

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

На правах рукописи

ТОЛМАЧЕВ Александр Владимирович

МОДУЛИРОВАННАЯ ОРИЕНТАЦИОННАЯ СТРУКТУРА
СОБСТВЕННЫХ И ИНДУЦИРОВАННЫХ
ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

01.04.07 - физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Киев - 1992

26. 430

Работа выполнена в Институте монокристаллов Академии наук Украины

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Кизель В.А.
доктор физико-математических наук,
профессор Курик М.В.
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Беляев С.В.

Ведущая организация: Институт кристаллографии Российской Академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится "21" ливаря 1993 г.
в 15 часов на заседании специализированного Ученого Совета
Д 016.04.01 при Институте физики АН Украины (252650, г. Киев,
ГСП-28, проспект Науки, 46)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики АН Украины

Автореферат разослан "1" ливаря 1992 г.

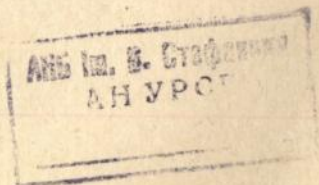
Ученый секретарь специализированного Совета
кандидат физико-математических наук

 В.А. Ищук

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00825686 (Z)



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Получение и исследование модулированных ориентационных структур (МОС) является одной из основных задач физики жидких кристаллов (ЖК). Как правило возникновение МОС при этом не связано с собственной ориентационной симметрией жидкого кристалла, а происходит при внешних ориентирующих воздействиях: в электрических, магнитных, световых полях, под влиянием граничных условий.

Ситуация изменяется в случае, если молекулы жидких кристаллов являются хиральными. Термодинамически устойчивая структура мезофазы таких молекул не может быть макроскопически однородной, поскольку однородное состояние неустойчиво по отношению к пространственной модуляции директора \hat{n} . В хиральном жидком кристалле с симметрией D_{∞} [1,2] такая симметрия приводит к возникновению "собственной" МОС с характерным для холестерических жидких кристаллов (ХЖК) геликоидальным упорядочением молекул.

Наличие дополнительного масштаба ориентационной неоднородности - шага спирали, сложность молекулярной структуры ХЖК, экспериментальные сложности, связанные с монодоменизацией объектов исследования, затрудняют рассмотрение одной из фундаментальных физических проблем мезоморфного состояния - проблему взаимосвязи макроскопических характеристик мезофазы и свойств образующих ее молекул. В разных вариантах эта задача рассматривается для всех типов ЖК, однако ее решение встречает наибольшие трудности при исследовании ХЖК. Актуальность этой проблемы дополнительно связана с высокой чувствительностью шага спирали к тонким особенностям молекулярной структуры ХЖК и высокой мобильностью МОС при внешних воздействиях. Понимание действующих здесь физических механизмов важно для развития теоретических представлений о молекулярном упорядочении в ЖК как в одном из классов анизотропных частично упорядоченных молекулярных сред и представляет интерес для прикладных задач материаловедения в термографии, электрооптике, пневмотехнике и т.д.

Холестерические ЖК делятся на два основных класса: собственные и индуцированные. Геликоидальная МОС собственных ХЖК (стероидсодержащих ЖК и хиральных НЖК) обусловлена плотной упаковкой ориентационно упорядоченных индивидуально хиральных молекул. В индуцированных ХЖК (N^* -фазах) геликоидальная МОС возникает в ре-

зультате возмущения дальнего ориентационного порядка НЖК хиральной добавкой (УД). Традиционно принято, что МОС этих двух классов ХЖК идентична и представляет собой плоскую спираль. Однако следует отметить, что плоская спираль является, по-видимому, простейшим типом МОС; теория допускает возможность существования и других типов геликоидальных структур [3]. Структуры собственных и индуцированных ХЖК гиротропны [4], но это свойство связано не с проявлением пространственной дисперсии первого порядка, а с дифракцией на периодической МОС. Пространственный масштаб, на котором появляется первичная отражение, для двух типов ХЖК различен: в первом случае таким масштабом является толщина квазинематического слоя (т.е. эффективный поперечный размер хиральной молекулы). Во втором случае полной ясности нет; было бы естественным связать этот масштаб с размерами и периодическим размещением деформированных областей НЖК, но такая модель пока не рассматривалась.

Исследования по теме диссертации начаты в середине 70-х годов. К этому времени были сформированы общие физические представления о механизмах спирального закручивания и молекулярно-статистической теории ХЖК, природе их селективных оптических и электрооптических свойств. На примере исследования ряда конкретных систем (например, *n*-алканатов холестерина) были получены экспериментальные результаты, позволяющие качественно представить взаимосвязь молекулярных и мезоморфных характеристик. Однако в теоретическом аспекте этот вопрос рассматривался только для некоторых частных задач (при учете ротационного параметра порядка, например). Систематические экспериментальные исследования были немногочисленны, что затрудняло их количественную интерпретацию и возможность обобщений. В связи с открытием возвратных НЖК (RN-фаз) возникла задача исследования МОС этих систем, однако ситуация осложнялась отсутствием единого концептуального подхода к описанию индуцированного закручивания.

Целью работы являлось выяснение физических механизмов оптических, магнитных и магнитооптических явлений в гиротропных МОС собственных (стероидсодержащих) и индуцированных ХЖК.

Основной акцент сделан на решении следующих теоретических и экспериментальных задач:

1. Разработать и привести в соответствие с экспериментом ал-

горитм расчета параметров спиральной структуры ХЖК по селективным оптическим характеристикам плоской текстуры.

2. Выяснить характер связи между структурой и поляризуемостью молекул собственных ХЖК. Обосновать возможность применения для этого принципов аддитивности молекулярной оптики.

3. Установить закономерности изменения пага спирали при систематическом изменении молекулярной структуры собственных ХЖК.

4. Комплексно исследовать МОС и физические характеристики индуцированных ХЖК, включая поляризационно-микроскопический анализ, дифракционную и магнитооптику, ЯМР-спектроскопию, спиновое зондирование.

5. Установить закономерности индуцирования гиротропии и исследовать обусловленные этим процессом явления в возвратном НЖК.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Для собственных ХЖК экспериментально установлены новые закономерности изменения селективных оптических характеристик плоской текстуры при изменении длины конформационно подвижных алкильных цепей хиральных молекул. Исследована проблема определения структурных параметров МОС по спектрам кругового дихроизма и дисперсии оптического вращения плоской текстуры.

2. Предсказано и в холестерической мезофазе впервые экспериментально установлено проявление пространственной дисперсии I порядка - кругового дихроизма - в конформационно чувствительной области ИК спектра алкильных цепей молекул собственных ХЖК.

3. Впервые определен полный тензор поляризуемости молекул собственных ХЖК и установлен характер изменения его главных значений от структуры стероидного ядра, длины и конформационного состава алкильных цепей. Проведены модельные исследования вариантов упаковок алкильных цепей вблизи жестких ядер молекул ХЖК, позволившие конкретизировать структуру ближнего координационного порядка молекул в холестерической мезофазе.

4. Экспериментально изучены закономерности изменения характеристик спирального закручивания собственных ХЖК двух общих типов: образованных жесткими и конформационно подвижными молекулами. Установлен характер функциональной связи в изменении молекулярных и структурных характеристик, который обоснован как результат сохранения молекулой ХЖК своей геометрии и основных особенностей конформационного спектра в холестерической мезофазе.

5. Для N^* -фазы в рамках теории Ландау-де Жена установлен и экспериментально подтвержден универсальный характер связи температурного изменения шага спирали с изменением параметра порядка и модулей упругости. Впервые обнаружено несоответствие температурного поведения критических частей модуля кручения и шага при фазовом переходе N^* - смектик А: критическая часть шага развивается быстрее.

6. Экспериментально впервые исследована функциональная связь индуцированных периодов МОС и упругих характеристик N^* -фазы. Последовательное, адекватное эксперименту описание этой связи основано на теоретической концепции несоизмеримости двух периодов в пространственном распределении директора.

7. Впервые для N^* -фаз установлена неуниверсальность температурной зависимости шага спирали при холестерико-нематическом переходе в постоянном магнитном поле. Обоснован механизм, позволяющий учесть конкретный вид этой зависимости при учете модулей упругости, параметра порядка и равновесного шага спирали МОС.

8. Обосновано экспериментальное определение геликоидального параметра порядка, учитывающего изменение макроскопической симметрии N^* -фазы при холестерико-нематическом переходе. Показано, что величина и температурная зависимость этого параметра обусловлены энергией доменной стенки в магнитном поле, анализ которой проведен при учете выхода директора из плоскости 180° -вращения в стенке.

9. Впервые экспериментально изучены и на основании анализа полной фазовой диаграммы описаны эффекты индуцирования гиротропии в возвратном НЖК. Установлены отличия температурных зависимостей шага спирали в N^* - и возвратной RN^* -фазах, которые объясняются изменением микроструктуры возвратной модификации и вызванным этим ростом индуцированного модуля K_2 .

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Совокупность основных результатов диссертации (методов исследования и разработанных подходов для их практической реализации) в методическом плане являются основой получения количественной информации о молекулярных свойствах и структуре ХЖК из данных оптических и ЯМР исследований.

2. Разработан и использован в работах других авторов метод измерения шага спирали N^* -фазы по селективному пропусканию в ИК

области при компенсации собственного колебательного спектра ЖК, что позволяет по сравнению с клином Кано не менее чем в 2,5-3 раза увеличить точность измерений и дает возможность анализа структуры полосы дифракции. Метод полностью пригоден для измерения шага спирали С*-фазы.

3. Установленная зависимость температур N(RN)-А переходов от концентрации хиральной добавки позволяет управлять шириной интервала А-фазы, что может быть использовано для варьирования эффектов флуктуаций смектического порядка при исследованиях критических явлений.

4. По материалам работы, связанным с использованием оригинальных экспериментальных методик в метрологическом обеспечении промышленных разработок жидкокристаллических термоиндикаторов и новых электрооптических составов, получено 6 авторских свидетельств.

На защиту выносятся:

1. Результаты теоретического и экспериментального исследования селективных оптических характеристик плоской текстуры собственных ХЖК, позволившие сформулировать и решить задачу определения структурных параметров: шага спирали, оптической анизотропии, числа витков спирали, а также установить не предсказываемый теорией оптической дифракции противоположный характер изменения двух основных гиротропных характеристик плоской текстуры - кругового дихроизма и вращения плоскости поляризации света - с ростом длины конформационно подвижных алкильных цепей молекул собственных ХЖК.

2. Обоснование и экспериментальное подтверждение проявления гиротропии в холестерической мезофазе на колебательных переходах в алкильных цепях молекул собственных ХЖК, позволившие идентифицировать конформационно подвижную алкильную цепь с дополнительным элементом хиральности молекулы, возникающим в холестерической мезофазе при понижении симметрии цепей в асимметричном поле ХЖК.

3. Обоснование модели, расчет и результаты экспериментального определения полного тензора молекулярной поляризуемости собственных ХЖК, позволившие связать изменение его главных значений с рассчитанным конформационным составом алкильных цепей молекул; влияние геометрии жестких ядер молекул холестерина и его эфиров на ориентацию и координационное число контактирующих с ними алкильных цепей; качественное различие этого влияния, заключающееся в наличии в молекуле ХЖК сложной эфирной группы как источника сте-

рического отталкивания.

4. Экспериментально установленная функциональная связь молекулярных и мезоморфных характеристик собственных ХЖК, проявляющаяся в согласованном изменении шага спирали, температур фазовых переходов и характера полиморфизма при изменении анизотропии поляризуемости и эффективной геометрии молекул; обоснование результатов анализа температурных зависимостей шага спирали в приближении модели ангармонического осциллятора Китинга-Беттхера и модельные расчеты упаковок в стопках молекул, позволившие установить качественно различную связь характеристик закручивания с особенностями геометрии жестких и конформационно подвижных молекул собственных ХЖК.

5. Концепция хирального примесного центра как локального источника комбинированной упругой деформации НЖК при легировании хиральной добавкой; теоретическое обоснование связи температурной зависимости шага индуцированной спирали с упругими модулями и параметром порядка, позволившее адекватно описать экспериментальные зависимости в N^* -фазах термотропных нематиков различных классов; новые результаты определения упругих модулей, параметра порядка и метод измерения шага спирали по селективному пропусканию в ИК области; экспериментальное обоснование несоизмеримости периодов индуцированной структуры N^* -фазы.

6. Модифицированная структура доменной стенки в N^* -фазе, включающая статический солитон - область выхода директора из плоскости 180° -вращения; подход к определению геометрии доменной стенки по результатам исследования температурных зависимостей шага спирали в магнитном поле и вторых моментов линии ЯМР 1H в N^* -фазах, индуцированных различными по своей активности ХД; результаты определения геликоидального параметра порядка и энергии доменной стенки в магнитном поле, позволившие связать скорость температурной релаксации $N-N^*$ перехода с некомпланарностью директора в стенке и упругими характеристиками ЖК.

7. Обнаружение и выяснение физического механизма влияния ХД на линии фазовых переходов, параметр ориентационного порядка и упругий модуль кручения возвратного нематика; полная фазовая диаграмма тройной системы 60ЦБ/80ЦБ+ХД с асимметричной линией фазовых переходов $N^*(3N^*)$ -А и второй возвратной точкой в сечении, перпендикулярном исходной параболической линии переходов 60ЦБ/80ЦБ; асимметрия температурных зависимостей шага спирали в N^* - и

RN*-фазах, позволившая обнаружить нарушение пропорциональности между шагом спирали и модулем кручения; результаты расчета и интерпретация критических индексов шага и модуля кручения.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на XI и XII Международных конференциях по жидким кристаллам (Беркли, США, 1986; Фрайбург, ФРГ, 1988г.), II - VIII конференциях социалистических стран по жидким кристаллам (Солнечный берег, Болгария, 1977; Будапешт, Венгрия, 1979; Тбилиси, 1981; Одесса, 1983; Галле, ГДР, 1985; Пардубице, ЧССР, 1987; Краков, Польша, 1989), Европейской летней конференции по жидким кристаллам (Вильнюс, Литва, 1991), III - V Всесоюзных конференциях по жидким кристаллам и их практическому использованию (Иваново, 1974, 1977, 1985; Чернигов, 1988), Всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах (Казань, 1984), VII Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул (Пушино, 1986), I и II Всесоюзных симпозиумах по жидкокристаллическим полимерам (Суздаль, 1982, 1987), Всесоюзных семинарах "Оптика жидких кристаллов" (Москва, 1981, 1983, 1987), XIV Всесоюзном совещании по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов (Кишинев, 1985), Республиканских совещаниях по жидким кристаллам (Ворзель, 1979; Славское, 1981, 1986; Чернигов, 1984), VI и VII Республиканских школах-семинарах "Спектроскопия молекул и кристаллов" (Чернигов, 1983; Одесса, 1985), на Киевском городском семинаре по жидким кристаллам (ИФ АН Украины), а также были представлены на VIII, XII и XIV Международных конференциях по жидким кристаллам (Киото, Япония, 1980; Ванкувер, Канада, 1990; Пиза, Италия, 1992), XXIII Международном конгрессе Ампера по магнитному резонансу (Познань, Польша, 1988).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 47 публикациях, включая 6 авторских свидетельств, а также в тезисах указанных выше конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка цитируемой литературы из 335 наименований. Объем диссертации 236 страниц, включая 72 рисунка и 15 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сфор-

мулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, обсуждены научная новизна и практическая значимость работы. Поясняется структура диссертации.

Глава I. Оптические свойства и спиральная структура ХЖК.

В §1.1 дан анализ основных тенденций в исследованиях дифракционной оптики ХЖК, как объектов с не скалярным характером пространственно-периодической упорядоченности [5,6]) и феноменологическим характером традиционного представления МОС в виде плоской спирали. Обоснована задача исследования.

§1.2. Селективные оптические свойства слоя ХЖК (расчет и эксперимент).

Решена граничная задача об отражении и прохождении света через слой ХЖК толщиной l при произвольном соотношении среднего показателя преломления среды $\bar{n} = \sqrt{(\epsilon_1 + \epsilon_2)/2}$ и показателя преломления n изотропных диэлектрических границ. Оптическая анизотропия $\delta = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$, где $\epsilon_1 > \epsilon_2 = \epsilon_3$ - главные значения тензора $\hat{\epsilon}$ диэлектрической проницаемости ХЖК. При нормальном падении света рассчитывались коэффициенты отражения R , пропускания T , оптическая активность ρ , круговой дихроизм D и эллиптичность поляризации отраженного F_1 и прошедшего F_2 света. Численные расчеты проведены для четырех значений параметра $q = \bar{n}/n$: $q=1$, $q=1,05$ ($\bar{n}=1,55$ $n=1,47$), $q=0,75$ ($\bar{n}=1,50$ $n=2,00$), $q=1,5$ ($\bar{n}=1,50$ $n=1,00$).

При заметном отличии \bar{n} от n ($\bar{n}^2 - n^2 > \delta$) на оптические характеристики слоя существенно влияет интерференция и ее сильная частотная зависимость в области селективного отражения (за счет скачка фазы дифракционного отражения на π). В нулевом приближении $\delta=0$ отражение недифрагирующей круговой поляризации связано только с отличием \bar{n} от n , а коэффициенты отражения R^+ (правой круговой) и R^- (левой) поляризации в области селективного отражения $\sqrt{1-\delta} < \gamma < \sqrt{1+\delta}$, где $\gamma = \lambda/\bar{n}r$, не зависят от частоты и равны своим Френелевским значениям. Для $\delta \geq 0,02$ отражение дифрагирующей поляризации для $l/r \geq 50$ выходит на насыщение, составляя $0,96$ при $q=1,5$, что соответствует отражению от полубесконечного слоя.

При $q \neq 1$ проявляется частотная зависимость R и T от ориентации вектора линейной поляризации относительно направления компоненты ϵ_1 (направления директора) на граничной поверхности. Модуляция коэффициента отражения зависит в этом случае не только от

δ , но и при $\delta=0$ определяется величиной q . Вне области $\gamma \approx 1$ при $\epsilon \neq 1$ проявляются частотные биения (для $F_{1,2}$ и при $q=1$), дополнительно связанные с конечной толщиной слоя. Общей особенностью амплитуд оптических характеристик является их нелинейный (всегда симбатный) рост при увеличении структурных параметров L и δ .

Экспериментально исследованы характеристики плоских текстур шести n -алкановтов холестерина (АХ, нумерация соответствует числу n атомов углерода в алкильной цепи молекулы): валерата - 5АХ, пеларгоната - 9АХ, каприната - 10АХ, лаурата - 12АХ, мирилата - 14АХ и пальмитата - 16АХ. Круговой дихроизм измерялся как прямым методом $D=(T^+-T^-)/(T^++T^-)$ (все ХЖК были левовращающими), так и рассчитывался по коэффициенту пропускания линейно-поляризованного света $D=(1-T)/T$. Оптическая активность текстур измерялась на фотозлектрическом спектрополяриметре. Использованная техника ориентирования текстур и статистическая обработка результатов измерений позволяла свести к минимуму погрешности, связанные с немонодоменностью.

Установлен подобный характер температурного изменения D и ρ , заключающийся для каждого ХЖК в фиксации при некоторой температуре максимальных D_{\max} и ρ_{\max} с последующим спадом амплитуд на границах мезофазы. Неидентичным оказалось изменение D_{\max} и ρ_{\max} в ряду от валерата к пальмитату холестерина, рис.1. При трехкратном удлинении алкильной цепи молекулы ХЖК величина D_{\max} уменьшается, а ρ_{\max} наоборот возрастает, причем рост оптической активности является непропорционально большим.

§ 1.3. Структурные параметры плоской текстуры ХЖК.

Параметры δ и L находились методом машинного моделирования при итерационном подборе к экспериментальной зависимости $D(\lambda)$ ее ближайшего теоретического аналога. С точностью до среднеквадратичного отклонения найденные значения параметров отражают относительное изменение упорядоченности спиральной структуры АХ, а величина минимального отклонения является мерой отличия объекта исследования от его теоретического ("оптического") образа. Метод машинного моделирования позволяет использовать для расчетов полные экспериментальные спектры и в этом смысле является более точным по сравнению с аналитическими расчетами по ограниченному числу экспериментальных точек.

Как и следовало ожидать (Рис.1) характер изменения и абсо-

лутные значения δ , определенные из $D(\lambda)$ и $\rho(\lambda)$, оказались для АХ различными. Приведенная толщина L мало отличается от экспериментального значения $1/P$, $1=10$ мкм. Общим является резкое изменение δ при переходах в смектическую-А фазу и изотропную жидкость, что отражает наличие в ХЖК на минимальном масштабе $\sim 0,5P$ флуктуаций, соответственно, трансляционного и ориентационного порядка. В результате смена фазы дифрагирующих волн происходит уменьшение "силы" дифракционного отражения. Введен безразмерный параметр η , характеризующий меру отличия структуры экспериментальных ХЖК от оптической модели, для которой $S=1$ и $\epsilon_1 \perp \epsilon_2$ в каждом монокристаллическом слое молекул по определению. Лучшей степенью приближения является $\eta=0,7+0,8$, причем только в узкой температурной области вблизи значений $D_{\max}(T)$ и $\rho(T)$.

В специальном эксперименте не зафиксировано каких-либо отклонений T^+ при прохождении света недифрагирующей поляризации и рассеяния с превышением допустимого фона на крыльях $T^-(\lambda)$, поэтому оптическое качество текстур не позволило отнести их к типу мозаичных. Для устранения неоднозначности в интерпретации δ по двум оптическим характеристикам необходимо привлечение дополнительных представлений. Напомним, что тензор $\hat{\epsilon}$ является феноменологической величиной и по отношению к реальной структуре ХЖК микроскопического обоснования вообще говоря не имеет.

В частности, уменьшение δ при удлинении молекулы ХЖК (т.е. при изменении эффективной формы и тензорных характеристик) может инициироваться перераспределением главных значений $\hat{\epsilon}$, а именно уменьшением ϵ_1 и ростом поперечных компонент при неизменном S . С другой стороны конформационно подвижная цепь, не соосная стероидному ядру АХ, является потенциально хиральным элементом, роль которого может усилиться при благоприятной упаковке в мезофазе. В этом случае экспериментальная ρ должна содержать поправку на хиральность цепей, характеристический спектр которых находится в ИК области (Глава III). Известно, что эта поправка проявляется в ХЖК на частотах, удаленных от собственного резонанса [7] и, как показывает эксперимент, ее вклад в дифракционную ρ не мал.

Глава II. Молекулярно-оптическая анизотропия собственных ХЖК.

В § 2.1 анализируется сложившаяся ситуация с исследованием поляризуемости и оптической анизотропии ХЖК. Считая а priori структуру ХЖК идентичной равномерно закрученной нематической, за-

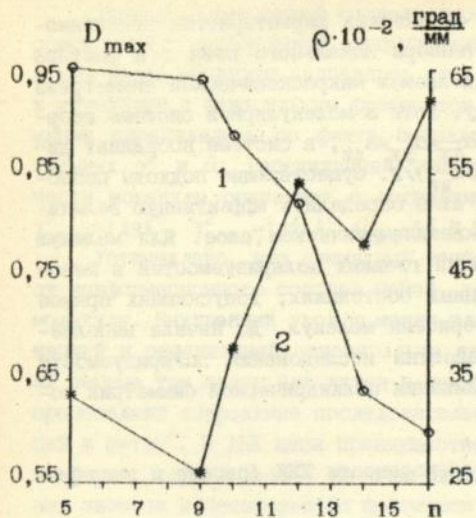


Рис. 1
 Экспериментально установленный характер изменения кругового дихроизма (1) и оптической активности (2) плоской текстуры АХ с ростом длины алкильной цепи молекул (n - число атомов углерода в цепи).

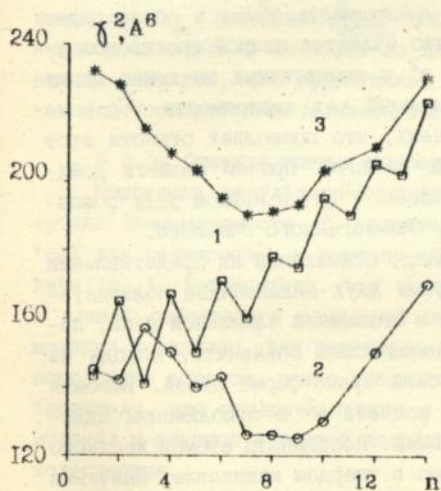


Рис. 2
 Анизотропия молекулярной поляризуемости АХ:
 1 - расчет для транс-цепи,
 2 - эксперимент в растворе CCl_4 ,
 3 - эксперимент в n -гептане.

дача сводится к рассмотрению оптических характеристик квазинематических слоев. Эффективные тензоры локального поля $\hat{\epsilon}$ и фактора Лоренца имеют симметрию, определяемую макроскопической симметрией среды (одноосной [8]). Поэтому, хотя в молекулярной системе координат главные поляризуемости $\alpha_{xx} \neq \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$, в системе координат директора $\alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ и $\Delta\gamma = \alpha_{xx} - (\alpha_{yy} + \alpha_{zz})/2$. Существующие подходы позволяют в этом приближении и при $\Delta\epsilon = 0$ определить эффективную величину $\Delta\gamma$ и параметр порядка в квазинематическом слое. Для молекул ХЖК не выяснена степень различия главных поляризуемостей в мезофазе и в других конденсированных состояниях, допускающих прямое определение оптических характеристик молекул. До начала выполнения настоящей работы были известны исследования поляризуемости собственных ХЖК только в приближении цилиндрической симметрии молекул.

§ 2.2. Тензор молекулярной поляризуемости ХЖК (расчет и эксперимент).

Инварианты тензора поляризуемости АХ и п-н-алкоксибензоатов (АВХ): анизотропия γ^2 и средняя поляризуемость $\bar{\alpha}$ определялись в изотропных растворителях (СС1₄, циклогексане и н-гептане). Использовались методы анизотропного релеевского рассеяния света и рефрактометрия. Установлено, что зависимость $\gamma^2(n)$ в обоих рядах проходит через минимум (рис.2), что является полной противоположностью обычно наблюдаемому росту γ^2 в аналогичных по длине цепях предельных углеводородов. Качественный ход зависимости $\gamma^2(n)$ не изменяется в различных растворителях, что позволяет отнести этот эффект на счет внутримолекулярных свойств. Причем свойств доминантных, поскольку координаты минимума $\gamma^2(n)$ в каждом ряду совпадают с порядковым номером первого смектогенного гомолога.

В рамках параметрической модели, основанной на представлении поляризуемости молекулы в виде суммы двух эллипсоидов поляризуемости - жесткого стероидного ядра и подвижной алкильной цепи, показано, что наличие точки γ_{\min}^2 невозможно объяснить, исходя из геометрических соображений о плоской транс-ферме цепей. Искомая информация получена в результате расчета γ^2 в приближении аддитивности составляющих молекулу связей. Координаты атомов жесткого ядра молекулы определены независимо в твердом кристалле. Значения $\gamma^2(n)$ рассчитывались для каждого типа независимой ячейки с учетом координат всех углеродных атомов в молекуле.

Тензор молекулярной поляризуемости представлялся суммой тензоров цепи с варьируемой конфигурацией и жесткого ядра (в АХ жесткая часть молекулы задавалась стероидным ядром, а в АБХ - ядром в сочетании с бензоильным фрагментом). Наиболее вероятные конформации определялись по факту совпадения расчетных и экспериментальных γ^2 и $\bar{\alpha}$. Рассчитанный тензор поляризуемости для жесткой части молекулы совпадает с экспериментальным. Например: для 1АХ $\gamma_{\text{эксп.}}^2 = 149 \text{ \AA}^6$, $\gamma_{\text{расч.}}^2 = 142 \text{ \AA}^6$ ($\alpha_{xx} = 56.8 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{yy} = 53.0 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{zz} = 43.0 \text{ \AA}^3$).

Установлено, что суммарный тензор поляризуемости зависит как от конформационного состава цепей, так и от эффективной геометрии молекулы. Внутренний угол ϕ между эллипсоидами обусловлен конформацией и ориентацией относительно ядра начальных звеньев цепи. В АХ первые три звена находятся в гаш-формах, в связи с чем в цепях преобладают спиральные последовательности G^- , G^+ и TG^- конфигураций и $\phi \approx 110^\circ$. В АБХ цепи преимущественно плоские (с преобладанием TT -форм), однако $\phi \approx 105^\circ$ за счет некомпланарности плоскостей первых звеньев и бензоильного фрагмента.

Обсуждается влияние плотной упаковки и параметров квазирешетки растворителя на конфигурацию цепей молекул ХЖК. Установлена корреляция между соотношением линейных размеров молекул АХ и АБХ и характером изменения главных значений поляризуемости. В приближении $\alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ значение $\gamma_{\text{эксп.}}^2$ укладывается в интервал изменения $\Delta\gamma$, определяемой в мезофазе по двулучепреломлению, с тем существенным отличием, что эффективная $\Delta\gamma$ оказывается нечувствительной к тонким особенностям в изменении молекулярных характеристик.

§ 2.3. Ориентационные корреляции молекул ХЖК в *n*-алканах.

Приведены результаты экспериментального определения анизотропии поляризуемости γ_1^2 холестерина, и двух его эфиров 2АХ и 10АХ для растворов в *n*-гексане (C_6), *n*-декане (C_{10}) и *n*-гексадекане (C_{16}). Установлено, что γ_1^2 эфиров холестерина слабо связана с длиной собственной алкильной цепи и уменьшается при удлинении молекул *n*-алканов. Для растворов холестерина γ_1^2 изменяется противоположным образом, резко увеличиваясь при удлинении молекул растворителя, что свидетельствует о структурировании (паратропизме) молекул *n*-алканов в первой координационной сфере жесткой молекулы холестерина.

Проведен анализ вариантов упаковок молекул с помощью моделей Стюарта-Бриггса. Показано, что препятствием для параллельной

ориентации молекул АХ и *n*-алканов является фрагмент мезогенной молекулы в составе ОСО группы и первого звена алкильной цепи. Наиболее неблагоприятная в стерическом отношении взаимная ориентация молекул возникает при выходе ОСО группы из плоскости стероидного ядра на угол $\varphi_1 \approx 60^\circ$. Рассчитан фактор корреляции и число молекул Z в первой координационной сфере примесных молекул. Установлено, что для молекул АХ оптимальный угол $\varphi_1 \approx 30+40^\circ$, а Z падает почти в три раза (от 16 до 6) при удлинении молекул *n*-алканов от C₇ к C₁₆. В тех же условиях для молекулы холестерина $\varphi_1 \approx 0^\circ$ и Z=9+12.

Переходя к модельной аналогии с мезофазой необходимо учитывать, два основных результата: специфическое влияние геометрической формы примесной молекулы (влияние, отличное для холестерина и АХ) на ближний порядок *n*-алканов и качественное отличие этого влияния для *n*-алканов разной длины. В холестерической мезофазе при антипараллельной упаковке молекул алкильные цепи находятся в межъядерных полостях в асимметричном окружении, т.к. контакты "цепь-цепь" и "цепь-ядро" неравнозначны. Т.е. не исключаются причины возникновения в цепях стабильных хиральных конфигураций. Конкретно показано, что источником стерического возмущения алкильных цепей является сложноефирный фрагмент молекулы ХЖК (в литературе дискутируется аналогичная роль двух угловых метиленовых групп ядра, что однако не подтверждается настоящим экспериментом). Стабилизирующим фактором является соразмерность продольного размера ядра и длины цепи, начиная с *n*=9,10. Такая же оценка следует и из анализа γ^2 (§ 2.2).

Глава III. Характеристики спирального закручивания в систематических рядах собственных ХЖК.

В §3.1 дан анализ модельных представлений о спиральном закручивании холестерической мезофазы и температурном поведении шага спирали в их связи с особенностями молекулярной структуры собственных ХЖК. Обоснована задача исследования.

§ 3.2. Анализ спирального закручивания собственных ХЖК в приближении модели ангармонического осциллятора Китинга-Беттхера.

Исследовались зависимости P(T) *n*-замещенных бензоатов (БХ) и циннамоатов (ЦХ) холестерина, и ХЖК гомологических рядов АХ, АБХ и *n*-*n*-алканоксибензоатов холестерина (АОБХ) - всего 42 соедине-

ния (все соединения получены В.Г. Тищенко и Р.М. Черкашиной). Зависимости $S(T)$ измерялись методом спинового зонда. Цилиндрическая симметрия зонда (спинмеченого холестерина) позволила непосредственно измерить $S(T)$ по компонентам тензора сверхтонкой структуры спектра ЭПР. В полном объеме параметр порядка для этих классов ХЖК измерен впервые.

Показано, что для БХ и ЦХ, молекулы которых в мезофазе геометрически анизотропны, параметры φ_0 и u_V закономерно уменьшаются при увеличении инкремента объема ΔV заместителей $R_1 = -C_6H_5-X$ и $R_2 = -CH=CH-C_6H_5-X$. Для БХ не обнаружено связи характеристик закручивания с молекулярной γ^2 . Для ЦХ, молекулы которых содержат протяженную π -электронную систему (и аномально высокие для ХЖК значения γ^2), такая связь обнаружена в ряду $X=H \rightarrow CH_3 \rightarrow OCH_3 \rightarrow C_6H_5$ (Таблица 1). Согласованное уменьшение φ_0 и u_V объясняется частичной потерей хиральности молекулы при увеличении ее геометрической анизотропии. В ЦХ этот эффект дополнен влиянием γ^2 , способствующим росту анизотропной составляющей в дисперсионной энергии. Влияние геометрического фактора на угол закручивания обсуждается в §3.3 при анализе упаковок в стопках молекул ХЖК.

Таблица 1

№*	X-фрагмент заместителя R характеристики ХЖК								
		H	F	Cl	CH ₃	Br	OCH ₃	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅
1	$\varphi_0 \cdot 10^3$, рад	8,6	7,3	6,6	6,6	6,2	5,0	4,9	3,2
2	$u_V \cdot 10^3$	6,0	6,0	4,6	4,7	3,5	2,2	8,1	1,6
3	ΔV , Å ³	76,0	83,6	94,0	97,0	100	100	115	150
4	γ^2 , Å ⁶	510	580	490	394	465	360	240	656
5	$\varphi_0 \cdot 10^3$, рад	5,4			3,6		2,4		1,9
6	$u_V \cdot 10^3$	5,8			3,5		2,8		1,7
7	ΔV , Å ³	100			121,5		126		174
8	γ^2 , Å ⁶	620			880		870		~1600

* № 1+4 - БХ, 5+8 - ЦХ

В мезофазе АХ, АБХ и АСБХ не известна конфигурационная статистика алкильных цепей, поэтому вычисления ΔV не имеют точного

смысла. Основной результат, полученный для этих ХЖК, связан с наличием участков порогового роста $\phi_0(n)$ и $u_\nu(n)$, начиная с порядкового номера n первого смектогенного гомолога (аналогия с изменением γ^2 , § 2.2), рис.3.

Связь P с ангармонизмом колебаний молекул ХЖК подтверждается результатами исследования линии ЯМР 1H в мезофазе АБХ. Установлен немонотонный рост интенсивности $I(n)$ линии ЯМР при увеличении числа протонов в алкильной цепи. Рост $I(n)$ обусловлен сужением "узкой" компоненты линии ($\Delta\nu \sim 1$ кГц) с ростом n , причем сужением альтернирующим (большим для нечетных гомологов), что указывает на связь такого поведения спектра с упаковкой хиральных молекул. В целом из анализа спектров ЯМР следует вывод об опережающем росте подвижности протонной подсистемы молекул АБХ для $n > 6$ (гомолог 7АБХ - первый энантиотропный смектоген ряда). Точное разделение вкладов в линию ЯМР от протонов цепей и ядер молекул затруднено. На качественном уровне эксперимент свидетельствует о взаимодействии внешних и внутренних молекулярных степеней свободы, физическим результатом которого является суммарный рост интенсивности вращательных колебаний хиральной молекулы при удлинении конформационно подвижной алкильной цепи.

Экспериментально обнаружен новый тип текстурного перехода между текстурами Гранжана (плоской) и полигональной смектической при переходе ХЖК-смектик А. Переход впервые обнаружен в n - n -гексилосибензоате холестерина (гомологе 6АБХ), не образующем энантиотропную А-фазу, но зависимость $P(T)$ которого характеризуется высокой крутизной при охлаждении, рис.4. Переход зафиксирован при температуре, непосредственно предшествующей возникновению фронта кристаллизации 6АБХ, и наблюдался в виде нерегулярных полос периодической деформации плоской текстуры. Проведены исследования по выявлению условий наблюдения перехода: в зависимости от толщины слоя ХЖК, режима охлаждения и цикличности температурного тренинга. Переход предсказан в бинарных смесях БХ и его смектогенных производных, $P(T)$ которых изменяется аналогичным 6АБХ образом при охлаждении. Установлено, что переход может инициироваться наличием в текстуре маслянистых трубок. Причины возникающих деформаций связываются с возникновением в плоской текстуре областей поверхностной смектичности.

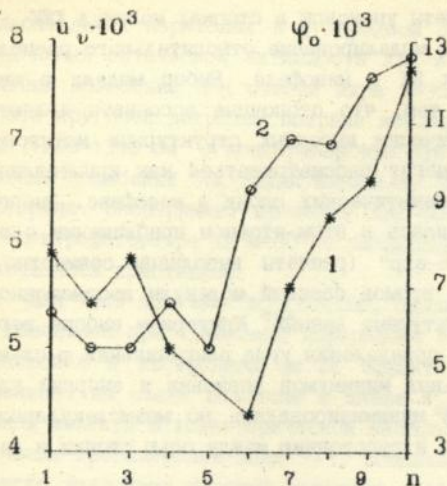


Рис. 3
Изменение характеристик закручивания в холестерической мезофазе АЕХ:
1 - константа ангармонизма u_v
2 - равновесный угол закручивания φ_0

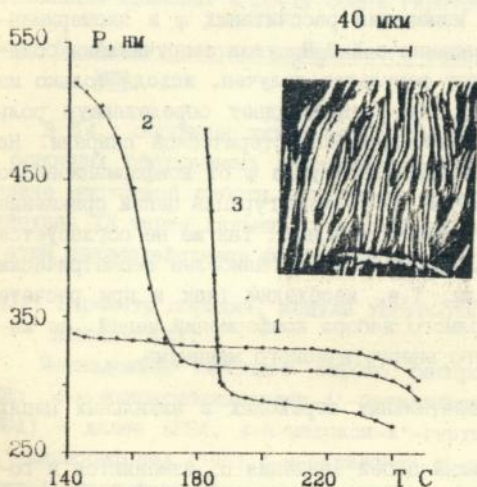


Рис. 4
Фрагмент семейства температурных зависимостей шага спирали плоской текстуры АЕХ:
1 - 5АЕХ, 2 - 6АЕХ, 3 - 7АЕХ.
На вставке приведена фотография периодической деформации плоской текстуры 6АЕХ при монотропном переходе в смектику А.

§ 3.3. Модельные расчеты упаковок в стопках молекул ХЖК.

Проведено компьютерное моделирование относительного расположения молекул n -замещенных БХ в мезофазе. Выбор модели в виде стопки молекул диктовался тем, что стопочные ассоциаты являются одним из наиболее энергетически выгодных структурных мотивов в твердых кристаллах ХЖК и могут рассматриваться как кристаллические предшественники квазинематических слоев в мезофазе. Энергия изолированной стопки находилась в атом-атомном приближении с использованием потенциала "6-exp" (расчеты выполнены совместно с А.П.Полищуком). Координаты атомов базовой молекулы незамещенного БХ брались из рентгеноструктурных данных. Критерием выбора вероятных ориентаций молекул и определения угла закручивания φ служила близость энергий локальных минимумов упаковки и энергии глобального минимума. Энергия минимизировалась по межмолекулярному расстоянию вдоль оси стопки и расстоянию между осью стопки и центрами тяжести молекул.

Показано, что молекулы производных БХ ($X=N$, OC_6H_5 , C_6H_5 и OC_6H_{13}) упакованы в стопке антипараллельно по левой спирали. Энергия упаковки по правой спирали выше более чем на 25%. Для стопок из первых трех типов молекул БХ получено качественное соответствие относительного изменения рассчитанных φ и экспериментальных φ_0 : для $X=N$ по сравнению с $X=C_6H_5$ угол закручивания больше примерно в два раза. Этот результат получен, исходя только из реальной геометрии молекул, что подтверждает определяющую роль стерического фактора в формировании холестерической спирали. На примере $X=OC_6H_{13}$ показана зависимость угла φ от конформационного состава цепей. В случае полной транс-конфигурации цепей сравнение с экспериментом наименее удовлетворительно. Так же не согласуется с экспериментом результат, полученный для наиболее геометрически анизотропной формы молекулы. Т.е. необходим (как и при расчете γ^2) учет возможно более полного набора конформаций цепей, не выводящих стопку из локального энергетического минимума.

§ 3.4. Гиротропия на колебательных переходах в алкильных цепях молекул ХЖК.

В ряду АХ с ростом длины цепей значения α_D изменяются в гораздо более широких пределах по сравнению с АБХ и АОБХ. С учетом особенностей конформационного состава цепей АХ (§ 2.2) этот факт наводит на мысль о возможности проявления истинной гиротропии на

колебательных переходах в углеродном остове цепей. Известны исследования оптической активности ХЖК в ИК области на полосе валентных колебаний С-Н связей ядра ($\sim 3030 \text{ см}^{-1}$) [9]. В настоящей работе круговой дихроизм впервые исследовался в области прогрессий ($1200-1350 \text{ см}^{-1}$) конформационно чувствительных верных и крутильных колебаний CH_2 -групп алкильных цепей миристана (14АХ) холестерина. Эксперимент проведен для больших толщин ХЖК (50 мкм) на спектрофотометре IR M-80 со специально сконструированной поляризационной приставкой.

Для 14АХ получено $D_{\text{max}} \sim -0,20$, однако знак кругового дихроизма изменялся при сдвиговой деформации слоя ХЖК. В твердой, смектической-А и изотропной фазах эффект исчезал, что определенно указывает на связь величины и знака D_{max} с надмолекулярной упаковкой молекул в холестерической мезофазе. Изменение D_{max} (статистически превалировал знак "-", совпадающий со знаком недиссипативного дихроизма плоской текстуры 14АХ) связывается с различным окружением цепей в неупорядоченном толстом слое ХЖК. При упорядоченном расположении ядер молекул по спирали цепи "отслеживают" близкую к банановидной форму межъядерных полостей и суммирование их вкладов приводит к росту общей гиротропии (§ 1.3).

Глава V. Характеристики спирального закручивания индуцированных ХЖК.

В §4.1 обобщены литературные результаты исследований N^* -фаз и основных обсуждаемых механизмов индуцирований. Сформулирована задача настоящей работы, связанная с выяснением условий взаимодействия ХД через дальний ориентационный порядок НЖК и связанных с этим взаимодействием физических явлений.

§4.2. Параметр порядка, модули упругости и шаг спирали индуцированного ХЖК.

Исследованы наиболее широко распространенные термотропные НЖК: 4-*n*-алкоксибензильден-4'-бутиланлины (МББА, ЭББА, ПББА, БББА) - далее АББА, 4-*n*-метокси-4'-гептилтолан (МГТ), 4-*n*-амил-4'-цианофенил (5ЦБ), 4-*n*-октилокси-4'-цианофенил (8ОЦБ), 4-*n*-амил-4'-цианофенилциклогексан (5ЦФГ), *n*-азоксианизол (ПАА), легированные оптически активными производными 2-(4'-X-бензильден)-*n*-ментан-3-онами (X = Н - ХДО, OCH_3 - ХД1, NO_2 - ХД2, C_6H_5 - ХД3) и пропионатом холестерина (ПХ). Немезогенные ХД синтезированы и

впервые описаны Л.А. Кутулей.

Скалярный параметр порядка S определялся по расщеплению ΔH спектра ЯМР 1H в двухспиновом приближении $S = \Delta H / 3,33$. Для ЭББА и 5ФПГ, обладающих сложными спектрами, S дополнительно определялся по модельным спектрам, рассчитанным при разбиении спиновой системы молекулы на взаимодействующие блоки (расчет выполнен Ю.В. Молчановым и А.В. Комолкиным). Установлено, что при малых концентрациях ХД спектры ЯМР N^* -фаз, ориентированных магнитным полем, не отличаются от спектров исходных НЖК. Критические индексы экспериментальных $S = S^* + S_0 (T^* - T)^\beta$ лежат в пределах $\beta = 0,35 - 0,5$. Наименьшие значения $S^* = 0,2$ и $\beta = 0,35$ для БББА свидетельствуют о наличии развитых флуктуаций параметра порядка вблизи T_i .

Модули K_{11} и K_{33} измерялись методом перехода Фредерикса в магнитном поле ($H = 0,5 - 5 кЭ$). Модуль K_{22} измерялся при концентрациях ХД $x < 0,3\%$ методом холестерико-нематического перехода (ХНП) по изменению спектров ЯМР ($H = 14 кЭ$). Модельные температурные зависимости модулей получены при учете членов третьего порядка в разложении свободной энергии Ландау-де Жена по степеням тензорного параметра порядка. Соответствие с экспериментом достигнуто в интервале $T_i - T \leq 10^\circ C$. В этом интервале для всех НЖК $K_{22}^{эксп.} / K_{22}^{расч.} \approx 1$. Расхождения для K_{11} и K_{33} (до 25-30% при $T_i - T \approx 10^\circ C$) можно объяснить неучетом в модели среднего поля реальной молекулярной структуры НЖК (например, наличия гибких боковых цепей, изменяющих эффективную форму молекулы). Критические части модулей задавались в виде $K_{2,3} = c \cdot S^2 (T - T_{NA})^{-\zeta_{2,3}}$, где: $\zeta_2 = 2\nu_1 - \nu_1$ - критический индекс корреляционной длины $\xi_2 = \xi_1^2 / \xi_1$ и $\zeta_3 = \nu_3$, соответственно, индекс длины ξ_1 . T_{NA} - температура трансляционного перехода. При обработке полных экспериментальных зависимостей $K_{2,3}(T) = K_{2,3}^0 + \delta K_{2,3}$ (где $K^0 \sim S^2$) получено для БББА $\zeta_2 = 0,47$, $\zeta_3 = 0,85$ и для 80ЦБ, соответственно, 0,44 и 0,71. Полученные индексы соответствуют значениям, определенным по литературным ν_1 и ν_1 из рентгеновского эксперимента. Этого удалось достичь, учтя в явном виде пропорциональность $\delta K_{2,3} \sim S^2 \cdot \xi_{2,3}$.

Шаг P измерялся по спектрам селективного пропускания (СП) по оригинальной методике, основанной на компенсации полос собственного колебательного спектра НЖК. Обнаружено неоднородное уширение спектров СП, причем полуширина экспериментальных спектров $\Delta\lambda$ более чем в 3 раза превосходила естественную полуширину $P\lambda_n$, $\Delta\lambda$ - двулучепреломление. Эффект связывается с наличием двух брэггов-

ских частот, соотношение между которыми $\Delta\omega/\omega \ll 0,1$ сравнимо с анизотропией δ диэлектрической проницаемости. Это уширение можно объяснить дифракцией света на двух подрешетках с периодами P и l . Условия дифракции на этих подрешетках формально аналогичны дифракции на мозаичном ХЖК, когда собственные частоты и ориентации отдельных областей кристалла соответствуют либо близки условию Вульфа-Брегга. При таком соотношении упругих модулей, когда $l/P \gg 1$, отношение $\Delta\omega/\omega \gg \delta$ и полоса СП имеет одну брегговскую частоту ($\Delta\lambda \approx P \Delta n$). Экспериментально такой результат зафиксирован для N^* фаз ЭББА и 80ЦБ. Непосредственному анализу связи l/P с упругими характеристиками НЖК посвящен § 4.3.

При анализе модельных зависимостей $P(T)$ получено выражение $P(T) = 2\pi/3L_4 [12L_4 + 2L_3 S(T)]$, адекватно описывающее экспериментальные $P(T)$ в интервале $T_{\text{и}} - T \ll 20^\circ\text{C}$. Коэффициенты L_i в разложении свободной энергии являются комбинациями экспериментальных K_{ii} , P и S . Лучшее соответствие с экспериментом достигнуто при определении затравочных L_i^0 вблизи $T_{\text{и}}$ с последующим масштабированием $S(T)$. Критические индексы ν_P рассчитывались при анализе $P(T)$ в виде $P_0 [1 + \alpha (T - T_{\text{НА}})^{-\zeta_2}]$, т.е. в обычном приближении $\nu_P = \zeta_2$. Установлено, что равенство индексов не выполняется ($\nu_P > \zeta_2$) и для N^* фаз БББА $\nu_P = 0,49$ и 80ЦБ $\nu_P = 0,48$. Таким образом, при N^* -А переходе критическая часть δP развивается быстрее по сравнению с δK_{22} , что свидетельствует о дополнительном влиянии на величину P продольных флуктуаций директора.

§ 4.3. Концепция хирального примесного центра в НЖК.

Отдельная молекула ХД с характерным размером l может исказить ориентацию близких ей по размерам молекул НЖК только локально и анизотропия ее силового поля недостаточна, чтобы при малых концентрациях (т.е. в случае $l \ll r$, r -расстояние между молекулами ХД) привести к макроскопической деформации матрицы. Поэтому, принимая во внимание малость концентрации ХД, необходимой для индуцирования, и известный из опыта факт расслоения смесей при увеличении концентрации немезогенной НХД, предполагается, что при растворении в НЖК молекулы НХД агрегируются в виде комплексов - хиральных примесных центров (ХПЦ). Поверхность ХПЦ задает несимметричные условия ориентации ансамбля молекул НЖК, т.е. является потенциальным источником комбинированной упругой деформации. Молекулы мезогенных МХД (собственные ХЖК, хиральные НЖК) растворяются

в НЖК во всем интервале концентраций, поэтому они не образуют ХПД (за исключением Н-комплексов) и их активность ограничена эффектами упаковки в ориентационно упорядоченной матрице. В работе приняты исследования, результаты которых подтверждают изложенную концепцию.

Проведен квантово-химический расчет энергии E_{Π} парного взаимодействия молекул НЖК, НХД и НЖК+НХД (совместно с В.Н.Рыжовым). Анализ угловых зависимостей показывает, что величина E_{Π}'' для молекул ПАА, 5ЦБ, МББА в 1,5-2 раза превышает E_{Π}'' для молекул НХД (ХДО и ХДЗ), а в смешанных системах НЖК+НХД $E_{\Pi}'' < E_{\Pi}'' < E_{\Pi}''$. Последнее соотношение указывает на ограниченность растворимости. Кроме того, в этом случае для каждой смешанной пары минимуму E_{Π} соответствует свое значение угла между пара-осями молекул. Для НХД этот угол составляет $\approx \pi/2$, т.е. уже пара молекул НХД является для матрицы нуль-мерным дефектом. Для систем МББА +ХДЗ, в которых эффект индукционирования гиротропии максимален, $-E_{\Pi}[x_0, 24\text{КДж/моль}] = 1,8$, $-E_{\Pi}'' = -2,5$ и $-E_{\Pi}'' = 3,3$.

Экспериментально исследованы характеристики сорбции *n*-спиртов в различных фазовых состояниях ПАА, легированного ХДЗ и ПХ. Обнаружены существенные отличия в концентрационных зависимостях объемов удерживания V_R . Для ПАА+ПХ зависимость $V_R(x) \approx \text{const}$. Для ПАА+ХДЗ V_R изменяется немонотонно: начиная с определенной концентрации $x \geq x_{\Pi}$ объем выходит на насыщение, что связано с уменьшением плотности распределения молекул ПХ в объеме НЖК за счет агрегации. Соответственно, активность молекул ПХ в ПАА в 4,5-5 раза ниже.

Исследована ядерная спин-решеточная релаксация в N^* фазе МББА с добавкой ХДЗ (совместно с Е.Д.Чесноковым). Впервые обнаружена квадратичная зависимость энергии активации E_a для трансляционной диффузии от концентрации добавки. В поле $H > H_C$ (H_C - критическое поле ХНП) величина $E_a = 4,4$ ккал/моль не зависит от x и совпадает со значением E_a^0 для исходного МББА. В поле $H < H_C$ ($P/P_0 \rightarrow 1$) наклон температурных зависимостей времени релаксации T_1 иной и $E_a = Ax^2 + E_a^0$, $A = \text{const}$. При исследованных концентрациях НХД эффективный угол $\langle \varphi \rangle < 0,3$ град, т.е. гораздо меньше естественного углового разброса осей молекул в мезофазе. Поэтому механизм трансляционной диффузии в N^* фазе, имеющий как и в N фазе термоактивированный характер, связан не только с самодиффузией молекул. Предполагается, что концентрационная компонента в E_a возникает при возмущении

ориентации молекул НЖК либо вблизи ХПЦ, либо в местах сшивки полей деформаций соседних ХПЦ в соответствие с теоретической моделью Б.И.Льва.

§ 4.4. Несоизмеримость периодов индуцированных структур.

В работе получена полная информация о величинах и температурном поведении P , K_{ii} и S , поэтому впервые в практике изучения N^* -фаз представилась возможность сопоставительного анализа этих характеристик. Установлено, что даже для близких по своей молекулярной структуре АББА не соблюдается пропорциональность между малыми приращениями P и K_{22} (что связано с необходимостью учета в модельных $P(T)$ всех трех модулей K_{ii} и S , § 4.2). В рамках феноменологической теории это может означать факт участия в индуцировании гиротропии наряду с T -модой других типов упругого возмущения НЖК, например: S -моды, либо комбинированной изгибовой деформации, характеризуемой модулем K_{12} [3]. Теория предсказывает индуцирование двух несоизмеримых периодов: P (периода азимутального вращения \vec{n}) и $l > P$ (периода чередования областей, в которых \vec{n} выходит из плоскости вращения на некоторый угол θ) [10]. Получены экспериментальные оценки l/P , изменяющиеся в исследованных N^* -фазах в интервале $1,06 \pm 1,54$. Сближение периодов (N^* -фазы МББА, ПББА, БББА) деформирует оптическую ось ("дозакручивает" период P), в результате чего в эксперименте растет эффективное закручивание $\sim P_{\text{эксп}}^{-1}$. Рост l/P (N^* -фазы ЭББА и ВОЦБ) приводит к противоположному результату.

Глава V. Структура индуцированного ХЖК в магнитном поле.

Структура индуцированного ХЖК во внешнем поле (§ 5.1) определяется конкуренцией двух основных факторов: ориентацией по полю и противодействием упругой энергии спиральной структуры этой ориентации. В результате возникают линейные дефекты - 180° -стенки, период чередования которых определяет шаг возмущенной спирали. Характер полевой раскрутки спирали является по Мейеру-де Жёну универсальным. Поставлена задача исследования холестерико-нематического $N-N^*$ перехода (ХНП) в постоянных магнитных полях при изменении температуры. Для этого необходимо введение новой длины магнитной когерентности, отражающей температурную зависимость K_{ii} и S . Дан анализ температурного поведения спектров ЯМР и их вторых моментов при ХНП в приближении $\theta=0$.

§ 5.2. Влияние температуры на изменение шага спирали в постоянном магнитном поле.

В клине Кано исследована полевая ($H=0,5-13\text{кЭ}$ при $T=\text{const}$) и температурная ($H_{\text{const}}=15\text{кЭ}$) зависимости P/P_0 : P - шаг индуцированной спирали в магнитном поле ($H \perp z$), P_0 - невозмущенный шаг. Показано, что характер изменения $P(H)$ для всех НКК независимо от типа ХД описывается универсальной полевой зависимостью Мейера-де Жена. Во втором случае P_0 задавался постоянным (11 мкм) для того, чтобы переход между N - и N^* -фазами происходил при температуре $T^* = T_{\text{И}} - 5^\circ\text{C}$. Последнее необходимо для устранения влияния предпереходных флуктуаций вблизи $T_{\text{И}}$ и возможности исследования перехода в области $T < T^*$, где $dS/dT < 1$. Установлено, что зависимость $P/P_0(T)$ при $H=\text{const}$ индивидуальна для каждого НКК и не зависит от типа ХД.

В рамках модели Ландау-де Жена проведен анализ спиральной структуры в магнитном поле. Условие равновесия для общего случая компонент директора $\vec{n} = \{ \text{Cov}\theta(z)\text{Cov}\varphi(z), \text{Cov}\theta(z)\text{Sin}\varphi(z), \text{Sin}\theta(z) \}$ имеет вид $\text{Sin}\varphi\text{Cov}\varphi = \tau_1 d^2\varphi/dz^2$ (угол φ дополнительный к θ). Новая длина магнитной когерентности $\tau_1 = (2L_1 S^2 / \Delta\chi H^2)^{1/2}$ отличается от "полевого" значения ξ_2 и позволяет в явном виде учесть влияние температуры при изменении всех трех модулей упругости. Задача сводится к расчету эффективных значений критического поля $H_{\text{эфф}} = \pi^2 / P_0 (2L_1 S^2 / \Delta\chi)^{1/2}$, где: $2L_1 S^2 = [K_{22} + 1/3(K_{33} - K_{11})]$, нахождению модуля к эллиптических интегралов из $k/E(k) = H/H_{\text{эфф}}$ и расчету $P/P_0 = (2/\pi)^2 K(k)E(k)$, где: $K(k)$ и $E(k)$ - полные эллиптические интегралы первого и второго рода. Расчетные зависимости соответствуют экспериментальным. Установлено, что N^* фазы ЭБА и ПБА возмущены внешним полем во всей области мезофазы, для которых $P/P_0 = 1, 2+1, 35$ отличается от равновесного значения.

§ 5.3. Солитонная структура 180° -стенки в магнитном поле.

Связь \vec{n} в общем случае с полярным углом θ дает возможность учесть размещение статического солитона в доменной стенке. Периоды I и P взаимосвязаны, поэтому в области логарифмической расходимости P доменная стенка должна содержать фрагменты обоих периодов.

Показано, что для адекватного описания отношения вторых моментов линий ЯМР в N и N^* фазах необходим учет θ в угловом множителе $[\langle P_2(\vec{n} \cdot \vec{n}) \rangle^2] = [3/2 \text{Cov}^2\varphi \text{Cov}^2\theta - 1/2]^2$. Скобки $\langle \dots \rangle$ и $[\dots]$

означают, соответственно, временное и пространственное усреднение. В области $T^* - T < 5^\circ\text{C}$ на фоне основной массы молекул, ориентированных по полю, фиксируется доля молекул (до 20% по объему) с нарушенной ориентацией. Анализ формы линии и прогрессирующий характер ее изменения показывает, что данная доля молекул принадлежит доменным стенкам. Причем, в отличие от изменения P/P_0 (§5.2), обусловленного скоростью изменения периода доменных стенок, величина $[\langle P_2(\vec{n} \cdot \vec{H}) \rangle^2]$ оказывается чувствительной не только к структурным параметрам исходных НЖК, но и к особенностям структур, индуцированных в одном НЖК различными ХД. В полевом режиме изменения P/P_0 модуль k для всех НЖК изменяется одинаковым образом.

При пространственном усреднении полного углового множителя на длине $P/2 = 2k\tau_1 K(k)$ (интегрирование производилось по обоим углам) для отношения вторых моментов получено:

$$[P_2(\vec{n} \cdot \vec{H})^2] = \frac{1}{4K(k)} \left[\int_0^{\pi/2} \frac{9\cos^4\theta \sin^4\psi}{(1-k^2 \sin^2\psi)^{1/2}} d\psi - \int_0^{\pi/2} \frac{6\cos^2\theta \sin^2\psi}{(1-k^2 \sin^2\psi)^{1/2}} d\psi + K(k) \right]$$

Величина θ_{\max} определялась путем численного решения данного уравнения при "оптических" значениях модуля k . При $T^* - T = 4^\circ\text{C}$ для N^* -фазы МББА при одинаковых $P_0 = 11$ мкм величина θ_{\max} составляет: 8° для ХД1, 10° - ХД2, 13° - ХД3 и $\leq 5^\circ$ для ПХ. При легировании НЖК добавкой ХД1 ($x=0,3\%$) найдено: $\theta_{\max} = 13^\circ$ (МББА), 12° (ПББА и БББА), $\leq 5^\circ$ (ЭББА), 10° (5ЦБ, МГТ), 8° (5ЦФГ) и $\leq 5^\circ$ (80ЦБ). Таким образом, экспериментально показано соответствие между изменением с одной стороны угла θ_{\max} и с другой - активности ХД (в каждом НЖК) и реакцией разных НЖК на индуцирование гиротропии хиральной добавкой одного типа.

§ 5.4. Геликоидальный параметр порядка.

Переход $N \leftrightarrow N^*$ сопровождается возникновением нового макроскопического элемента симметрии. Скачок симметрии связан как с периодичностью доменных стенок, так и с их структурой. Для одновременного учета обоих факторов в работе исследован геликоидальный параметр порядка $G = 2(1 - \langle \cos^2\psi \rangle) \langle \cos^2\theta \rangle$. В упорядоченной N -фазе $G=0$ и в предельном случае $\theta=0$ для идеальной спирали $G=1$. Общий вид G является универсальным, а количественный расчет определяется конкретным видом угловых множителей.

Полученные результаты (§§ 5.2, 5.3) позволяют последователь-

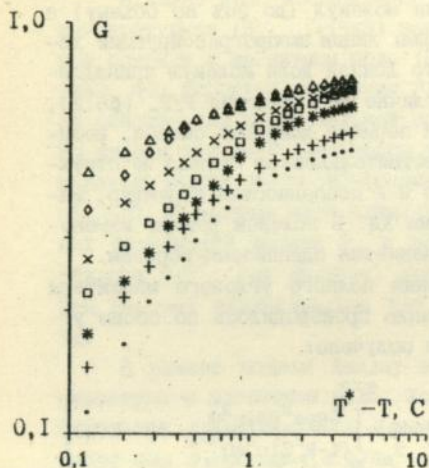


Рис. 5

Температурная зависимость геликоидального параметра порядка N^* - фаз:

- (+) - МББА, (x) - ЭББА,
 (•) - ПББА, (◻) - БББА,
 (✱) - 5ЦБ, (◊) - 5ЦФГ,
 (Δ) - 80ЦБ

но определить $[\langle \cos^2 \varphi \rangle]$ из зависимостей $P/P_0(T, N = \text{const})$ и $[\langle \cos^2 \theta \rangle]$ обработкой (1) с привлечением данных ЯМР-эксперимента, рис 5. Большой интервал изменения параметра G , особенно в начальной стадии перехода, свидетельствует о различной устойчивости структуры N^* -фаз к магнитному полю. Установлено, что независимо от величины $d\varphi/dz$ большей устойчивостью обладают N^* -фазы с минимальными значениями углов θ_{\max} в доменных стенках (80ЦБ, 5ЦФГ, ЭББА). Аналогичный результат получен при расчете параметра G для НЖК, легированного добавками с различной активностью. Особенности изменения параметра G рассматриваются как следствие конкуренции упругих энергий нематического (F_N) и закрученного (F_N^*) состояний N^* -фазы в магнитном поле: скачок G тем больше, чем выше F_N^* . Рассмотрена и количественно оценена энергия одной доменной стенки, которая оказалась тем выше, чем меньше θ_{\max} . Для противоположного случая (N^* -фазы МББА, ПББА) характерна замедленная релаксация в равновесное состояние.

Для проблемы индуцирования гиротропии в НЖК этот результат является принципиально важным, поскольку он проясняет функциональную роль ахиральной матрицы. Эксперимент однозначно свидетельствует, что большей устойчивостью к магнитному полю обладают

"слабозакручивающиеся" НЖК, которую нужно понимать как следствие повышенного дальнего действия и корреляции примесных центров. Альтернативой этим двум факторам является депрессия равновесной нематической структуры при упругом возмущении со стороны подсистемы ХД и индуцировании эффективно "закрученной" N^* -фазы.

Глава V. Индуцирование гиротропии в возвратном НЖК.

В § 6.1 дан анализ физических механизмов, лежащих в основе явления возвратного нематического полиморфизма в системах полярных молекул. Эффект обусловлен ассоциацией полярных молекул и зависимостью энтропии упаковки этих ассоциатов от температуры, давления и молекулярной структуры. Остается невыясненным (даже для наиболее изученной последовательности $N \leftrightarrow A_d \leftrightarrow RN$ переходов) отличие микроструктур N и RN фаз. Практически отсутствует информация о поведении модулей кручения. Известные результаты по индуцированию гиротропии носят иллюстративный характер и, как правило, не содержат информации о влиянии ХД на вид полной фазовой диаграммы. Детально проанализированы свойства возвратной нематической смеси 6-80ЦБ, выбранной в качестве модельной для дальнейших исследований.

§ 6.2. Универсальность критического поведения модуля кручения в N - и RN -фазах нематика 6-80ЦБ.

Зависимость $K_{22}(T)$ исследована во всей области существования N и RN фаз бинарной смеси 6-80ЦБ, линия фазовых переходов $N(RN) \leftrightarrow \leftarrow$ смектик A которой имеет вид параболы с вершиной в возвратной точке. Модуль кручения определялся при минимальной ($\approx 0,05\%$) концентрации легирующей ХД, что позволило устранить влияние ХД на диаграмму состояния НЖК. Установлена симметрия $K_{22}(T)$ относительно линии осевого сечения параболы (середины смектического интервала ΔT) $T_M = (T_{NA} + T_{RNA})/2$. В некоторой окрестности возвратной точки (ВТ) $Y > Y_0$, где Y_0 - концентрационная координата ВТ, обнаружено остаточное проявление флуктуаций смектического порядка. Показано, что критическая часть модуля K_{22} описывается для 6-80ЦБ универсальной зависимостью вида: $K_{22}^0 = a \cdot S^2 T [(T - T_M)^2 + b(Y_0 - Y)]^{-c/2}$, где $b = 1799 K^2$, a - константа, S - параметр порядка. Для расчета полной зависимости $K_{22} = K_{22}^0 + K_{22}^0$ нематическая компонента представлялась в виде $K_{22}^0 = a \cdot S^2$ (аналогично § 4.2).

Таблица 2

$Y_0 - Y$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	K_{22}^0/K_{22}^c	ζ_2	$\nu_p (N^*)$	$\nu_p (RN^*)$
0,0083	8,2	1,1	0,47	0,50	0,54
0,0076	7,7	1,05	0,48	0,47	0,60
0,0027	4,6	1,06	0,49	0,48	0,52
-0,0018	-	1,07	0,46	0,47	0,51
-0,0057	-	1,03	0,45	0,51	0,57

Примечание: $Y = x_{60\text{ЦБ}} (\% \text{ мол.}) / x_{80\text{ЦБ}} (\% \text{ мол.})$, $Y_0 = 0,4353$.

Учет S^2 в выражении для K_{22}^c (т.е. пропорциональности $K_{22}^c \propto \xi_2 S^2$) позволяет с меньшим среднеквадратичным отклонением описать экспериментальную $K_{22}(T)$ во всем интервале существования N и RN фаз и лучше согласовать ζ_2 с теоретическим значением $2\nu_{\perp} - \nu_{\parallel} = 0,48$ при рентгеновских значениях $\nu_{\parallel} = 0,76$ и $\nu_{\perp} = 0,62$ [11] (таблица 2).

§6.3. Влияние концентрации хиральной добавки на фазовую диаграмму 6-80ЦБ.

Экспериментальная диаграмма состояния тройной смеси 6-80ЦБ + ХД может быть представлена в виде двух взаимно перпендикулярных парабол, линией пересечения которых является температурная ось. Координатной осью новой асимметричной параболы (линии переходов $N^* - A - RN^*$) является концентрация ХД при $Y = \text{const}$. Увеличение $x_{\text{ХД}}$ приводит к сужению ΔT и появлению второй возвратной точки в координатах $u^* - T$, где: $u^* = x_{\text{ХД}} (\% \text{ мол.}) / [x_{60\text{ЦБ}} (\% \text{ мол.}) + x_{80\text{ЦБ}} (\% \text{ мол.})]$. В частности при максимальном исходном ΔT для $Y = 0,3752$ концентрационной координатой второй возвратной точки является $u^* = 0,0115$ (т.е. $x_{\text{ХД}} \approx 1,5\%$). Таким образом, ХД с ростом концентрации (как и несметоген 60ЦБ в смеси 6-80ЦБ) приводит к депрессии смектического порядка. Линия переходов $N^* \leftrightarrow I$ остается при этом практически без изменений. Температурные зависимости $S(T)$, полученные для различных по u^* и Y сечений фазовой диаграммы, особых точек не имеют и при $N^* - A - RN^*$ переходах изменяются монотонно.

§6.4. Влияние линии фазовых переходов $N^* - A - RN^*$ на температурную зависимость шага индуцированной спирали.

Обнаружена асимметрия зависимостей $P(T)$ в N^* - и RN^* -фазах

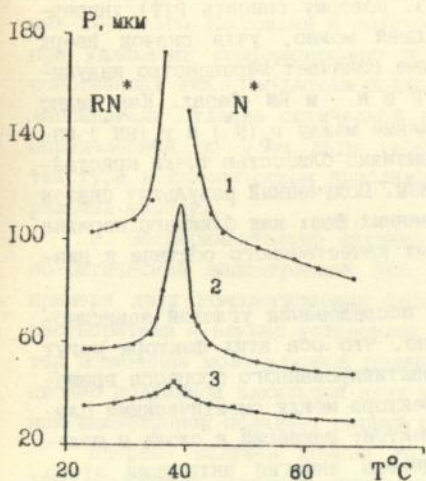


Рис. 6
Температурная зависимость шага индуцированной спирали 6-80ЦБ для $y=0,433$ и концентраций ХД:

- 1 - $\chi=0,04$ %
- 2 - 0,07 %
- 3 - 0,11 %

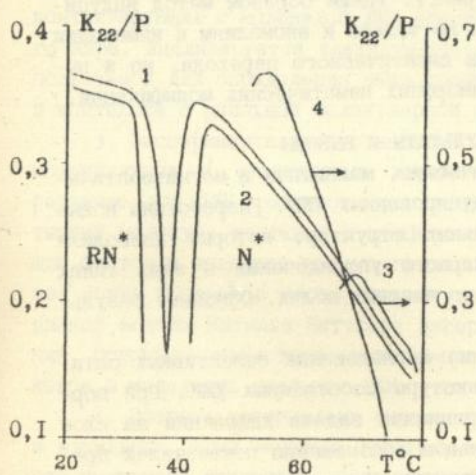


Рис. 7
Экспериментально установленное нарушение пропорциональности между модулем кручения K_{22} [дин· 10^{-7}] и шагом P [мкм] в индуцированных фазах 6-80ЦБ:

- 1 - $y=0,437$; 2 - 0,427 ;
- 3 - 80ЦБ ; 4 - ББФА

(рис.6) и связанные с этим отличия критических индексов ν_P (Табл. 2). Критическая часть шага $P(T) = P_0(T) + \delta P$ описывается зависимостью вида $P = P_0 \xi_2$, где $\xi_2 = K_{22}^0 / S^2$ (§6.2). Поэтому описать $P(T)$ универсальной для данной системы функцией можно, учтя скачок вверх $P_0(T)$ при $A \rightarrow RN^*$ переходе. Последнее означает неравенство индуцированных линейных модулей $K_2 = K_{22}/P$ в N^* - и RN^* -фазах. Как видно из Табл.2 при изменении ΔT соотношение между $\nu_P(N^*)$ и $\nu_P(RN^*)$ изменяется незначительно и вряд ли вызвано близостью точки кристаллизации и шириной интервала RN^* фазы. Полученный результат связан с отличием микроструктур индуцированных фаз: как ближнего порядка в расположении ассоциатов, так и их качественного состава в низкотемпературной RN^* фазе.

В модельном эксперименте при исследовании угловой зависимости спектров ЯМР в A -фазе показано, что оба этих фактора могут быть объяснены как результат термоактивированного процесса вращательной диффузии димеров вдоль директора между смектическими слоями с образованием нуль-мерных дефектов: вакансий в слоях и молекул в межслоевых промежутках. Оценены энергия активации этого процесса, частоты вращений молекул в слоях и между ними, а также концентрации дефектов. Дополнительным доказательством изменения K_2 (т.е. фактически изменения структуры хирального примесного центра в N^* -фазе) является нарушение пропорциональности между K_{22} и P при переходе $N^* \rightarrow A \rightarrow RN^*$, рис.7. Таким образом метод индуцирования гиротропии чувствителен не только к аномалиям в изменении корреляционных длин вдоль линии смектического перехода, но и выявляет отличия в структуре полиморфных нематических модификаций.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертации изучены оптические, магнитные и магнитооптические свойства собственных и индуцированных ХЖК. Разработаны новые подходы к исследованию спиральных структур, которые позволили изучать характеристики молекулярного упорядочения в этих типах ХЖК в равновесных состояниях и во внешних полях. Основные результаты заключаются в следующем:

1. Проведены систематические исследования селективных оптических характеристик плоской текстуры собственных ХЖК. При нормальном падении света решена граничная задача дифракции на слое ХЖК в общем случае при произвольном соотношении показателей преломления ХЖК и диэлектрических границ. Предложен и реализован ал-

горитм решения обратной задачи, связанной с расчетом параметров МОС. Экспериментально установлен противоположный характер изменения кругового дихроизма и оптической активности плоской текстуры при удлинении конформационно подвижных алкильных цепей молекул собственных ХЖК. Предложен подход к объяснению механизмов, обуславливающих отличие оптической анизотропии МОС собственных ХЖК, определенной по этим двум гиротропным характеристикам плоской текстуры в каноническом приближении цилиндрической симметрии хиральных молекул.

2. Экспериментально изучены эффекты, связанные с молекулярно-оптической анизотропией ХЖК в растворах цепных молекул. На примере двух гомологических рядов независимо от длины молекулы растворителя *n*-алкана установлен близкий к параболическому характер изменения молекулярной поляризуемости с удлинением конформационно подвижной алкильной цепи молекулы ХЖК. Минимальной величиной анизотропии обладает первый смектогенный гомолог.

Впервые получен полный тензор молекулярной поляризуемости ХЖК, эллипсоид которого определен в молекулярной системе координат как результирующий для жесткого ядра и конформационно подвижной части молекулы. Изучено взаимосвязанное влияние длины и конформационного состава цепей на изменение главных значений тензора. Обнаружено характерное изменение ориентации цепных молекул, контактирующих с молекулой ХЖК при изменении геометрии ее жесткого ядра. Анализируется адекватность молекулярной модели ХЖК, используемой для определения анизотропии поляризуемости в мезофазе, в контексте с реальной молекулярной структурой собственных ХЖК.

3. Экспериментально установлено, что согласованное изменение молекулярных и структурных характеристик мезофазы качественно различно для ХЖК, образованных в общем случае двумя различными типами молекул: жесткими и конформационно подвижными. Определяющим фактором является геометрическая форма молекулы, функциональная связь которой с шагом спирали описана в терминах модифицированной модели Китинга-Беттхера ангармонизма вращательных колебаний. Основные результаты эксперимента подтверждены расчетами упаковок в модельных аналогах ХЖК - стопочных ассоциатах молекул.

4. Впервые установлена гиротропия на колебательных переходах в алкильных цепях молекул собственных ХЖК. Температурное поведение кругового дихроизма, зарегистрированного в области прогрессий крутильных и вверных колебаний цепей, свидетельствует об индукци-

ровании гиротропии только в холестерической мезофазе. Эффект обусловлен понижением симметрии конформационно подвижных алкильных цепей в асимметричном внутреннем поле ХЖК.

5. Проведен полный комплекс экспериментальных исследований температурно-концентрационных зависимостей шага индуцированной спирали, включая определение параметра порядка и упругих модулей. Показано, что для получения адекватных эксперименту теоретических зависимостей шага спирали необходим учет членов третьего порядка в разложении свободной энергии Ландау-де Жена по степеням тензорного параметра порядка. Исследовано критическое поведение модуля кручения и шага при фазовом переходе в смектику А. Критическая часть модуля кручения пропорциональна не только корреляционной длине ξ_2 , но и квадрату скалярного параметра порядка. Впервые экспериментально установлено несоответствие температурного поведения критических частей модуля кручения и шага спирали: критический индекс последнего выше.

6. Сформулировано представление о хиральном примесном центре в НЖК, представляющем собой агрегат молекул хиральной добавки. Исходя из этой концепции, дан анализ факторов, обуславливающих различную закручивающую способность немезогенных и мезогенных ХД. Экспериментально обоснована предсказываемая теорией структура N*-фазы, имеющая два периода изменения пространственного распределения директора вдоль оптической оси.

7. Изучены эффекты, обусловленные воздействием магнитного поля на структуру индуцированной N*-фазы. Введено новое представление о геометрии доменной стенки с нарушенной компланарностью в ориентации директора. Установлено, что в отличие от полевой раскрутки спирали температурная зависимость шага в магнитном поле не является универсальной и для ее описания в рамках теорий Ландау-де Жена и Озейна-Франка необходим учет параметра порядка и упругих модулей жидкого кристалла.

Определен геликоидальный параметр порядка, отражающий изменение макроскопической симметрии при холестерико-нематическом переходе. Анализ величины и температурного поведения этого параметра дан в комплексе при исследованиях вторых моментов линии ЯМР в N- и N*-фазах, особенностей изменения шага спирали с температурой в магнитном поле и при оценке энергии доменных стенок с различной пространственной геометрией директора.

8. Экспериментально изучены эффекты, связанные с легировани-

ем возвратного НЖК немезогенной хиральной добавкой. Обнаружена вторая возвратная точка, сформированная на вершине асимметричной линии новых фазовых переходов $N^* \rightarrow A \rightarrow RN^*$. Экспериментально впервые обнаружена асимметрия температурных зависимостей шага спирали в прямой и возвратной индуцированных гиротропных фазах и связанное с этим нарушение пропорциональности между шагом спирали и модулем кручения.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Сонин А.С., Толмачев А.В., Тищенко В.Г., Рак В.Г. Оптическая активность плоской текстуры ряда эфиров холестерина // ЖЭТФ. -1975. -Т.68, вып.5.-С.1951-1959.
2. Толмачев А.В., Сонин А.С. Оптические свойства слоя холестерического жидкого кристалла с учетом диэлектрических границ // ФТТ.-1975. -Т.17, № 10.-С.3096-3097.
3. Толмачев А.В., Сонин А.С. Оптические свойства слоя холестерического жидкого кристалла // Кристаллография. -1976. -Т.21, вып.4.-С.794-800.
4. Сонин А.С., Толмачев А.В., Тищенко В.Г. Оптический круговой дихроизм и некоторые структурные особенности плоской текстуры холестерической мезофазы // Кристаллография.-1976.-Т.21, вып. 6.-С.1164-1168.
5. Толмачев А.В., Тищенко В.Г., Лисецкий Л.Н. Оценка ориентационного порядка в холестерических жидких кристаллах // ФТТ. -1977. -Т.19, вып.6.-С.1886-1888.
6. Толмачев А.В., Тищенко В.Г., Лисецкий Л.Н. Оптические свойства и структурное упорядочение плоской текстуры холестерического жидкого кристалла // ЖЭТФ.-1978.-Т.75, вып.2(8).-С.663-672.
7. Лисецкий Л.Н., Толмачев А.В., Тищенко В.Г. О влиянии ориентационного порядка на спиральное закручивание в холестерических жидких кристаллах // Письма в ЖЭТФ.-1978.-Т.27, №3.-С.205-207.
8. Черкашина Р.М., Толмачев А.В., Тищенко В.Г. Влияние анизотропии молекулярной поляризуемости на температуры фазовых переходов холестерической мезофазы // ЖФХ.-1980.-Т.54, №9.-С.2381-2383.
9. Толмачев А.В. О трансляционном упорядочении холестерической мезофазы бензоатов холестерина // Кристаллография. -1981. -Т.26, вып.4.- С.782-786.

10. Толмачев А.В., Черкашина Р.М., Тищенко В.Г. Экспериментальное исследование вклада диполь-дипольного взаимодействия в ориентационное упорядочение холестерической мезофазы // Кристаллография. -1981.-Т.26, вып.4.-С.875-878.
11. Cherkashina R., Tishchenko V., Tolmachev A. Liquid-crystalline substances for high-temperature thermoindicators // In "Advances in liquid crystal research and applications".- Oxford-N.Y.: Pergamon Press, 1981.-P.1241-1246.
12. Толмачев А.В., Тищенко В.Г. Прямое определение селективного пропускания холестерического жидкого кристалла в ИК диапазоне // ЖТФ. -1982.-Т.52, №1.-С.121-122.
13. Черкашина Р.М., Кутуля Л.А., Толмачев А.В., Тищенко В.Г. Структура и мезоморфные свойства бензоатов холестерина // Журн. общ.хим. -1986. -Т.60, вып.2.-С.635-639.
14. Немченко И.Б., Толмачев А.В., Кутуля Л.А., Тищенко В.Г. Спиральное закручивание в нематической мезофазе, индуцированное оптически активными арилиден-производными l-ментона // ЖФХ. -1986. -Т.60, №3. -С.635-639.
15. Толмачев А.В., Кутуля Л.А. Определение больших шагов спиральной структуры жидких кристаллов методом селективного пропускания в ИК области // ЖПС.-1987.-Т.47, №3.-С.509-511.
16. Толмачев А.В., Паюсова И.К. Молекулярная структура и тензор поляризуемости холестерического жидкого кристалла // Ред. УФЖ. -1987. -11 с.: 1 ил.-Библиогр. 16.-Деп.ВИНИТИ 15.02.89, № 990-В89.
17. Толмачев А.В., Гринченко Ю.А. Исследование методом ЯМР ¹H структуры холестерической мезофазы, индуцированной в нематике хиральной примесью // УФЖ.-1988.-Т.33, №3.-С.374-377.
18. Толмачев А.В., Гринченко Ю.А., Тищенко В.Г. О новой возможности определения модуля кручения нематического жидкого кристалла // Кристаллография.-1988.-Т.33, вып.3.-С.786-787.
19. Толмачев А.В., Лисецкий Л.Н., Тищенко В.Г. Макроскопические проявления трансляционных корреляций в нематическом жидком кристалле с индуцированной спиральной структурой // Кристаллография. -1988. -Т.33, вып.3.-С.788-790.
20. Ильчишин И.П., Тихонов Е.А., Толмачев А.В., Федоряко А.П., Шпак М.Г. Гармоническое искажение структуры нематического жидкого кристалла с индуцированной гиротропией, проявляющееся в лазере с распределенной обратной связью // УФЖ (Письмо в

- Редакцию). -1988. -Т.33, №10.-С.1492-1494.
21. Lisetski L., Tolmachev A. Helical twisting in cholesteric mesophases: molecular structure and microscopic description // *Liquid Crystals*.-1989.-V.5, №3.-P.877-888.
 22. Толмачев А.В., Федоряко А.П., Гринченко Ю.А., Тиман Б.Л. Упругая деформация нематического жидкого кристалла, индуцированная хиральной добавкой // *Письма в ЖТФ*.-1989.-Т.15, № 3. -С.27-31.
 23. Гринченко Ю.А., Толмачев А.В. Влияние дефектов структуры на ширину линий спектра ЯМР в смектике А // *УФЖ*. -1989. -Т.34, №10.-С.1524-1526.
 24. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Герр Р.Г., Кулишов В.И., Стручков Ю.Т., Толмачев А.В., Пакусова И.К. Структурный аспект превращения мезогенов в мезофазы. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла *n-n*-гексадецилоксибензоата холестерина// *ЖСХ*.-1990.-Т.31, №5.-С.67-75.
 25. Tolmachev A., Fedoryako A., Lisetski L. Temperature dependences of the elastic constants in the *p*-alkoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylanilines // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*-1990.-V.191, № 1-4. -P.395-399.
 26. Белоцкий Е.Д., Ильчишин И.П., Лев Б.И., Толмачев А.В., Томчук П.М., Шпак М.Т. Эффект несоизмеримости в нематическом жидком кристалле с индуцированной гиротропией// *Письма в ЖТФ*. -1990. -Т.51, №4.-С.216-218.
 27. Лев Б.И., Овчаренко А.И., Толмачев А.В., Томчук П.М., Чесноков Е.Д. Эффективная молекулярная динамика в индуцированных холестериках // *УФЖ (Письмо в Редакцию)*.-1990.-Т.35, №8.-С.1197-1199.
 28. Chesnokov E., Fedoryako A., Ovcharenko F., Tolmachev A. Molecular dynamics in MBBA with chiral impurity // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*-1990.-V.192, №1-4.-P.257-261.
 29. Il'ohishin I.P., Tikhonov E., Tolmachev A., Fedoryako A., Shpak M. Peculiar oscillation spectra of DFL based on nematics with induced helical structure // *Mol.Cryst.Liq.Cryst. Lett.*-1990.-V.7, №2. -P.59-64.
 30. Il'ohishin I.P., Tikhonov E., Tolmachev A., Fedoryako A., Shpak M. Harmonic distortion of the induced helical structure of the nematic liquid crystal detected by the distributed feedback laser// *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*-1990.-V.191, №1-4.-P.351-

31. Tolmachev A., Popov A., Timan B. Ternary phase diagram 60CB+80CB with an optically active non-mesogenic dopant // Mol. Cryst. Liq. Cryst.-1990.-V.192, № 1-4.-P.56-63.
32. Tolmachev A., Popov A., Timan B. A study of the induced pitch in a reentrant nematic mixture// Liquid Crystals.-1990. -V.7, №4. -P.595-599.
33. Толмачев А.В., Попов А.Н., Саввин Ю.Н., Тиман Б.Л. Исследование возвратного нематического полиморфизма методом спиновского зонда// Радиоспектроскопия. Межвуз. сборник. Пермь: ПермГУ, 1990. -С.45-49.
34. Толмачев А.В., Шевчук И.К., Юрьев О.Н. Ориентационные эффекты, обусловленные молекулами холестерических жидких кристаллов в n -алканах // УФЖ.-1991.-Т.36, №4.-С.554-559.
35. Толмачев А.В., Федоряко А.П. Особенности температурной зависимости шага спирали, индуцированной в нематическом жидком кристалле хиральной добавкой// УФЖ.-1991.-Т.36, №2.-С.231-234.
36. Белоцкий Е.Д., Лев Б.И., Толмачев А.В., Томчук П.М., Федоряко А.П. Деформация оси спиральной структуры, индуцированной в нематическом жидком кристалле хиральной добавкой // УФЖ.-1991. -Т.36, №3.-С.391-396.
37. Рыжов В.Н., Толмачев А.В. Анализ парного межмолекулярного взаимодействия в системах "нематик + хиральная добавка" // Молекулярные материалы.-1991.-Т.1, №3-4.-С.181-189.
38. Толмачев А.В., Шноль В.Я., Олейник С.С., Назарова В.П. Анализ агрегатного состояния хиральной добавки, введенной в нематический жидкий кристалл для индуцирования гиротропии // Доклады АН Украины.-1991.-№11.-С.128-130.
39. Толмачев А.В., Черкашина Р.М., Шевчук И.К., Попов А.Н. Характеристики спирального закручивания в систематических рядах холестерических жидких кристаллов // УФЖ. -1992. -Т.37, №3. -С.381-388.
40. Толмачев А.В., Попов А.Н. Критическое поведение модуля кручения при фазовом переходе нематик (возвратный нематик) - смектик А // УФЖ.-1992.-Т.37, №4.-С.578-582.
41. Tolmachev A., Popov A. Studies of the twist elastic constant critical behavior in the reentrant nematic system 60CB-80CB // Molecular Materials.-1992.-V.1, №2.-P.163-169.
42. Бабенко В.В., Лисецкий Л.Н., Набойкина Е.Н., Саркисов Л.А.,

- Тищенко В.Г., Толмачев А.В., Фетисова М.М., Шевчук С.В. Индикатор температуры.-Авторское свидетельство СССР, № 705280.
43. Балабанов В.А., Вознесенский Э.Н., Жаркова Г.М., Немченко В.И., Толмачев А.В. Устройство для измерения распределения тепловых полей.-Авторское свидетельство СССР, № 1067376.
44. Кутуля Л.А., Немченко И.Б., Русалович А.И., Тищенко В.Г., Толмачев А.В. Холестерическая жидкокристаллическая смесь.-Авторское свидетельство СССР, № 1167887.
45. Вьяль К.Д., Ларин В.Б., Махотило А.П., Русалович А.И., Тищенко В.Г., Толмачев А.В. Жидкокристаллический материал с положительной диэлектрической анизотропией. -Авторское свидетельство СССР, № 1178086.
46. Гриценко Н.И., Лисецкий Л.Н., Немченко И.Б., Ситников А.П., Тиман Б.Л., Толмачев А.В. Способ записи и стирания информации в жидкокристаллической ячейке памяти.-Авторское свидетельство СССР, № 1494786.
47. Белов А.И., Велюхостова А.В., Лисецкий Л.Н., Кутуля Л.А., Русалович А.И., Толмачев А.В. Жидкокристаллический состав для электрооптического устройства.-Авторское свидетельство СССР, №1550927.

Опубликованы обзоры:

1. Толмачев А.В., Лисецкий Л.Н., Кутуля Л.А. Физические основы спирального закручивания холестерической мезофазы (Обз.инф. Сер.: Монокристаллы и особо чистые вещества).-М.: НИИТЭХИМ, 1987.-64 с.
2. Толмачев А.В., Федоряко А.П., Чесноков Е.Д., Гринченко Ю.А. ЯМР в холестерических жидких кристаллах (Обз.инф., Сер.: Монокристаллы и скнтилляц.матер).-М.:НИИТЭХИМ, 1989.-41 с.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жон П. Физика жидких кристаллов.-М.: Мир, 1977.-400 с.
2. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах.-М.: Наука, 1981.-336 с.
3. Osven C.W. The theory of liquid crystals// Trans.Parad.Soc.-1933.-V.29, №9.-P.883-899.
4. Кизелц В.А., Бурков В.И. Гиروتропия кристаллов.-М.: Наука, 1980.-304 с.
5. Беляков В.А., Сонин А.С. Оптика холестерических жидких кри-

- таллов.-М.: Наука, 1982.-360 с.
6. Беляков В.А. Дифракционная оптика периодических сред сложной структуры.-М.: Наука, 1988.-255 с.
 7. Каменский В.Г., Кац Е.И. Влияние пространственной дисперсии на оптические свойства холестерических жидких кристаллов // ОиС.-1978.-Т.45, вып.6.-С.1106-1113.
 8. Аверьянов Е.М., Осипов М.А. Эффекты локального поля световой волны в молекулярной оптике жидких кристаллов // УФН. -1990.-Т.160, вып.5.-С.89-125.
 9. Денисов Ю.В., Кизель В.А., Мнев В.В., Сухенко Е.П., Тищенко В.Г. Гиротропия на колебательных переходах // Письма в ЖЭТФ. -1975.-Т.22, вып.4.-С.242-245.
 10. Белоцкий Е.Д., Ильчишин И.П., Лев Б.И., Толмачев А.В., Томчук П.М., Шпак М.Т. Эффект несоизмеримости в нематическом жидком кристалле с индуцированной гиротропией // Письма в ЖЭТФ. -1990. -Т.51, №4.-С.216-218.
 11. Kortan A.R., Kanel N.V., Birgeneau R.J., Litster J.D. High-resolution X-ray scattering study at the nematic-smectic A transitions in 6OCB/8OCB mixtures // J.Phys.(France).-1987.-V.48, №4.-P.641-645.

ТОДМАЧЕВ Александр Владимирович

Модулированная ориентационная структура собственных и индуцированных холестерических жидких кристаллов

Подписано в печать 13.XI.92 г. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсетная 72 г/м². Офсетная печать. Усл.-печ.
листов 2,38. Уч.-изд. листов 1,64. Тираж 100. Зак. 206.
Бесплатно

Институт физики АН Украины, ОНТИ
252028, Киев-28, ГСП, проспект Науки, 46

46.9785

AB 26.430
AB 26.430

БЕСПЛАТНО