

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 532.783

ТЕРМОТРОПНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Е. И. Ковшев, Л. М. Блинов, В. В. Титов

Рассмотрены структура, физические и физико-химические свойства термотропных жидких кристаллов. Особое внимание уделено связи химической структуры со свойствами мезогенов. Обсуждено влияние внешних воздействий на жидкокристаллические фазы. Освещены различные области применения жидких кристаллов и сформулированы требования к жидкокристаллическим материалам.

Библиография — 210 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	753
II. Структура и общие свойства	754
III. Анизотропия свойств	761
IV. Влияние внешних воздействий	767
V. Химическое строение и свойства	772
VI. Жидкокристаллические материалы	786
VII. Области применения	790

I. ВВЕДЕНИЕ

Многие из синтезированных органических соединений потенциально являются термотропными жидкими кристаллами¹, т. е. в определенном температурном интервале, переходя в жидкое состояние, сохраняют ориентационный, а по некоторым направлениям иногда и трансляционный дальний порядок расположения молекул, присущий кристаллам. На конец 1973 г. зарегистрировано более 5000 органических и металлоорганических соединений с мезоморфными (жидкокристаллическими) свойствами², и их количество постоянно увеличивается. Резко возросло в последние годы и число публикаций по жидким кристаллам. Так, по данным издательства LOCUS в 1968 г. вышло около 180 работ в этой области, а в 1973 г. — уже 700. За 1975 г. новый реферативный журнал Liquid Crystals Abstracts поместил рефераты около 900 статей и патентов. Такой возрастающий интерес к жидким кристаллам не случаен: именно в последнее время с использованием термотропных жидких кристаллов стало возможным визуальное наблюдение изменений температуры³ на 0,01—0,001°, а почти не потребляющие энергии жидкокристаллические индикаторы дали возможность выпустить на рынок электронные наручные часы с точностью хода в несколько секунд в год и

карманные электронные калькуляторы. Ежегодно открываются новые эффекты на жидких кристаллах, сулящие большие возможности в науке и технике.

Настоящий обзор ставит своей целью познакомить широкий круг химиков с основными идеями, развитыми в самые последние годы в этой интересной и практически важной области физики и химии конденсированной фазы. Наибольшее внимание в обзоре уделено химическим и физическим свойствам термотропных жидких кристаллов, связанным непосредственно с их применением в электрооптических устройствах, хотя по ходу изложения затрагиваются и смежные проблемы, касающиеся фундаментальных свойств жидких кристаллов и других областей их применения. Для более подробного ознакомления с отдельными вопросами, связанными с термотропными жидкими кристаллами, можно рекомендовать хорошо известную книгу Чистякова⁴, где приводятся подробные сведения по структуре, монографии и обзоры по химии⁵⁻⁹, физике и теории^{10, 11}, электрооптическим явлениям¹²⁻¹³, спектроскопии¹⁴, термографии¹⁵. Целая серия небольших обзоров по самым различным проблемам жидкокристаллического (ЖК) состояния опубликована в специальном выпуске Трудов Бунзеновского общества¹⁶.

II. СТРУКТУРА И ОБЩИЕ СВОЙСТВА

1. Классификация и структура

В настоящее время принято разделять термотропные жидкие кристаллы на три группы — нематические (нитеподобные), холестерические и смектические (мылоподобные), хотя один из основоположников номенклатуры Фридель¹⁷ не без основания считал холестерические жидкие кристаллы разновидностью нематических.

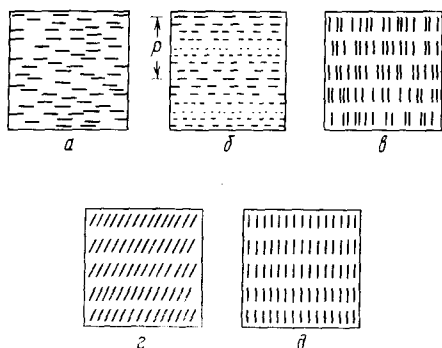


Рис. 1. Типы термотропных жидких кристаллов: а — нематический; б — холестерический; в, г, д — смектические; Р — шаг спирали

Следует отметить, что термин «смектические» не является специфическим: к этой группе относят все жидкие кристаллы, не являющиеся нематическими или холестерическими.

На рис. 1 дано схематическое изображение упаковки молекул, представленных в виде жестких палочек, в жидких кристаллах различных типов.

Образование ЖК-состояния можно определить экспериментально визуальным наблюдением за плавлением кристаллического вещества в капилляре. При этом виден переход в однородную мутную жидкость и затем, при другой

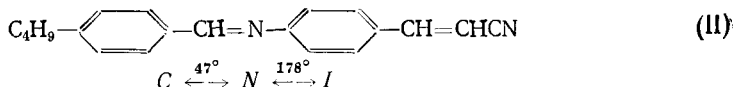
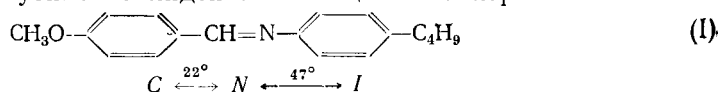
температуре, переход из ЖК-состояния в изотропную жидкость. Более совершенным методом является наблюдение за изменением фазового состояния образцов при нагревании (или охлаждении) с помощью поляризационного микроскопа. Чаще всего используется увеличение от 100 до 300. Наблюдаемые при этом картины (текстуры) можно использовать для идентификации типа мезофазы. Последний метод в сочетании с данными дифференциальной сканирующей калориметрии позволяет надежно идентифицировать наличие фазовых переходов, их температуры и теплоты. Точки фазовых переходов можно определить также по температурному изменению механических, оптических, электрических и других свойств. Типы мезофаз наиболее надежно определяются рентгенострук-

турными методами, но применяется также их идентификация по текстурным индивидуальным соединений или их смесей.

Нематические жидкие кристаллы (НЖК) имеют лишь ориентационную упорядоченность, т. е. в элементарном жидкокристаллическом образовании длинные оси молекул расположены приблизительно параллельно друг другу, молекулы могут свободно перемещаться в трех направлениях и вращаться вокруг длинной оси. В большом объеме НЖК представляют собой мутную сильно рассеивающую жидкость, в неориентированных слоях толщиной более 0,1 мм в скрещенных поляроидах можно наблюдать нитевидные образования (дисклинации), в более тонких слоях наблюдается шлирен-текстура с характерными узлами, или точками пересечения дисклинаций¹. Кроме нитевидной (шлирен), встречается также мраморная, псевдоизотропная и гомогенная текстуры*.

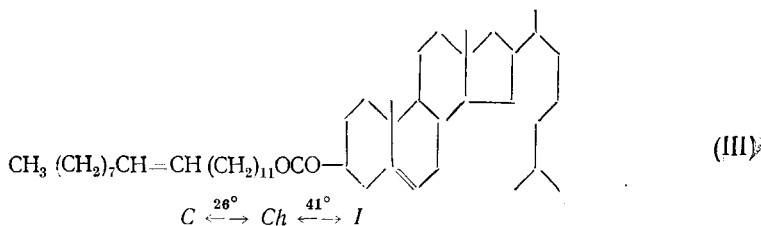
На ориентированных образцах («монокристаллах») можно наблюдать гомеотропную (псевдоизотропную) и гомогенную (планарную) текстуры в зависимости от направления длинных осей молекул (перпендикулярно стенкам кюветы в первом и параллельно — во втором случае).

Примерами НЖК могут служить *n*-метоксибензилиден-*n*'-бутиланилин¹⁸ (МББА) и *n*-бутилбензилиден-*n*'-аминоциннамонитрил¹⁹:



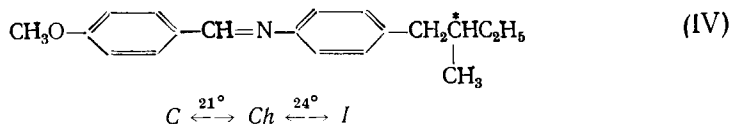
Здесь и далее *C*, *N*, *I* обозначают соответственно кристаллическую, нематическую и жидкую изотропную фазы, а цифры над стрелками указывают температуру (°C) соответствующего фазового перехода.

Холестерические жидкие кристаллы (ХЖК) образованы оптически активными молекулами (до недавнего времени почти исключительно эфирами холестерина) и отличаются тем, что направление длинных осей молекул в каждом последующем слое, состоящем из параллельно ориентированных и свободно перемещающихся в двух направлениях молекул, составляет с направлением осей молекул предыдущего слоя некоторый угол. При этом образуется спираль, шаг которой (*P*) зависит от природы молекул и внешних воздействий (см. рис. 1, б). Такая закрутка осей молекул приводит к селективному отражению света, причем длина волны максимума отражения меняется за счет изменения шага спирали, например, при небольшом изменении температуры. Ориентированные слои ХЖК образуют конфокальную и планарную (гомогенную) текстуры. В качестве примера ХЖК, бесцветного в кристаллическом и жидком изотропном состояниях и меняющего окраску (селективное отражение) по мере изменения температуры в жидкокристаллическом состоянии, можно привести холестерилэрукат²⁰ (*Ch* — обозначение холестерической фазы):



* Подробное описание и фотографии текстур см., например, в 4, 9.

В ХЖК относятся также так называемые «хиральные» нематики, имеющие строение типичных НЖК, но обладающие оптической активностью, например, *D*-(или *L*)-*n*-метоксибензилиден-*n'*-(2-метилбутил)-анилин ²¹:



Смектическая мезофаза *A* (*S_A*) представляет собой свободно перемежающиеся относительно друг друга слои, поверхности которых образованы концами расположенных ортогонально к поверхности и взаимно параллельных молекул (рис. 2а). Внутри слоя молекулы не имеют трансляционного порядка и могут двигаться свободно в двух направлениях

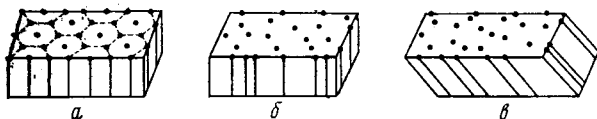
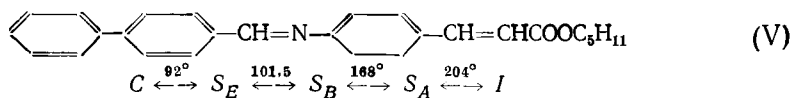


Рис. 2. Строение слоя смектического жидкого кристалла: а — *S_B*, б — *S_A*, в — *S_C*

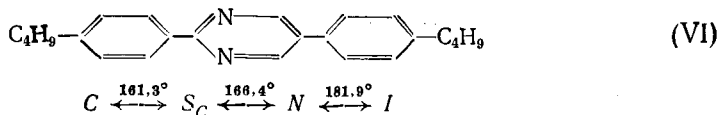
и вращаться вокруг длинной оси. Мезофаза *S_A* является наименее «организованной» среди смектических жидких кристаллов (СЖК) и может проявляться в конфокальной (веерного или полигонального типа), гомогенной, псевдоизотропной текстурах или в виде ступенчатых капель. Сделана попытка ²² более детальной классификации *S_A* в зависимости от кристаллографических свойств. Классификация учитывает, в частности, разновидность *S_A* мезофазы, в которой толщина слоя меньше длины молекулы, т. е. молекулы наклонены к плоскости слоя и вращаются по конусу. Отсутствие корреляции между вращением молекул в различных слоях приводит к усредненной структуре одноосного кристалла, в отличие от двуосной наклонной смектики *C*.

Модификация *S_A* является самой высокотемпературной из смектических фаз и при нагревании переходит в нематическую или холестерическую мезофазу, либо в изотропную жидкость. Примером жидкого кристалла этого типа может служить амиловый эфир *n*-фенилбензилиден-*n'*-аминокоричной кислоты ²³ при 168—204°:



Смектическая мезофаза *B* (*S_B*) представляет собой более упорядоченную, по сравнению с *S_A*, фазу. Молекулы в слоях *S_B*, оставаясь ортогональными плоскости слоя и параллельными друг другу, образуют упаковку гексагонального типа ²⁴ внутри слоя (рис. 2б).

Смектическая мезофаза *C* (*S_C*) аналогична мезофазе *S_A* с той разницей, что параллельные друг другу длинные оси молекул в слое расположены под углом к его поверхностям (рис. 2в). Мезофазу *S_C* образует, например, 2,5-ди(*n*-бутилфенил)пиразин ²⁵:



Как и для мезофазы S_A , отмечена возможность существования нескольких разновидностей мезофаз S_C , отличающихся углом наклона молекул ($>40^\circ$ для S_{C1} и $\leq 26^\circ$ для S_{C2}), его зависимостью от температуры, а также способностью перехода в другие модификации²².

Жидкокристаллические соединения, обладающие оптической активностью, например, *D*-(или *L*)-2-метилбутиловый эфир *n*-цетилоксибензилиден-*n'*-аминокоричной кислоты²⁶, могут образовать смектическую *C* хиральную мезофазу [$S_C(ch)$], в которой каждый последующий слой молекул повернут на некоторый угол относительно предыдущего, так что образуется закрученная структура с шагом P (рис. 3), обладающая при

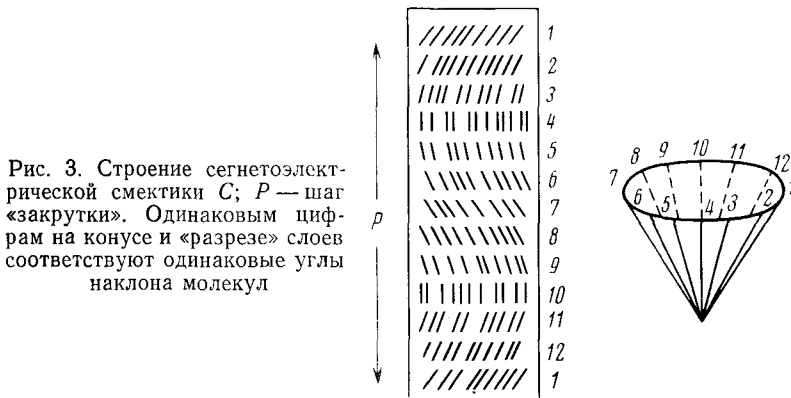
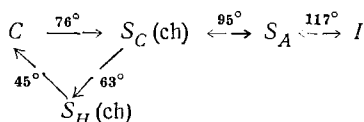
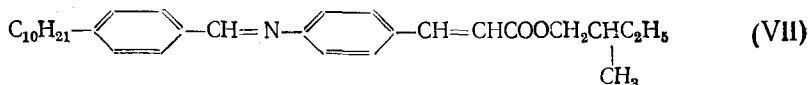
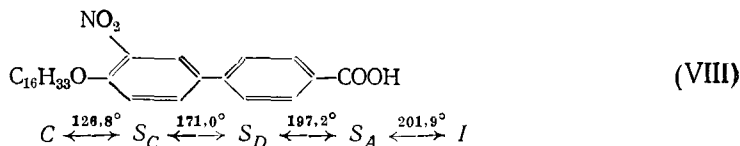


Рис. 3. Строение сегнетоэлектрической смектики *C*; P — шаг «закрутки». Одинаковым цифрам на конусе и «разрезе» слоев соответствуют одинаковые углы наклона молекул

наличии определенно ориентированных молекулярных диполей сегнетоэлектрическими свойствами²⁶:



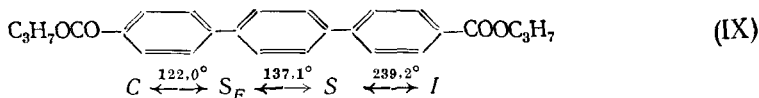
Смектическая мезофаза *D* (S_D) является оптически изотропной; рентгеноструктурный анализ не выявляет слоистой структуры, но указывает на существование квазикубической решетки. Этот тип СЖК отмечен лишь для нескольких соединений, например, 3'-нитро-4'-гексадецилокси-4-бифенилкарбоновой кислоты²⁷:



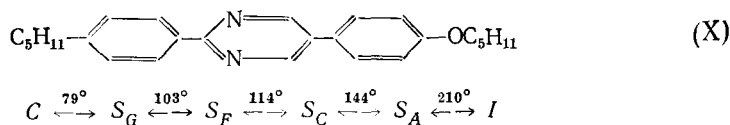
Кроме изотропной, мезофаза S_D может проявляться в мозаичной текстуре¹.

Смектическая мезофаза *E* (S_E) характеризуется весьма высокой, трехмерной степенью упорядоченности. Молекулы в слоях образуют орторомбическую решетку^{28,29} с отсутствием свободного вращения вокруг длинной оси. Мезофаза S_E может проявляться в мозаичной и псевдоизотропной текстурах. Кроме указанного выше примера (V), подробно изучена также мезофаза S_E дипропилового эфира *n*-терфенил-4,4'-дикарбо-

новой кислоты ²⁸:



Смектические мезофазы *F* и *G* (S_F и S_G) очень мало изучены. Обе имеют слоистую структуру, причем молекулы в слоях S_G имеют упорядоченное расположение. Для S_F отмечены ширен- и нарушенная конфокальная текстуры, а для S_G — мозаичная текстура. Примером СЖК, имеющего оба типа мезофазы, является 2-*n*-амилфенил-5-*n*-амилоксифенилпиридин ³⁰:



Смектическая мезофаза *H* (S_H) аналогична мезофазе S_B с той разницей, что длинные оси молекул расположены под углом к плоскостям слоя. Как и S_C -мезофаза, S_H -мезофаза, образованная оптически активными молекулами, имеет хиральную структуру $S_H(\text{ch})$ (VII), способную к спонтанной поляризации под влиянием внешних воздействий ²³.

Пластические кристаллы являются особым классом мезофазы, не относящимся к жидким кристаллам, однако иногда встречающимся при поиске жидкокристаллических соединений. Они были впервые охарактеризованы Тиммерманом ³¹ в 1935 г. Молекулы, образующие пластический кристалл, находятся постоянно в узлах кубической ³² (реже гексагональной) решетки, являясь, однако, ориентационно разупорядоченными, что приводит к изотропии оптических свойств, благодаря которой этот тип мезофазы долго оставался незамеченным для исследователей, использующих для определения мезофазы поляризационный микроскоп. Некоторые пластические кристаллы текут под действием собственного веса (перфторциклогексан), но большинство из них менее пластично, хотя их можно резать ножом или продавливать через небольшие отверстия. Пластическую мезофазу образуют некоторые тетраэдрические (CCl_4 , SiF_4 , SiMe_4), октаэдрические (Me_3CCMe_3 , Br_3CCBr_3 , Me_3CCOOH), циклические (циклобутан, циклогептатриен), мостиковые (камфара, борнеол, симметрициклодекан) соединения ³³, а также некоторые «классические» СЖК, например, 4'-*n*-гексадецилокси-3'-нитробифенилкарбоновая-4 кислота ²⁷.

Несмотря на значительное число работ, посвященных структуре жидких кристаллов и их взаимным превращениям, эти вопросы по-прежнему далеки от окончательного решения; систематические исследования по определению типов смектических жидких кристаллов стали проводиться лишь в последние годы ³⁴. Постоянно обнаруживаются новые явления, требующие детальных исследований, как например, обнаруженное Вайнштейном, Чистяковым и соавт. образование смектической мезофазы при смешивании нематических жидких кристаллов ³⁵.

2. Молекулярно-статистическое описание жидкокристаллического состояния

Количественно статистическое распределение молекул по ориентациям описывается рядом параметров, из которых важнейшим является параметр ориентационного порядка (или степень упорядоченности) S ,

введенный Цветковым³⁶:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle; \quad (1)$$

здесь θ — угол между осью индивидуальной молекулы ЖК и преимущественным направлением всего ансамбля, а усреднение проведено по всему ансамблю молекул (термическое среднее). Преимущественное направление совпадает с оптической осью жидкого монокристалла (для НЖК, смектики *A* или тонкого слоя ХЖК) либо с одной из оптических осей (наклонная смектика *C* и *H*). В соответствии с определением, $S=1$ для твердых кристаллов с параллельным расположением молекул и $S=0$ для изотропно-жидкой фазы. В жидком кристалле $0 < S < 1$ и уменьшается с увеличением температуры по мере приближения к изотропной фазе. Ценность параметра S состоит в том, что он легко определяется экспериментально³⁷ (из диамагнитных измерений, по дихроизму, из спектров ЯМР и т. д.).

Для более полного статистического описания молекулярного распределения вводят еще дисперсию D , являющуюся функцией $\cos^4 \theta$, и дополнительные параметры, определяемые через более высокие четные степени $\cos^n \theta$. Смысл параметра D легко понять, если сравнить два цилиндрических распределения молекул с одинаковым параметром S (см. рис. 4). Среднее значение $\cos^2 \theta$ в обоих случаях одинаково, но в одном случае имеется разброс (дисперсия) молекул относительно «средней» позиции, показанной на рис. 4а.

Центральное место в теории ЖК-состояния занимает вопрос о том, какими свойствами должны обладать молекулы, чтобы в веществе организовался дальний ориентационный порядок. Попытки вывести термодинамические характеристики ЖК из особенностей электронной структуры молекул предпринимались неоднократно. Автор работы³⁸ классифицирует уровни исследования структуры ЖК следующим образом:

а) простейший уровень *I* — молекулы рассматриваются как жесткие палочки;

б) уровень *II* — молекулы рассматриваются как плоские пластинки, палочки с диполями под углом к ним или комбинации тех и других;

в) на уровне *III* рассматривают реальное строение молекул.

Даже на уровне *I* остается много нерешенных вопросов, в частности определение величины S для НЖК и СЖК, угла наклона молекул в смектике *C*, степени связи между смектическими слоями и т. п. На уровне *II* основные проблемы связаны со способностью молекул к вращению, упорядоченностью диполей и т. д. На уровне *III* главным образом исследуются конформации алкильных цепей, ориентация одних молекулярных фрагментов относительно других, внутренние вращения и т. д.

Недостаток рассмотрения молекул как жестких палочек следует из весьма наглядных экспериментов по зондированию СЖК с помощью спиновых меток^{10, 39}. Если метка принадлежит ароматическому скелету молекулы, степень ее упорядоченности S оказывается большой. Для той же метки в алкильном хвосте практически $S \rightarrow 0$. Таким образом алкильные «хвосты» как бы «расплавлены», лабильны, и это объясняет «мыл-



Рис. 4. Гипотетическое распределение молекул с сохранением цилиндрической симметрии и одного и того же параметра S : а — дисперсия отсутствует; б — дисперсия имеет место

кость» СЖК (т. е. легкость скольжения одних слоев относительно других).

И однако даже на уровне *I* были получены весьма важные качественные результаты, главным образом для НЖК, которые являются в какой-то мере модельной системой и для других ЖК-фаз. Показано, в частности⁴⁰, что определяющую роль в организации нематического порядка играют дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) силы притяжения между молекулами. Существенны также и стерические силы отталкивания⁴¹. Наиболее важной молекулярной характеристикой, определяющей тенденцию конкретного вещества к образованию ЖК-состояния, является анизотропия электронной поляризуемости. В этом смысле предпочтительнее длинные палочкообразные молекулы с расположенными в ряд ароматическими и гетероароматическими кольцами. Положительным фактором является наличие цепи сопряжения вдоль молекулярного скелета, поскольку оно увеличивает продольную компоненту поляризуемости. Наличие у молекул постоянного дипольного момента, по-видимому, не коррелирует со способностью вещества образовывать нематические жидкие кристаллы^{5, 41}. Весьма существенной является также длина и строение концевых групп (стерический фактор). Теория⁴⁰ в согласии с опытом предсказала наличие фазового перехода первого рода между нематическим и изотропно-жидким состоянием, а также правильную температурную зависимость параметра ориентационного порядка.

Интересный критерий, характеризующий способность вещества образовывать мезоморфное состояние, предлагает Огородник⁴², основываясь на экспериментах по комбинационному рассеянию света. Он считает, что нематическую фазу могут иметь лишь те соединения, которые в твердом состоянии образуют несколько кристаллических (иногда метастабильных) модификаций. В этом случае в мезоморфном состоянии структурный порядок определяется суперпозицией «твердокристаллических кластеров» различной модификации. Общность этого утверждения пока нуждается в экспериментальной проверке.

Хотя «закрученность» структуры ХЖК обусловлена хиральностью (зеркальной асимметрией) составляющих ее молекул, оказывается, нет четкой корреляции между направлением вращения холестерической спирали и знаком вращения индивидуальных молекул⁴³. Попытка объяснить тенденцию к образованию закрученной структуры ХЖК путем учета электрического диполь-квадрупольного взаимодействия между молекулами в рамках подхода Майера — Заупе предпринята Гуссенсом^{44*}. Вычисленный им порядок величины шага спирали согласуется с экспериментом. С помощью теории Гуссенса можно объяснить также и температурную зависимость увеличения шага, если учесть температурную зависимость степени упорядоченности⁴⁵.

Существует другое объяснение закрученности структуры ХЖК и температурной зависимости шага спирали, основанное на учете ангармонизма сил молекулярного взаимодействия⁴⁶. Однако в этом случае объясняется лишь увеличение шага спирали с уменьшением температуры, что имеет место только вблизи (на температурной шкале) со смектическими фазами, а этот факт, в принципе, можно объяснить и за счет образования зародышей (кластеров) смектической фазы в холестерической.

Приводится еще одно объяснение⁴⁷ возникновения холестерической фазы вследствие дальнодействующих ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между молекулами. В этой модели холестерическую фазу мо-

* Следует отметить, что оптическая активность индивидуальных молекул обусловлена внутримолекулярными взаимодействиями типа «электрический диполь — магнитный диполь» и, следовательно, имеет другую природу.

гут образовывать даже зеркально-симметричные (оптически неактивные) молекулы. Последний, весьма нетривиальный случай пока не нашел экспериментального подтверждения.

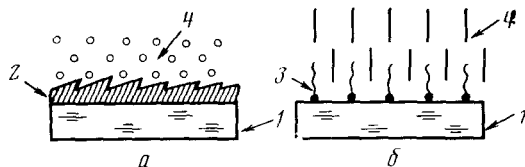
Первые попытки обобщения подхода Майера — Заупе⁴⁰ на случай смектической фазы *A* предприняты в^{48, 49} путем введения двух параметров порядка — ориентационного (как в НЖК) и трансляционного. Молекулярно-статистическая теория более сложных видов смектики (*C*, *B* и *H*) развита совсем недавно⁵⁰. При этом молекулы рассматриваются как жесткие палочки, и приходится учесть взаимодействия между постоянными диполями отдельных фрагментов молекул и записать в определенной форме потенциал отталкивания молекул внутри одного смектического слоя. Взаимодействием между слоями пренебрегается. В приближении молекулярного поля теоретически предсказано⁵⁰ наличие фазовых переходов второго рода между фазами *A* и *C*, а также *B* и *H*; переходы между любыми другими парами мезофаз — первого рода. В соответствии с теорией⁵⁰, смектика *A* и *B* характеризуется свободным вращением молекул вокруг длинных осей; в смектике *C* и *H*, где молекулы наклонены к смектическим осям, свободного вращения нет, а диполи ориентированы определенным образом. Предложенная картина подвергалась критике^{38, 51}. Экспериментальных данных, подтверждающих или опровергающих теоретическое рассмотрение⁵⁰, пока недостаточно.

III. АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ

1. Ориентация молекул

Жидкий кристалл, налитый в пробирку, представляет собой макроскопически однородный «поликристаллический» образец (мутная жидкость). Чтобы изучать анизотропию свойств жидкого кристалла, необходимо изготовить «монокристалл». Это можно сделать, ориентируя весь молекулярный ансамбль либо внешним полем, либо за счет граничных условий на стенках микроюветы. Во втором случае различают планарную и гомеотропную ориентации (см. главу II, раздел 1). Коль скоро ориентация молекул на границе жестко задана, остальным молекулам энергетически выгоднее всего выстроиться параллельно первым (отклонение от заданной ориентации вызовет увеличение упругой энергии).

Рис. 5. Ориентация ЖК поверхностью: *a* — планарная, *б* — гомеотропная; 1 — подложка, 2 — косо напыленная пленка металла, 3 — молекулы ПАВ, 4 — палочкообразные молекулы ЖК



Для планарной ориентации жидких кристаллов обычно используют микрорельеф поверхности стекла (или электродов) с характерным размером⁵² порядка 10 Å. Для этого стенки натирают тканью или полируют в определенном направлении (метод Шатлена⁵³) либо используют косо напыленные слои металлов или диэлектриков⁵⁴. Для гомеотропной ориентации, как правило, используют мономолекулярные слои поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как лецитин, алкоксибензойные кислоты, полиамидные смолы либо кремнийорганические соединения⁵⁵. На рис. 5 схематически показаны два основных способа ориентации жидких кристаллов: а) планарная ориентация за счет микрорельефа косо напыленной пленки металла и б) гомеотропная ориентация за счет пленки

ПАВ. Можно строго показать, что той и другой конфигурации соответствует минимум упругой энергии ЖК⁵².

Если имеется жидкий монокристалл, то практически все его свойства анизотропны, причем анизотропия выражена тем сильнее, чем выше степень упорядоченности S . Следует отметить, что величина S имеет смысл только для монокристалла и является термодинамической характеристикой, зависящей от свойств вещества и температуры, но в первом приближении не зависящей от ориентирующего агента¹¹. Так, если монокристалл вещества с определенным значением S удалось получить с помощью магнитного поля напряженностью 1 кГс, то увеличение поля до 20 кГс не приведет к увеличению S ⁵⁶. Неполную ориентацию образца (когда нет монокристалла) в принципе можно описывать другим параметром — степенью ориентации, но смысла фундаментальной характеристики вещества этот параметр не имеет. Мы вынуждены подробно останавливаться на этом потому, что вплоть до сего времени публикуется много работ, где физические характеристики вещества определяются на неориентированных образцах. При этом происходит потеря информации в той же степени, как и при замене твердого монокристалла на поликристаллический порошок.

2. Анизотропия электрических и магнитных свойств

На рис. 6а приведена типичная зависимость от температуры степени упорядоченности НЖК. Температурный ход анизотропии диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$ ^{*}, а также электронной части диэлектриче-

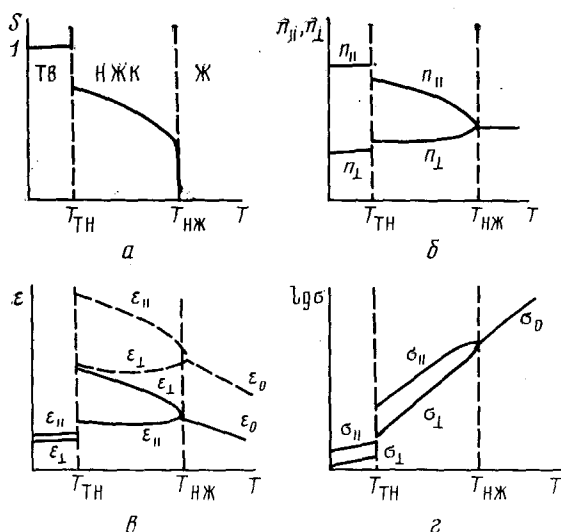


Рис. 6. Характерные температурные зависимости степени упорядоченности (а), показателей преломления (б), диэлектрической постоянной (в) и электропроводности (г) нематических ЖК; $T_{ТН}$, $T_{НЖ}$ — температуры фазовых переходов «твердое тело — нематик» и «нематик — изотропная жидкость»

ской восприимчивости $\Delta\alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp}$ полностью определяется температурной зависимостью S и может быть вычислен через анизотропию этих параметров в твердой фазе:

$$\Delta\chi_{НЖК} = S \Delta\chi_{ТВ}; \quad \Delta\alpha_{НЖК} = S \Delta\alpha_{ТВ} \quad (2)$$

Средние значения $\bar{\chi}$ и $\bar{\alpha}$ в жидкокристаллической фазе равны значениям χ_i и α_i для изотропной фазы (с точностью до температурного хода χ и α), и в силу цилиндрической симметрии распределения молекул в НЖК

* Индексы относятся к направлениям параллельно и перпендикулярно длинным молекулярным осям («директору» НЖК).

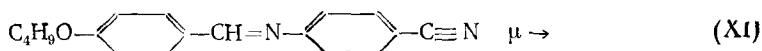
справедливы соотношения:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) \approx \chi_i; \quad \bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \approx \alpha_i \quad (3)$$

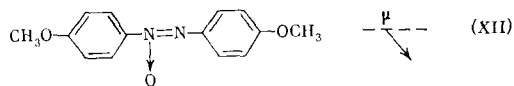
Более сложные формулы имеют место для анизотропии показателей преломления ($\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$), связанных с α_{\parallel} и α_{\perp} соотношениями Лоренца — Лоренца⁵⁷, полной диэлектрической проницаемости ($\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$), включающей в себя ориентационную компоненту⁵⁸ и анизотропии электропроводности ($\Delta \sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$). Однако сохраняется общая закономерность монотонного снижения всех этих величин: $\Delta n, \Delta \epsilon, \Delta \sigma \rightarrow 0$ при $S \rightarrow 0$. На рис. 6б—г приведены типичные температурные зависимости продольных и поперечных компонент коэффициентов преломления, диэлектрических постоянных и электропроводности НЖК.

Следует отметить, что $\Delta \chi, \Delta n > 0$ во всех известных НЖК и СЖК в соответствии с анизотропией магнитной и электронной компонент электрической поляризуемости продолговатых молекул. В то же время знак $\Delta \sigma$ различен для НЖК и СЖК. В НЖК (за исключением температурного диапазона вблизи смектической фазы, где имеются зародыши смектического порядка) $\Delta \sigma > 0$, поскольку движение носителей заряда (ионов) в направлении длинных осей молекул осуществляется легче; в СЖК подвижность ионов выше для направления вдоль смектических слоев, т. е. перпендикулярно осям молекул, и потому $\Delta \sigma < 0$.

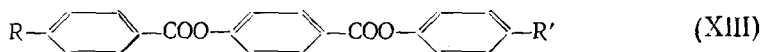
Диэлектрическая анизотропия НЖК может быть как положительной (см. рис. 6в, сплошные кривые), так и отрицательной (рис. 6, пунктирные кривые). Это определяется компонентами ориентационной поляризуемости и зависит от соотношения между анизотропией электронной поляризуемости молекулы и величиной постоянного дипольного момента (μ), а также угла β между дипольным моментом и длинной осью молекулы⁵⁸. Величина $\Delta \epsilon > 0$ характерна для молекул с продольным дипольным моментом (т. е. при $\beta \rightarrow 0$), например, для (XI):



Случай $\Delta \epsilon < 0$ реализуется, когда угол β достаточно велик, например, у *n*-азоксианизола



где $\beta \approx 60^\circ$. С увеличением частоты электрического поля величины ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} обнаруживают дисперсию, причем в различных частотных интервалах⁵⁹. Дисперсия ϵ_{\perp} проявляется на частотах, соизмеримых с частотой вращения молекул вокруг длинной оси ($f_D^{\perp} \approx 10^8$ гц); дисперсия ϵ_{\parallel} имеет место на существенно более низких частотах. Например, для длинных молекул⁶⁰ типа (XIII) частота $f_D^{\parallel} \approx 10^4$ гц и определяется затрудненным вращением молекул вокруг короткой оси:



Вследствие наличия дисперсии ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} знак $\Delta \epsilon$ может измениться в разных частотных интервалах с положительного на отрицательный¹². Это свойство может быть использовано в электрооптических устройствах на основе полевых эффектов для уменьшения времени выключения.

Диэлектрическая анизотропия СЖК может изменить знак в зависимости от температуры, что объясняют парными корреляциями соседних диполей⁶¹.

Для локальной (в пределах толщины слоя, много меньшей шага спирали) анизотропии электрических свойств ХЖК характерны те же закономерности, что и для НЖК (например, могут быть вещества с $\epsilon_{||}-\epsilon_{\perp}<0$ и $\epsilon_{||}-\epsilon_{\perp}>0$). Иногда, правда, вводят параметры анизотропии, описывающие макроскопический образец со спиральной структурой. Тогда компоненты ϵ_h и σ_h , параллельные и перпендикулярные оси спирали, связаны с компонентами $\epsilon_{||}$, ϵ_{\perp} и $\sigma_{||}$, σ_{\perp} следующими очевидными соотношениями:

$$\epsilon_{||h}=\epsilon_{\perp}; \quad \epsilon_{\perp h}=\frac{1}{2}(\epsilon_{||}+\epsilon_{\perp}); \quad \sigma_{||h}=\sigma_{\perp}; \quad \sigma_{\perp h}=\frac{1}{2}(\sigma_{||}+\sigma_{\perp}) \quad (4)$$

3. Упругие свойства

Упругие свойства обычной жидкости можно охарактеризовать одним параметром — сжимаемостью. Никакие изгибы, сдвиги, кручения «жидкого стержня» не изменят его упругой энергии. В случае анизотропной жидкости ситуация иная. Например, для НЖК можно представить три совершенно различные деформации: продольного изгиба (*bend*), поперечного изгиба (*splay*) и кручения (*torsion*), для краткости *B*-, *S*- и *T*-деформации¹². На рис. 7 изображены эти три вида деформации, характе-

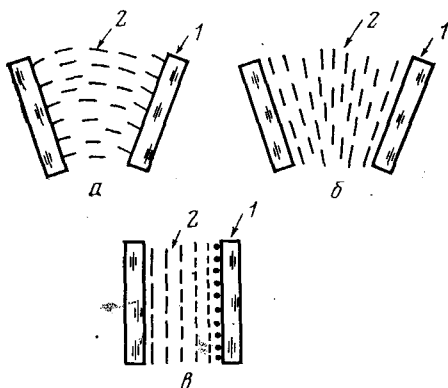


Рис. 7. Типы деформаций нематических ЖК: а — *B*-, б — *S*-, в — *T*-деформация; 1 — ориентирующая подложка, 2 — молекулы ЖК

ризующиеся соответственно модулями упругости K_{33} , K_{11} , K_{22} , порядок величины которых составляет $10^{-7} \div 10^{-6}$ дин. Упругая сила, требуемая для деформации, пропорциональна деформации, т. е. градиенту угла поворота одних молекул относительно других:

$$F_{\text{упр}} = K_{ii} \frac{\partial \varphi}{\partial z}; \quad (5)$$

упругая энергия выражается квадратичной формой:

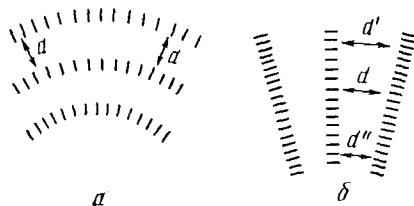
$$g_{\text{упр}} = \frac{1}{2} K_{ii} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \quad (6)$$

Может быть получен строгий вид выражения для упругой энергии комбинированной деформации⁶². Экспериментально коэффициенты упругости обычно определяются из электрооптического эксперимента⁶³. Предпринимались также попытки вывести температурные зависимости модулей упругости, исходя из молекулярно-статистической теории⁶⁴. Для

холестерических ЖК вводятся те же модули упругости, что и для НЖК.

Со смектическими ЖК дело обстоит иначе⁶⁵. Рассмотрим простейший вид смектики — смектику А. В этом случае модули упругости для *B*- и *T*-деформации стремятся к бесконечности, конечным остается только значение модуля K_{11} . Это объясняется тем, что смектика А «сопротивляется» любой деформации, при которой изменяется расстояние между смектическими слоями. Сравним, например, *S*- и *B*-деформацию (рис. 8).

Рис. 8. *S*-Деформация (а) и гипотетическая *B*-деформация (б) смектики А



В первом случае смектические слои изогнуты, но молекулы по-прежнему перпендикулярны им, а расстояние d между слоями неизменно. Деформация описывается конечным значением модуля K_{11} . Во втором случае для деформации требуется изменить межслойное расстояние. Этого сделать не удастся, что и выражается условием $K_{33} \rightarrow \infty$. *T*-Деформация также затруднена: это легко представить себе, если мысленно попытаться скрутить винтом стопку тонких пластинок. С другой стороны, в отличие от НЖК, для смектики А имеет смысл ввести коэффициент сжимаемости \bar{B} , описывающий увеличение или уменьшение межслойных расстояний. Этот вид деформации не связан с положением «директора», и упругая энергия задается членом вида

$$g_{\text{упр}} = \frac{1}{2} \bar{B} \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2, \quad (7)$$

где U — смещение смектического слоя вдоль координаты z , нормальной к слою. По размерности и порядку величина \bar{B} совпадает с коэффициентами сжимаемости обычных жидкостей. Интересно отметить, что в нематических фазах, соседствующих на температурной шкале со смектикой А, с уменьшением температуры наблюдается расхожимость модулей *B*- и *T*-деформаций ($K_{33}, K_{22} \rightarrow \infty$) по мере приближения этих фаз к точке фазового перехода в смектику А; это явление объясняется механизмом образования зародышей смектического порядка в нематической фазе.

Модуль K_{22} в ХЖК также стремится к бесконечности по мере приближения (с изменением температуры) к соседней смектической фазе⁶⁶.

Теория упругости для других видов смектики очень сложна. Так, например, простейшее описание смектики С требует введения десяти коэффициентов упругости (коэффициент \bar{B} и 9 модулей¹⁰, связанных с ориентацией «директора» и по порядку величины равных 10^{-6} дин).

4. Вязкостные характеристики

Вязкость жидкого кристалла зависит от того, как расположен «директор» относительно градиента скорости потока. Это было известно давно⁶⁷, но только в последнее время в работах Лесли и Эриксона⁶⁸ было показано, что вязкие свойства нематического ЖК можно полностью описать пятью независимыми коэффициентами α_i ($i=1 \dots 5$) — коэффициентами Лесли. С помощью экспериментов по релеевскому рассеянию света и по вытеканию НЖК из капилляра удалось определить

набор коэффициентов α_i для *n*-азоксианизола⁶⁹ (XII) и МББА⁷⁰ (I). Особенной наглядностью отличаются эксперименты Гевиллера. Он исследовал скорость вытекания НЖК из капилляра прямоугольного сечения $50 \times 40 \times 0,4$ мм), помещенного в магнитное поле (до 4 кГс), задающего ориентацию молекул НЖК (это можно сделать только при очень малых скоростях вытекания, когда ориентирующее действие потока незначительно по сравнению с действием поля). На рис. 9 показана геометрия опыта. Соответствующие коэффициенты вязкости оказались равными (в сантипуазах) $\eta_1 = 103$, $\eta_2 = 23,8$, $\eta_3 = 41,6$. Из этих коэффициентов и по данным дополнительного опыта по измерению угла ориентации молекул

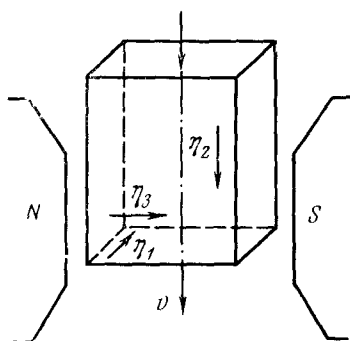


Рис. 9

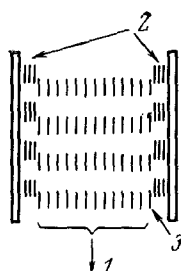


Рис. 10

Рис. 9. Геометрия эксперимента Гевиллера. Направление «директора», соответствующее измеряемым коэффициентам вязкости η_1 и η_3 , задается магнитным полем; направление «директора», соответствующее измеряемому коэффициенту η_2 , задается потоком вещества v при выключенном поле и увеличенной скорости вытекания; направления ориентации молекул обозначены стрелками

Рис. 10. Вытекание смектики А из капилляра: 1 — вытекающий столб жидкости; 2 — пристеночный фиксированный слой; 3 — место разрыва смектических слоев

потоком ($\lg^2 \theta = \alpha_3 / \alpha_2$) Гевиллер определил все коэффициенты Лесли. Большая анизотропия вязкости НЖК (например, $\eta_1 / \eta_2 \approx 4$) приводит и к заметной анизотропии подвижности примесных ионов и, следовательно, к анизотропии электропроводности⁷¹ ($\sigma_{||} / \sigma_{\perp} \approx 1-2$).

Для ХЖК и СЖК экспериментально наблюдаются anomalously большие коэффициенты вязкости (при измерениях в капиллярах), хотя коэффициенты Лесли у них того же порядка, что и для НЖК (из данных по рассеянию света). Это увеличение наблюдаемых (кажущихся) коэффициентов вязкости Хелфрих⁷² объясняет эффектом «проникания» (текущий ЖК проникает сквозь спиральную или слоистую «конструкцию», заданную граничными условиями на стенках капилляра). В случае ХЖК это можно представить наглядно следующим образом: допустим, мы пытаемся вытолкнуть хорошо смазанный винт с большим шагом нарезки из резьбового отверстия — он может выпасть, если будет поворачиваться. Сила давления расходуется на вращение винта, скорость поступательного движения винта мала. Так и «директор» ХЖК, для которого граничными условиями задана спиральная ориентация молекул на стенке круглого капилляра, вынужден вращаться по мере вытекания вещества из капилляра. При этом за счет трения эффективный коэффициент вязкости может увеличиться на 5 порядков. В случае смектических

жидких кристаллов вещество при вытекании должно «продавливать» смектические слои (рис. 10), положение которых на стенке капилляра фиксировано. Здесь мы имеем пример непуазейлевского и неньютоновского течения жидкости. При неопределенной ориентации ХЖК и СЖК относительно капилляра (что и бывает в большинстве опытов) величины кажущихся коэффициентов вязкости практически произвольны (в диапазоне 5 порядков величины).

IV. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

1. Общие соображения

Молекулы веществ, образующих жидкие кристаллы, сами по себе не обладают какими-либо аномальными свойствами. Например, при температурах, заметно превышающих точку прояснения нематических ЖК, мы имеем дело с обычными жидкостями, постоянная Керра для которых не больше, чем у нитробензола (исключение составляет температурная область изотропной фазы вблизи точки перехода, где постоянная Керра может увеличиваться, уменьшаться и даже изменять знак за счет ближнего порядка в расположении молекул⁷³). Точно так же эфиры холестерина в изотропной фазе имеют ту же величину удельного оптического вращения, что и оптически активные жидкости (спирты, сахара и т. д.), не обнаруживающие ЖК-фаз. Дипольные моменты, компоненты электрической и магнитной восприимчивостей молекул также имеют одинаковый порядок величины для мезогенных и немезогенных веществ.

Уникальность свойств жидких кристаллов, а именно их высокая чувствительность к внешним воздействиям, определяется весьма тонкими межмолекулярными взаимодействиями, обуславливающими дальний ориентационный порядок расположения молекул. Какие конкретные молекулярные характеристики отвечают за тенденцию молекул к образованию упорядоченного состояния — это основной вопрос молекулярно-статистической теории ЖК, который пока еще далек от решения. Но коль скоро дальний порядок установился, причем степень упорядоченности зависит от внешних воздействий, появляется зависимость от последних величины анизотропии практически всех параметров ЖК. Примером может служить зависимость шага спирали ХЖК от температуры или поля или зависимость оптической анизотропии НЖК от давления. Кроме того, основой многих электро- и магнетооптических явлений является переориентация «директора» (без изменения степени упорядоченности). Этот процесс изменения оптических свойств разбивается на три стадии:

а) за счет большой (как у твердых кристаллов) анизотропии электрических параметров ($\Delta\epsilon$, $\Delta\sigma$, $\Delta\chi$) «директор» ЖК «сцепляется» с внешним полем: со стороны поля на молекулы ЖК действует ориентирующий момент. Например, в магнитном поле оси молекул стремятся стать вдоль по полю;

б) так как жидкий кристалл — жидкость, переориентация молекул в условиях конкуренции с упругими силами действительно происходит (в некоторых случаях эта переориентация сопровождается и переносом масс жидкости — потоком);

в) изменение ориентации легко фиксируется оптически за счет большой анизотропии оптических свойств (показателей преломления и поглощения).

2. Примеры электро- и магнетооптических эффектов

Чтобы упростить рассмотрение трех наиболее характерных эффектов (переход Фредерикса в НЖК, раскрутка спирали ХЖК и волнообразная неустойчивость в СЖК), будем считать жидкий кристалл чистым диэлектриком, через который ток не течет. Реально этого достичь нельзя, так как даже при самой тщательной очистке в ЖК остается некоторое количество ионных примесей, которые дадут заметную ($\sigma \approx 10^{-12} \div 10^{-14}$ (ом·см) $^{-1}$) ионную электропроводность. При идеальной очистке ионы все равно могли бы рождаться за счет инжекции электронов из электрода с последующим их «захватом» нейтральными молекулами вещества. В некоторых работах можно встретиться с интерпретацией вольт-амперных характеристик в ЖК через электронный механизм электропроводности. Эти представления ошибочны, так как электронная проводимость ЖК чрезвычайно низка; по порядку величины она должна быть соизмерима с собственной электропроводностью беспримесных органических диэлектриков, таких как антрацен или нафталин. В настоящее время нельзя даже определенно сказать, какие это величины; расчеты дают значения $\sigma < 10^{-19}$ (ом·см) $^{-1}$. Экспериментально электронные токи в жидких диэлектриках удается наблюдать лишь в экзотических условиях импульсной фотопроводимости на веществах с очень малым сродством к электрону⁷⁴. В обычных условиях мы всегда имеем дело с ионным током, хотя носители заряда (ионы) могут и не быть собственными, а рождаться вблизи электродов за счет инжекции или эксклюзии электронов. В этом случае на электроде идет электрохимический процесс.

а. Переход Фредерикса в НЖК.

Рассмотрим теперь простейший пример переориентации НЖК в электрическом или магнитном поле — переход Фредерикса⁷⁵. Пусть микрокувета, изображенная на рис. 11а, заполнена жидким кристаллом —

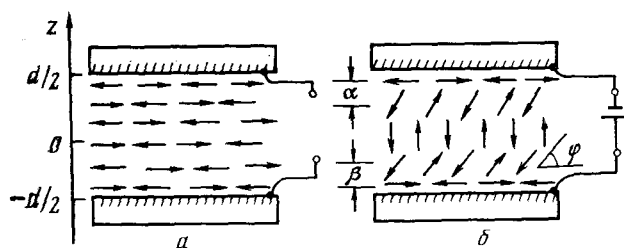


Рис. 11. Иллюстрация эффекта Фредерикса в нематических ЖК: а — исходная ориентация молекул; б — ориентация молекул при напряжении, превышающем пороговое

n-бутоксифенилиден-*n'*-циананилином (XI) и поддерживается при температуре, соответствующей нематическому интервалу данного соединения (64—103°С). Благодаря цианогруппе молекула (XI) имеет дипольный момент $\mu \approx 4,5 D$, направленный вдоль ее длинной оси⁷⁶, и, как следствие этого, продольная (вдоль оси ориентации молекул) компонента статической диэлектрической постоянной вещества существенно превышает поперечную: $\epsilon_{||} \approx 25$, $\epsilon_{\perp} \approx 7$. Пусть стекла микрокуветы обработаны так, что молекулы ближайшего слоя ЖК жестко фиксированы параллельно стеклу (планарная ориентация) и не меняют своей ориентации ни при каких обстоятельствах. При наложении электрического поля на молекулы ЖК будет действовать вращающий момент, стремящийся переориентировать их таким образом, чтобы направление максимальной составляющей диэлектрической постоянной совпало с направлением поля. Это происходит потому, что индуцированная в диэлектрике поля-

ризация (дипольный момент единицы объема) пропорциональна ε ; следовательно, поляризация больше для направления вдоль $\varepsilon_{||}$. Следовательно, взаимодействие индуцированного момента с внешним полем приводит к повороту оптической оси монокристалла; исключение составляют прилегающие к стенке молекулы. Доля ориентированных диполей составляет $\sim \exp(-\mu E/kT) \approx 10^{-4} - 10^{-2}$ при типичных значениях напряженности поля. По полю ориентируется «директор» ансамбля взаимодействующих молекул, т. е. продольная ось их цилиндрического распределения. Повороту молекулярного ансамбля противодействует упругая энергия взаимодействия молекул (уравнение (6)). На рис. 11б можно видеть области α и β , где молекулы вынуждены отрываться от своих соседей, хотя они «предпочли бы» остаться им параллельными. Конкуренция диэлектрического $((1/4\pi)\Delta\varepsilon E^2)$ и упругого $(K_{11}\partial^2\varphi/\partial z^2)$ моментов приводит к тому, что деформация носит пороговый характер. Пороговое напряжение составляет

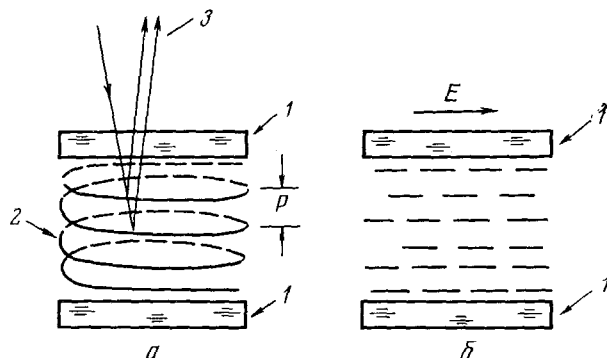
$$v_0 = \pi \sqrt{4\pi K_{11}/\Delta\varepsilon} \quad (8)$$

Деформация начинается с середины слоя ($z=0$) и с увеличением напряженности поля распространяется к электродам, захватывая все новые слои молекул. В предельно большом поле практически все молекулы, за исключением прилегающих к электроду, переориентированы перпендикулярно электродам, что легко наблюдать оптически по исчезновению двулучепреломления слоя ЖК. Рассматривая кинетику этого процесса с учетом момента вязкого трения для «директора» (дополнительно к диэлектрическому и упругому), можно получить выражения для времен реакции и релаксации данного процесса¹². Примерно такая же картина имеет место для закрученной («твист») структуры НЖК (на противоположных электродах направления «директора» перпендикулярны друг другу), а также для НЖК с $\varepsilon_{||} < \varepsilon_{\perp}$, если исходная ориентация гомеотропна.

б. Фазовый переход ХЖК → НЖК.

На рис. 12а изображена планарная текстура ХЖК, когда молекулы ориентированы параллельно стеклам кюветы (без электродов), а ось холестерической спирали, соответственно, перпендикулярно им. Такая текстура селективно отражает циркулярно-поляризованный свет⁷⁷, если

Рис. 12. Фазовый переход холестерик → нематик. Электрическое поле приложено вдоль поверхности стекол; а — планарная холестерическая текстура в отсутствие поля, б — нематическая фаза при $E > E_0$; 1 — стекла (без электродов), 2 — холестерическая спираль с шагом P , 3 — дифрагирующие лучи света



его поляризация соответствует знаку закрутки спирали, а длина волны (в вакууме) удовлетворяет соотношению $\lambda = P\bar{n}/2$ (P — шаг спирали, \bar{n} — средний показатель преломления ХЖК). Причиной селективного отражения является дифракция света на холестерических плоскостях (аналог дифракции Вульфа — Брэгга для рентгеновых лучей на обычных кри-

таллах). Измерение длины волны селективного отражения является методом определения P . Теперь представим себе, что диэлектрическая анизотропия ХЖК положительна, т. е. $\epsilon_{||}$ (параллельно «директору») $> \epsilon_{\perp}$, и вещество находится в поле E , перпендикулярном оси спирали. Ясно, что все молекулы стремятся ориентироваться по полю, что несовместимо со спиральной структурой и требует увеличения упругой энергии ЖК. При достаточно сильном поле спираль начнет раскручиваться (это видно по длинноволновому сдвигу максимума селективного отражения), и в конце концов произойдет фазовый переход из ХЖК в НЖК (рис. 12б). Пороговая напряженность поля для данного перехода обратно пропорциональна шагу спирали⁷⁸:

$$E_0 = \frac{\pi^2}{P_0} \sqrt{4\pi K_{22}/\Delta\epsilon} \quad (9)$$

в. Неустойчивость смектических ЖК.

Формально для смектики A , как и для НЖК, тоже имеет место переход Фредерикса, причем с той же формулой порогового напряжения (уравнение (8)). Однако сама деформация настолько мала, что ее не удастся зарегистрировать («призрачный» переход⁷⁹). Причиной слабой деформации является, как уже говорилось в разделе 3 главы III, стремление смектики A сохранить неизменным расстояние между слоями (а процесс переориентации требует этого изменения). Так как процесс переориентации молекул лежит в основе целого ряда других более сложных электрооптических явлений, например, электрогидродинамических, то в целом свойства СЖК гораздо слабее подвержены влиянию полей, нежели НЖК и ХЖК*.

Пожалуй, наиболее характерной неустойчивостью СЖК во внешнем поле является волнообразная деформация, практически не требующая изменения межслойного расстояния¹⁰.

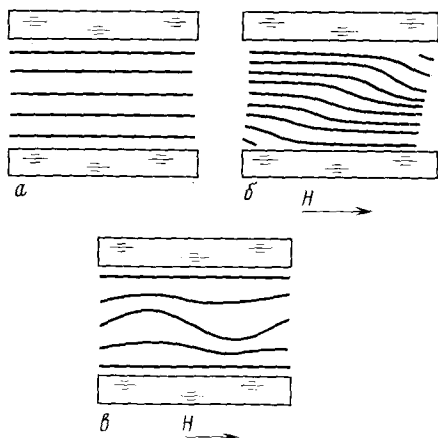


Рис. 13. Неустойчивость смектических ЖК в магнитном поле при $\Delta\chi > 0$: а — исходная ориентация (линии изображают смектические слои); б — гипотетический переход Фредерикса, приводящий к деформации смектической структуры с изменением межплоскостного расстояния; в — волнообразная деформация, практически не меняющая межплоскостного расстояния

Пусть $\Delta\chi > 0$ и магнитное поле параллельно слоям, т. е. перпендикулярно осям молекул (рис. 13а). Молекулы стремятся к переориентации по полю, но это привело бы к сминанию слоев вблизи стекол, что энергетически невыгодно (рис. 13б). Компромиссом является волнообразная деформация, где достигается минимум суммарной (электрической и упругой) энергии (рис. 13в). Период такой деформации (в) является

* Это затрудняет измерение анизотропии электрических и других параметров СЖК.

средним геометрическим между толщиной слоя (d) и «глубиной проникновения» $\lambda = \sqrt{K_{11}/B} \approx 20 \text{ \AA}$, т.е. $b = 2\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{\lambda d}$ (порядка 5 мкм для $d = 0,1 \text{ см}$), а критическое поле

$$H_c^2 = 2\pi K_{11}/\lambda d \Delta\chi \quad (\approx 60 \text{ кгс}) \quad (10)$$

г. Электрогидродинамическая (ЭГД) неустойчивость НЖК.

При рассмотрении этого вопроса необходимо отказаться от представления о ЖК как об идеальном диэлектрике: ЭГД-процессы в жидком кристалле имеют токовую природу. Физическое описание ЭГД-неустойчивостей довольно сложно. Основной причиной, вызывающей периодические потоки жидкости, является пространственное разделение ионов и связанное с ним неравномерное распределение ионного тока в образце вследствие анизотропии электропроводности. Потоки вещества за счет трения нарушают «монокристалличность» образца и исходное однородное распределение «директора», вызывая пространственно-периодическую деформацию этого распределения. С увеличением поля периодическое движение жидкости сменяется турбулентным, которое сопровождается локальными изменениями оптической анизотропии и, как следствие этого, интенсивным рассеянием света^{80, 81} (динамическое рассеяние). Этот эффект проявляется, как правило, в НЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией (при $\Delta\sigma > 0$), но может иметь место и в случае, когда $\Delta\epsilon > 0$, в частности, когда $\Delta\sigma < 0$ ⁸², а также при $\Delta\epsilon = 0$ ⁸³.

3. Влияние температуры и других факторов

Такие факторы, как давление, температура, оптически неактивные добавки относительно слабо влияют на упорядоченность НЖК и, следовательно, на анизотропию их свойств. Иное дело — холестерические жидкие кристаллы, шаг спирали которых чрезвычайно чувствителен к упомянутым факторам. Это объясняется тем, что энергия межмолекулярного взаимодействия, ответственная за спиральную структуру ХЖК, в 10^5 раз меньше той, что определяет нематический порядок⁴⁵. С резким изменением шага спирали связано и сильное изменение оптических свойств ХЖК, а именно спектральных положений максимума селективного отражения¹⁵ и точки инверсии знака оптической активности⁸⁴. Например, показана⁸⁴ возможность оптической регистрации температуры слоя ХЖК с точностью лучшей, чем $0,02^\circ \text{C}$.

В большинстве случаев (исключение см., например,⁸⁵) шаг спирали P возрастает с понижением температуры, причем величина относительного изменения шага $\frac{1}{P} \left| \frac{dP}{dT} \right|$ достигает 100 град^{-1} (холестерилнаноат,

75°C). Причина изменения шага с температурой окончательно не выяснена^{44–46}. Для ХЖК, образованных из оптически активных молекул, не относящихся к классу производных холестерина, таких как соединение (IV)²¹, температурная зависимость шага весьма незначительна, и эти вещества представляют наибольший интерес для электрооптических применений. Обнаружено⁸⁶ значительное изменение длины волны максимума селективного отражения ХЖК (от фиолетовой части спектра к красной) при увеличении давления от 1 до 2000 бар . Шаг спирали можно также менять, добавляя к ХЖК оптически неактивные примеси⁸⁷.

Добавки оптически активных примесей к НЖК приводят к образованию холестерической структуры⁸⁸. В области малых концентраций (c)

добавок шаг спирали обратно пропорционален концентрации:

$$P = (2\beta c)^{-1}, \quad (11)$$

где β — закручивающая способность конкретной добавки. Тот же эффект получается при добавке оптически активной примеси к компенсированной (с шагом $P = \infty$) смеси ХЖК.

Свойство закручивать нематическую структуру в холестерическую присуще вообще всякому макроскопическому хиральному (не обладающему плоскостью зеркальной симметрии) объекту, причем, как показывает анализ¹⁰, шаг спирали обратно пропорционален концентрации c этих объектов в мезофазе. В области больших c закономерность (11) нарушается. Показано⁸⁹, что закручивающая способность β не может считаться исключительно свойством примеси, но зависит также и от растворителя. Аномальные результаты, такие как а) получение немато-холестерических смесей с одним и тем же знаком вращения (правым) при добавлении к нематическому ЖК холестерических компонент с различным знаком вращения⁹⁰ и б) получение левовращающей смеси из двух правовращающих компонент⁹¹, можно объяснить, если учесть (помимо β) еще и закручивающую способность растворителя, индуцированную растворимым веществом⁹².

V. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

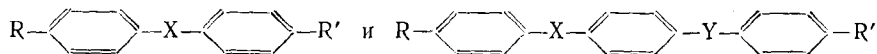
1. Химические классы

Среди известных в настоящее время более 5000 ЖК-соединений имеются представители различных классов: ациклические, изоциклические, ароматические, гетероциклические, элементоорганические соединения, стероиды, соли органических кислот (табл. 1)².

Небольшую группу составляют ациклические ЖК, в основном жирные ненасыщенные кислоты и их производные. К этой же группе можно отнести несколько эфиров карбонил-бис(аминокислот) общей формулы $\text{ROCOCH(R')NH—CONHCH(R')COOR}$. Эти соединения получены из оптически активных эфиров валина и лейцина и образуют смектическую фазу⁹³.

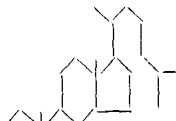
Более представительной группой являются изоциклические ЖК (около 200 соединений²). Из них лишь 4,4''-диалкилтерциклогексаны и 4-алкил-транс-циклогексанкарбоновые кислоты не содержат бензольных ядер. Для них характерно образование пластической мезофазы. Остальные ЖК этой группы наряду с изоциклической группировкой содержат ароматические ядра. В основном это 2,6-бис(4-*R*-бензиден)циклогексаноны, где *R* — алкил-, алкокси- или ацилоксигруппа. Получены также аналогичные производные циклопентанона и циклогептанона.

Более половины известных ЖК составляют производные бензола. Значительную их часть можно представить формулами



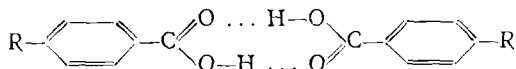
где *R* и *R'* — алкильные, алкоксильные, ацилоксильные, алкилкарбонатные, карбалкоксильные, галоген-, нитро- или цианогруппы, а *X* и *Y* — простая связь или группы $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}(\rightarrow\text{O})$, $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{N}$, $\text{CH}=\text{N}(\rightarrow\text{O})$, COO , $\text{C}\equiv\text{C}$ и др. Мезоморфны также *n*-замещенные бен-

ТАБЛИЦА 1

Формула	Температуры переходов *				
	T_{TC}	T_{TH}	T_{CH}	T_{CX}	T_{HP}
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	11,7	—	—	—	15,5
$\text{C}_8\text{H}_{11}-\langle \text{---} \rangle-\text{COOH}$	—	54	—	—	105
$\text{CH}_3\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\text{CH}=\text{N}-\langle \text{---} \rangle-\text{C}_6\text{H}_9$	—	22	—	—	47
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-(\langle \text{---} \rangle)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$	284	—	—	—	367
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\langle \text{---} \rangle-\begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \end{matrix} \text{---} \begin{matrix} \diagup \\ \text{N} \end{matrix} -\langle \text{---} \rangle-\text{C}_{10}\text{H}_{19}$	140	—	146	—	151,5
$(\text{CH}_3\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\text{CH}=\text{N}-\langle \text{---} \rangle)\text{Hg}$	—	209	—	—	285
	63,5	—	—	78,8	84,8
$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{COO}-\langle \text{---} \rangle$	—	—	—	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOK}$	240	—	—	—	335

* Здесь и далее в обозначениях температур фазовых переходов применяются следующие символы фаз: Т — твердая, С — смектическая, Н — нематическая, Х — холестерическая, И — изотропная. Пример: $T_{ТС}$ — температура перехода из твердого состояния в смектическое. Все переходы из твердого в мезоморфное и из мезоморфного в изотропное состояние также обозначаются как температура плавления ($T_{пл}$) и прояснения ($T_{пр}$) соответственно.

зойной и коричной кислоты, которые в ЖК-состоянии образуют димеры, например,



Свойствами ЖК обладают некоторые производные нафталина^{2,94}, 2,7-дизамещенные флуорена и флуоренона, а также 4,4'-дизамещенные *n*-кватерфенила. Жидкокристаллическими свойствами обладают незамещенные *n*-квинкви-, *n*-сексти- и *n*-септифенил.

Основная часть известных гетероциклических ЖК (около 700) построена аналогично производным бензола, но с заменой одного из бензольных колец на пиридиновое, пиримидиновое, пиразиновое, пиридазинное или 1,2,4,5-тетразиновое. Известны также ЖК-соединения и в других классах гетероциклов, например, хинолинах⁹⁵ и бензазолах⁹⁶.

Холестерические жидкие кристаллы образуются замещенными по оксигруппе холестеринами, тиохолестеринами, стигмастеринами, эрго-стеринами и некоторыми другими стеринами. Мезоморфны также хлор-, бром- и подхолестерины.

Около 200 ЖК-соединений являются солями алифатических или ароматических кислот и щелочных или щелочноземельных металлов, гидрогалогенидами замещенных пиридина, хинолина.

2. Строение и температуры переходов

Установление закономерностей между структурой и мезогенностью, предсказание температур переходов ЖК стимулируется прежде всего

потребностью техники в ЖК-материалах. Первым требованием к таким материалам является наличие мезофазы в широком температурном интервале, включающем комнатную температуру. Оптимальный путь к достижению этой цели заключается в создании смесей из ЖК-соединений, так как индивидуальные вещества редко имеют температуру плавления ниже 40° . Но для создания композиций необходимы индивидуальные ЖК с возможно более низкой температурой плавления и широким температурным интервалом существования мезофазы.

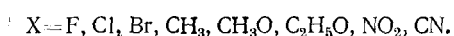
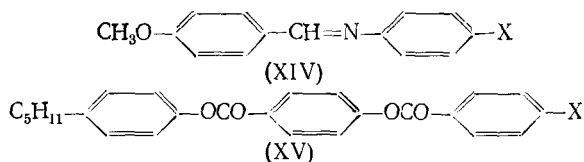
Рассмотрение экспериментальных данных по температурам переходов и особенно изучение этих температур в различных гомологических сериях позволило сделать ряд эмпирических заключений о связи структуры с мезогенностью. Эти закономерности наблюдаются для температур переходов из одной мезофазы в другую или из мезофазы в изотропное состояние, тогда как температуры перехода из кристаллического состояния в мезофазу изменяются нерегулярно. В отношении последних имеются наблюдения лишь общего характера, применимые и к температурам плавления немезоморфных соединений и заключающиеся в повышении этих температур при увеличении молекулярного веса, полярности, полярности, симметрии молекул, а также вследствие образования межмолекулярных водородных связей.

Наличие закономерностей в температурах переходов из одной мезофазы в другую или в изотропную жидкость связано прежде всего с тем, что структура данной мезофазы, взаиморасположение молекул в ней являются общими для соединений различного строения. В то же время эти соединения могут образовывать твердокристаллическое состояние различной структуры с различным взаимным расположением молекул в кристаллической решетке. Небольшие вариации в структуре молекул могут привести к упаковке их в другую трехмерную кристаллическую решетку с резко отличными межмолекулярными расстояниями и иным расположением молекул, что и определяет существенное различие межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, температур плавления. Кроме того, при переходе из кристаллического состояния в мезоморфное происходит более резкое изменение энергии межмолекулярного взаимодействия, чем при переходах между мезофазами или из мезофазы в изотропную жидкость; это находит отражение в теплотах переходов. Например, для *n,n'*-диалкоксиазоксибензолов теплоты переходов составляют (*кдж/моль*): $11,7 \div 28,0$ кристалл—мезофаза; $0,02 \div 2,30$ — смектик—нематик; $0,27 \div 2,30$ — нематик—изотроп и $6,97 \div 7,90$ — смектик—изотроп⁹⁷. Термодинамические свойства ЖК детально рассмотрены в⁹⁸.

В связи со сказанным выше при исследованиях корреляции между строением молекул и их мезогенностью до сих пор наибольшее внимание уделялось температурам переходов между мезофазами, и в особенности температуре перехода из мезофазы в изотропную жидкость ($T_{пр}$). При $T_{пр}$ энергия теплового движения молекул становится равной энергии межмолекулярного взаимодействия, обеспечивающей дальний ориентационный порядок. Таким образом, температура прояснения является мерой мезогенности соединений, или мерой термостабильности мезофазы (если имеется соединение А с интервалом мезофазы от 70 до 200° и соединение Б с интервалом мезофазы от 200 до 201° , то соединение Б имеет мезофазу с большей термостабильностью). При сравнениях такого рода является несущественным, лежит ли температура прояснения выше (энантиотропный ЖК) или ниже (монотропный ЖК) температуры плавления твердого кристалла.

Из теории нематических ЖК Майера — Заупе (раздел 2, глава II), основывающейся на дисперсионных силах притяжения между молеку-

лами, сделано два заключения, касающиеся температур переходов: во-первых, для возникновения ЖК-состояния необходимы молекулы, обладающие анизотропией поляризуемости, причем рост анизотропии поляризуемости приводит к увеличению температур переходов; во-вторых, постоянные диполи могут оказывать лишь слабое воздействие на температуры переходов. Проведено сопоставление изменения анизотропии поляризуемости заместителя X и температур прояснения азометанов (XIV) и эфиров (XV) ⁹⁹.



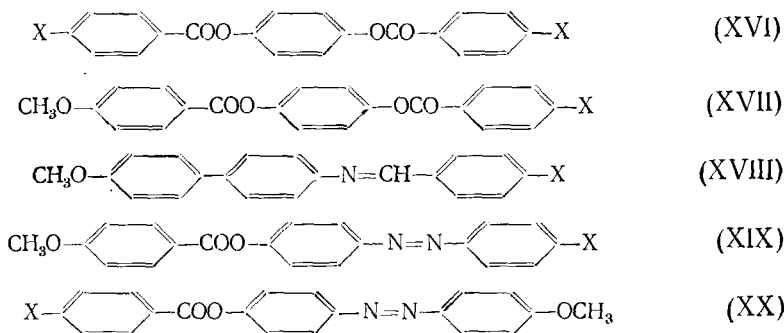
В соответствии с теорией Майера—Заупе температура прояснения определяется как

$$T_{\text{пр}} = A/4,54 kV^2, \quad (12)$$

где k — постоянная Больцмана, V — молярный объем при $T_{\text{пр}}$, A — величина, пропорциональная квадрату анизотропии поляризуемости молекулы ⁴⁰. Выражая анизотропию поляризуемости через сумму поляризуемостей основной части молекулы ($\Delta\alpha_M$) и заместителя ($\Delta\alpha_X$), получают:

$$T_{\text{пр}} \sim (\Delta\alpha_M)^2 + 2\Delta\alpha_M \cdot \Delta\alpha_X + (\Delta\alpha_X)^2 \quad (13)$$

Пренебрегая последним членом (поскольку $\Delta\alpha_M \gg \Delta\alpha_X$), получают линейную зависимость между $T_{\text{пр}}$ и $\Delta\alpha_X$. Экспериментальные данные по (XV) хорошо укладываются на прямую, а по (XIV) — также хорошо отражают тенденцию к росту $T_{\text{пр}}$ с увеличением $\Delta\alpha_X$. Примеры для некоторых других рядов



(табл. 2) подтверждают указанную тенденцию, хотя и имеются регулярные отклонения для метоксипроизводных.

Распространение приведенных уравнений на другие классы ограничивается, с одной стороны, нехваткой априорных данных по A и V , а с другой, — иногда наблюдающимся несоответствием расчетных данных с экспериментом, что, по-видимому, обусловлено сделанными в теории допущениями. Следует также учесть, что вводимый в молекулу заместитель помимо изменения поляризуемости может вызывать ряд других эффектов, например, изменять геометрию молекулы, что существенно

ТАБЛИЦА 2

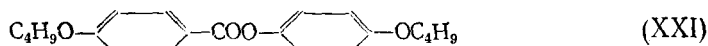
Влияние концевых заместителей X на температуру прояснения

X	$(\Delta\alpha_X), \text{\AA}^2$	Температура прояснения $T_{пр}, ^\circ\text{C}$						
		(XIV) ⁹⁹	(XV) ¹⁰⁰	(XVI) ¹⁰¹	(XVII) ¹⁰¹	(XVIII) ⁵	(XIX) ²	(XX) ²
F	0,5	26	180	199	—	265	198	—
CH ₃	1,2	38	199	236	265	279	274	281
Cl	2,5	47	212	246	275	295	250	293
CH ₃ O	3,1	102	223	300	300	318	316	316
Br	3,9	—	213	252	277	294	275	292
NO ₂	4,0	82,5	—	281	—	308	317	310
C ₂ H ₅ O	4,2	122	—	287	295	304	300	—
CN	4,4	119	249	353	—	—	322	327

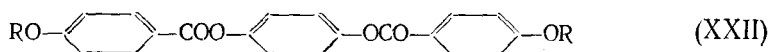
сказывается на $T_{пр}$. Вследствие этого затруднена однозначная интерпретация многих экспериментальных данных по температурам переходов ЖК-соединений. Ясно, однако, что увеличение анизотропии поляризуемости должно приводить к росту $T_{пр}$. Величина V должна рассматриваться, по-видимому, как фактор, учитывающий влияние стерических сил отталкивания между молекулами в мезофазе. Вызванное этими силами увеличение межмолекулярного расстояния приводит к ослаблению межмолекулярных сил притяжения и, следовательно, к уменьшению $T_{пр}$.

Анизотропия электронной поляризуемости в первом приближении определяется геометрической анизотропией. Следствием этого является наличие мезоморфных свойств у *транс*-форм, *n,n'*-дизамещенных стильбенов, *n*-замещенных коричных кислот и отсутствие мезоморфизма у их *цис*-аналогов. В ряду алкоксибензойных кислот мезоморфны лишь *n*-изомеры, а *о*- и *м*-изомеры — не мезоморфны. Эти факты могут быть использованы при определении структуры молекул в том случае, когда необходимо сделать выбор между линейной и разветвленной конфигурацией изомеров.

В большей степени, чем концевые заместители, на температуру прояснения влияет введение дополнительных фенильных колец. В ряду эфиров, например, температуры переходов при увеличении числа бензольных колец изменяются следующим образом^{102, 103}:

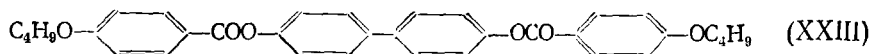


$$T_{\text{TH}} = 86^\circ, T_{\text{HI}} = 91^\circ$$



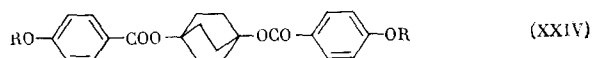
$$\text{а) } R = \text{Me} : T_{\text{TH}} = 213^\circ, T_{\text{HI}} = 297^\circ;$$

$$\text{б) } R = \text{Bu} : T_{\text{TH}} = 153^\circ, T_{\text{HI}} = 241^\circ$$



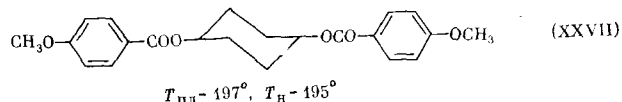
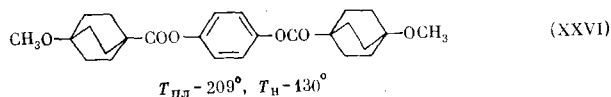
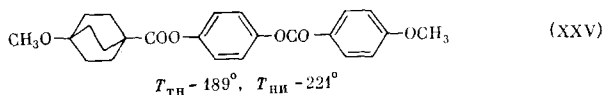
$$T_{\text{TC}} = 171^\circ, T_{\text{CH}} = 184^\circ, T_{\text{HI}} = 358^\circ$$

Замена *n*-фениловых колец в (XXII) на жесткие, но менее поляризуемые бицикло[2,2,2]октановые кольца приводит к снижению T_{HI} ¹⁰⁴:



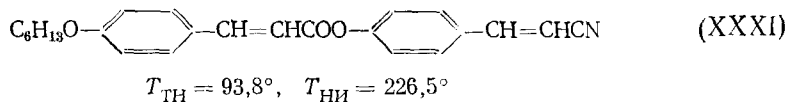
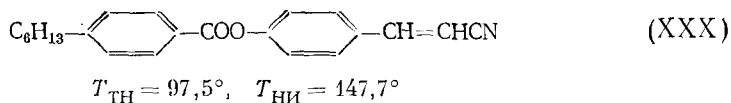
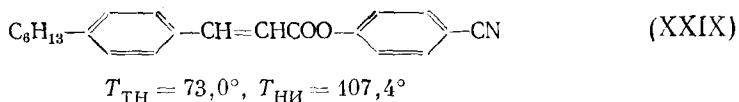
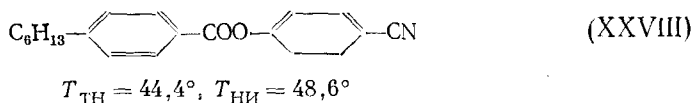
а) $\text{R} = \text{CH}_3$; $T_{\text{TH}} \sim 185^\circ$, $T_{\text{НИ}} \sim 269^\circ$;

б) $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$; $T_{\text{TH}} \sim 152^\circ$, $T_{\text{НИ}} \sim 221^\circ$



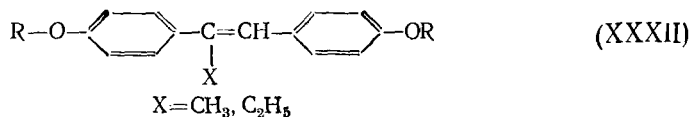
Ширина бициклооктанового кольца (5,0 Å) сравнима с шириной бензольного кольца (4,9 Å), но последнее более плоское (толщина 2,7 по сравнению с 4,5 Å). Учитывая возможность вращения молекул ЖК вокруг длинной оси, влиянием последнего фактора пренебрегают. Значительное (на 100°) понижение термостабильности мезофазы при переходе от (XXIV) к (XXVII) объясняется, по-видимому, тем, что циклогексанный фрагмент является менее жестким, чем бициклооктановый. Уменьшение жесткости молекулы приводит к нарушению линейности и, тем самым, к снижению анизотропии поляризуемости молекулы. Понижение $T_{\text{пр}}$ наблюдается и при переходе от эфиров 4,4'-диоксибифенила к эфирам 4,4'-диоксибициклогексила¹⁰⁵.

Роль дополнительной двойной связи в молекуле ЖК рассмотрена на примере *n*-алкилбензойных кислот¹⁰⁶ и их *n*-цианфениловых эфиров^{19, 107}:



Повышение $T_{\text{пр}}$ в этом случае можно также трактовать как следствие увеличения анизотропии поляризуемости молекулы. Более высокие $T_{\text{пр}}$ у (XXX) по сравнению с (XXIX) можно объяснить тем, что в первых двойная связь включается в более длинную цепь сопряжения. Это отражает тот факт, что, помимо общей линейной конфигурации молекулы и наличия легкополяризуемых структурных элементов, на анизотропию поляризуемости влияет еще возможность сопряжения между различны-

ми частями молекулы (концевые и центральные группы, бензольные кольца, двойные связи). В производных стильбена (XXXII) введение алкильной группы в α -положение



нарушает сопряжение в молекуле, и результатом этого является снижение $T_{\text{пр}}$ для метильного гомолога со 176 до 95° и этильного ¹⁰⁸ — со 189 до 121°. Аналогично интерпретируются данные по изменению $T_{\text{пр}}$ при замещении азометинов ¹⁰⁹ и производных бифенила ⁵.

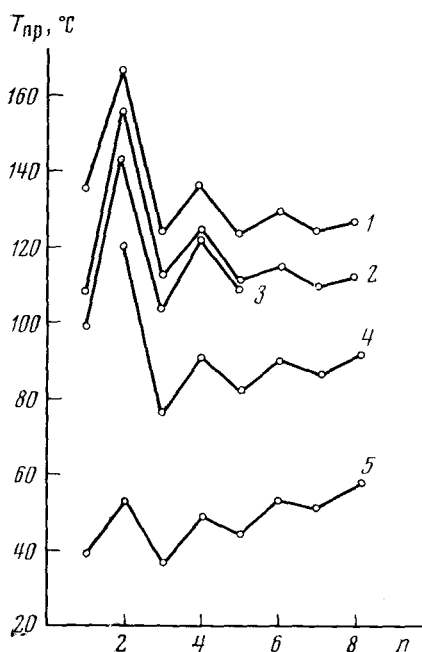
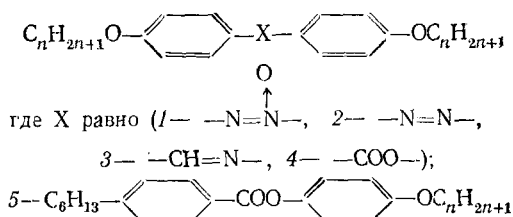
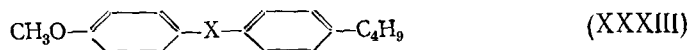


Рис. 14. Температура прояснения соединений ²: 1—4—



К обсуждаемой проблеме тесно примыкает вопрос о влиянии центральной группы на термостабильность нематической фазы (рис. 14). Имеются также данные и для алкилалкоксипроизводных с одной парой заместителей ¹¹⁰:

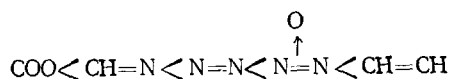


где X =

$\text{CH}=\text{CH}$	$\text{N}=\text{N}$	$\text{N}=\text{N}$	$\text{N}=\text{N}$	$\text{N}=\text{CH}$	$\text{CH}=\text{N}$	$\text{N}=\text{N}$	$\text{N}=\text{CH}$	$\text{CH}=\text{N}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	COO	OCO
121	77	74	70	53	49	49	46	37	24	22	

$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$

В ряду (XXXIII) при несимметричной центральной группе изомеры (исключая нитроны) имеют весьма близкие $T_{\text{пр}}$. Как явствует из приведенных данных, в порядке повышения термостабильности мезофазы центральные группы X могут быть расположены в следующий ряд:



Переход от несопряженных эфиров к частично сопряженным азометинам и к плоским и сопряженным азосоединениям и стильбенам отражает тенденцию к увеличению анизотропии поляризуемости в этой же последовательности.

Путем статистической обработки большого количества экспериментальных данных¹¹¹ по $T_{пр}$ нематических ЖК предложены параметры, определяющие влияние центральных и концевых групп на $T_{пр}$ (табл. 3, 4).

ТАБЛИЦА 3

Расчетные параметры центральных групп для определения $T_{пр}^{111}$

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$			
X	Температурные параметры, град	X	Температурные параметры, град
N=N	0	CH=N	-9
CH=CH	+51	COO	-35
N=N	+21	C=C	-33*
↓ O		CH=CCl	-32
CH=N	+8		
↓ O			

* Взято из¹¹².

ТАБЛИЦА 4

Расчетные параметры концевых групп для определения $T_{пр}^{111}$

R	Температурные параметры, град					
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	-2	5	12	15	14	2
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$	55	75	56	61	55	58
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}$	65	67	63	54	50	45
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}$	68	61	42	41	43	35

Искомая $T_{пр}$ определяется как сумма параметров центральной и концевых групп. Например, для *n*-метокси-*n'*-бутилстильбена¹¹⁰:

$$T_{пр} = 55^\circ (\text{OCH}_3) + 15^\circ (\text{C}_4\text{H}_9) + 51^\circ (\text{CH}=\text{CH}) = 121^\circ;$$

$$T_{пр}^{\text{эксп}} = 121^\circ$$

Однако для тех же заместителей имеются значительные расхождения вычисленных и экспериментальных значений $T_{пр}$ в случае азометина (61 и 47°), азосоединения (70 и 47°), азоксисоединения (91 и 71°). По-видимому, аддитивный подход к определению $T_{пр}$ имеет ограниченное применение.

Отметим также ряд особенностей изменения $T_{пр}$ с изменением длины алкильной цепи.

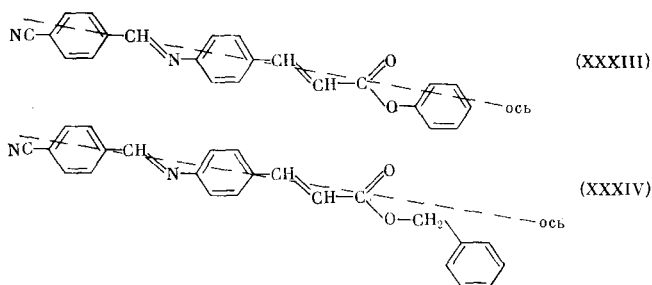
1) Альтерация $T_{пр}$ при росте алкильной цепи, т. е. увеличение $T_{пр}$ при переходе от ЖК с четным числом атомов в цепи (включая кислород) к ЖК с нечетным числом атомов и затем понижение $T_{пр}$ при последующем переходе от нечетного к четному числу атомов.

2) Уменьшение $T_{\text{пр}}$ при росте алкильной цепи в случае соединений, для которых $T_{\text{пр}} > 80^\circ$.

3) Увеличение $T_{\text{пр}}$ при росте алкильной цепи в случае соединений, для которых $T_{\text{пр}} < 80^\circ$.

Эти особенности в рамках теории Майера—Заупе объясняются следующим образом¹¹²: инкремент поляризуемости для нечетного атома вдоль длинной оси молекулы примерно вдвое больше инкремента поляризуемости поперек оси, а для четного атома вклады в поляризуемость вдоль и поперек оси примерно равны, что приводит к альтерации $T_{\text{пр}}$. При росте алкильной цепи общая анизотропия поляризуемости растет, что вызывает увеличение $T_{\text{пр}}$ для соединений с низкой $T_{\text{пр}}$ (увеличение A в уравнении (12)). В соединениях с высокой $T_{\text{пр}}$ начинает сказываться увеличение подвижности алкильной цепи, возрастающей при ее удлинении, что приводит к росту стерических сил отталкивания (увеличение V в уравнении (12)) и снижению $T_{\text{пр}}$.

Предыдущие примеры связи $T_{\text{пр}}$ со структурой касались изменения анизотропии поляризуемости молекулы, т. е. величины A в уравнении (12). Достоверных данных по зависимости $T_{\text{пр}}$ от величины V нет. Известно, однако, что увеличение ширины молекулы (определяемой как диаметр наименьшего цилиндра, в который можно поместить молекулу) путем введения, например, бокового заместителя, приводит к снижению $T_{\text{пр}}$ ^{5,113}. Уширение молекулы увеличивает межосевые расстояния в мезофазе, что уменьшает межмолекулярные взаимодействия и снижает $T_{\text{пр}}$. Влияние этого фактора эффектно продемонстрировано¹¹⁴ на примере эфиров 4-(4-цианбензилиденамино)коричной кислоты (XXXIII) и (XXXIV):

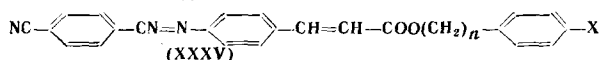


Этот эффект объясняется тем, что при четном n (например, соединение XXXIII) бензольное кольцо сложноэфирной группы укладывается вдоль длинной оси молекулы, а при нечетном n (соединение XXXIV) поперек этой оси, увеличивая ширину молекулы. Аналогичное наблюдение сделано на фенилалканоатах стероидов¹¹⁵.

В случае замещенных (XXXV) значения $T_{\text{пр}}$ изменяются в зависимости от n и места введения заместителя (табл. 5). При этом в случае n четных 4''-замещение увеличивает анизотропию молекулы и, следовательно, $T_{\text{пр}}$, а 3''-замещение уширяет молекулу и снижает $T_{\text{пр}}$. При n нечетном 4''-замещение также уширяет молекулу и снижает $T_{\text{пр}}$. В случае 3''-замещения имеются конформеры, в которых заместитель уширяет молекулу и снижает $T_{\text{пр}}$, но возможно такое положение замещенного бензольного кольца, когда заместитель не оказывает уширяющего действия ($n=1$, $X=\text{Cl}$). Изменение температуры прояснения в зависимости от четности n незамещенных (XXXV) достигает 240° , а для 4''-замещенных — более 360° (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Температуры прояснения для соединения



X	Температуры прояснения, °C			
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
H	280,2	38,5	187,7	36,4
4"-Cl	338	—30*	217,8	13
4"-CH ₃	290—331	—30*	226,5	7
3"-Cl	231,5	47,5	150,6	32,8
4"-CH ₃	219,4	26	154,5	9

* Мезофаза не наблюдалась при охлаждении до —30° С.

Введение бокового заместителя в молекулу ЖК, помимо снижения $T_{\text{пр}}$, понижает зачастую и температуру плавления, что является одним из методов получения низкотемпературных ЖК¹⁰⁰. Однако понижение температуры плавления наблюдается не во всех случаях^{5,116}.

Таким образом, теория Майера—Заупе оказывается полезной при качественном рассмотрении связи строения и $T_{\text{пр}}$. Но следует учесть, что имеются и другие подходы к теории нематических ЖК. Как обобщение подхода Майера—Заупе, можно рассматривать молекулярно-статистическую теорию нематических ЖК^{41,117}, учитывающую помимо дисперсионных еще и взаимодействия между постоянными диполями, индукционные диполь-дипольные и диполь-квадрольные взаимодействия, а также стерические силы отталкивания.

Высказано предположение¹¹⁸, что полученное в^{41,117} соответствие экспериментальных и теоретических данных является следствием введения в теорию корректирующих параметров, и предложен общий вид потенциала взаимодействия между палочкообразными молекулами.

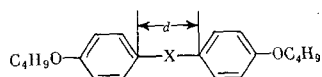
Что касается геометрической анизотропии молекул, то она является решающим фактором при образовании нематических фаз растворов макромолекул и вирусов¹¹⁹. Для термотропных ЖК роль геометрической анизотропии не столь очевидна.

Непосредственное сравнение $T_{\text{пр}}$ термотропных ЖК с их длиной (табл. 6) не дает возможность сделать однозначные выводы. Тенденция к росту термостабильности мезофазы с удлинением молекулы несомненна, однако значительные различия в электронной структуре и геометрии центральных групп оказывают дополнительное влияние на термостабильность мезофазы.

Увеличение геометрической анизотропии молекулы можно рассматривать как фактор, благоприятствующий образованию мезоморфного состояния, безотносительно к наличию анизотропии π -электронной поляризуемости.

Известные в настоящее время холестерические ЖК содержат в своей молекуле один или несколько асимметрических атомов углерода, хотя возможно, по-видимому, образование холестерической мезофазы из молекул, содержащих другие элементы хиральности. Помимо производных стероидов, холестерические ЖК образуют также соединения, содержащие асимметрический атом углерода в алкильной цепи, например, (IV). Такие соединения в виде рацематов являются нематическими ЖК, а полученные в оптически активном виде — образуют холестерическую мезофазу. Термодинамические свойства нематической фазы (рацемической) не отличаются от свойств холестерической фазы. При рассмотре-

ТАБЛИЦА 6

Температуры прояснения эфиров *p*-*n*-бутоксифенола¹²⁾

X	<i>d</i> , Å	<i>T</i> _{пр} , °C	X	<i>d</i> , Å	<i>T</i> _{пр} , °C
$\begin{array}{c} \text{—COO—} \\ \\ \text{H} \quad \text{COO—} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{—OCO—} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{—OCOC}\equiv\text{CCOO—} \\ \\ \text{H} \quad \text{COO—} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{—OCO—} \quad \text{H} \end{array}$	3,5	92	$\text{—COO—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{—OCO—}$	10,0	157
	7,8	94	$\text{—OCO—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{—COO—}$	10,0	220
	8,15	99,5	$\text{—COO—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{—OCO—}$	9,6	221
	7,8	144	$\text{—OCO—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{—COO—}$	9,75	226
			$\text{—OCO—} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{COO—}$	9,6	235
			$\text{—COO—} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{OCO—}$	9,75	241
			$\text{—COO—} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{OCO—}$	13,95	358

нии связи структура — мезогенность в отношении холестерических ЖК можно использовать представления, развитые для нематических ЖК.

Общие требования к структуре потенциальных смектических веществ те же, что и в случае нематических соединений. Специфика заключается в том, что смектические ЖК состоят из молекул с более длинным концевым заместителем.

Таким образом, в ряде гомологических серий²⁾ низшие члены являются нематическими, средние — обладают смектическими и нематическими свойствами, а высшие члены — смектические ЖК. Другой особенностью смектических ЖК является существенная роль постоянных дипольных моментов в обеспечении смектической упорядоченности, что видно как из теории (см. раздел 2 главы II), так и из данных по диэлектрическим свойствам (см. раздел 2 главы III).

Для конкретных сопоставлений химического строения и свойств (в частности, температур переходов) необходимо точное знание структуры смектической мезофазы. Несмотря на то, что смектические ЖК найдены во многих классах соединений, точная идентификация мезофазы (*S*_A, *S*_B, *S*_C и т. д.) проведена в редких случаях, и в настоящее время заключения о связи строения и свойств не могут быть корректными.

3. Диэлектрические свойства жидких кристаллов

Диэлектрические свойства являются существенной характеристикой ЖК, определяющей в случае нематиков возможность их использования в электрооптических устройствах. Так, ЖК с малой отрицательной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon$) используются в устройствах на основе эффекта динамического рассеяния, а ЖК с большой положитель-

ной или отрицательной $\Delta\epsilon$ применяются в устройствах на основе полевых ориентационных эффектов. От величины $\Delta\epsilon$ зависят пороговые напряжения (см. уравнение 8) и времена включения полевых ориентационных эффектов¹²:

$$\tau_{\text{вкл}} = \frac{4\pi\gamma_1 d^2}{\Delta\epsilon U^2 - 4\pi^3 K_t}, \quad (14)$$

где K_t — коэффициент упругости, γ_1 — коэффициент вязкости, d — толщина слоя ЖК.

Диэлектрическая проницаемость ЖК определяется в плоских ячейках на образцах, ориентированных стенками или внешним магнитным полем. Вследствие трудностей получения однородно ориентированных образцов смектических ЖК диэлектрические свойства их изучены в меньшей степени.

Наложение внешнего электрического поля на изотропную жидкость вызывает статическую поляризацию (P), равную сумме ориентационной (P_o), электронной (P_e) и атомной (P_a) поляризаций и зависящую от напряженности приложенного поля (E) и диэлектрической проницаемости (ϵ) жидкости¹²¹:

$$P = P_o + P_e + P_a = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \cdot E \quad (15)$$

Ориентационная поляризация (P_o) определяется величиной и направлением постоянного дипольного момента, и для неполярных молекул $P_o = 0$.

Электронная поляризация (P_e) зависит от легкости смещения электронных орбит относительно ядер под действием электрического поля, т. е. от электронной поляризуемости (α):

$$P_e = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (16)$$

Для органических молекул атомная поляризация (P_a) обычно принимается равной $0,1 P_e$ ¹²¹.

Диэлектрические константы ЖК связаны со степенью упорядоченности (S), средней поляризуемостью ($\bar{\alpha}$) и анизотропией поляризуемости молекулы ($\Delta\alpha$), дипольным моментом (μ) и его углом (β) относительно длинной оси молекулы следующими соотношениями⁵⁸:

$$\frac{\epsilon_{\parallel} - 1}{4\pi} = N h F \left[\bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} \{1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) S\} \right] \quad (17)$$

$$\frac{\epsilon_{\perp} - 1}{4\pi} = N h F \left[\bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} \left\{ 1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right\} \right] \quad (18)$$

$$\frac{\Delta\epsilon}{4\pi} = N h F \left\{ \Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2kT} (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right\} \quad (19)$$

где N — число молекул в единице объема, T — температура в °K, k — постоянная Больцмана, h и F — факторы, учитывающие поле полости и поле реакции по Онзагеру.

Из уравнений (17) — (19), выведенных на основе теории диэлектриков Онзагера, следует, что диэлектрические свойства ЖК определяются молекулярными параметрами, параметром S , характеризующим жидкокристаллическое состояние, и температурой. От температуры сильно

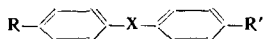
зависит и S ; другие параметры с температурой изменяются незначительно. Из уравнения (19) видно, что для молекул с $(\mu=0)$ и для молекул с $\mu \neq 0$ при $3 \cos^2 \beta = 1$ (т. е. при $\beta = 55^\circ$) значение $\Delta \epsilon$ определяется величиной $\Delta \alpha$.

Количественная проверка уравнений (17)–(19) проведена на *n*-азоксианизоле¹²². Сравнивались углы β , определенные тремя методами: 1) по (19) на основании диэлектрических измерений (получили $\beta = 65^\circ$); 2) по константе Керра ($\beta = 62^\circ$); 3) по групповым дипольным моментам ($\beta = 75^\circ$). Два первых метода дают близкие результаты, а большое значение β , полученное по третьему методу, связывают¹²² с отсутствием точных данных об угле дипольного момента азоксигруппы.

Применение уравнений (17)–(19) для определения диэлектрических констант ограничивается отсутствием точных данных по поляризуемостям молекул, величинам дипольных моментов и углам β . Тем не менее эти уравнения можно использовать для качественной и полуколичественной интерпретации экспериментальных данных.

ТАБЛИЦА 7

Диэлектрические константы нематических ЖК



№ п/п	R	R'	X	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	$\Delta \epsilon$	Температура * измерения	Ссылка
1	C_6H_{11}	C_6H_{11}	N=N	2,82	2,38	+0,44	$0,97 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	124
2	C_7H_{15}	C_7H_{15}	N=N	2,71	2,31	+0,4	$0,97 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	124
			O ↑					
3	C_6H_{11}	C_6H_{11}	N=N	3,74	3,50	+0,24	$0,97 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	124
4	$C_6H_{13}O$	OC_6H_{13}	N=N	3,26	3,22	+0,04	$0,97 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	122
5	$C_6H_{13}O$	CN	N=N	22,3	11,2	+11,1	$0,97 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	122
6	C_3H_7	C_5H_{11}	COO	4,56	4,28	+0,28	$0,98 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	123
7	$C_6H_{11}O$	C_4H_9O	COO	5,12	5,32	-0,20	$0,98 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	123
8	$C_6H_{11}O$	CN	COO	27,80	11,66	+16,14	$0,98 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	123
9	CN	OC_5H_{11}	COO	11,60	6,04	+4,56	$0,98 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	123
10	CH_3O	$OCOCN_3$	CH=N	5,68	6,60	-0,92	$0,98 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	123
11	C_6H_7O	$OCOCN_3$	CH=N	5,54	5,94	-0,40	$0,98 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	123
12	$C_7H_{15}O$	$OCOCN_3$	CH=N	5,08	5,33	-0,25	$0,98 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	123
13	$C_6H_{11}O$	CN	CH=N	22,63	9,82	+12,81	$0,98 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	123
14	CN	OC_5H_{11}	CH=N	17,23	7,87	+9,36	$0,98 \cdot T_{пр}, ^\circ K$	123
15	C_7H_{15}	CN	$COO-\text{C}_6\text{H}_4-COO$	37,7	7,8	+29,9	$125^\circ C$	122
16	C_5H_5O	OC_6H_{13}	$C(CN)=CH$	6,4	11,3	-5,3	$60^\circ C$	125

* Используется приведенная температура для исключения неявной зависимости ϵ от T через параметр S в уравнениях (17)–(19).

Результаты измерения диэлектрических констант ЖК (табл. 7) отчетливо указывают на существенную роль постоянных дипольных моментов в определении диэлектрических свойств ЖК. неполярные молекулы (табл. 7, №№ 1 и 2) имеют небольшие значения ϵ и $\Delta \epsilon$, несколько увеличивающиеся при введении в молекулу слабополярных заместителей (алкоксигруппы) или полярной центральной связи (азокси-, азометино- или сложноэфирные группы). Наибольший эффект оказывает нитрильная группа, имеющая $\mu=4,18$, которая в зависимости от места

ее введения приводит либо к большой положительной (табл. 7, №№ 4, 8, 13, 15), либо к большой отрицательной величине $\Delta\epsilon$ (табл. 7, № 16).

Количественная оценка роли групповых дипольных моментов в определении диэлектрических констант получена сравнением вычисленных и определенных из диэлектрических измерений эффективных значений дипольных моментов молекул¹²³. Вычисление проводилось с учетом степени упорядоченности (S), по проекциям дипольного момента каждой группы на длинную ($\mu_{i\parallel}$) и короткую ($\mu_{i\perp}$) ось молекулы:

$$\mu_{\parallel}^{\text{теор}} = \left[\sum \mu_{i\perp}^2 \cdot (1 - S) + (1 + 2S) \cdot \left(\sum \mu_{i\parallel} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (20)$$

$$\mu_{\perp}^{\text{теор}} = \left[\sum \mu_{i\perp}^2 \cdot \left(1 + \frac{S}{2} \right) + (1 - S) \cdot \left(\sum \mu_{i\parallel} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (21)$$

Применявшиеся в расчетах величины μ_i приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Групповые дипольные моменты μ_i^{123}

Группа	μ_i	μ_i	$\mu_{i\parallel}$	$\mu_{i\perp}$
$\text{Ph}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O}-\text{Ph} \end{array}$	\nearrow	1,90	0,89	0,68
$\text{Ph}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N}-\text{Ph} \end{array}$	\searrow	1,57	0,40	1,51
$\text{Ph}-\text{CH}_3$	\leftarrow	0,37	-0,37	0
$\text{Ph}-\text{CN}$	\rightarrow	4,18	4,18	0
$\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_3$	\swarrow	1,28	-0,40	1,22
$\text{Ph}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	\nwarrow	1,69	-0,69	1,54

Определение дипольных моментов из диэлектрических измерений проводилось с помощью выражений, аналогичных предложенным Онзагером для изотропных диэлектриков¹²³:

$$\mu_{\parallel}^{\text{эксп}} = \frac{9kT}{4\pi N} \frac{(\epsilon_{\parallel} - \bar{n}^2) \cdot (2\epsilon_{\parallel} + \bar{n}^2)}{\epsilon_{\parallel} (\bar{n}^2 + 2)^2} \quad (22)$$

$$\mu_{\perp}^{\text{эксп}} = \frac{9kT}{4\pi N} \frac{(\epsilon_{\perp} - \bar{n}^2) (2\epsilon_{\parallel} + \bar{n}^2)}{\epsilon_{\parallel} (\bar{n}^2 + 2)^2}, \quad (23)$$

где \bar{n} — средний показатель преломления ЖК. Измерения ϵ проводились при температуре $0,98 T_{\text{пр}}$ (°K); при этом степень упорядоченности S принималась равной 0,4.

Во всех приведенных в¹²³ примерах $\mu^{\text{теор}}$ превышает $\mu^{\text{эксп}}$, как правило, не более чем на 30%. Таким образом, данные по групповым дипольным моментам можно использовать для определения знака $\Delta\epsilon$ и оценки величины диэлектрических констант.

Введение в молекулу нитрильной группы с дипольным моментом, направленным вдоль длинной оси, приводит к увеличению не только $\epsilon_{||}$, но и ϵ_{\perp} (табл. 7), что является следствием несовершенства ориентации молекул в ЖК-фазе ($S \neq 1$).

Перемена местами заместителей влияет на величину $\epsilon_{||}$ в случае азометинов (ср. табл. 7, № 13, $\epsilon_{||} = 22,6$ и № 14, $\epsilon_{||} = 17,2$) и сложных эфиров (ср. табл. 7, № 8, $\epsilon_{||} = 27,8$ и № 9, $\epsilon_{||} = 10,6$) различным образом. В обоих случаях $\epsilon_{||}$ определяется в основном групповым дипольным моментом нитрильной группы, к которому прибавляется (табл. 7, №№ 8 и 13) или вычитается (табл. 7, №№ 9 и 14) параллельная компонента сложноэфирной ($\mu_{||} = 0,89$) или азометиновой ($\mu_{\perp} = 0,40$) центральных групп. Поскольку компонента $\mu_{||}$ сложноэфирной группы по величине более чем в два раза превышает $\mu_{||}$ азометиновой группы, то и наблюдаемые эффекты в эфирах выражены более резко. В случае ЖК с небольшой $\Delta\epsilon$ перестановка заместителей может приводить к изменению не только величин диэлектрических констант, но и к изменению знака $\Delta\epsilon$. Это наблюдалось в изомерах фенилбензоатов¹²⁶ и 4(4')-метокси-4'(4)-бутилатоксibenзола¹²⁷ (отметим, кстати, что, по нашим данным, измеренные в¹²⁶ характеристики отнесены не к тому изомеру).

Помимо молекулярной структуры, степени упорядоченности и температуры, диэлектрические константы ЖК зависят и от частоты приложенного электрического поля (см. главу III, раздел 2).

VI. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

1. Общие требования

Практическое использование термотропных жидких кристаллов требует от них совокупности свойств, которыми индивидуальные жидкокристаллические соединения, как правило, не обладают. Например, для использования в индикаторных устройствах, работающих на эффекте динамического рассеяния, рабочее вещество должно находиться в жидкокристаллическом состоянии во всем диапазоне температур, в котором работает прибор (для лабораторных и бытовых приборов необходимы ЖК с $T_{пл} \leq 0^\circ$ и $T_{кр} \geq 50^\circ\text{C}$). Вещество должно иметь электропроводность, достаточную для появления эффекта ($\geq 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), но в то же время не слишком большую ($\leq 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), чтобы замедлить процессы электролиза, снижающие рабочий ресурс прибора, и уменьшить расход энергии. Рабочее вещество должно иметь небольшую величину отрицательной диэлектрической анизотропии ($\Delta\epsilon = -0,2 \div -0,6$), определенные вязкостные характеристики, обеспечивающие приемлемые времена срабатывания (появления рассеивания) и релаксации (порядка 100 мсек), быть фотохимически устойчивым и ориентироваться в ячейке заданным образом. Можно привести также ряд менее принципиальных требований (устойчивость к влаге, кислороду воздуха и т. п.), которые могут быть удовлетворены технологией заполнения и герметизации ячейки индикатора.

Для индикаторов, работающих на ориентационных эффектах, рабочее вещество, как правило, должно иметь $\Delta\epsilon > 0$, тогда как требование к электропроводности является существенным лишь в том смысле, что уменьшением последней (до значений $< 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) можно значительно увеличить ресурс работы и уменьшить потребление тока.

Холестерические жидкие кристаллы для целей термографии должны работать в заданном температурном диапазоне (иногда очень узком,

Перечисленные выше и ряд других требований приводят к тому, что для практического применения используются не индивидуальные соединения, а более или менее сложные композиции или ЖК-материалы.

2. Жидкокристаллические смеси

Рис. 15. Диаграмма фазовых переходов *n*-цианфениловых эфиров *n*-гексил- (А) и *n*-гептилбензойной кислоты (Б)

Если предположить, что подобные по структуре компоненты образуют смеси, близкие к идеальным растворам, то для расчета состава и $T_{пл}$ эвтектики i -компонентной смеси можно использовать систему i уравнений Ле Шателье — Шредера — Ван Лаара^{129, 130} с i неизвестными:

[illegible]

где X_i , $T_{пл}$, ΔH_i — соответственно мольная доля, температура и теплота плавления i -го компонента; $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

Температура проявления для таких систем может быть вычислена с достаточной точностью по уравнению ¹³¹:

$$T_{np} = \sum_i X_i T_{np i}, \quad (25)$$

где $T_{\text{пр}i}$ — температура прояснения i -го компонента.

В ряде случаев (бифенилы, азоксисоединения) расчетные данные хорошо совпадают с экспериментально найденными, однако этот метод не является универсальным. Так, для жидкокристаллических *n*-цианфениловых эфиров *n*-алкилбензойных кислот рассчитанные $T_{\text{из}}$ значи-

тельно (до 20°) отличаются от экспериментальных¹³². В этих случаях задача нахождения состава эвтектики может быть решена симплексным методом планирования эксперимента¹³³, который заключается в первоначальном произвольном (приблизительном) выборе состава и «шага» его изменения, экспериментальном определении $T_{пл}$ для $i+1$ смесей, где i — число компонентов и математической обработке результатов¹³³, с последующим выбором нового начального состава и интервала его варьирования до достижения эвтектики с заданными свойствами.

Первые же опыты по использованию этого метода¹²⁸ показали, что при сравнительно небольшом количестве опытов можно достичь хороших результатов. Так, для нахождения состава эвтектики трехкомпонентной системы смешанных карбонатов $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{COO-}n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OSOOR}$ (где $R=\text{C}_6\text{H}_{13}$, C_7H_{15} и C_8H_{17}) понадобилось измерить $T_{пл}$ всего восьми смесей, а найденное значение $T_{пл}=68,5^\circ$ совпало со значением, определенным из термограммы. Расчет по уравнению (24) дал заниженное значение $T_{пл}$ эвтектической смеси (63°)¹²⁸.

Подбором компонентного состава жидкокристаллических смесей решаются не только задачи снижения температуры образования мезофазы и расширения температурного интервала ее существования, но и более сложные. Так, например, в индикаторных устройствах, работающих на полевом эффекте, могут использоваться материалы с относительно небольшим положительным значением диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$, имеющие широкий температурный диапазон существования мезофазы. В то же время подавляющую часть жидкокристаллических соединений этого типа составляют производные бензонитрила¹³⁴, имеющие большую величину $\Delta\epsilon$ ¹⁹ и высокие температуры плавления. Смешивая ЖК, имеющие большое положительное значение $\Delta\epsilon$, и низкотемпературные ЖК с малой отрицательной $\Delta\epsilon$, можно подобрать состав, удовлетворяющий указанным требованиям. Так, смешивая в разных соотношениях n -бутоксibenзилиден- n' -аминобензонитрил (ББАБН) ($\Delta\epsilon=+19$ при 63° ¹³⁵, $T_{пл}=64^\circ$, $T_{пр}=105^\circ$) со смесью 2:1 N - n -метоксibenзилиден- n' -бутиланилина (МББА) и N - n -этоксibenзилиден- n' -бутиланилина (ЭББА) ($\Delta\epsilon=-0,46$ при 25° , $T_{пл}=-12^\circ$, $T_{пр}=48^\circ$), можно получить смеси, приведенные в табл. 9^{136, 137}.

ТАБЛИЦА 9

Влияние добавки ББАБН на температуру фазовых переходов и знак диэлектрической анизотропии смеси МББА и ЭББА

Состав смеси, масс. %		$T_{пл}$, °C	$T_{пр}$, °C	$\Delta\epsilon$ при 24°C
1/3 ЭББА+2/3 МББА	ББАБН			
100	0	-12	+48	-0,5
99,1	0,9	-13	+49	-0,3
98,2	1,8	-13	+50	-0,1
95,5	4,5	-10	+52	+0,7
92,0	8,0	-2	+55	+1,5
85	15,0	+2	+60	+3,2
69	31,0	+22	+74	+6,5
0	100	+64	+105	+18,0 (64°C)

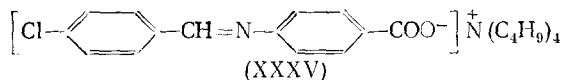
Для регулирования знака и величины диэлектрической анизотропии могут быть использованы примеси нежидкокристаллических соединений, имеющие большую величину дипольного момента и совместимые с жидким кристаллом. Так, добавка n -диметиламинобензонитрила¹³⁸ к смеси азоксисоединений (Merck, $T_{пл}=-5^\circ$, $T_{пр}=+75^\circ$, $\Delta\epsilon=-0,2$) в количестве 2 и 7% приводит к значениям $\Delta\epsilon=+1,1$ и $+3,8$ соответственно при снижении $T_{пр}$ (67 и 48° соответственно).

3. Добавки для получения заданной электропроводности

Как уже отмечалось выше, ЖК материалы в устройствах, использующих динамическое рассеяние, должны иметь определенную электропроводность. Хорошо очищенные жидкие кристаллы имеют электропроводность значительно ниже требуемой и не обнаруживают динамического рассеяния света. Неочищенные вещества, хотя и рассеивают свет при наложении электрического поля, не могут использоваться в технике, так как характер и содержание примесей в них практически неконтролируемы, зависят от качества и «истории» сырья, чувствительны к небольшим изменениям режима получения и очистки и т. п.

В практике для получения материалов с заданными электропроводностью и пороговым напряжением используются ионные добавки, а также добавки доноров и акцепторов электронов¹³⁹, по-видимому, образующие с компонентами ЖК материала комплексы с переносом заряда. Увеличение электропроводности в последнем случае вызывается диссоциацией КПЗ на ионы⁷¹. Акцепторные добавки¹³⁹ (тетрацианхинодиметан, тетрацианэтилен, дихлордицианбензохинон), введенные в смеси жидкокристаллических азоксисоединений, эффективно увеличивают электропроводность, причем обнаружена малая величина ее анизотропии (т. е. отношения $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$), и повышают порог динамического рассеяния на переменном токе⁸³. Сообщается также о сильном повышении электропроводности МББА введением КПЗ бензохинона с гидрохиноном¹⁴².

В качестве ионных добавок к НЖК могут применяться галогениды тетраалкиламмония¹⁴⁰, причем было показано, что уменьшение ионного радиуса галогена приводит к увеличению анизотропии электропроводности. Выбор ионов, «совместимых» со структурой данного ЖК, позволяет уменьшить такие нежелательные побочные эффекты, как снижение температуры перехода в изотропную жидкость и уменьшение степени упорядоченности ЖК. Так, недавно предложено¹⁴¹ использовать в качестве добавок тетрабутиламмониевые соли замещенных бензойных кислот — $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COON}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ (где $\text{R}=\text{NO}_2$, Cl , NH_2 , CH_3 и т. п.) или нематоподобные соединения, например



4. Ориентирующие добавки

Как уже отмечалось выше, в электрооптических ячейках жидкие кристаллы должны быть ориентированы параллельно или перпендикулярно (гомеотропно) поверхностям стенок ячейки. Такая ориентация может быть достигнута химической или механической обработкой поверхностей стенок, а также введением в ЖК ориентирующих добавок, которые адсорбируются поверхностью¹⁴³, причем ориентирующий эффект в последнем случае определяется химической природой добавки, поверхности и ЖК, а также топологией поверхности.

Примером ориентирующей добавки может служить введенная в МББА и близкие по строению основания Шиффа полиамидная смола в количестве 0,5%, которая обеспечивает их гомеотропную ориентацию^{144, 145}. Аналогичное действие оказывают нанесенные на стекло лецитин¹⁴⁶ и силиконовое масло^{146, 147}. Добавка в НЖК 0,25—2,5% бромистого гексадециламмония¹⁴⁸ также приводит к их гомеотропной ориентации, тогда как при меньших количествах добавки наблюдается

планарная ориентация¹⁴⁹, поскольку в этом случае молекулы добавки имеют возможность «лечь» на поверхность электрода.

Известны ориентирующие добавки различных классов (амины, карбоновые кислоты и т. д.), большинство из которых во время работы ячейки изменяются химически, что приводит к ослаблению их ориентирующего влияния. Поэтому в настоящее время нашли применение поверхностно-связывающие силановые агенты¹⁵⁰, химически взаимодействующие со стеклом или кварцем, что значительно повышает их надежность. В зависимости от выбранной геометрии добавки можно получить различные виды ориентаций. Так, молекулы гидролизованного на стекле $C_{18}H_{37}\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3 \cdot Cl^-$ с вертикально стоящими группами $C_{18}H_{37}$ обеспечивают гомеотропную ориентацию ЖК, а молекулы $CH_3NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ — планарную.

Из сказанного выше видно, что создание ЖК-материалов представляет собой достаточно сложную научно-техническую задачу. До настоящего времени нет материалов, удовлетворяющих всем требованиям техники¹⁵¹. Улучшение химической и электрохимической стойкости ЖК, расширение (особенно в сторону низких температур) температурного интервала существования мезофазы, снижение порогового и рабочего напряжений, улучшение временных характеристик и другие задачи являются по-прежнему актуальными.

ВИИ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Главной особенностью ЖК является их способность изменять оптические свойства под действием практически любых внешних факторов. Поэтому число вариантов их применений, предложенных различными авторами, огромно. Однако, если ограничиться рассмотрением только тех ЖК, характеристики которых могут конкурировать с характеристиками традиционных материалов, можно выделить наиболее важные области их использования — это прежде всего электрооптические устройства, термография, спектроскопия и некоторые другие. Ниже мы кратко рассмотрим ряд примеров; литературные ссылки даются при этом лишь на наиболее характерные работы и не претендуют на полноту.

1. Электрооптические устройства

Благодаря чрезвычайно малому потреблению мощности от источника возбуждения (10^{-4} — 10^{-6} вт на 1 см^2 поверхности слоя), нематические ЖК уже нашли широкое применение в индикаторах цифровой и буквенной информации таких электронных устройств, как наручные часы и карманные калькуляторы¹⁵². Эти устройства автономны (т. е. не подключаются к сети), и практически только жидкокристаллические «циферблаты» могут обеспечить работоспособность их батарей длительное время. При этом важно, что мала не только потребляемая мощность, но и питающее напряжение (единицы вольт), что дает возможность использовать в качестве радиотехнических элементов интегральные схемы. Индикаторы работают, как правило, либо на эффекте динамического рассеяния, либо на твист-эффекте, похожем на эффект Фредерикса. Отображение нужных цифр производится, например, подачей напряжения на определенную комбинацию сегментов прозрачных электродов, сделанных в виде наборной «восьмерки» (подобно тому, как указывается почтовый индекс на конвертах). Ясно, что область возможного применения индикаторов не ограничивается лишь часами и калькуляторами. Они могут быть использованы везде, где требуется вывод ин-

формации на человека, например, в вычислительных машинах, рекламных табло, измерительных приборах¹⁵³, устройствах управления¹⁵⁴ и т. п. Во всех этих случаях от ЖК не требуется быстроедействие лучше, чем 0,1 сек (так как инерционность человеческого глаза почти такая же), а этот показатель ЖК обеспечивают при высокой контрастности изображения знака. На очереди — создание цветных индикаторов информации либо с использованием поглощения света молекулами красителей, внедренных в жидкокристаллические матрицы¹⁵⁵, либо на принципе интерференции.

Другим важным направлением в электрооптике ЖК являются попытки создания плоского телевизионного экрана для воспроизведения движущихся изображений¹⁵⁶. В этом случае требования к временным характеристикам ЖК гораздо жестче, и успех зависит, с одной стороны, от разработки ЖК-материалов с лучшим быстрымдействием и более резко выраженной пороговой зависимостью контрастности от напряжения, а с другой, — от уровня полупроводниковой технологии, необходимой для изготовления сложных мозаичных устройств для управления жидкокристаллическими элементами. Синтез новых ЖК с уменьшенными коэффициентами вязкости и увеличенными коэффициентами упругости (для улучшения быстрогодействия) является в настоящее время главной, но вряд ли легко разрешимой задачей химии нематических ЖК.

Третье направление — это применение ЖК в оптике¹⁵⁷, квантовой электронике, голографии, устройствах оптической обработки информации¹⁵⁸. Здесь они используются для управления степенью когерентности лазерного пучка, для фазовой модуляции и отклонения пучков с быстрымдействием в миллисекундном диапазоне, для преобразования изображения с электронно-лучевых трубок (некогерентное) в изображение в когерентных лучах с последующей записью на голограммы и т. д. Предложены также устройства картинной логики на ЖК¹⁵⁹.

И, наконец, следует отметить применение электрооптических ЖК-материалов в преобразователях рентгеновского, УФ- и ИК-изображений в видимые¹⁶⁰. В этом случае пленка ЖК находится в контакте с пленкой фотопроводника, чувствительного к заданной области спектра. Изменение электрического сопротивления фотопроводника приводит к изменению напряжения на пленке ЖК и соответствующему изменению ее оптических свойств. С помощью внешней подсветки ЖК можно сделать видимым принимаемое (невидимое) изображение. Предложены также способы визуализации излучения лазеров без использования фотопроводников — за счет тепловых эффектов в нематических¹⁶¹, холестерических¹⁶² или смектических¹⁶³ ЖК. Описана визуализация дефектов интегральных схем¹⁶⁴ с помощью ЖК. Весьма полный обзор новейших областей применения ЖК дан в¹⁶⁵.

2. Термография

Благодаря своей способности к селективному отражению света, ХЖК находят широкое применение в лабораториях и в технике как удобное средство визуализации тепловых полей и измерения температуры. Термография с помощью ХЖК может быть широко использована и для детектирования внешних воздействий, приводящих к изменению температуры, таких как оптическое, рентгеновское, микроволновое и радиоактивное излучения, воздушные потоки и т. п.

Участки кожи человека, лежащие над злокачественными опухолями и некоторыми другими очагами воспалительных процессов, имеют не-

сколько повышенную температуру, и использование ХЖК в полимерных пленках (или непосредственно нанесенных на кожу) эффективно помогает локализации очагов заболеваний^{4, 106–108}.

Благодаря высокой разрешающей способности (порядка толщины слоя, т. е. десятков *мкм*), ХЖК могут использоваться в микроэлектронике для выявления технологических дефектов микросхем^{171, 172}, термографии тепловых полей транзисторов¹⁷³, что позволяет выявить наиболее «горячие» участки и предусмотреть заранее теплоотвод с целью повышения надежности схемы.

Сообщается о возможности использования ХЖК в аэродинамических экспериментах¹⁷⁴. Принцип их использования основан на различии скорости охлаждения предварительно нагретого ХЖК в зависимости от скорости потока, обдувающего модель.

На основе ХЖК созданы приборы, позволяющие определять распределение светового потока по диаметру луча лазера¹⁷⁵; сообщается также об их использовании для определения внутренних напряжений и дефектов в металлах и сплавах¹⁷⁶.

Можно более подробно ознакомиться с применениями ХЖК в термографии в работе¹⁴. Подробная библиография по применению ЖК приведена в¹⁷⁷.

3. Спектроскопия

При использовании ЖК в спектральных исследованиях может быть получена информация либо о свойствах собственно ЖК, либо о свойствах растворенных в нем молекул. Применение ЖК в качестве растворителей при спектральных исследованиях позволяет получать спектры ориентированных молекул, так как длинные оси растворенных молекул в среднем ориентируются параллельно направлению «директора» нематического ЖК. По растворяющей способности ЖК практически эквивалентны обычным изотропным растворителям, и для любого вещества можно подобрать соответствующий ЖК-растворитель. Ограничением в исследованиях такого рода является наличие собственного поглощения света ЖК. Например, применение нематических ЖК, включающих ароматические или гетероароматические кольца, в УФ-спектроскопии ограничивается наличием собственного поглощения на длинах волн короче 350 *нм*. Этот предел может быть сдвинут до 250 *нм* путем использования в качестве растворителя компенсированной холестерической фазы^{178, 179} или НЖК на основе циклогексана. Из УФ- или ИК-спектров ориентированных ЖК можно определить поляризацию моментов электронных или колебательных переходов молекул, образующих ЖК^{40, 180, 181}, с помощью применения поляризованного (вдоль или поперек «директора» ЖК) излучения.

Исследование дихроизма электронного поглощения примесных молекул красителей (или родственных соединений) в ориентированных ЖК и матрицах¹⁸² позволяет определять направления электронных осцилляторов этих молекул и в ряде случаев делать выводы о геометрической конфигурации молекулы. Например, определены направления осцилляторов двух длинноволновых полос симметричных *бис*-цианиновых красителей¹⁸³, причем оказалось, что эти осцилляторы перпендикулярны друг другу. Направления осцилляторов в молекулах ароматических углеводов определяли этим же методом¹⁸⁴. Из анализа величины дихроизма ЖК растворов автокомплексов на основе 1,4-нафтохинона и *симм*-тринитробензола сделаны выводы о молекулярной геометрии автокомплексов и в ряде случаев уточнен конкретный механизм внутримолекулярного переноса заряда в этих соединениях¹⁸⁵. Измеряя дихроизм палочко-

образных молекул-примесей, можно также исследовать структуру самих ЖК-матриц⁵⁷.

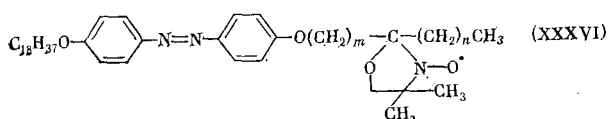
Растворение хиральных соединений в нематическом ЖК уже при концентрациях 1—2% превращает нематическую фазу в холестерическую (индуцированный ХЖК^{186, 187}). С учетом того, что удельное вращение холестерической фазы на три порядка больше, чем любого изотропного раствора, этот эффект предложено использовать как метод доказательства хиральности молекул, обладающих очень малым удельным вращением или имеющих в небольшом количестве. Шаг спирали индуцированного ХЖК в большинстве случаев так велик, что селективное отражение лежит в ИК-области¹⁸⁸. На основании кривых дисперсии оптического вращения в ИК-области определяется шаг и направление спирали индуцированного ХЖК¹⁸⁹.

Добавление хиральных молекул к смектике С также приводит к закручиванию ее структуры, причем величина шага в этом случае примерно такая же, как для нематохолестерических смесей¹⁹⁰.

Оптически неактивные молекулы, растворенные в холестерическом ЖК, обладают в полосе поглощения круговым дихроизмом, индуцированным жидким кристаллом^{191, 192}. Причиной этого дихроизма является не просто спиралевидная упорядоченность растворенной молекулы в холестерической матрице, а электронные или магнитные взаимодействия хромофора растворенной молекулы с растворителем¹⁹³. Молярная амплитуда индуцированного дихроизма ($\sim 10^7$ град·см²) на порядок больше, чем молярная амплитуда кругового дихроизма в хиральном гексагелицене ($8,62 \cdot 10^5$ град·см²)¹⁹⁴. По знаку индуцированного дихроизма определяются направления поляризации моментов оптических переходов для растворенной молекулы^{191–193}.

Наибольшее число спектроскопических исследований с применением ЖК проведено в области ЯМР. Этому вопросу посвящен ряд обзоров^{14, 195, 199, 210}. Спектры ЯМР ЖК-фазы имеют значительно большее число линий, чем спектры изотропной жидкости. Это обусловлено наличием непосредственных взаимодействий между протонами, которые сводятся к нулю в изотропном состоянии вследствие высокой вращательной подвижности молекул. На основании данных ЯМР-спектров определяют степень упорядоченности ЖК, а измерение времен релаксации дает информацию о динамике ориентационных флуктуаций в этих системах. Тонкая структура ЯМР-спектров может исчезать при работе с ЖК, молекулы которых имеют большое количество взаимодействующих протонов. Такие ЖК можно использовать в качестве растворителя; при этом резонансные линии растворенной молекулы наблюдаются на плавном фоне. ЯМР-спектры несложных молекул в анизотропных матрицах используются для определения углов и длин связей этих молекул.

Довольно большое число работ посвящено применению ЖК в ЭПР-спектроскопии^{14, 197, 198}. В качестве растворителя используются нематические, смектические и компенсированные холестерические ЖК. Применение ЖК растворителя дает более полную информацию об ЭПР-спектрах полирадикалов. Интересным примером использования ЭПР-спектроскопии для исследования структур ЖК является исследование подвижности алкильных цепей в 4,4'-диоктадецилоксиназоксibenзоле¹⁹⁹. В качестве спиновой метки к исследуемому ЖК добавляли 0,3% соединений типа (XXXVI), хорошо совмещающихся с ЖК:



Показано, что переход от твердой фазы 4,4'-диоктадецилоксиазоксибензола к смектической В-фазе сопровождается увеличением подвижности алкильных цепей, а при переходе из смектики В в смектику С угол наклона длинных осей молекул к смектической плоскости увеличивается.

Для определения структурных параметров смектических фаз²⁰⁰ использована мессбауэровская спектроскопия. Продемонстрирована возможность определения тензора упорядоченности мессбауэровской метки из ее γ -резонансных спектров в нематической и холестерической мезофазах²⁰¹.

4. Другие примеры

Здесь перечислены лишь те новые направления в применении ЖК, о которых появились сведения в самое последнее время и которые представляются особенно интересными.

Предлагают применить ЖК для визуализации ультразвуковых полей и записи акустических голограмм²⁰², визуализации распределения механических напряжений в различных жестких объектах, анализа газов и паров¹⁵.

Вследствие упорядоченности мезофазы, в ней лучше растворяются палочкообразные молекулы примесей, чем разветвленные. На этом основано применение ЖК в качестве неподвижной фазы для разделения изомеров в газожидкостной хроматографии^{203, 204}. Весьма перспективным является также применение ЖК в качестве анизотропных растворителей при проведении химических реакций. При этом может происходить как изменение механизма реакции, так и ее кинетики. Примерами могут служить молекулярные перегруппировки^{205, 206} и реакции полимеризации в ЖК состоянии^{207, 208}.

К важным практическим результатам может привести открытие сегнетоэлектричества в хиральной смектике С^{20, 209}. Жидкие сегнетоэлектрики могут быть весьма полезны в нелинейной оптике (например, для генераторов второй гармоники света с высокой стойкостью к лазерному излучению); они могут быть использованы в новых видах пьезо- и пиродатчиков, устройствах памяти и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Brown, J. W. Doane, Appl. Phys., 4, 1 (1974).
2. D. Demus, H. Demus, H. Zäschke, Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
3. R. D. Ennulat, L. E. Garn, J. D. White, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 26, 245 (1974).
4. И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, «Наука», М., 1966.
5. G. W. Gray, Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals, Acad. Press, N. Y., 1962.
6. G. H. Brown, G. W. Doane, V. D. Neff, A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals, Butterworths, London, 1971.
7. G. H. Brown, W. G. Shaw, Chem. Rev., 57, 1049 (1957).
8. J. Castellano, RCA Review, 33, 296 (1972).
9. Liquid Crystals and Plastic Crystals, ed. G. W. Gray, P. A. Winsor, Ellis Horwood, London, 1974.
10. P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1974.
11. M. Y. Stephen, J. P. Straley, Rev. Mod. Phys., 46, 617 (1974).
12. Л. М. Блинов, Успехи физ. наук, 114, 67 (1974).
13. А. П. Капустин, Электрооптические и акустические свойства жидких кристаллов, «Наука», М., 1973.
14. S. Chandrasekhar, N. V. Madhusudana, Appl. Spectr. Rev., 6, 189 (1972).
15. Д. Фергасон, в сб. Физика твердого тела, вып. 7, «Наука», М., 1972.
16. Ber. Bunsen, Ges. (Phys. Chem.), 78, 811—968 (1974).
17. M. G. Friedel, Ann. Phys., 18, 273 (1922).

18. H. Kelker, B. Scheurle, R. Hatz, W. Barsch, *Angew. Chem.*, **82**, 984 (1972).
19. V. V. Titov, E. I. Koushev, A. I. Pavluchenko, V. T. Lazareva, M. F. Grebenkin, *J. Phys. (France)*, **36**, Colloq. C1, C-387 (1975).
20. I. H. Page, H. Rudy, *Biochem. Z.*, **20**, 304 (1930).
21. D. Dolphin, Z. Muljani, J. Cheng, R. B. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **58**, 413 (1973).
22. A. de Vries, V Internat. Liquid Crystal Conf., Abstracts, Stockholm, 1974, p. 150.
23. D. Coates, K. J. Harrison, G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **22**, 99 (1973).
24. K. Herrmann, A. H. Krummacher, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Abt.*, **A81**, 317 (1932).
25. H. Schubert, R. Hacker, K. Kindermann, *J. Prakt. Chem.* [4], **37**, 12 (1968).
26. R. B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki, R. Keller, *J. Phys. Letters*, **36**, L-69 (1975).
27. D. Demus, G. Kunicke, J. Neelsen, H. Sackmann, *Z. Naturforsch.*, **23a**, 84 (1968).
28. S. Diele, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **25**, K183 (1974).
29. J. Doucet, A. M. Levelut, M. Lambert, L. Liebert, L. Strzelecki, *J. Phys. (France)*, **36**, Colloq. C1, C-13 (1975).
30. G. Kraus, K. Seifert, H. Zschke, H. Schubert, *Z. Chem.*, **11**, 22 (1971).
31. J. Timmermanns, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **44**, 17 (1935).
32. H. Sackmann, D. Demus, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **12**, 349 (1969).
33. W. J. Dunning, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 21 (1961).
34. D. Demus, G. Kunicke, J. Neelsen, H. Sackmann, *Z. Phys. Chem.*, **255**, 71 (1974).
35. Б. К. Вайнштейн, И. Г. Чистяков, Г. Г. Майдаченко, Л. А. Гусакова, В. Д. Белиловский, В. М. Чайковский, Л. К. Вистинь, С. П. Чумакова, *ДАН СССР*, **220**, 1349 (1975).
36. W. Zwetkoff, *Acta Physiochim. URSS*, **16**, 132 (1942).
37. A. Saupe, W. Maier, *Z. Naturforsch.*, **15a**, 287 (1960).
38. A. de Vries, *J. Phys. (France)*, **36**, Colloq. C1, C-1 (1975).
39. M. Dvolaitzky, F. Poldy, C. Taupin, см.²², p. 154.
40. W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **14a**, 882 (1959).
41. S. Chandrasekhar, N. V. Madhusudana, *Acta Cryst.*, **A27**, 303 (1971).
42. К. Э. Огородник, *Физика тв. тела*, **17**, 2761 (1975).
43. H. Baessler, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, **52**, 631 (1970).
44. W. J. A. Goossens, *Phys. Letters*, **31A**, 413 (1970).
45. H. Stegemeyer, *Ber. Bunsen. Ges. (Phys. Chem.)*, **78**, 861 (1974).
46. P. N. Keating, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**, 315 (1969).
47. И. Е. Дзялошинский, С. Г. Дмитриев, Е. И. Кац, *Ж. эксп. теор. физики*, **68**, 2335 (1975).
48. K. K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Japan*, **29**, 101 (1970).
49. W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **A4**, 1238 (1971); **A6**, 936 (1972).
50. R. J. Meyer, W. M. McMillan, Там же, **A9**, 899 (1974).
51. A. de Vries, *J. Chem. Phys.*, **61**, 23 (1974).
52. D. Berreman, *Phys. Rev. Letters*, **28**, 1683 (1972).
53. P. Chatelain, *Bull. Soc. franc. Miner.*, **66**, 105 (1943).
54. J. L. Janning, *Appl. Phys. Letters*, **21**, 173 (1972).
55. F. J. Kahn, Там же, **22**, 386 (1973).
56. P. Chatelain, *Bull. Soc. franc. Miner.*, **50**, 280 (1937).
57. Л. М. Блинов, В. А. Кизель, В. Г. Румянцев, В. В. Титов, *Кристаллография*, **20**, 1245 (1975).
58. W. Maier, G. Meier, *Z. Naturforsch.*, **16a**, 262 (1961).
59. G. Meier, A. Saupe, *Liquid Crystals*, ed. G. Brown, G. Dienes, M. Labes, Gordon — Breach Sci. publ., N. Y., 1967, p. 195.
60. W. H. de Jeu, T. H. W. Lathouwers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **26**, 225 (1974).
61. W. H. de Jeu, T. H. W. Lathouwers, P. Bordewijk, *Phys. Rev. Letters*, **32**, 40 (1973).
62. F. C. Frank, *Discus. Faraday Soc.*, **25**, 19 (1958).
63. H. Gruler, *Z. Naturforsch.*, **28a**, 474 (1973).
64. S. Chandrasekhar, N. V. Madhusudana, K. Shuba, *Acta Cryst.*, **A28**, 28 (1972).
65. P. G. de Gennes, *J. Phys. (France)*, **30**, Colloq. C4, C4-65 (1969).
66. L. Cheng, R. B. Meyer, H. Gruler, *Phys. Rev. Letters*, **31**, 349 (1973).
67. В. Н. Цветков, Г. М. Михайлов, *Ж. эксп. и теор. физики*, **7**, 1398 (1937).
68. J. Ericksen, в сб. *Liquid Crystals*, v. 2, Gordon and Breach, N. Y., 1969, G. Brown, pt. 1, p. 117.
69. Orsay Liquid Crystal Group, в сб. *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, ed. J. Johnson, R. Porter, Plenum Press, N. Y.—London, 1970, p. 195.
70. C. Gahwiller, *Phys. Letters*, **36A**, 311 (1971).
71. М. И. Барник, Л. М. Блинов, М. Ф. Гребенкин, III Всесоюз. конф. по жидким кристаллам, Тезисы, Иваново, 1974, стр. 95.
72. W. Helfrich, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 372 (1969).
73. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, *Кристаллография*, **13**, 290 (1968).
74. W. F. Schmidt, A. O. Allen, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4788 (1970).
75. V. Freedericksz, V. Zolina, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 919 (1933).

76. В. Г. Румянцев, П. Д. Березин, Л. М. Блинов, И. Н. Компанец, Кристаллография, 18, 1104 (1973).
77. И. Г. Чистяков, В. Н. Александров, Уч. зап. Ивановск. Гос. пединститута, 77, 34 (1970).
78. P. G. de Gennes, Solid State Comm., 6, 163 (1968).
79. A. Rapini, J. Phys. (France), 33, 237 (1972).
80. В. К. Фредерикс, В. Н. Цветков, ДАН СССР, 9, 123 (1935).
81. G. N. Heilmeyer, L. A. Zanoni, L. A. Barton, Proc. IEEE, 56, 1162 (1968).
82. L. S. Chou, E. F. Carr, Phys. Rev., A7, 1639 (1973); W. T. Flint, E. F. Carr, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 22, 1 (1973).
83. М. И. Барник, Л. М. Блинов, М. Ф. Гребенкин, С. А. Пикин, В. Г. Чигринов, Ж. эксп. теор. физики, 69, 1080 (1975).
84. C. W. Smith, D. G. Gisser, M. Yong, S. R. Powers, Appl. Phys. Letters, 24, 453 (1974).
85. T. Harada, P. Crooker, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 30, 79 (1975).
86. P. Pollman, H. Stegemeyer, Chem. Phys. Letters, 20, 87 (1973).
87. J. Voss, E. Sackmann, Z. Naturforsch., 28, 1496 (1973).
88. H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, Chem. Phys. Letters, 16, 38 (1972).
89. A. Wulf, J. Chem. Phys., 60, 3994 (1974).
90. H. Kozawaguchi, M. Wada, Japan, J. Appl. Phys., 14, 651, 657 (1975).
91. H. Stegemeyer, H. Finkelman, Chem. Phys. Letters, 23, 228 (1973).
92. J. Adams, W. Haas, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 30, 1 (1975).
93. C. A. Lochmüller, R. W. Souter, J. Phys. Chem., 77, 3016 (1973).
94. Л. А. Карамышева, Е. И. Ковшев, В. В. Титов, Ж. орг. химии, 12, 2648 (1976).
95. В. В. Титов, Е. И. Ковшев, Л. А. Карамышева, Г. В. Пурванецкас, В. К. Даукшас, Химия гетероцикл. соед., 1975, 1364.
96. А. И. Павлюченко, Н. И. Смирнова, Е. И. Ковшев, V. V. Titov, I Flüssigkristall. Konf. sozialist. Länder, Halle, 1976, Kurzref., S. 24.
97. J. van der Veen, W. H. de Jeu, M. W. M. Wanninkhof, C. A. M. Tienhoven, J. Phys. Chem., 77, 2153 (1973).
98. I. Haller, Progress in Solid State Chem., v. 10, part. 2, 103 (1975).
99. W. H. de Jeu, J. van der Veen, W. J. A. Goosens, Solid State Comm., 12, 405 (1973).
100. J. P. Van Meter, B. H. Klanderman, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 22, 285 (1973).
101. J. P. Schroeder, D. W. Bristol, J. Org. Chem., 38, 3160 (1973).
102. R. Steinsträsser, Z. Naturforsch., 27b, 774 (1972).
103. M. J. S. Dewar, J. P. Schroeder, J. Org. Chem., 30, 2296 (1965).
104. M. J. S. Dewar, R. S. Godberg, J. Am. Chem. Soc., 92, 1582 (1970).
105. Л. А. Карамышева, Е. И. Ковшев, В. В. Титов, Ж. орг. химии, 12, 1508 (1976).
106. А. И. Павлюченко, Е. И. Ковшев, В. В. Титов, Г. В. Пурванецкас, Там же, 12, 375 (1976).
107. А. И. Павлюченко, Е. И. Ковшев, В. В. Титов, см.⁷¹, стр. 195.
108. W. R. Young, A. Aviram, R. J. Cox, J. Am. Chem. Soc., 94, 3976 (1972).
109. J. van der Veen, A. H. Grobбен, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 15, 239 (1971).
110. R. E. Rondeau, M. A. Berwick, R. N. Steppel, M. P. Serue, J. Am. Chem. Soc., 94, 1096 (1972).
111. L. E. Knaak, H. M. Rosenberg, M. P. Serue, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 17, 171 (1972).
112. D. Demus, Z. Chem., 15, 1 (1975).
113. В. А. Усольцева, И. Г. Чистяков, Успехи химии, 32, 1124 (1963).
114. D. Coates, G. W. Gray, J. Phys. (France), 36, Colloq. C-1, C1-365 (1975).
115. R. D. Ennulat, A. J. Brown, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 13, 357 (1971).
116. А. И. Павлюченко, Н. И. Смирнова, Е. И. Ковшев, В. В. Титов, Ж. орг. химии, 12, 1511 (1976).
117. S. Chandrasekhar, N. V. Madhusudana, Acta Cryst., A27, 303 (1971).
118. R. L. Humphries, P. G. James, G. R. Luckhurst, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 68, 1031 (1972).
119. A. Saupe, Ber. Bunsen. Phys. Chem., 78, 848 (1974).
120. L. Verbit, R. L. Tuggey, в сб. Liquid Crystals and Ordered Fluids ed. J. Johnson, R. Porter, v. 2, Plenum Press, N. Y.—London, 1973, p. 307.
121. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», 1968.
122. W. H. de Jeu, в сб. Advances in Liquid Crystal Research, in press.
123. R. T. Klingbiel, D. G. Genova, T. R. Criswell, J. P. Van Meter, J. Am. Chem. Soc., 96, 7651 (1974).
124. W. H. de Jeu, T. W. Lathouwers, Z. Naturforsch., 29a, 905 (1974).
125. W. H. de Jeu, J. van der Veen, Phys. Letters, 44A, 277 (1973).
126. W. H. de Jeu, T. W. Lathouwers, Z. Naturforsch., 30a, 79 (1975).
127. W. H. de Jeu, T. W. Lathouwers, Chem. Phys. Letters, 28, 239 (1974).
128. А. В. Иващенко, В. В. Титов, Ж. физ. химии, в печати.
129. E. C.-H. Hsu, J. F. Johnson, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 20, 273 (1973).

130. D. S. Hulme, E. P. Raynes, Chem. Commun., 1974, 98.
131. R. L. Humphries, R. G. James, G. R. Luckhurst, Symp. Faraday Soc., 5, 107 (1971).
132. A. V. Ivashchenko, V. V. Titov, E. I. Kovshev, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 33, 195 (1976).
133. В. Г. Горский, В. З. Бродский, Завод. лабор., 31, 831 (1965).
134. Брит. пат. 1273779 (1972); С. А. 77: 54808 (1972).
135. M. Schadt, J. Chem. Phys., 56, 1497 (1972).
136. М. Ф. Гребенкин, Канд. диссертация, ИИОПНК, М., 1976.
137. М. Ф. Гребенкин, В. А. Селиверстов, Л. М. Блинов, В. Г. Чигринов, Кристаллография, 20, 984 (1975).
138. R. Steinsträsser, L. Pohl, V Int. Conf. on Liquid Crystals, Abstracts, Stockholm, 1974, p. 249.
139. A. Baise, M. M. Labes, J. Chem. Phys., 59, 551 (1973).
140. R. Chang, в сб. Liquid Crystals and Ordered Fluids, ed. J. F. Johnson, R. S. Porter, v. 2, Plenum Press, N. Y.—London, 1973, p. 367.
141. T. Wada, F. Mito, см. ¹³⁸ p. 247.
142. M. Ozutsumi, Appl. Phys. Letters, 24, 213 (1974).
143. F. J. Kahn, G. N. Taylor, H. Schonhorn, Proc. IEEE, 61, 823 (1973).
144. W. Haas, J. Adams, J. B. Flammery, Phys. Rev. Letters, 25, 1326 (1970).
145. Пат. США 3687515 (1972); С. А., 77, 146264 (1972).
146. T. Ushida, H. Watanabe, M. Wada, Japan J. Appl. Phys., 11, 1559 (1972).
147. Фр. пат. 2165565 (1972).
148. Пат. США 3656834 (1972); С. А., 77, 27336 (1972).
149. J. E. Proust, L. Ter-Minassian Saraga, E. Guyon, Solid. State Commun., 11, 1227 (1972).
150. F. J. Kahn, Appl. Phys. Letters, 22, 111, 396 (1973).
151. L. Creagh, Proc. IEEE, 61, 814 (1973).
152. L. A. Goodman, J. Vacuum Sci. and Technol., 10, 804 (1973).
153. R. A. Soref, Appl. Opt., 9, 1323 (1970); Proc. IEEE, 61, 384 (1973).
154. Л. К. Вистинь, И. Г. Чистяков, Приборы и системы управления, 1975, 19; 45, 4718 (1974).
155. G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, Appl. Phys. Letters, 13, 91 (1968).
156. B. J. Lechner, F. J. Marlowe, E. O. Nester, J. Tuets, Proc. IEEE, 59, 1566 (1971).
157. В. И. Лебедев, В. И. Мордасов, М. Г. Томилин, Опт.-мех. промышл., 1974, 60.
158. И. Н. Компанец, В. В. Никитин, Микроэлектроника, 3, 441 (1974).
159. В. А. Цветков, Н. А. Морозов, М. И. Елинсон, Квантовая электроника, 1, 1785 (1974).
160. J. D. Margerum, J. Nimoy, S. Y. Wong, Appl. Phys. Letters, 17, 51 (1970).
161. Л. М. Ключин, И. Д. Самодурова, А. С. Сонин, Б. М. Степанов, М. И. Энштейн, III Всесоюз. конф. по жидким кристаллам, Тезисы, Иваново, 1974, стр. 157.
162. Т. М. Пономаренко, В. Н. Синцов, I Научн. конф. по жидким кристаллам, Сб. трудов, Иваново, 1972, стр. 291.
163. C. Tani, Appl. Phys. Letters, 19, 241 (1971).
164. K. Thiessen, T. Le Tuyen, Phys. Stat. Sol., 13a, 73 (1972).
165. J. Borel, G. Labrunie, J. Robert, J. Phys. (France), Colloq. C-1, 36, C1-215 (1975).
166. M. Gautherie, J. Phys. Radium (Paris), 30, C4, 122 (1969).
167. O. S. Selawry, H. S. Selawry, J. F. Holland, Proc. I Int. Conf. on Liq. Cryst., ed. G. H. Brown, G. J. Dienes, M. M. Labes, Gordon and Breach, N. Y., 1967, p. 175.
168. А. П. Савинов, Ю. М. Герусов, III Всесоюз. конф. по жидким кристаллам, Тезисы, Иваново, 1974, стр. 172.
169. Р. Т. Панченков, В. Р. Иванов, И. Г. Чистяков, И. И. Горина, Там же, стр. 177.
170. М. Д. Моисеенко, М. В. Мухина, В. Ф. Мус, Там же, стр. 182.
171. W. E. Woodmansee, Materials Evaluation, Oct. 1966, p. 564: цит. по ⁹.
172. G. W. Lukianoff, в сб. Liquid Crystals, v. 2, part 1, ed. G. H. Brown, Gordon and Breach, N. Y., 1968, p. p. 219, 222.
173. В. А. Голосов, А. И. Дударчик, А. Е. Бурасов, Электрон. техн., сер. 12, вып. 6 (12), 77 (1971).
174. E. I. Klein, см. ¹⁷² p. 225.
175. А. С. Сонин, Б. М. Степанов, Природа, 1974, № 11, 14.
176. W. E. Woodmansee, см. ¹⁷², p. 228.
177. Liquid crystals and their applications, ed. T. Kallard, Optosonic Press, N. Y., 1970.
178. E. Sackmann, S. Meiboom, L. C. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 90, 3567 (1967).
179. E. Sackmann, D. Rehm, Chem. Phys. Letters, 4, 537 (1970).
180. W. Maier, G. Englert, Z. Phys. Chem., 12, 123 (1957).
181. М. М. Кусаков, В. Л. Ходжаева, М. В. Шишкина, И. И. Константинов, Кристаллография, 14, 485 (1969).
182. E. Sackmann, J. Am. Chem. Soc., 90, 3509 (1968).

183. Л. М. Блинов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко, И. Л. Мушало, В. Г. Румянцев, ДАН СССР, 220, 860 (1975).
184. E. Sackmann, H. Möwald, Chem. Phys. Letters, 12, 467 (1972).
185. В. Г. Румянцев, Л. М. Блинов, Я. Ф. Фрейманис, Я. Я. Дрегерис, Ж. структ. химии, 16, 222 (1975).
186. H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, Chem. Phys. Letters, 6, 5 (1970).
187. A. D. Buckingham, G. P. Ceasar, M. B. Dunn, Там же, 3, 540 (1969).
188. E. H. Korte, S. Baulek, B. Schrader, Ber. Bunsen Phys. Chem., 78, 876 (1974).
189. Ю. В. Денисов, В. А. Кизель, В. В. Мнев, Е. П. Сухенко, В. Г. Тищенко, Письма в ЖЭТФ, 22, 242 (1975).
190. M. Brunet, J. Phys. (France), 36, Colloq. C-1, C1-321 (1975).
191. F. D. Saeva, J. J. Wysocki, J. Am. Chem. Soc., 93, 5928 (1971).
192. H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, Naturwiss., 58, 599 (1971).
193. F. D. Saeva, в сб. Liquid Crystals and Ordered Fluids, ed. J. Johnson, R. Porter, Plenum Press, N. Y.—London, 1974, p. 581.
194. R. Steinsträsser, L. Pohl, Angew. Chem., 85, 706 (1973).
195. A. Saupe, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 16, 87 (1972).
196. P. Diehl, P. N. Henrichs, Nucl. Magn. Resonance, 1, 321 (1972).
197. Г. Р. Лукхарст, Успехи химии, 40, 572 (1971).
198. G. R. Fryburg, E. Gelerinter, D. L. Fischel, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 16, 39 (1971).
199. F. Poldy, M. Dvolaitsky, C. Taupin, J. Phys. (France), 36, Colloq. C-1, C1-27 (1975).
200. В. И. Гольданский, О. П. Кевдин, Н. К. Киврина, Е. Ф. Макаров, В. Я. Рочев, Р. А. Стукан, II Всесоюзн. конф. по жидким кристаллам, Иваново, Сб. докладов, 1973, стр. 63.
201. В. И. Гольданский, О. П. Кевдин, Н. К. Киврина, В. Я. Рочев, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукан, И. Г. Чистяков, Л. С. Шабышев, Там же, стр. 56.
202. R. K. Mueller, Proc. IEEE, 59, 1319 (1971).
203. Р. В. Вугалок, М. С. Вугдергауз, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 717, 718.
204. J. P. Schroeder, в сб. Liquid Crystals and Plastic Crystals ed. G. W. Gray, P. A. Winsor, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1974, p. 356.
205. M. J. S. Dewar, B. D. Nahlovsky, J. Am. Chem. Soc., 96, 460 (1974).
206. S. I. Torgova, E. I. Kovshev, V. V. Titov, I Flüssigkristal Konf. sozialist. Länder, Halle, 1976, Kurzf., S. 118.
207. Ю. В. Америк, Б. А. Кренцель, в сб. Успехи химии и физикохимии полимеров, «Наука», 1973, стр. 97.
208. L. Liebert, L. Strzelecki, Bull. Soc. chim. France, 1973, 603.
209. P. Pieranski, E. Guyon, P. Keller, J. Phys. (France), 36, 1005 (1975).
210. A. Zaupe, Angew. Chem., 80, 99 (1968).

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей (НИОПиК)