше, и это показывает, что вклад гош-конфигураций в цепочке деканола гораздо больше, чем в цепочке NaDS.

Таблица VI

Компоненты параметра порядка систем NaDS (0,1 мол.%)—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,24) — DeOH (0,22)—H<sub>2</sub>O (19,36)—замещенные фенолы (0,055) и DACl (0,1 мол.%) — NH<sub>4</sub>Cl (0,26) — H<sub>2</sub>O (16,23) — замещенные фенолы (0,054)<sup>109</sup>

Компоненты тензора параметра порядка	NaDS	DACl
$S_{33}$	+0,155	+0,146
$S_{22}$	-0,043	-0,039
$S_{11}$	-0,113	-0,107

Угловые зависимости квадрупольного расщепления позволяют в некоторых случаях вычислить компоненты тензора параметра порядка дейтерированного сегмента. Такие данные были получены<sup>109</sup> при исследовании систем NaDS — DeOH — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O и DACl — NH<sub>4</sub>Cl — H<sub>2</sub>O с замещенными фенолами, где молекулы амфифилов были продейтерированы в  $\alpha$ -положении (см. табл. VI). Эти системы изучены в фазе N<sub>D</sub>. Хорошо видно, что упорядочение ближайшего к полярной части CO<sub>2</sub>-сегмента в одной лиотропной нематической фазе практически не зависит от природы амфифила. В то же время непонятны низкие значения параметра порядка.

#### 4.2. Модельные расчеты

Общие особенности фазовых переходов и температурные зависимости упорядочения хорошо проявляются в модельных расчетах, выполненных в рамках решеточной модели по методу Флори<sup>110</sup>. О них мы уже упоминали выше. В основе модели лежит разбиение пространства на кубические ячейки, каждая из которых содержит анизометрические частицы в трех ориента-

циях с главными осями вдоль осей координат. Рассматриваются частицы двух типов: стержни и квадратные пластинки. Учитываются силы взаимодействия между ними. В ранних работах Альбена<sup>75,76</sup> учитывалось только короткодействующее отталкивание. Тем не менее было найдено, что при определенной анизотрии квадратных пластинок на фазовой диаграмме наряду с линией фазовых переходов I рода, разделяющей изотропную и нематическую фазы, появляются две линии фазовых переходов II рода, сходящиеся в одну точку с этой линией. Линии фазовых переходов II рода выделяют оптически двухосную фазу.

Более подробное рассмотрение этой модели провели недавно Чен и Дейтч<sup>111</sup>. Кроме короткодействующего отталкивания, они учли дальнедействующее притяжение между частицами тех же двух видов. Потенциал дальнего действия выбран в виде

$$\omega^{\alpha\beta} = b + cB^{\alpha\beta}\Delta, \quad (33)$$

где  $b$  и  $c$  — константы,  $\Delta$  — объем ячейки и  $B^{\alpha\beta}$  — матрица, элементы которой представляют собой произведения линейных размеров частиц.

Если  $c > 0$ , то дальнедействующее притяжение стремится упорядочить частицы точно так же, как и короткодействующее отталкивание, т. е. так,

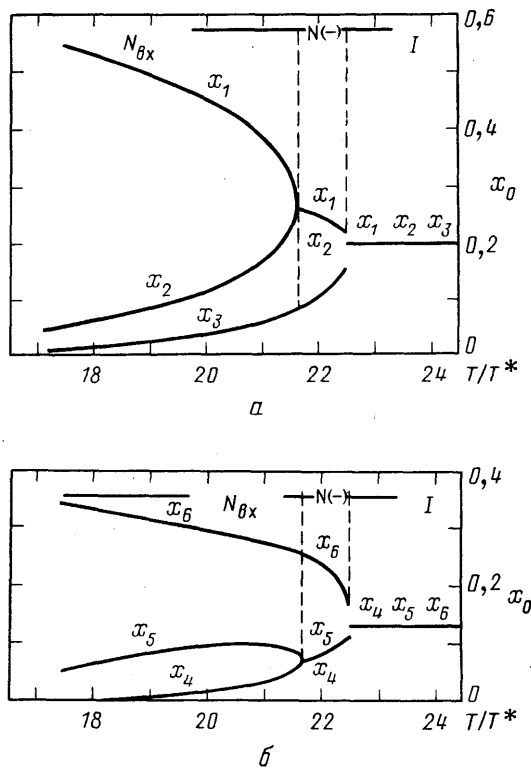


Рис. 20. Температурная зависимость распределения стержней (а) и пластинок (б) в модели Чена и Дейтча<sup>111</sup>.

Размеры частиц: стержни (длина—1, диаметр 0,1), пластинки (длина 0,5, толщина 0,04). Здесь  $x_1$ —молярная доля стержней, ориентированных вдоль оси  $X$ ,  $x_2$ —вдоль  $Y$ ,  $x_3$ —вдоль  $Z$ ;  $x_4$ —молярная доля пластинок, ориентированных вдоль оси  $X$ ,  $x_5$ —вдоль оси  $Y$ ,  $x_6$ —вдоль оси  $Z$ .

чтобы их главные оси стали параллельными. Тогда реализуется нематическая фаза. В этом случае фазовая диаграмма ничем не отличается от диаграммы, полученной Альбеном. Однако эта модель позволила вычислить температурные зависимости молярных долей частиц в той или иной ориентации, что позволяет судить об изменении ориентации при переходе в те или иные фазы. На рис. 20 в качестве примера приведены эти результаты для некоторых конкретных значений параметров теории.

Модель дает изотропную фазу при высокой температуре. При понижении температуры наступает фазовый переход I рода в нематическую фазу, которая в зависимости от концентрации частиц будет или дискотической (как на рис. 20), или каламитической. В дискотической фазе, как это видно из рис.

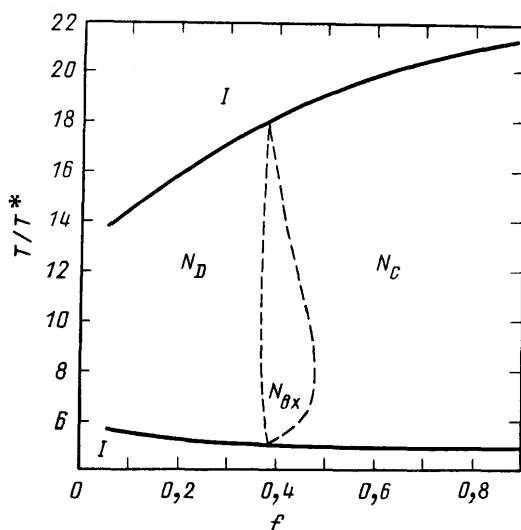


Рис. 21. Рассчитанная при определенных значениях параметров фазовая диаграмма в модели Чена и Дейтча<sup>III</sup>

обладающим сказывается дальнедействующее притяжение, и при  $c < 0$  молекулы будут стремиться к неупорядоченному расположению, так что система возвратится из двухосной фазы в одноосную нематическую фазу, а из нее — в изотропную.

Рассчитанная при некоторых значениях параметров теории фазовая диаграмма приведена на рис. 21.

Интересно отметить, что двухосная область асимметрична, причем степень асимметрии зависит от степени асимметрии рассматриваемых частиц. Фазовая диаграмма, приведенная на рис. 21, описывает последовательность фаз  $I \rightarrow D \rightarrow N_{bx} \rightarrow D \rightarrow I$ . Такая последовательность не наблюдалась экспериментально. Но при большей асимметрии частиц двухосная область приобретает больший наклон в сторону каламитической фазы, и тогда легко реализуется экспериментально наблюдаемая последовательность фаз:  $I \rightarrow D \rightarrow N_{bx} \rightarrow C \rightarrow N_{bx} \rightarrow D \rightarrow I$ <sup>78</sup>.

В рассматриваемой модели критические точки для двухосной и возвратной двухосной фаз соответствуют одинаковым концентрациям. Однако это только следствие принятого упрощенного соотношения между силами отталкивания и притяжения. При более точном учете этого баланса критические точки вообще будут проявляться при разной концентрации.

Экспериментально критические точки не изучались, однако доказательством их существования можно считать факт концентрационного сужения двухосных фаз в системе  $KL - DeOH - H_2O$ <sup>78,80</sup>.

Рассматриваемая модель полностью эквивалентна феноменологическому подходу в рамках теории фазовых переходов типа Ландау — де-Жена. Поэтому можно найти простые соотношения между параметрами модели и коэффициентами разложения свободной энергии по параметрам порядка<sup>III</sup>. При этом находятся простые уравнения, описывающие линии фазовых пере-

20, большинство пластинок и меньшая часть стержней ориентированы вдоль оси  $Z$ . При этом большая же часть стержней ориентирована в плоскости  $X, Y$ . Однако в одноосной нематической фазе большинство стержней (или пластинок) упорядочены в одном направлении, а остальные стержни (или пластинки) упорядочены равномерно в двух других направлениях. При уменьшении температуры это равенство нарушается, образуется вторая главная ось и система с помощью фазового перехода II рода превращается в двухосную.

Если же в уравнении (33)  $c < 0$ , то притяжение стремится установить перпендикулярную ориентацию, а отталкивание — нематическую фазу. Этот случай особенно интересен. Он приводит к возвратным фазам.

Расчеты показывают, что при высокой температуре, так же как и в предыдущем случае, возникает только изотропная фаза. При промежуточных температурах состояние системы определяется конкуренцией дальнедействующих и короткодействующих сил, и могут возникать, в зависимости от концентрации частиц, дискотическая, каламитическая или двухосная фазы. Но при низких температурах в конфигурационной энергии пре-

ходов I и II рода между изотропной и нематической фазами и одноосной и двухосной фазами соответственно. Если же эти фазовые переходы совершаются одновременно, то переход N—I будет фазовым переходом II рода.

### 4.3. Критические показатели

Как мы уже видели, феноменологические модели типа Ландау — де-Жена и расчеты по методу среднего поля дают в результате, что фазовые переходы N—I и N—L являются переходами I рода, а переход одноосный — двухосный нематик — II рода. Экспериментальные данные по показателям преломления, рассеянию света и спектрам ЯМР<sup>38,78,81,92</sup>, о которых мы говорили выше, в целом согласуются с такой картиной. Есть сведения<sup>112</sup> и о тепловых эффектах переходов, полученных с помощью дифференциального сканирующего калориметра. Для системы DSCG (13 %) — H<sub>2</sub>O — этиленгликоль при переходе L—N  $\Delta H \sim 0,8$  кал·г<sup>-1</sup>; а при переходе N—I  $\Delta H \sim 0,6$  кал·г<sup>-1</sup>. Однако все эти данные получены не в равновесных условиях, и сделать по ним выводы об особенностях фазовых переходов в лиотропных нематиках очень трудно.

Однако в последнее время появились работы, специально поставленные с соблюдением всех требований к тщательному изучению фазовых переходов, из которых можно сделать первые выводы.

Фазовый переход I рода между изотропной фазой и ND методом рассеяния света изучили Кумар, Ю и Литстер<sup>113</sup>. Они работали с системой DACl — NH<sub>4</sub>Cl — H<sub>2</sub>O в изотропной фазе. Термостатирование образцов осуществлялось с точностью  $\pm 0,001$  °C. На рис. 22 приведена зависимость обратной интенсивности рассеянного света от температуры. Налицо поведение, типичное для термотропных нематиков, и вдали от перехода в широком интервале обратная интенсивность зависит от температуры как  $(T - T_{NI}^*)^{-1}$ , где  $T_{NI}^*$  — экстраполяционная температура, при которой устойчивой является только нематическая фаза. Для данной системы  $T_{NI}^* = T_{NI} - 0,8$  °C. Двухфазная область зафиксирована в диапазоне 0,3 °C ниже  $T_{NI}$ , однако гистерезиса обнаружено не было.

Эти же авторы<sup>113</sup> изучили рассеяние света вблизи перехода нематик — ламеллярная фаза. Определен критический показатель для смектической корреляционной длины, который оказался равным  $0,64 \pm 0,05$ . Это значение вписывается в такой интервал критических показателей для термотропных жидких кристаллов, однако оно не согласуется ни со значением теории среднего поля, ни с теорией подобия.

Другой интересный результат состоит в том, что интенсивность рассеянного света подчиняется степенному закону в интервале 11 °C выше  $T_{NL}$ . Это указывает на превалирующую роль смектических флуктуации. Напомним, что для термотропных нематиков отклонение от степенного закона наблюдается уже выше 3 °C.

Особо следует остановиться на фазовом переходе N—I в системе CsPFO — H<sub>2</sub>O. Он был тщательно исследован по температурным зависимостям двулучепреломления, индуцированного магнитным полем<sup>114-117</sup>, и

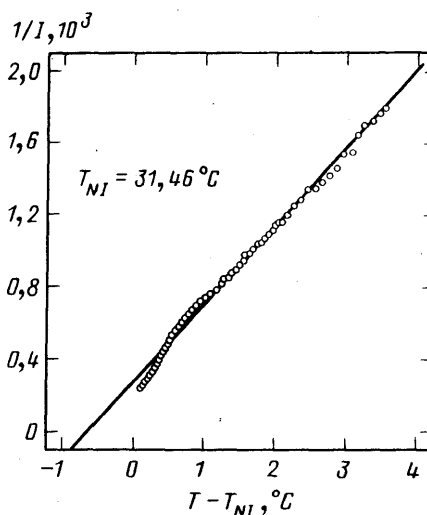


Рис. 22. Температурная зависимость обратной интенсивности рассеянного света в системе DACl (44,4%) — NH<sub>4</sub>Cl (4,4%) — H<sub>2</sub>O (51,6%). Температура перехода N—I 63°С<sup>113</sup>

обычного двупреломления<sup>118</sup>. Если в качестве характеристики перехода выбрать величину  $T_{\text{NI}} - T_{\text{NI}}^*$ , то с уменьшением молярной концентрации с CsPFO фазовый переход приближается к переходу II рода (табл. VII).

Таблица VII  
Изменение характера фазового перехода в зависимости от молярной концентрации CsPFO в воде<sup>116</sup>

с, моль	$T_{\text{NI}} - T_{\text{NI}}^*$ , К	с, моль	$T_{\text{NI}} - T_{\text{NI}}^*$ , К
0,30±0,005	< 0,025	0,49±0,005	0,07±0,03
0,37	0,03±0,01	0,53	0,10±0,03
0,40	0,035±0,01	0,57	0,25±0,05
0,43	0,06±0,02	0,61	0,60±0,1

Отметим необычную узость интервала  $T_{\text{NI}} - T_{\text{NI}}^*$  для этой системы. Для термотропных нематиков и такого типичного лиотропного нематика, как DACI — DeOH — H<sub>2</sub>O,  $(T_{\text{NI}} - T_{\text{NI}}^*)/T_{\text{NI}} \sim 3 \cdot 10^{-3}$ . Для системы CsPFO — H<sub>2</sub>O эта величина  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ .

Изучение магнитного двупреломления в изотропной фазе показало линейную зависимость  $\Delta n/H^2$  с критическим показателем  $\gamma = 1,01 \pm 0,04$ , что хорошо согласуется со значением теории среднего поля. В интервале 0,3° от  $T_{\text{NI}}$  наблюдалось отклонение от линейной зависимости, обусловленное сильными флуктуациями параметра порядка.

Экстраполяция  $\Delta n$  к нулевому полю позволила вычислить критический показатель для параметра порядка. Он оказался равен  $\beta = 0,34 \pm 0,6$ <sup>115</sup>. Близкое значение

$$\beta = 0,40_{-0,06}^{+0,04}$$

найдено и из измерения температурной зависимости двупреломления<sup>118</sup>. Эти критические показатели отличаются и от теории среднего поля (0,5), и от трикритического (0,25), но близки к *среднеполевому* при учете в разложении свободной энергии членов шестой степени (0,34). Так же хорошо этот фазовый переход описывается с помощью теории скейлинга с размерностью  $d = 3$  и числом компонент параметра порядка  $N = 5$ .

Вблизи ( $\sim 0,75 \cdot 10^{-3}$ К) от  $T_{\text{NI}}$  оценки скачка параметра порядка дают величину 0,18, а для константы упругости  $K \lesssim 2 \cdot 10^{-8}$  дин. Сильные флуктуации в этой области понижают параметр порядка почти вдвое. (Для термотропных нематиков типично понижение на 2 — 3%.)

Добавление ионов Cs<sup>+</sup> увеличивает  $T_{\text{NI}} - T_{\text{NI}}^*$ , т. е. приближает переход к фазовому переходу I рода. При этом  $T_{\text{NI}}$  и  $T_{\text{NL}}$  возрастают, но область существования ламеллярной фазы уменьшается. Отсюда делается вывод о возможности образования межмицеллярных комплексов, связанных ионами Cs<sup>+</sup>. Размеры<sup>116,117</sup> этих комплексов с ростом концентрации и температуры уменьшаются.

Мы уже говорили выше об интересных фазовых переходах между оптически одноосными и двухосными нематиками. Эти переходы имеют черты фазовых переходов II рода. Их подробное исследование с помощью температурной зависимости двупреломления и двупреломления, индуцированного магнитным полем на системе KL — DeOH — H<sub>2</sub>O, было проведено Заупе с сотрудниками<sup>82,119</sup>. В первой работе для параметра порядка было найдено значение критического показателя, соответствующее теории среднего поля. Однако в более поздней работе<sup>119</sup> было найдено, что критический показатель  $\beta$ , описывающий поведение параметра порядка вблизи перехода  $N_{\text{D}} - N_{\text{Lx}}$ , равен  $0,37 \pm 0,03$ , а  $\gamma$  — критический показатель температурного поведения индуцированного магнитным полем двупреломления —  $1,33 \pm 0,04$ . Эти

данные говорят о возможности описания фазовых переходов  $N_D \rightarrow N_{bx}$  с помощью теории скейлинга с  $d=3$  и  $N = 5$ . К такому же выводу пришли Каджас, Свифт и Бранд<sup>120</sup>, рассмотревшие критическую динамику вблизи перехода  $N \rightarrow N_{bx}$ . В то же время эксперименты по рассеянию света вблизи перехода  $N_D \rightarrow N_{bx}$ <sup>121</sup> на системе  $KL - DeOH - H_2O$  показали, что ее поведение хорошо описывается критическими показателями теории среднего поля.

Такие расхождения вполне объяснимы трудностью экспериментов в области перехода одноосный — двухосный нематик (узкий температурный интервал существования двухосной фазы, нарушение стехиометрии состава смеси в процессе эксперимента, примеси и т. п.).

## 5. ХОЛЕСТЕРИКИ

### 5.1. Влияние хиральных добавок

Фудживара и Ривес<sup>105</sup> еще в 1976 году изучали влияние добавок холестерина (до 4,6 мол. %) на спектры ЯМР в системе  $DACl - NH_4Cl - H_2O$ . Они констатировали уширение линий в спектре с ростом содержания холе-



Рис. 23. Холестерическая текстура, индуцированная в системе  $NH_4DS - DeOH - H_2O - (NH_4)_2SO_4$  добавлением  $BS$ <sup>122</sup>

стера и интерпретировали этот эффект как образование ламеллярной фазы. Впервые лиотропные холестерики были получены через два года Рэдди и Заупе<sup>122</sup>. Они использовали три системы:

1.  $CsDS - DeOH - H_2O - d$ -винная кислота,
2.  $NH_4DS - DeOH - (NH_4)_2SO_4 - H_2O +$  бруцин сульфат,
3.  $DACl - NH_4Cl - H_2O +$  холестерин.

Концентрации хиральных добавок были следующие: винная кислота от 7,2 до 18,8 мол. %, бруцин сульфат ( $BS$ ) от 0,113 до 8,28 мол. % и холестерин от 0,50 до 3,85 мол. %. Во всех случаях наблюдались типичные неупорядоченные холестерические текстуры. При приложении магнитного поля в плоскости образца образовывалась хорошо упорядоченная текстура (рис. 23), позволяющая легко измерить шаг спирали. Поскольку ось спирали устанавливалась параллельно магнитному полю, то диамагнитная анизотропия образцов была отрицательной.

Экспериментально измерено удельное вращение. Оно найдено равным 550 для  $BS$ , 1100 для холестерина и 1800 град/см для винной кислоты.

$BS$  и винная кислота индуцируют правую спираль, а холестерин — левую. Для всех систем было найдено уменьшение шага с ростом концентрации добавки, а в случае холестерина — и последующее его возрастание.

Влияние добавок BS на систему NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O исследовали Ю и Заупе<sup>39</sup>. Они получили холестерики как из дискотиков (Ch<sub>D</sub>), так и из каламитиков (Ch<sub>C</sub>). В обоих случаях шаг спирали уменьшался с ростом концентрации BS. Однако шаг спирали у Ch<sub>C</sub> почти в два раза больше, чем у Ch<sub>D</sub>. Сравнение величин шага спирали, приведенных в этой работе и<sup>122</sup>, показывает, что в последней образцы системы 2 обладали каламитической фазой.

Оптически активная добавка влияет и на температуры фазовых переходов: с ростом концентрации BS температура перехода Ch<sub>D</sub> — Ch<sub>C</sub> повышалась (примерно на 3 °C на 0,2 мол. % BS) и снижалась температура перехода в ламеллярную фазу.

Фаза Ch<sub>D</sub> легко упорядочивается магнитным полем, причем ось спирали устанавливается параллельно полю. Фаза Ch<sub>C</sub> в сильном магнитном поле образует незакрученную текстуру вследствие того, что ее ось спирали устанавливается перпендикулярно полю ( $\chi_a > 0$ ) и раскручивается в нематик.

Индукцированные добавками холестерина (0,13 — 0,26 мол. %) дискотические и каламитические холестерические фазы в системе KL — DeOH — KCl — H<sub>2</sub>O впервые наблюдали Алькантара и др.<sup>123</sup>. В магнитном поле они наблюдали типичные холестерические текстуры, а с помощью спектров ЯМР нашли уменьшение степени мицеллярной подвижности по сравнению с нематическими фазами.

Подробное изучение влияния магнитного поля на свойства лиотропных холестериков провели Нето, Либерт и Левело<sup>124</sup>. Они работали на системе NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O и KL — DeOH — H<sub>2</sub>O. Для понижения напряженности ориентирующих магнитных полей в эти системы добавлялось 0,05 % феррожидкости. Показано, что феррожидкость не влияет на оптические свойства полученных мезофаз.

Так же, как и в предыдущих работах, найдено, что для Ch<sub>D</sub> ось спирали устанавливается параллельно магнитному полю. Удельное вращение при концентрации BS 0,4 мол. % равно 380 град/см и уменьшается с ростом содержания хиральной добавки.

Фаза Ch<sub>C</sub> раскручивается магнитным полем. При приложении его в плоскости препарата через несколько часов образуется планарная нематическая текстура. Однако после снятия поля с обеих сторон образца возникает текстура, представляющая собой правильные параллельные линии, расположенные перпендикулярно первоначальному приложению поля. Они постепенно заполняют весь образец, но через несколько часов разрушаются, и текстура снова становится гомогенной без линий. Эта гомогенная текстура оптически активна. В ней ось спирали перпендикулярна плоскости образца. В этой конфигурации оси цилиндрических мицелл остаются перпендикулярными оси спирали и параллельными плоскости образца.

Промежуточная полосатая структура возникает благодаря гидродинамической неустойчивости, вызванной обратным течением. Ситуация здесь следующая. В присутствии магнитного поля во всем образце, кроме его концов, мицеллы ориентированы по полю и параллельно опорным стеклам. После снятия поля мицеллы, находящиеся на концах образца, тоже ориентируются параллельно их поверхности. Это приводит к течению и установлению конфигурации цилиндрических трубок.

Удельное вращение для той же концентрации BS в Ch<sub>C</sub> на порядок больше, чем в Ch<sub>D</sub><sup>124</sup>.

Холестерические фазы Ch<sub>D</sub> были получены и при добавлении хиральных соединений в систему DSCG — H<sub>2</sub>O<sup>65, 125, 143</sup>. Использовались многочисленные хиральные добавки, выбранные по принципу растворимости в воде и способности образовывать водородные связи. Они добавлялись в исходную систему в количестве 1—30 %. Наиболее эффективными (дающими меньший шаг спирали при меньших концентрациях) оказались лизин · HCl, фенилаланин, пролин, d-глюкоза. Были получены линейные зависимости обратных шагов



спирали от концентрации добавок. Типичные значения шагов 15–100 мкм. При этом простой корреляции между знаком добавки и знаком полученного холестерика нет. Так, *l*-аланин и *l*-пролин индуцируют правые спирали, а их *d*-энантиоморфы — левые. Комбинацией добавок удалось понизить шаг спирали до 3–5 мкм. Например, у системы DSCG (15,1 %) — *l*-аланин (9,5 %) — *d*-лизин-HCl (9,5 %) — H<sub>2</sub>O (65,9 %) шаг спирали найден меньше 3 мкм. При охлаждении эта и аналогичные системы с малым шагом окрашиваются, так как шаг спирали становится сравнимым с длиной волны видимого света.

Найдено обычное поведение этих систем в магнитном поле: шаг спирали уменьшается в течение нескольких часов, пока не достигает стационарного значения, равного примерно 1/3 от первоначального. Этот эффект, по-видимому, связан с влиянием стенок тонких капилляров, которые обладают ярко выраженным раскручивающим воздействием для холестериков, шаг которых сравним с толщиной капилляров. При этом магнитное поле является стабилизирующим фактором, переводящим холестерин в равновесное состояние.

Появилось сообщение<sup>126</sup> об обнаружении в этой системе при добавлении 26,07 % алло-4-гидрокси-*l*-пролина голубой фазы. Однако позже было уточнено<sup>127</sup>, что полученная фаза является ламеллярной.

Недавно получена<sup>128</sup> двухосная холестерическая фаза Ch<sub>bx</sub> добавлением 0,18 масс.% BS в двухосный нематик в системе NaDS — DeOH — H<sub>2</sub>O. Мезофаза Ch<sub>bx</sub> существует между Ch<sub>b</sub> и Ch<sub>c</sub> в интервале температур 16–19 °С. Шаг спирали Ch<sub>bx</sub> равен шагу Ch<sub>b</sub> и длинные оси двухосных мицелл расположены параллельно оси спирали. Хотя априори ожидалось, что три холестерические фазы будут иметь разные величины шага спирали и мезофаза Ch<sub>bx</sub> по своей структуре будет аналогична голубой фазе, однако вследствие большой энергии, необходимой для образования последней, реализуется только одна структура с осью спирали вдоль длинных осей мицелл.

Теоретически рассмотрены<sup>129</sup> дефекты в мезофазе Ch<sub>bx</sub>. Показано, что, в отличие от одноосных холестериков,  $\lambda$ -дисклинации должны иметь ядра.

## 5.2. Хиральные нематик

Мы пользуемся этим общепринятым названием для соединений, образующих холестерические фазы, но не являющихся производными холестерина. Первым таким холестериком стала система гидрохлорид децилового эфира *d*- (или *l*-) аланина — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — D<sub>2</sub>O при концентрации 11,3–11,85 моль воды на один моль амфифила<sup>130</sup>. Наблюдалась типичная текстура холестерического типа, которые упорядочивались в магнитном поле таким образом, что ось спирали устанавливалась параллельно полю ( $\chi_a < 0$ ). Рацемическая смесь амфифилов в этой системе дает фазу N<sub>D</sub>. Энантиоморфный амфирил наряду с холестерической фазой тоже дает (при меньшем содержании воды) фазу N<sub>D</sub>, которая с ростом концентрации воды переходит в ламеллярную фазу, а лишь затем в холестерическую. К сожалению, структурные данные по этому интересному случаю полиморфизма отсутствуют, а ведь это первый случай сосуществования в одной системе (правда, не у одного соединения) как нематической, так и холестерической мезофаз.

Холестерический каламитик был получен группой Ривеса<sup>131</sup>. Он образуется в системе лаурил-*l*-аланина натрия (29,73 %) — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,04 %) — DeOH (4,8 %) — D<sub>2</sub>O (62,43 %). Рацемическая смесь амфифилов образует каламитическую нематическую фазу.

Обе фазы Ch<sub>b</sub> и Ch<sub>c</sub> образует оптически активный N-лаурил-аспартат натрия<sup>132</sup>. Они возникают в присутствии электролита и деканола. Фаза Ch<sub>c</sub> образуется в системе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,99 мол. %) — H<sub>2</sub>O (70,38 %) — D<sub>2</sub>O (22,11 %) — DeOH (1,29 %), а Ch<sub>b</sub> — NH<sub>4</sub>Cl (5,91 мол.%) — H<sub>2</sub>O (68,05 %) — D<sub>2</sub>O (20,42 %) — DeOH (1,53 %). Рацемические соединения образуют фазы N<sub>c</sub> и N<sub>b</sub> соответственно.

Фаза  $Ch_D$  хорошо ориентируется в магнитном поле с осью спирали параллельно полю. Типичный шаг спирали лежит в диапазоне 60–80 мкм. Фаза  $Ch_C$  ориентируется магнитным полем с образованием типичных  $\lambda^+$  и  $\tau^+$  дисклинаций.

Продолжая эти работы по холестерикам с хиральными анионами, Ковелло и др.<sup>133</sup> получили соли других аминокислот (серина, валина) и нашли, что они тоже образуют в водных системах типично холестерические фазы. Холестерик с хиральным катионным амфифилом получен недавно Гузнером и Лабесом<sup>134</sup>. Они синтезировали D-(2)-октиламмонийхлорид (D — OACl) и изучили водную систему, содержащую, кроме этого соединения, DACl и  $NH_4Cl$ . Холестерическая фаза  $Ch_D$  найдена при следующих концентрациях: D — OACl (17,7 %), DACl (36,6 %),  $NH_4Cl$  (5,9 %),  $H_2O$  (39,8 %). Холестерическая фаза существует в диапазоне температур 16 — 32,5 °C. Ниже образуется ламеллярная фаза, выше — изотропная. Холестерическая фаза образуется из смектической очень медленно. Для достижения термического равновесия необходимо несколько часов. Шаг спирали линейно растет с повышением температуры: при 16 °C он равен ~35 мкм, а при 32 °C — 45 мкм. Кроме того, шаг очень чувствителен к концентрации электролита: увеличение его концентрации вдвое уменьшает шаг спирали. Замена электролита и изменение pH среды тоже резко меняет шаг спирали. Кроме того, величину шага спирали можно управлять, добавляя оптически активную глюкозу.

Получен<sup>135</sup> хиральный нематик в системе N-додеканол-*l*-аланинат калия — DeOH —  $H_2O$ . На его примере методом ЯМР показано, что изменение концентрации амфифила и DeOH приводит к изменению размеров мицелл. Это сопровождается изменением шага спирали: с ростом концентрации амфифила шаг спирали растет, а с понижением концентрации DeOH — уменьшается.

В заключение этого раздела укажем на образование холестерической фазы в водном растворе полисахарида шизофилана<sup>136</sup>, который хотя и является лиотропным жидким кристаллом, но уже, вообще говоря, относится к высокомолекулярным соединениям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкие исследования лиотропных нематиков только начинаются. И хотя уже получены важные результаты, самое интересное еще впереди.

Прежде всего нужно установить связь между природой и строением составляющих систему молекул и возможностью образования тех или иных мезофаз. Сейчас, как во времена Лемана для термотропных жидких кристаллов, все лиотропные нематики получены случайно, и пока нет никакой руководящей идеи, которая указывала бы пути «молекулярного конструирования». Более частной, но очень важной задачей является получение неводных нематиков с большим электрическим сопротивлением. Эти системы дали бы возможность распространения на лиотропные нематики всего арсенала средств исследования диэлектрических и электрооптических свойств, внесших такой большой вклад в изучение термотропных жидких кристаллов.

Физика лиотропных нематиков, без сомнения, расширит наши представления о молекулярных механизмах всех физических свойств жидких кристаллов. Уже сейчас ясно, что при изучении упругих, диамагнитных, диэлектрических и оптических свойств лиотропных нематиков необходимо, кроме характеристик самих мицелл как целого, учитывать вклад, вносимый свойствами молекул амфифилов, противоионов, растворителя. Дальнейшие работы в этой области дадут возможность подойти вплотную к построению молекулярной физики жидких кристаллов.

Здесь важнейшими задачами являются построение законченной феноменологической теории физических свойств одноосных и двухосных нематиков, выяснение структуры мицелл и тех изменений, которые они претерпевают

при фазовых переходах, накопление экспериментальных данных по всему комплексу физических свойств, включая электрооптические свойства.

Исследования лиотропных нематиков по-настоящему только начинаются. Поэтому пока не ясно, какое практическое приложение они могут найти. Однако уже сейчас лиотропные нематики с успехом используются как растворители при изучении спектров ЯМР. Возможно, что они найдут применение как упорядоченные растворители, позволяющие управлять протекающими в них химическими реакциями.

НИИ органических полупродуктов и красителей,  
Москва

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winsor P. A.//*Chem. Rev.* 1968. V. 68. P. 1.
2. Ekwall P.//*Advances in Liquid Crystals*/Ed. G. H. Brown.— New York: Academic Press, 1975.— V. 1. P. 1.
3. Tartar H. V.//*J. Phys. Chem.* 1955. V. 59. P. 1195.
4. Tanford C.//*Ibidem.* 1974. V. 78. P. 2469.
5. Anacker E. W., Chose H. M.//*J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 3161.
6. Mazer N. A., Benedek G. B., Carey M. C.//*J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. P. 1075.
7. Young Ch. Y., Missel P. J., Mazer N. A., Benedek G. B., Carey M. C.//*Ibidem.* 1978. V. 82. P. 1375.
8. Hayashi Sh., Ikeda Sh.//*Ibidem.* 1980. V. 84. P. 744.
9. Reiss-Husson F., Luzzati V.//*Ibidem.* 1964. V. 68. P. 3504.
10. Stigter D., Williams R. J., Mysels K. J.//*Ibidem.* 1955. V. 59. P. 330.
11. Saupe A., Englert G.//*Phys. Rev. Lett.* 1963. V. 11. P. 462.
12. Lawson K. D., Flautt T. J.//*J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. P. 5489.
13. Black P. J., Lawson K. D., Flautt T. J.//*J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 542.
14. Black P. J., Lawson K. D., Flautt T. J.//*Mol. Cryst. and Liquid Cryst.* 1969. V. 7. P. 201.
15. Lindblom G., Lindman B.//*Ibidem.* 1973. V. 23. P. 45.
16. Long R. C., Goldstein J. H.//*Ibidem.* P. 137.
17. Barton S. A., Rasa M. A., Reeves L. W.//*J. Mag. Res.* 1973. V. 9. P. 45.
18. Reeves L. W., Riveros J. M., Spragg R. A., Vanin J. A.//*Mol. Phys.* 1973. V. 25. P. 9.
19. Reeves L. W., Sanches de Cara J., Suruki M., Tracey A. S.//*Ibidem.* P. 1481.
20. Reeves L. W., Tracey A. S.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 1198.
21. Den Otter G. J., Heuser W., MacLean C.//*J. Mag. Res.* 1974. V. 13. P. 11.
22. Diehl P., Tracey A. S.//*Can. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 2755.
23. Bailey D., Buckingham A. D., Fujiwara F., Reeves L. W.//*J. Mag. Res.* 1975. V. 18. P. 344.
24. Lee J., Reeves L. W.//*Can. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 161.
25. Khetrapal C. L., Kunwar A. C., Tracey A. S., Diehl P. *Nuclear Magnetic Resonance Studies in Lyotropic Liquid Crystals.*— Berlin: Springer-Verlag. 1975.
26. Long R. C., Babcock E. E., Goldstein J. H.//*J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 1165.
27. Long R. C.//*J. Mag. Res.* 1973. V. 12. P. 216.
28. Reeves L. W., Tracey M. M., Tracey A. S.//*J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 3799.
29. Веденов А. А., Левченко Е. Б.//*УФН.* 1983. Т. 141. С. 3.
30. Boden N., Bushby R. Y., Hardy C.//*J. de Phys. Lett.* 1985. Т. 46. P. 325.
31. Forrest S. J., Reeves L. W.//*Chem. Rev.* 1981. V. 81. P. 1.
32. Charvolin J., Hendrikx Y.//*Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order.*— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag. 1980.— P. 265.
33. Charvolin J.//*Nuovo Cimento.* 1984. Ser. D. V. 3. P. 3.
34. Imao T., Ikeda S.//*Mol. Cryst. and Liquid Cryst.* 1983. V. 101. P. 155.
35. Campbell J., Kuzma M., Labes M. M.//*Ibidem.* V. 95. P. 45.
36. Tiddy G. J.//*Abstracts of 10th Intern. Liquid Crystal Conference.*— York, England, 1984. — B-27.
37. Hendrikx Y., Charvolin J.//*J. de Phys.* 1981. Т. 42. P. 1427.
38. Bartolino R., Chiaraza T., Menti M., Compagnoni R.//*Phys. Rev. Ser. A.* 1982. V. 26. P. 1116.

39. Yu L. Y., Saupе A.//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4879.
40. Forrest B. J., Reeves L. W.//Ibidem. 1981. V. 103. P. 1641.
41. Charvolin J., Levelut A. M., Samulski E. T.//J. de Phys. Lett. 1979. T. 40. P. 587.
42. Figueiredo Neto A. M., Amaral L. Q.//Acta Cryst. Ser. A. 1983. V. 39. P. 651.
43. Figueiredo Neto A. M., Amaral L. Q.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 95. P. 129.
44. Hendrikx Y., Charvolin Y., Rawiso M., Liebert L., Holmes M. S.// J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3991.
45. Charvolin Y., Hendrikx Y., Rawiso M.//Surfactants in Solution/Eds K. L. Mittal, B. Lindman.—New York: Plenum Press, 1984.— P. 59.
46. Isolani P. S., Reeves L. W., Vanin J. A.//Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 1108.
47. Amaral L. Q., Pimentel C. A., Tavares M. R.//Acta Cryst. Ser. A. Suppl. 1978. V. 34. P. 188.
48. Amaral L. Q., Pimentel C. A., Tavares M. R., Vanin J. A.//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2940.
49. Galerne Y., Figueiredo Neto A. M., Liebert L.//Phys. Rev. Ser. A. 1985. V. 31. P. 4047.
50. Hendrikx Y., Charvolin Y., Rawiso M.//Ibidem. Ser. B. 1986. V. 33. P. 3534.
51. Holmes M. C., Charvolin J.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 810.
52. Amaral L. Q., Neto A. M. F.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 98. P. 285.
53. Holmes M. C., Boden N., Radley K.//Ibidem. V. 100. P. 93.
54. Boden N., Radley K., Holmes M. C.//Mol. Phys. 1981. V. 42. P. 493.
55. Menti M., Barbero G., Bartolino R., Chiaranza T., Simoni E.//Nuovo Cimento. Ser. D. 1984. V. 3. P. 30.
56. Laurent M., Hochapfel A., Viovy R.//<sup>32</sup>— P. 282.
57. Haven T., Armitage D., Saupе A.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 352.
58. Radley K.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. (Lett.). 1984. V. 102. P. 113.
59. Radley K., Reeves L. W.//Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 2998.
60. Radley K., Reeves L. W., Tracey A. S.//J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 174.
61. Boden N., Jackson P. H., McMullen K., Holmes M. C.//Chem. Phys. Lett. 1979. V. 65. P. 476.
62. Marcondes Helene M. E., Reeves L. W.//Ibidem. 1982. V. 89. P. 519.
63. Amaral L. Q.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 100. P. 85.
64. Де Жен П. Физика жидких кристаллов.— М.: Мир, 1977.— С. 97.
65. Lee J., Labes M. M.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1982. V. 84. P. 157.
66. Liebert L., Martinet A.//J. de Phys. Lett. 1979. T. 40. P. 363.
67. Гудиллов С. М., Китаева Е. Л., Сонин А. С.//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 537.
68. Charvolin J., Hendrikx Y.//J. de Phys. Lett. 1980. T. 41. P. 597.
69. Hui Y. M., Kusma M. R., Sun Miguel M., Labes M. M.//J. Chem. Phys. 1985. V. 3. P. 288.
70. Guyen E., Meyer R., Salan J.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1979. V. 54. P. 261.
71. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы.— М.: Мир, 1980.— С. 166.
72. Haven T., Radley K., Saupе A.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1981. V. 75. P. 87.
73. Гудиллов С. М., Сонин А. С.//ФТТ. 1986. Т. 28. С. 3145.
74. Fujiwara F. Y., Reeves L. W.//Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2178.
75. Photinos E. J., Yu L. J., Saupе A.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1981. V. 67. P. 277.
76. Boden N., Corne S. A., Jolley K. W.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 105. P. 99.
77. Photinos P. J., Saupе A.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 98. P. 91.
78. Freiser M. J.//Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 1041.
79. Shin Chuen-Shyr, Alben R.//J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 3055.
80. Alben R.//Ibidem 1973. V. 59. P. 4299.
81. Alben R.//Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. P. 778.
82. Saupе A., Boonbrahm P., Yu L. J.//J. Chem. Phys. 1983. V. 80. P. 7.
83. Saupе A.//Ibidem. 1981. V. 75. P. 5118.
84. Liu M.//Phys. Rev. Ser. A. 1981. V. 24. P. 2720.
85. Brand H., Pleiner H.//Ibidem. P. 2777.
86. Saslow W. M.//Ibidem. 1982. V. 25. P. 3350.

87. Govers E., Vertogen G.//Physica. Ser. A. 1985. V. 133. P. 337.
88. Yu L. J., Saupe A.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1000.
89. Figueiredo Neto A. M., Liebert L., Galerne Y.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3737.
90. Galerne J., Marcerou J. P.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 2109.
91. Galerne Y., Marcerou Y. P.//J. de Phys. 1985. T. 46. P. 589.
92. Meuti M., Chiaranza T., Bartolino R.//Sol. State Commun. 1983. V. 48. P. 751.
93. Rowell J. C., Phillips W. D., Melby L. R., Panar M.//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 3442.
94. Fujiwara F. Y., Reeves L. W.//Ibidem. 1980. V. 84. P. 653.
95. Chen D. M., Fujiwara F. Y., Reeves L. W.//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 2396.
96. Yu L. J., Saupe A.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1982. V. 80. P. 129.
97. Kuzma M., Saupe A.//Ibidem. 1983. V. 90. P. 349.
98. Forrest B. J., Reeves L. W.//Ibidem. 1980. V. 58. P. 233.
99. Mely B., Chervolin J., Keller P.//Chem. Phys. Lett. 1973. V. 15. P. 161.
100. Long R. C., Goldstein J. H.//J. Mag. Res. 1976. V. 23. P. 519.
101. Long R. C., Goldstein J. H.//Liquid Crystals and Ordered Fluids//Eds J. E. Johnson, R. S. Porter.—New York: Plenum Press, 1978.—V. 3. P. 271.
102. Seeling J., Niederberger W.//Biochemistry. 1974. V. 13. P. 1585.
103. Seeling A., Seeling J.//Ibidem. P. 4839.
104. Forrest B. J., Reeves L. W.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 90. P. 323.
105. Fujiwara F. Y., Reeves L. W.//J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 6790.
106. Acimis M., Reeves L. W.//Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 1542.
107. Reeves L. W., Tracey A. S.//J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 5729.
108. Tracey A. S., Diehl P.//Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 2283.
109. Marcondes Helene M. E., Forrest B. L., Reeves L. W.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1982. V. 88. P. 273.
110. Flory P. J.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1950. V. 234. P. 60.
111. Chen Zhong-Ying, Deutch J. M.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 2151.
112. Lee H., Labes M. M.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 91. P. 53.
113. Kumar S., Yu L. J., Litster J. D.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 1672.
114. Rosenblatt C., Kumar S., Litster L. D.//Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 29. P. 1010.
115. Rosenblatt C.//Phys. Rev. Ser. A. 1985. V. 32. P. 1115.
116. Rosenblatt C.//Ibidem. P. 1924.
117. Rosenblatt C., Zolty N.//J. de Phys. Lett. 1985. T. 46. P. 1191.
118. Larson B. D., Litster J. D.//Mol. and Cryst. and Liquid Cryst. 1984. V. 113. P. 13.
119. Boonbrahm P., Saupe A. J. //J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2076.
120. Cajas C. A., Swift J. B., Brand H. R.//Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 30. P. 1579.
121. Lacerda Santos M. B., Galerne Y., Durund G.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 787.
122. Radley K., Saupe A.//Mol. Phys. 1978. V. 35. P. 1405.
123. Alcantara M. R., De Melo M. V., Paoli Y. R., Vanin J. A.//J. Coll. Inter. Sci. 1983. V. 93. P. 560.
124. Figueiredo Neto A. M., Liebert L., Levelut A. M.//J. de Phys. 1984. T. 45. P. 1505.
125. Goldfarb D., Mosoley M. E., Labes M. M., Luz Z.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1982. V. 89. P. 119.
126. Lee H., Labes M. M.//Ibidem (Lett.). 1983. V. 82. P. 355.
127. Kuzma M., Lee H., Labes M. M.//Ibidem. V. 92. P. 81.
128. Figueiredo Neto A. M., Galerne Y., Liebert L.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3939.
129. Pleiner H., Brand H. R.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 1817.
130. Acimis M., Reeves L. W.//Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 1533.
131. Forrest B. J., Reeves L. W., Vist M. R., Rodger C., Marcondes Helene M. E.//J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 690.
132. Alcantara M. R., De Melo M. V. M. C., Paoli V. R., Vanin J. A.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 90. P. 335.
133. Covello P., Marcondes Helene M. E., Reeves L. W.//J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1469.
134. Goozner R. E., Labes M. M.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1985. V. 116. P. 309.

135. Tracey A. S., Radley K.//J. Phys. Chem. 19. 84V. 88. P. 6044.
136. Asakava T., Van K., Teramoto A.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1984. V. 116. P. 129.
137. Pleiner H., Brand H. R.//J. de Phys. 1985. T. 46. P. 615.
138. Sammon J., Zasadzinski J. A. N.//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2834.
139. Stefanov M., Saupe A.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1984. V. 108. P. 309.
140. Hurd A. J., Fraden S., Lonberg F., Meyer R.//J. de Phys. 1985. T. 46. P. 905.
141. Kurma C. R.//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 349.
142. Odijk T.//J. de Phys. 1987. V. 48. P. 125.
143. Lee H., Labes M.M.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1984. V. 108. P. 125.