

ОДЕССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. И.И.МЕЧНИКОВА

На правах рукописи

ЛИСЕЦКИЙ ЛОНГИН НИКОЛАЕВИЧ

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕЗОФАЗЕ

Специальность 01.04.14 - Теплофизика и молекулярная
физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

ОДЕССА - 1993



00819998 (1)

Робота виконана в Інституті монокристалів АН України
(Харьков).

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук
Маломуж Николай Петрович

доктор физико-математических наук
Пучковская Галина Александровна

доктор химических наук
Цыкало Альфред Леонидович

Ведущая организация – Киевский государственный университет
им. Т.Г.Шевченко

Защита состоится "26" "03" 1993 года
в 14 часов на заседании специализированного Совета
Д 068.24.03 Одесского государственного университета
им.И.И.Мечникова (г.Одесса, ул. Щепкина, 14, Большая физи-
ческая аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ОГУ.

Автореферат разослан "24" "02" 1993г.

Ученый секретарь специализированного совета
кандидат физико-математических наук,
доцент

С.В. Маргашук

С.В.МАРГАШУК

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из наиболее бурно развивающихся направлений в исследовании конденсированного состояния является изучение анизотропных органических сред - систем, образованных анизометричными молекулами и характеризующихся той или иной степенью ориентационного или трансляционного упорядочения. Наряду с органическими молекулярными кристаллами, моно- и мультимолекулярными слоями Лэнгмюра-Блоджетт, ориентированными полимерными пленками примером таких систем являются и жидкие кристаллы. Жидкие кристаллы вызывают большой интерес как в связи с широкими возможностями их практического применения, так и в качестве модельных объектов для исследования общих закономерностей анизотропных конденсированных фаз и особенностей взаимодействия анизометричных молекул.

Характерной особенностью жидких кристаллов является сильная зависимость их свойств от незначительных изменений химической структуры молекул. Поэтому важнейшая проблема, стоящая перед исследователями жидкокристаллического состояния, решение которой обуславливает возможности направленного получения мезоморфных систем с требуемыми свойствами - это выяснение связи между структурой молекул и макроскопическими свойствами мезофазы. Решающую роль в установлении этой связи играет характер межмолекулярного взаимодействия, определяемый особенностями химического строения молекул. Традиционный подход к построению молекулярных теорий жидкокристаллического состояния - представление мезогенных молекул в виде тех или иных простых геометрических объектов, взаимодействующих между собой с помощью универсальных сил типа дисперсионного притяжения или стерического отталкивания. В ряде случаев, однако, реальная ситуация является более сложной. Например, молекулы таких широко известных мезогенов, как эфиры холестерина, в отличие от типичных нематиков, принципиально не могут быть смоделированы объектами типа стержней, эллипсоидов или сфероцилиндров - учет особенностей реальной структуры и связанных с ними особенностей межмолекулярного взаимодействия необходим уже для самого грубого качественного описания.

Во многих случаях молекулы вообще нельзя считать исходными частицами при построении молекулярно-статистической теории - в результате межмолекулярных взаимодействий в жидкокристаллической системе образуются различного рода димеры, ассоциаты, комплексы и другие надмолекулярные образования, структура которых в большинстве случаев до настоящего времени остается неясной. Для многих жидкокристаллических систем имеет место взаимодействие различных видов дальнего и ближнего порядка - ориентационного, трансляционного, ротационного, геликоидального (связанного с образованием надмолекулярной спиральной структуры). Все это делает невозможным строгое, исходящее из первых принципов построение молекулярно-статистической теории жидкокристаллического состояния.

С другой стороны, накоплен обширный экспериментальный материал по физическим и физико-химическим свойствам мезоморфных систем, образованных веществами различных химических классов. Значительная его часть (в особенности относящаяся к спиральному закручиванию холестериков, образованию индуцированной смектики, свойствам смесей разнородных компонентов) фактически не обобщена и не имеет общепринятой теоретической интерпретации.

Такая ситуация сильно тормозит направленное получение новых жидкокристаллических систем с заданными свойствами, обеспечивающими осуществление новых электрооптических, термооптических и других практически важных эффектов. Поиск таких систем ведется в значительной степени методами эмпирического подбора.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы выработать единый подход к модельному физико-химическому описанию различных мезоморфных систем с учетом особенностей межмолекулярных взаимодействий и установить на его основе связи между особенностями структуры, характерными для тех или иных типов мезогенных молекул, и эмпирическими закономерностями, описывающими свойства образуемых ими мезофаз.

Для решения поставленной задачи основное внимание было уделено следующим вопросам:

- построение молекулярной модели спирального закручивания в холестерической мезофазе и установление влияния, кото-

рое оказывают на температурно-концентрационные зависимости шага спирали особенности строения молекул и межмолекулярного взаимодействия в различных холестерических системах;

-анализ влияния нецентросимметричности мезогенных молекул, диполь-дипольного взаимодействия и процессов димеризации на свойства нематической мезофазы;

-анализ влияния особенностей молекулярной структуры и межмолекулярного взаимодействия на трансляционное упорядочение молекул и образование индуцированных смектических фаз;

-разработка подходов к модельному описанию процессов межмолекулярной ассоциации в жидкокристаллических системах с разнородными компонентами;

-использование особенностей свойств мезофаз как анизотропных конденсированных сред для исследования особенностей межмолекулярных взаимодействий.

Данный круг вопросов определяет развиваемое в диссертации научное направление, заключающееся в рассмотрении физических и физико-химических свойств жидкокристаллических систем на основе построения молекулярных моделей, учитывающих особенности взаимодействия мезогенных молекул различной химической структуры.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

-Впервые построена теоретическая модель спирального закручивания в холестерической мезофазе, позволяющая связать особенности структуры молекул и межмолекулярного взаимодействия с макроскопическими свойствами мезофазы.

-Впервые в теоретическом описании нематической мезофазы определено влияние нецентросимметричности мезогенных молекул на макроскопические свойства.

-Показано, что за счет стерических факторов и особенностей упаковки молекул при введении в мезоморфную матрицу немезогенных добавок возможно усиление проявлений свойств, связанных с жидкокристаллическим упорядочением.

-Предложено и осуществлено использование спектроскопии селективного отражения и метода квазибинарных систем в холестерическом и смектическом растворителях для исследования особенностей межмолекулярных взаимодействий.

-Выяснена природа межмолекулярных взаимодействий,

приводящих к аномалиям концентрационных зависимостей свойств в нематико-холестерических смесях.

-Впервые дано количественное описание хемихромного эффекта и проведены систематические исследования температурно-концентрационных зависимостей шага спирали в холестерических и нематико-холестерических смесях с немезогенными компонентами.

Практическая значимость работы определяется тем, что совокупность развиваемых в ней подходов и представлений может служить основой для простой и наглядной интерпретации и систематизации широкого круга экспериментальных данных по физическим и физико-химическим свойствам жидкокристаллических систем, образованных молекулами различной структуры, что позволяет в ряде случаев обосновать пути направленного получения жидкокристаллических систем с требуемыми свойствами.

Основные результаты, выносимые на защиту, можно сформулировать в виде следующих положений.

1. Развита методика к теоретическому описанию спирального закручивания в холестерической мезофазе, заключающийся в усреднении угловой зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия по взаимным ориентациям молекул в соседних квазинематических слоях с учетом ближнего ротационного и ближнего трансляционного порядков.

2. Предложена модель хиральной молекулы, обладающая минимальным набором элементов, необходимых и достаточных для адекватного описания спирального закручивания, включающая анизометричную базисную плоскость с совокупностью хиральных элементов.

3. Дано теоретическое описание эффектов, связанных с ближним антисегнетоэлектрическим порядком в нематической мезофазе и особенностями межмолекулярного взаимодействия в смектической мезофазе на основе метода модельных псевдопотенциалов.

4. Для нематико-холестерических смесей и цианозамещенных нематогенов дано теоретическое описание проявлений особенностей межмолекулярного взаимодействия в мезофазе на основе двух взаимно дополняющих и в первом приближении эквивалентных подходов - молекулярно-статистического с

использованием модельных псевдопотенциалов и физико-химического с использованием модельных представлений о межмолекулярной ассоциации.

5. Проведен сопоставительный анализ данных классической спектроскопии, спектроскопии селективного отражения, дифференциальной сканирующей калориметрии и других методов физико-химического анализа жидкокристаллических систем с разнородными компонентами, позволивший выяснить механизм проявления специфических межмолекулярных взаимодействий в этих системах. При этом, в частности:

- установлена природа избыточного закручивания в нематико-холестерических смесях, связанного с проявлением сил специфического стерического отталкивания;

- показана сравнительная роль различных сил межмолекулярного взаимодействия в системах с индуцированной смектикой

- предложено использование метода квазибинарных смесей в холестерическом и смектическом растворителях.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались и обсуждались на XI и XII Международных конференциях по жидким кристаллам (Беркли, США, 1986 г.; Фрайбург, ФРГ, 1988 г.); на Европейской конференции по жидким кристаллам (Курмайер, Италия, 1991 г.); на II, III, IV, V и VI конференциях социалистических стран по жидким кристаллам (Болгария, 1977 г.; Будапешт, Венгрия, 1979 г.; Тбилиси, 1981 г.; Одесса, 1983 г.; Галле, ГДР, 1985 г.); на Европейской летней конференции по жидким кристаллам (Вильнюс, 1991 г.); на IV, V и VI Всесоюзных конференциях по жидким кристаллам (Иваново, 1977, 1985 гг.; Чернигов, 1988 г.); на Международной школе - конференции "Прогресс и проблемы в жидких кристаллах" (Ленинград, 1991 г.); на Всесоюзных семинарах "Оптика жидких кристаллов" (Москва, 1987 г.; Красноярск, 1990 г.); I и II Всесоюзных симпозиумах по жидкокристаллическим полимерам (Суздаль, 1982, 1987 гг.); VIII Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул (Новосибирск, 1990 г.), а также были представлены на VIII, IX и X Международных конференциях по жидким кристаллам (Киото, Япония, 1980 г.; Бангалор, Индия, 1982 г.; Йорк, Англия, 1984 г.).

Материалы диссертации изложены в 43 публикациях, пред-

ставленных в автореферате, а также в тезисах указанных выше конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 252 наименований. Объем диссертации 204 страницы, включая 67 рисунков, 4 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, дан общий анализ состояния проблемы, приведены основные положения, выносимые на защиту, обсуждены научная новизна и практическая значимость работы, поясняется структура диссертации.

ГЛАВА I. СПИРАЛЬНОЕ ЗАКРУЧИВАНИЕ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЕ.

I.1. Теоретические модели холестерической мезофазы.

Дан анализ имеющихся теоретических моделей холестерической мезофазы и спирального закручивания. Выделена совокупность факторов, оказывающих определяющее влияние на величину шага спирали и его температурную зависимость (молекулярная хиральность, ангармонизм вращательных колебаний, молекулярная двуосность и связанная с ней заторможенность вращения молекул вокруг длинной оси).

I.2. Модель хиральной молекулы в холестерической мезофазе.

Предложен подход к описанию спирального закручивания в ориентационно упорядоченной мезофазе, заключающийся в учете эффектов ближнего порядка на стадии моделирования структуры хиральных молекул и потенциала их парного взаимодействия. Постулируется: а) наличие ближнего трансляционного порядка, позволяющее рассматривать спиральное закручивание в квазирешеточной модели, опирающейся на представления о квазинематических слоях; б) наличие ближнего ротационного порядка, связанного с молекулярной двуосностью. Это позволяет считать, что простейшей геометрической структурой, содержащей все необходимые и достаточные элементы для возникновения спирального закручивания в реальной ориентационно упорядоченной мезофазе, является структура, изображенная на рис. I.

Основные элементы модельной хиральной молекулы - базисная плоскость (анизометричная симметричная часть, определяющая молекулярную систему координат) и хиральные элементы, т.е. точки или совокупности точек, которые ни при какой возможной конформации молекулы не имеют соответствующих им элементов, расположенных симметрично относительно координатных плоскостей или начала координат.

Угловая зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия $V(\theta)$ выразится в первом приближении как сумма энергий взаимодействия базисных плоскостей между собой (аналогично энергии взаимодействия по Майеру-Заупе) и энергии взаимодействия базисной плоскости одной молекулы с хиральным элементом другой. Минимизируя $V(\theta)$, получаем

$$\theta_0 = \frac{V}{V_0} \frac{xyz}{r} \quad (I)$$

(для случая наличия нескольких хиральных элементов $\theta_0 = (\sum V_i x_i y_i z_i) / V_0 r$, где V_0, V_i - константы взаимодействия, x_i, y_i и z_i - координаты хиральных элементов, r - расстояние между квазинематическими слоями).

После усреднения с учетом вращения вокруг длинной оси

$$\langle \theta \rangle = \theta_0 \langle 1 - 2 \sin^2 \Phi \rangle = \theta_0 S_R, \quad (2)$$

где S_R - параметр ближнего порядка, аналогичный введенному Штегемейером и Финкельманом, а также соответствующему коэффициенту, получаемому методом молекулярной динамики.

Развиваемый подход позволяет описать, в частности, изменение величины и знака спирального закручивания для хиральных нематиков, содержащих алкильный радикал с асимметрическим атомом углерода. Применение подхода для более сложных молекулярных структур рассмотрено на примере производных холестерина. При этом без каких-либо дополнительных предположений удается описать инверсию знака закручивания в ряду холестерилгалогенидов. Наилучшая сходимость с экспериментальными данными обеспечивается, когда константа взаимо-

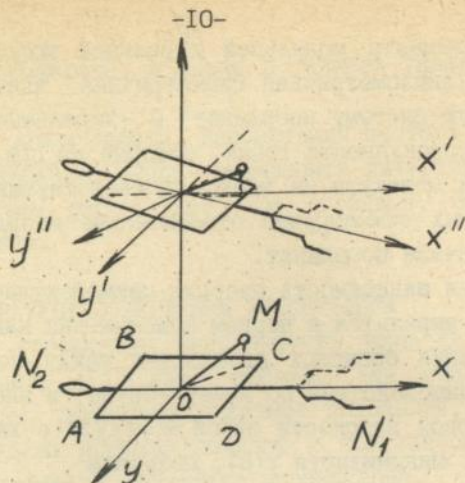


Рис.1. Модель взаимодействующих хиральных молекул в соседних квазинематических слоях XY и X'Y': ABCD - базисная плоскость; M - хиральный элемент; N₁, N₂ - дополнительные элементы структуры: алкильные цепочки, CN- группы и т.п.

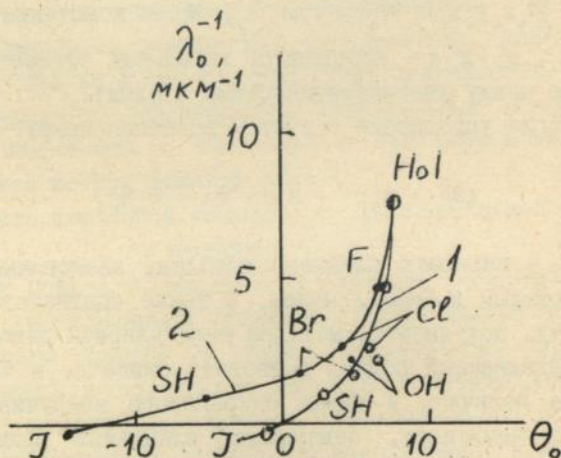


Рис.2. Корреляция между расчетными и экспериментальными значениями закручивающей способности холестерилиодида (I), тиохолестерина (SH), холестерилбромида (Br), холестерина (OH), холестерилхлорида (Cl), холестерилфторида (F), холестена (Hol): 1 - в приближении распределенных гармонических сил, 2 - в приближении эффективных парных взаимодействий.

действия V_i определяется отношением атомных радиусов $(r_r/r_c)^4$ в рамках модели распределенных гармонических сил, а не модели эффективных парных взаимодействий (рис.2).

1.3. Температурная зависимость шага спирали в отсутствие предпереходных явлений.

Модельный псевдопотенциал, аппроксимирующий энергию взаимодействия хиральной молекулы с ее окружением в геометрии рис.1 в общем случае выразится как

$$V(\theta) = -\eta [V P_z [\cos(\theta - \theta_0)] + uR(\theta)], \quad (3)$$

где u и $R(\theta)$ - соответственно, константа угловой зависимости составляющей межмолекулярного взаимодействия, не учитываемой первым членом (т.е. моделью Гуссенса - Вулфа). Зависимость $\bar{\theta}_p$ от температуры в общем виде может быть найдена как

$$\bar{\theta}_p = \frac{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \theta \exp [-V(\theta)/kT] d\theta}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \exp [-V(\theta)/kT] d\theta} \quad (4)$$

Учитывая ангармонизм вращательных колебаний в виде $R(\theta) = \sin^3(\theta - \theta_0)$, для случая $\theta_0 \leq U_v$ получаем

$$\bar{\theta}_p = \theta_0 + u_v \frac{t}{\eta(t)}, \quad (5)$$

где t - приведенная температура T/T_{II} .

Характерной особенностью температурной зависимости шага спирали $p(T)$ в системе, описываемой уравнением (5), является наличие точки перегиба, соответствующей минимуму $|\frac{dp}{dT}|$, не объясняемой ни одной из известных теоретических моделей холестерической мезофазы. Эта особенность проявляется экспериментально для ряда несмектогенных производных стероидов с

достаточно широким интервалом мезофазы (замещенные бензоаты холестерина, галогензамещенные холестерилалканоаты, производные тиохолестерина и др.).

Для систем с $U_{\nu} \ll \Theta_0$ характерен рост шага с температурой (в частности, для многих хиральных нематиков).

1.4. Спиральное закручивание в многокомпонентных холестерических системах.

Исходя из результатов предыдущего раздела, получены выражения для температурно-концентрационных зависимостей шага спирали в смесях эфиров холестерина, в т.ч. для т.н. "компенсированных" смесей, включающих компоненты с противоположным знаком закручивания. На основе развиваемых представлений дана интерпретация температурно-концентрационных зависимостей шага спирали в хиральных нематиках и системах с индуцированной хиральностью (нематик + оптически активная добавка).

Получены модельные температурно-концентрационные зависимости шага для нематико-холестерических смесей (НХС) — смесей производных стероидов с типичными нематогенами. При этом функция $R(\theta)$ в уравнении (3) аппроксимируется ступенчатой функцией, не равной нулю в узком диапазоне углов взаимной ориентации молекул, что связывается с проявлением сил специфического стерического отталкивания, обусловленных наличием угловых метильных групп стероидного ядра. Необходимым условием такого влияния является наличие в системе ближнего трансляционного и ротационного порядков (раздел 1.2).

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОСТИ МОЛЕКУЛ И ПРОЦЕССОВ ДИМЕРИЗАЦИИ НА МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЫ

Традиционный подход к построению молекулярно-статистических теорий жидких кристаллов основан на представлении мезогенных молекул в виде тех или иных геометрических объектов, взаимодействующих с помощью универсальных сил дисперсионного притяжения и стерического отталкивания, оказывается неприменимым для целого ряда реальных систем, для которых характерно образование разного рода межмолекулярных ассоциатов и комплексов. При этом молекулярные системы могут фак-

тически находиться в различных переходных состояниях, промежуточных между полным отсутствием специфических взаимодействий и образованием устойчивых надмолекулярных структур. Характерным примером могут служить 4-цианозамещенные нематогены.

2.1. Термодинамика димеризации 4-цианозамещенных нематогенов в мезофазе.

Исходя из литературных экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости, плотности и двулучепреломлению, по уравнению Кирквуда-Фрелиха определены температурные зависимости константы димеризации, энтальпия ΔH_d и энтропия ΔS_d димеризации для 4-гептил-4'-цианобифенила (7ЦБ) и транс-4-гептил-4'-цианобифенилциклогексана (7ЦФЦ'). Полученные значения ($\Delta H_d = -16,7$ кДж/моль и $-11,9$ кДж/моль, соответственно) хорошо согласуются с результатами квантовомеханических расчетов. Тот факт, что значения ΔH_d для цианобифенилов существенно меньше, чем для, например, алкоксибензойных кислот, и одного порядка со значениями константы анизотропных сил Майера-Заупе, приводит к постановке задачи о попытке описания ориентационного и ближнего антисегнетоэлектрического порядка в рамках единого формализма.

2.2. Учет ближнего антисегнетоэлектрического порядка в молекулярно-статистическом описании ориентационно упорядоченной мезофазы.

По аналогии с подходом, развитым в главе I для описания спирального закручивания, исходным моментом которого было рассмотрение взаимодействия двух хиральных молекул, находящихся непосредственно друг над другом в соседних квазинематических слоях (т.е. фактически в соседних узлах модельной квазикристаллической решетки), рассмотрена угловая зависимость энергии взаимодействия двух нецентросимметричных молекул нематика в тех же условиях:

$$V(\theta_{12}) = -V[P_2(\cos\theta_{12}) + \delta_1 P_1(\cos\theta_{12}) + \delta_4 P_4(\cos\theta_{12})] \quad (6)$$

Определяя среднеквадратичное отклонение $\cos \theta_{12}$ от положения, соответствующего минимуму $V(\theta)$ и принимая, что величина $\frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta_{12} \rangle - \frac{1}{2} = \langle P_2 \rangle$ должна по крайней мере

качественно коррелировать со степенью ориентационного порядка в системе, можно оценить влияние параметров δ_1 и δ_4 на макроскопические характеристики нематической фазы. Характер получаемых зависимостей в одном из вариантов модели показан на рис.3. Более точные расчеты (например, в кластерном приближении) приводят к качественно аналогичным результатам, которые могут быть интерпретированы с использованием представлений об антисегнетоэлектрическом ближнем порядке.

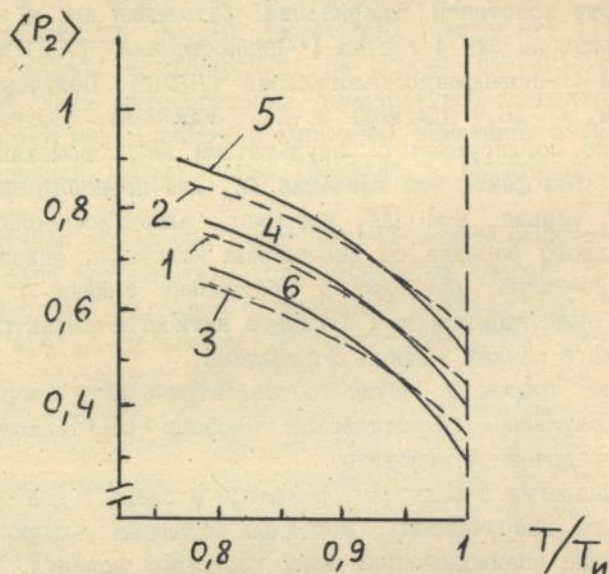


Рис.3. Модельные зависимости степени ориентационного упорядочения $\langle P_2 \rangle$ от относительной температуры T/T_n при $\delta_1 = 0$ (1-3), и $\delta_1 = 0,3$ (3-6); 1,5 - $\delta_4 = 0$; 2 - 0,15; 3,4 - -0,15; 6 - -0,25

Влияние δ_4 на η_2 оказывается аналогичным влиянию коэффициента при P_4 в модели Хамфриса-Джеймса-Лакхерста. Влияние δ_1 приводит к аномальному, с точки зрения среднеполевых моделей, снижению η_2 при приближении к T_n . Указанный результат согласуется с экспериментальными данными по зависимостям $\eta_2(T)$ для азобензолов, цианобифенилов, эфиров холестерина и

др. Проведено сопоставление молекулярно-статистической модели, учитывающей антисегнетоэлектрический ближний порядок, и физико-химической модели 2.1, рассматривающей процессы димеризации. Отмечено, что эти модели, являясь в первом приближении эквивалентными, взаимно дополняют друг друга.

2.3. Макроскопические проявления нецентросимметричности мезогенных молекул

Обобщены результаты исследования модельных систем, отличающихся лишь наличием или отсутствием нецентросимметричности. В смесях алкилбензойных и алкилциклогексанкарбоновых кислот (в которых возникновение нецентросимметричности связывается с образованием перекрестных димеров) выявлен ряд аномалий концентрационных зависимостей макроскопических свойств (существенные отклонения от линейности и в ряде случаев - наличие экстремумов). С учетом развиваемой в 2.2 модели дана интерпретация возрастания температуры изотропного перехода T_i , параллельной составляющей диэлектрической проницаемости ϵ_{11} , константы упругости K_{11} , вращательной вязкости γ , а также снижения энергии активации вращательной вязкости E_a . Аналогичное поведение отмечено и при замене в смесях на основе 4-алкокси-4'-алкилбензоатов одного из бензольных колец на циклогексановое. Полученные результаты, а также анализ ряда литературных данных свидетельствуют о том, что влияние нецентросимметричности на макроскопические свойства мезофазы достаточно хорошо описывается в рамках развиваемого подхода.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ТРАНСЛЯЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В МЕЗОФАЗЕ.

3.1. Учет высших членов разложения в потенциале Кобаяси-Макмиллана

Развитый в гл.1.2 метод модельных псевдопотенциалов (закрывающийся в том, что в среднеполевой потенциал вводятся дополнительные члены, характеризующие те или иные особенности межмолекулярных взаимодействий и надмолекулярной структуры) применен к описанию трансляционного упорядочения в смектиках.

В общем случае особенности межмолекулярного взаимодействия приводят к отклонению формы межмолекулярного потенци-

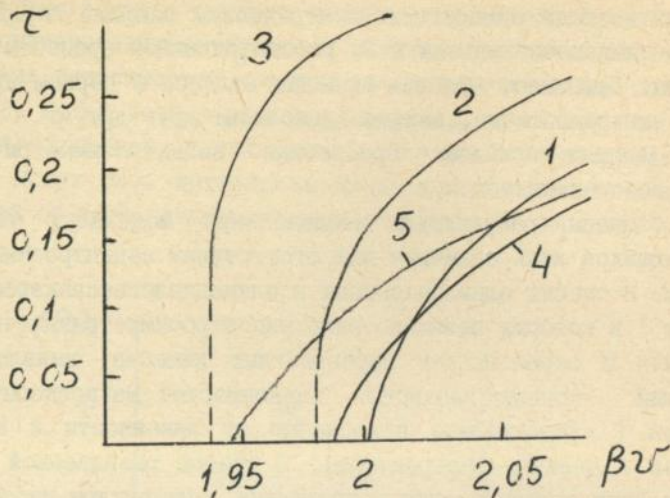


Рис.4. Температурная зависимость параметра трансляционного порядка ($\beta = 1/kT$): 1 - $\gamma = 0$; 2 - $\gamma = 0,1$; 3 - $\gamma = 0,2$; 4 - $\gamma = -0,1$; 5 - $\gamma = -0,2$.

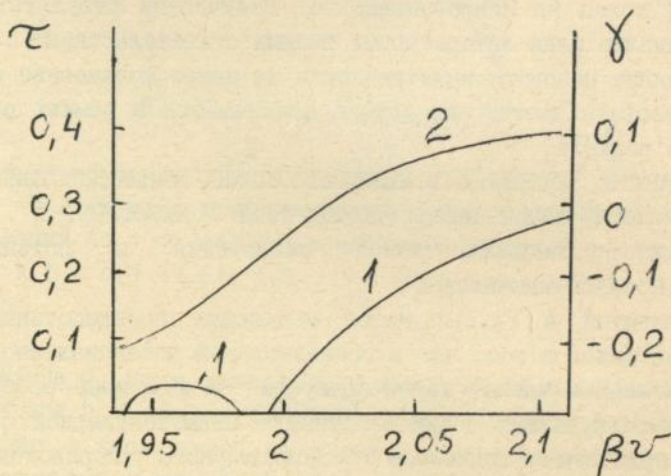


Рис.5. Температурная зависимость γ (кривая 2) и соответствующая ей зависимость параметра трансляционного порядка τ от температуры (кривая 1) в модельной системе.

ала в смектике-А от синусоидальной и к необходимости учета высших членов разложения в ряд Фурье. Для упрощения вычислений использовано приближение Мейера-де Жена, т.е. ориентационный порядок считается вполне установившимся.

Потенциал $V(z)$ записываем в виде

$$V(z) = - \sum_n V_n \tau_n \cos \frac{2\pi n z}{d}, \quad (7)$$

где τ_n - параметры дальнего трансляционного порядка, d - расстояние между смектическими слоями. Сохраняем два члена разложения, т.е. рассматриваем ситуацию, аналогичную модели Хамфриса-Джеймса-Лакхерста в нематиках. Продолжая аналогию с нематиками, принимаем $\gamma = \tau_2 V_2 / \tau_1 V_1$ и рассматриваем псевдопотенциал ($x = 2\pi z/d$)

$$V(x) = -V\tau(\cos x + \gamma \cos 2x) \quad (8)$$

Минимизацией свободной энергии получаем, аналогично 2.2, температурную зависимость τ для различных γ (рис.4). Рассмотрены случаи $\gamma = 0$ (классический смектик-А по Кобаяси-Макмиллану), $\gamma > 0$, $\gamma < 0$, а также различные модельные зависимости γ от температуры. Отмечается, что при $\gamma > 0$ фазовый переход смектик-А-нематик является переходом первого рода независимо от близости высокотемпературной изотропной фазы. Рассмотрены модельные зависимости $\gamma(T)$, позволяющие описать в частности, образование возвратной нематической фазы (рис.5), а также переходы в высокупорядоченных смектиках ($S_B - S_F, S_B$ - твердый кристалл).

Отмечено, что наличие существенных отличий по величине γ для S_A - фаз, образованных веществами различной химической природы, подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

3.2. Влияние диполь-дипольного взаимодействия на трансляционное упорядочение.

В рамках приближения, аналогичного 3.1, проведен учет полярности смектогенных молекул на трансляционное упорядоче-

ние для случая, когда существенна не только величина дипольного момента, но и его пространственная протяженность (например, для молекул с сопряженной системой π -связей). Получены зависимости приведенной температуры перехода смектик-А-нематик t_c от отношения длины молекулы d к длине диполя l ; t_c имеет максимум при $\frac{d}{l} \approx 7$, при этом теплота перехода Δn_c монотонно возрастает с увеличением d .

ГЛАВА 4. ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С НЕМЕЗОГЕННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

4.1. Влияние немезогенных добавок (НМД) на шаг холестерической спирали.

На основании подхода, развитого в 1.4, исходя из концентрационных зависимостей обратного шага и константы анизотропного взаимодействия и учитывая зависимость шага спирали от приведенной температуры, для изменения шага спирали при введении массовой доли НМД w получено выражение

$$\Delta p^{-1} = (\gamma T \frac{dp_o^{-1}}{dT} - p_o^{-1} - k_p)w - (\gamma T \frac{dp_o^{-1}}{dT} + 2k_p) \frac{w^2}{2}, \quad (9)$$

где $\gamma = 1 - (k_v + V_d)/V_o$, V_d и V_o - константы анизотропного взаимодействия для молекул добавки и матрицы, k_v - константа, описывающая вклад специфических взаимодействий в ориентационное упорядочение.

Если вкладом в спиральное закручивание, связанным со специфическими взаимодействиями k_p , можно пренебречь, то для малых концентраций НМД

$$\Delta p = \gamma T \frac{dp}{dT} w \quad (10)$$

Для практически важного случая взаимодействия холестерической матрицы с парами химических веществ в атмосфере

$$\Delta \lambda_{\max} c^{-1} = nRT^2 \frac{dp}{dT} \frac{\gamma T \alpha}{\gamma T p^o} \quad (11)$$

где c - концентрация пара (в моль $л^{-1}$), γ_i - коэффициент активности, P^o - давление насыщенного пара, $r_{\alpha} \approx S_D/S_o$ - отношение площадей проекций молекул НМД и холестерического растворителя.

На основании полученных результатов проанализирован широкий круг экспериментальных данных, относящихся к изменениям спектров селективного отражения холестерической мезофазы при воздействии паров постоянной концентрации в динамическом режиме и в условиях термостатирования больших объемов паровоздушных смесей заданного состава. Развиваемый подход применим также и к случаю, когда источником появления НМД в холестерической мезофазе является воздействие ионизирующих излучений.

4.2. Холестерические системы с немезогенными компонентами в области предпереходных явлений

Указанные системы представляют интерес в связи с перспективами использования жидкокристаллических термоиндикаторов, а также оптических фильтров с регулируемой полосой пропускания для тех случаев, когда несущественна высокая скорость срабатывания.

Проведены экспериментальные исследования модельных систем, включающих широкий круг НМД различных химических классов в холестерической матрице. Показано, что основными особенностями структуры НМД, определяющими термостабильность смектической-А мезофазы, являются: длина (анизометрия) молекулы НМД - определяющий фактор; полярность, в общем случае способствующая трансляционному упорядочению, а также конформационная подвижность. Специфические взаимодействия, определяющие избыточное спиральное закручивание в НХС, в области предпереходных явлений не проявляются.

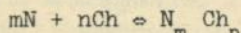
В случае введения оптически активных НМД в смектогенную нематическую матрицу раскрутка холестерической спирали с высокой степенью точности определяется температурной зависимостью константы упругости K_{22} (описываемой, например, формулами с использованием критических индексов теории подобия); собственная закручивающая способность НМД остается в предпереходной области неизменной.

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ НЕМАТИКО-ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

С целью обоснования теоретического описания особенностей спирального закручивания в НХС, предложенного в I.4.4 и выяснения природы сил межмолекулярного взаимодействия в этих системах был проведен цикл исследований модельных НХС, компоненты которых подбирались таким образом, чтобы обеспечить целенаправленное изменение структуры молекул и преобладающего характера взаимодействия.

5.1. Концепция межмолекулярной ассоциации в нематико-холестерических смесях.

Одним из общих принципов физико-химического анализа является трактовка отклонений концентрационных зависимостей тех или иных макроскопических свойств в системе от идеальности как следствия наличия в системе специфических взаимодействий между разнородными компонентами, которые приводят к образованию межмолекулярных ассоциатов и комплексов. Схема процесса ассоциации молекул нематика N и холестерика Ch может быть представлена как



Учитывая наличие оси симметрии второго порядка у π -электронной плотности бензольных колец молекулы нематика, наиболее вероятны случаи $m = n = 1$ и $m = 1, n = 2$.

Считая образующийся ассоциат одним из компонентов смеси и используя стандартный аппарат химической термодинамики в сочетании с представлениями об аддитивности закручивающих способностей, получены выражения, связывающие шаг холестерической спирали с концентрацией компонентов и константой ассоциации. Как и в случае цианозамещенных нематогенов (гл.2.1, 2.2), модель с использованием представлений о межмолекулярной ассоциации и молекулярно-статистическое описание взаимно дополняют друг друга и в первом приближении являются эквивалентными.

5.2. Спиральное закручивание в холестерических смесях с нестероидными компонентами различной молекулярной структуры

Для выяснения вопроса о природе сил межмолекулярного взаимодействия в НХС была проведена серия исследований мо-

дельных систем, в которых в качестве нестероидных компонентов, наряду с классическими нематогенами, использованы немезогенные вещества, молекулы которых отличались степенью анизометрии, полярностью, конформационной подвижностью и другими особенностями структуры.

Показано, что величина K_p в уравнении (9), выражающая степень нелинейности концентрационной зависимости обратного шага, закономерно возрастает (в первом приближении линейно) с ростом геометрической анизотропии молекул нестероидных компонентов сходной структуры. Рост полярности и конформационной подвижности, напротив, приводит к более низким значениям K_p . Указанные закономерности выполняются для алканов, алканолов, карбоновых кислот, *n*-замещенных бифенилов, бензиденанилинов, замещенных бензолов; при этом не имеет значения, образует ли данный компонент мезофазу (рис.6,7). Качественный характер зависимостей не меняется, в частности, при замене холестерилалканоата на холестерилхлорид. Представляется естественным вывод о том, что определяющую роль в возникновении избыточного спирального закручивания играют чисто геометрические факторы, связанные со стероидным ядром и анизометрией молекул, что согласуется с представлениями I.4.4 о силах специфического стерического отталкивания.

5.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия нематико-холестерических смесей.

Еще одним свойством, в котором можно было ожидать проявления особенностей межмолекулярных взаимодействий в НХС, является термостабильность мезофаз. При исследовании фазовых диаграмм НХС в качестве стероидных компонентов использовали холестерилалканоаты и холестерилгалогениды, в качестве нестероидных - типичные нематогены различных химических классов - цианобифенилы, азометины, фенилбензоаты, азоксибензолы, карбоновые кислоты. Основное внимание уделялось тем из гомологов, которые образуют, наряду с нематической или холестерической, также смектическую мезофазу: холестерилмиристар (ХМ), 4-октилокси-4'-цианобифенил (20ПБ), 4-бутоксидензиден-4'-н-бутиланилин (БББА), 4-гексилоксибензиден-4'-толуидин (60БТ), 4-гексилоксифенил-4'-октилксибензоат

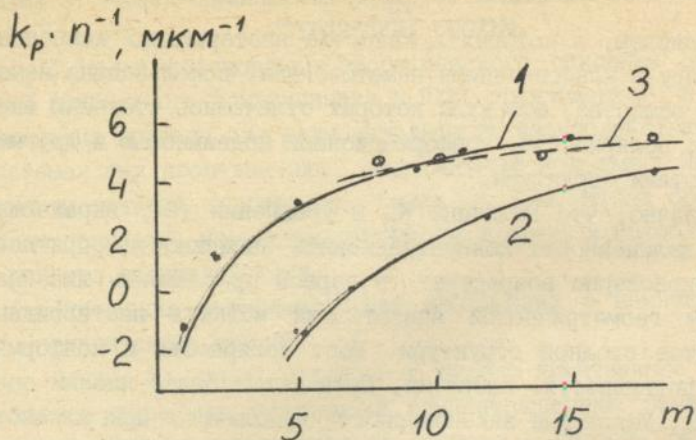


Рис.6. Зависимость константы K_p по уравнению (9) от числа атомов углерода в молекуле нестероидного компонента модельной НХС: 1 - н-алкилкарбоновые кислоты, 2 - н-алканола, 3 - н-алканы

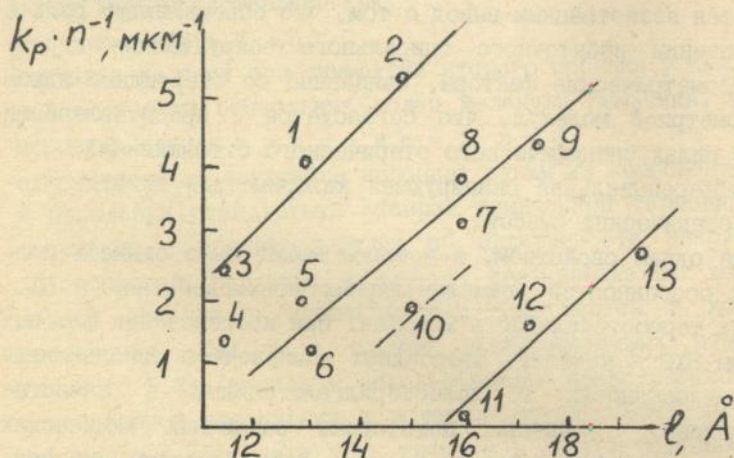


Рис.7. Зависимость K_p от длины молекулы нестероидного компонента: 1 - бутил-, 2 - гексил-, 3 - хлор, 4 - нитробензолы; 5 - бифенил, 6 - 4-нитро-, 7 - 4-амилбифенил; 8 - 4-метоксибензильден-4'-толуидин, 9 - 4-метоксибензильден-4'-н-бутиланилин, 10 - терфенил, 11 - 4-пропокси-, 12 - 4-амилокси-, 13 - 4-октилокси-4'-циано бифенил

(60Ф08Б), 4-нонилоксибензойная кислота (НОБК), 4,4'-динонилоксиазоксибензол (90АОБ). Важнейшие особенности полученных фазовых диаграмм следующие:

- В системах ХМ + 80ЦБ и ХМ + БББА отклонения $T_{и}$ от рассчитанных в предположении идеальных растворов незначительны и близки по величине (хотя различия в избыточном спиральном закручивании существенны); это является еще одним аргументом в пользу того, что специфические взаимодействия в традиционном понимании этого слова в определении спирального закручивания в НХС не играют определяющей роли.

- Существенные отклонения от идеальности в системе ХМ + НОБК, соответствующие стехиометрии 1:1, свидетельствуют об образовании смешанных ассоциатов вследствие взаимодействия карбонильной и гидроксильной групп;

- В системах ХМ + 60Ф08Б, ХМ + НОБК, ХМ + 90АОБ, а также в смесях холестерилгалогенидов (ХГ) - хлорида и иодида - с 60БТ, 60Ф08Б и 90АОБ отмечено индуцирование или повышение термостабильности смектической мезофазы (смектики-В в системах ХГ + 60БТ и смектики-А в остальных случаях). В других системах из числа исследованных смектическая фаза не индуцируется или подавляется. Во всех случаях отмечается подавление смектики-С. Особенности всех исследованных систем могут быть описаны в терминах диполь-дипольного взаимодействия и стерических факторов - взаимодействие продольных или поперечных диполей, возрастание эффективной длины молекулы и т.д. Сделан вывод о том, что совокупность представленных в работе результатов, касающихся НХС, позволяет дать исчерпывающий ответ об особенностях межмолекулярных взаимодействий, механизме спирального закручивания и факторах термостабильности мезофаз в этих системах.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КВАЗИБИНАРНЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ.

Общепринятым подходом в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий и физико-химическом анализе является исследование бинарной системы с разнородными компонентами в растворителе, предполагаемом индифферентным. При распространении метода квазибинарных систем на системы в холестерических или

сметических растворителях было естественным ожидать наличия высокой чувствительности таких параметров, как шаг холестерической спирали и термостабильность смектики, к особенностям взаимодействия компонентов, введенных в соответствующую матрицу.

6.1. Квазибинарные нематические системы в холестерическом растворителе.

В качестве примера нематической системы, к которой может быть применена спектроскопия селективного отражения в холестерическом растворителе, рассмотрена система цианобифенил (Ц) - азометин (М), в которой возможно протекание процессов димеризации ($2Ц \rightleftharpoons Ц_2$) и образования смешанных ассоциатов ($Ц + М \rightleftharpoons ЦМ$), приводящее к возникновению индуцированной смектики, характеризуемых соответственно константами K_d и K_a . Если $X_{Ц}$ и X_M - исходные молярные концентрации компонентов, а C_i - фактические концентрации отдельных видов частиц в системе, можно записать систему уравнений

$$K_a = C_{ЦМ} / C_{Ц} C_M; \quad K_d = C_{Ц_2} / C_{Ц}^2; \quad (12)$$

$$C_{ЦМ} + C_M = X_M; \quad 2C_{Ц} + C_{ЦМ} + C_{Ц_2} = X_{Ц}$$

Используя соотношение $\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$, задаваясь значениями ΔH_d и ΔS_d , полученными в 2.1, и оценивая $\Delta H_a / \Delta S_a$ по термостабильности индуцированной смектики в данной системе, получаем модельные зависимости C_i от температуры (рис.8). Из полученных результатов следует, что в некотором интервале температур в области существования мезофазы повышение температуры может приводить не к снижению, а к увеличению степени димеризации, что может проявляться, в частности, в аномалиях спирального закручивания. Соответствующая область аномального возрастания шага спирали с температурой была обнаружена нами в системе МББА-5ЦБ-смесь производных холестерина. При температурах, соответствующих $\Delta H_a / \Delta S_a$, отмечается пик на термограммах, который может быть интерпретирован как свидетельство образования новой низкотемпературной фазы без изменения свойств селективного отражения, что

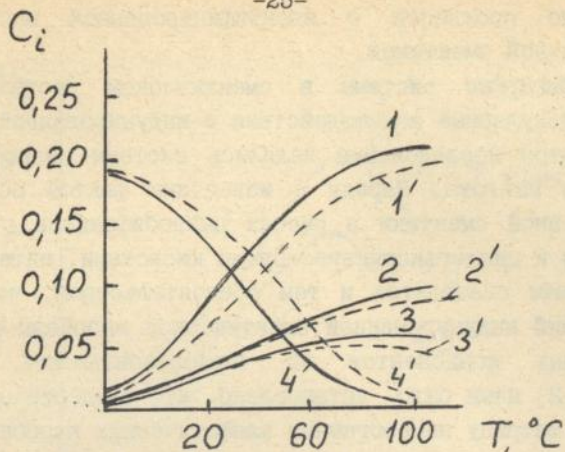


Рис.8. Модельные зависимости концентрации частиц C_i в системе цианобифенил - азометин от температуры: 1 - C_M , 2 - C_C , 3 - C_{C_2} , 4 - C_{CM} ; $\Delta H_d = -16,7$ кДж/моль, $\Delta S_d = -28,4$ Дж/моль К,

$\Delta H_a = -60$ кДж/моль, $\Delta S_a = -170$ Дж/моль К (сплошные линии);

$\Delta H_a = -50$ кДж/моль, $\Delta S_a = -130$ Дж/моль К (штриховые линии).

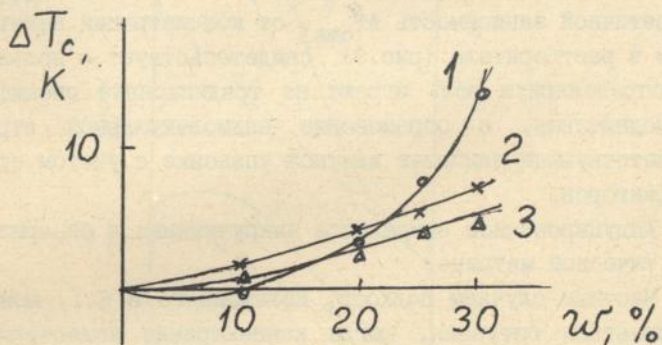


Рис.9. Отклонение температуры перехода смектик А - нематик от линейности в системе (100- ω)% холестерилмирилата + $\omega\%$ смеси 80ЦБ и 70БК (1:2) (кривая 1), 80ЦБ + 60БТ (кривая 2), 80ЦБ + 90А0Б (кривая 3).

естественно соотнести с идентифицированной впоследствии геликоидальной смектикой.

6.2. Квазибинарные системы в смектическом растворителе:

межмолекулярные взаимодействия в индуцированной смектике

Объектом исследования являлись системы цианобифенил + карбоновая кислота. Наряду с известным фактом образования индуцированной смектики в смесях цианобифенилов с алкоксибензойными и циклогексанкарбоновыми кислотами, интерес к таким системам вызывается и тем обстоятельством, что в ходе исследований индуцированной смектической мезофазы и влияния немезогенных компонентов на термостабильность смектики (5.3.2, 4.2) нами было установлено, что введение в цианобифенильную матрицу немезогенных алифатических карбоновых кислот (например, стеариновой или ундекановой) может приводить к увеличению термостабильности смектики-А.

Используя в качестве смектического растворителя холестерилмирилат, была исследована квазибинарная система 4-октилокси-4-цианобифенила (80ЦБ) + 4-гептилоксибензойная кислота (70БК) в различных молярных соотношениях. Максимальные отклонения температуры перехода смектик-А - нематик от линейности ΔT_c соответствуют стехиометрии 1:2 (взаимодействие мономера цианобифенила с димером кислоты), а близкая к квадратичной зависимость $\Delta T_{сmax}$ от концентрации нематической смеси в растворителе (рис.9) свидетельствует в пользу того, что определяющую роль играют не традиционные специфические взаимодействия, а образование надмолекулярной структуры, соответствующей наиболее плотной упаковке с учетом стерических факторов.

6.3. Индуцированное спиральное закручивание в бинарной нематической матрице.

Частным случаем подхода, изложенного в 6.1, может рассматриваться ситуация, когда концентрация холестерического компонента уменьшается, и он превращается из холестерического растворителя в оптически активную добавку, которая может быть и немезогенной. Заменяя смесь производных холестерина на нестероидную ОАД, получаем четкую картину селективного отражения в холестерической и геликоидальной смектической фазах (рис.10). Образование ортогональной геликоидальной

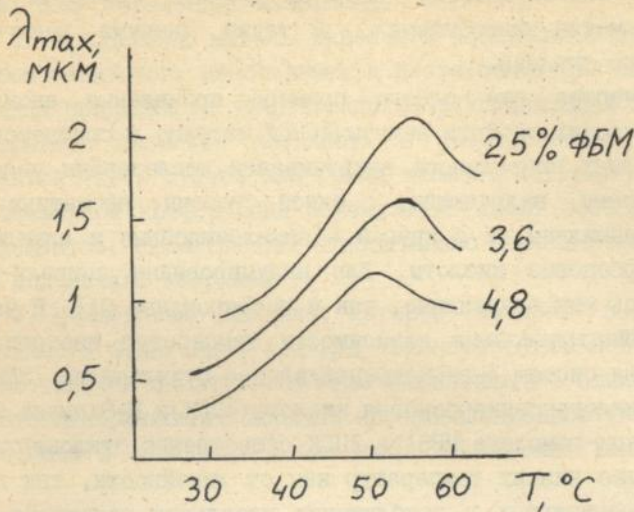


Рис.10. Зависимость шага спирали от температуры в системе МББА/ЭББА-5ЦБ (1:1) - 2-(4'-Фенилбензилиден)-*n*-ментан-3-он

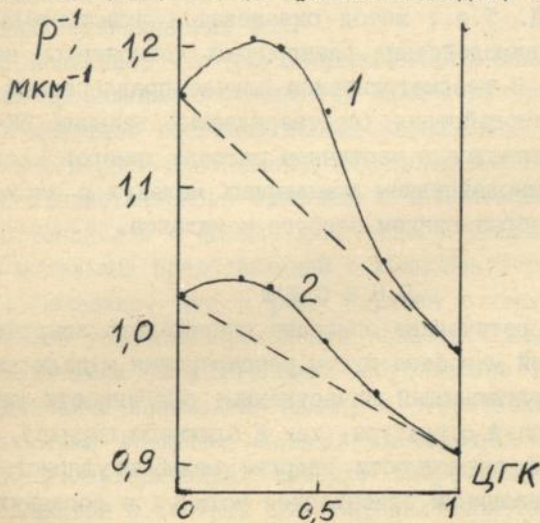


Рис.11. Зависимость закручивающей способности от состава нематической матрицы: 1 - 2-(4'-Фенилбензилиден)-*n*-ментан-3-он в Н-8 + 4ЦГК; 2 - холестерилпеларгонат в ЭББА + 4ЦГК

смектики-В подтверждается анализом фазовых диаграмм ряда систем азометин-цианобифенил, а также данными рентгено-структурного анализа.

В качестве еще одного примера проявления аномалий макроскопических свойств нематической матрицы в соответствующих аномалиях спирального закручивания исследованы нематические системы, включающие, с одной стороны, азометины или саллицилиденанилины, а с другой - алкилбензойные и алкилциклогексанкарбоновые кислоты. Для индуцирования спирали использовались как стероидные, так и нестероидные ОАД. В частности, концентрационные зависимости температур изотропного перехода для систем 4-этоксibenзилиден-4-бутиланилин (ЭББА) + 4-бутилциклогексанкарбоновая кислота (4ЦГК) и Н-8 (смесь ЭББА и его метокси-гомолога МББА) + 4ЦГК существенно отклоняются в сторону более низких температур как от линейности, так и от кривых, рассчитанных в приближении идеальных растворов. На рис. II приведены концентрационные зависимости обратного шага в этих системах. Происходит индуцирование избыточного спирального закручивания, причем эффект не зависит от химической природы ОАД. Т.о., метод оказывается чувствительным к особенностям взаимодействия разнородных компонентов нематической матрицы. В рассматриваемом случае предлагаемый механизм этого взаимодействия (подтверждаемый данными ИК-спектроскопии) заключается в частичном распаде димеров кислоты с последующим взаимодействием мономерных молекул с азометином по C=N связи с образованием слабого комплекса.

В Ы В О Д Ы

1. Дано теоретическое описание спирального закручивания в холестерической мезофазе путем рассмотрения модели хиральной молекулы, учитывающей качественные особенности как реальной молекулярной структуры, так и ближнего порядка, и усреднения угловой зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия по взаимным ориентациям молекул в соседних квазинематических слоях.

2. Показано, что наличие ближнего ротационного и ближнего трансляционного порядка является важнейшим фактором, обуславливающим особенности спирального закручивания в ре-

альных холестерических мезофаз.

3. Предложена модель хиральной молекулы с минимальным набором элементов, необходимых и достаточных для адекватного описания спирального закручивания, представляющая собой анизометричную базисную плоскость с совокупностью хиральных элементов (т.е. атомов или групп атомов, которые ни при какой возможной конформации молекулы не имеют соответствующих им элементов, симметричных относительно координатных плоскостей или начала координат).

4. Исследовано влияние, которое оказывают нецентросимметричность мезогенных молекул (электростатическая или геометрическая) и связанное с этим возникновение ближнего анти-сегнетоэлектрического порядка на ориентационное упорядочение в мезофазе и связанные с ним макроскопические характеристики.

5. Дано описание особенностей трансляционного упорядочения в мезофазе, связанных с реальной структурой молекул и характером межмолекулярного взаимодействия, и выявлен ряд качественно новых эффектов, проявляющихся в свойствах индуцированных смектических фаз.

6. Показано, что для теоретического описания макроскопических проявлений особенностей межмолекулярного взаимодействия в мезофазе возможно использование двух взаимно дополняющих и в первом приближении эквивалентных подходов - молекулярно-статистического описания с использованием модельных псевдопотенциалов и физико-химического описания с использованием модельных представлений о межмолекулярной ассоциации.

7. Показано, что в ряде случаев в смесях разнородных компонентов усиление проявлений свойств, связанных с жидкокристаллическим упорядочением, обусловлено не классическим специфическими взаимодействиями, а стерическими факторами и особенностями упаковки молекул (избыточное закручивание в нематико-холестерических смесях, возрастание термостабильности смектики в системе цианобифенил-кислота).

8. Развита метод исследования квазибинарных жидкокристаллических систем с использованием спектроскопии селективного отражения, а также в смектическом растворителе с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, что

позволяет получить информацию о межмолекулярных взаимодействиях в мезофазе, дополняющую традиционные методы физико-химического анализа.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

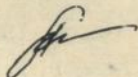
1. Чилая Г.С., Лисецкий Л.Н. Спиральное закручивание в холестерических мезофазах // Успехи физ. наук. - 1981. - Т. 134. - Вып. 2. - С. 279-304.
2. Chilaya G.S., Lisetski L.N. Cholesteric liquid crystals: physical properties and molecular-statistical theories // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1986. - V. 140. - No 2/4. - P. 243-286.
3. Lisetski L.N., Tolmachev A.V. Helical twisting in cholesteric mesophases: molecular structure and microscopic description // Liq. Cryst. - 1989. - V. 5. - No. 3. - P. 877-888.
4. 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. - С. 205-207.
5. Лисецкий Л.Н., Тищенко В.Г. Влияние диполь-дипольного взаимодействия на трансляционный порядок при фазовом переходе в жидком кристалле // Физ. твердого тела. - 1976. - Т. 18. - № 12. - С. 3674-3677.
6. Лисецкий Л.Н., Тищенко В.Г. О межмолекулярном взаимодействии в холестерических жидких кристаллах // Физ. твердого тела. - 1977. - Т. 19. - № 1. - С. 280-282.
7. Лисецкий Л.Н., Тиман Б.Л., Тищенко В.Г., Колотий О.Д. Рост шага холестерической спирали с температурой в некомпенсированных системах // Физ. твердого тела. - 1977. - Т. 19. - № 1. - С. 3461-3463.
8. Лисецкий Л.Н., Тиман Б.Л., Тищенко В.Г., Колотий О.Д. Молекулярно-статистическая теория холестерических смесей с учетом сил стерического отталкивания // Укр. физ. журнал. - 1978. - Т. 23. - № 1. - С. 94-99.
9. Кудряшова Т.П., Лисецкий Л.Н., Чистяков И.Г. Теоретический анализ нематико-холестерических смесей на основе представлений о межмолекулярных ассоциатах // Журн. физ. химии. - 1978. - Т. 52. - № 1. - С. 2194-2197.
10. Кудряшова Т.П., Лисецкий Л.Н. Некоторые динамические ас-

- пекты межмолекулярного взаимодействия в ориентационно упорядоченных мезофазах //Укр.физ.журнал.-1978.-Т.23.- №2.-С.246-248.
- 11.Тищенко В.Г.,Лисецкий Л.Н.,Васильева О.Д. Межмолекулярное взаимодействие в многокомпонентных холестерических системах и его влияние на их оптические свойства //Укр. физ. журнал.-1979.-Т.24.-№6.-С.758-761.
- 12.Чистяков И.Г., Кудряшова Т.П., Лисецкий Л.Н. Термодинамика процессов ассоциации в нематико-холестерических смесях // Известия АН СССР,сер.хим.-1979.-№8.- С.1731-1734.
- 13.Кудряшова Т.П.,Лисецкий Л.Н.,Чистяков И.Г. Анализ холестерических систем с немезогенными компонентами на основе развития теории Китинга - Беттхера //Кристаллография.- 1979.- Т.24.-№5.- С.998-1003.
- 14.Лисецкий Л.Н., Тищенко В.Г. Оценка энергии дисперсионного взаимодействия мезогенных молекул.//Ж.физ.химии.-1979.- Т.53.-№9.- С.2399-2400.
- 15.Паникарская В.Д.,Тищенко В.Г.,Лисецкий Л.Н. Влияние немезогенных добавок на селективное отражение холестерических систем //Журн.физ.химии.-1980.-Т.54.-№5.-С.1147-1150.
- 16.Лисецкий Л.Н.,Антонян Т.П. Теоретический анализ холестерических систем с немезогенными компонентами //Журн. физ. химии. -1980.-Т.54.-№5.-С.1151-1154.
- 17.Антонян Т.П.,Лисецкий Л.Н. Спектрофотометрический анализ взаимодействия паров немезогенных веществ с холестерическим растворителем //Журн.физ.химии.-1981.-Т.55.-№5.- С.1169- 1173.
- 18.Chilaya G.S.,Elashvili Z.M.,Lisetski L.N.,Piliashvili T.S., Vinokur K.D. Induced cholesteric systems: pitch dependence on temperature and concentration //Mol.Cryst. Liq.Cryst.-1981.-V. 74.-No.1/4.-P.261-273.
- 19.Лисецкий Л.Н. Трансляционный порядок в смектических жидких кристаллах: учет особенностей межмолекулярных сил //Физ.твёрдого тела.-1982.-Т.4.-№11.-С.3361-3365.
- 20.Лисецкий Л.Н. Теоретический анализ спирального закручивания в холестерической мезофазе в отсутствие ангармонизма вращательных колебаний молекул //Укр.физ.журнал.- 1982.-

- Т.27.- №9.-С.1321-1324.
21. Крамаренко Н.Л., Яровой Ю.К., Новикова Н.С., Галатина А.И., Лисецкий Л.Н. Температурные зависимости параметров надмолекулярной структуры холестерической мезофазы галогензамещенных алканоатов холестерина // Укр. физ. журнал.-1982.- Т.27.- №11.-С. 1647-1650.
 22. Крамаренко Н.Л., Лисецкий Л.Н., Деркач Л.Г. Индуцированные холестерические системы с отрицательной температурной зависимостью шага спирали // Физ. твердого тела.-1982.-Т.24.- №11.-С.3283-3285.
 23. Паникарская В.Д., Лисецкий Л.Н., Тищенко В.Г. Влияние особенностей межмолекулярного взаимодействия на спиральное закручивание в холестерических системах с нестероидными добавками // Журн. физ. химии.-1982.-Т.56.-№11.-С.2861-2862.
 24. Герасимов А.А., Лисецкий Л.Н. Ориентационное упорядочение в жидких кристаллах в приближении молекулярного поля с модифицированным видом модельного потенциала // Физ. твердого тела. - 1983.-Т.25.-№3.-С.872-874.
 25. Беляев В.В., Герасимов А.А., Гребенкин М.Ф., Лисецкий Л.Н. Влияние нецентросимметричности мезогенных молекул на макроскопические свойства нематических жидких кристаллов // Журн. эксп. и теор. физики.-1984.-Т.86.-№3.-С.955-962.
 26. Лисецкий Л.Н., Антонян Т.П. Термодинамика процессов димеризации *n*-цианобифенилов и *n*-цианофенилциклогексанов в мезофазе // Журн. физ. химии.-1985.-Т.59.-№7.-С.1813-1814.
 27. Chilaya G.S., Destrade C., Elashvili Z.M., Ivchenko S.P., Lisetski L.N., Tinh N.H., Vinokur K.D. Helical twisting in reentrant nematic mixtures with optically active dopants // J. de Physique Lett.-1985.-V.46.-№2.-P.L75-L78.
 28. Belyaev V. V., Antonyan T.P., Lisetski L.N., Grebyonkin M.F., Slashchova G.G., Petrov V.F. Effect of specific intermolecular interactions on the properties of cyano-substituted nematics mixed with azoxy compounds of low polarity // Mol. Cryst. Liq. Cryst.-1985.-V.129.-No.1/3.-P.221-233.
 29. Паникарская В.Д., Лисецкий Л.Н., Тищенко В.Г. Исследование межмолекулярных взаимодействий в нематико-холестерических

- смесях методом дифференциальной сканирующей калориметрии //Журн. физ. химии.-1986.-Т.60.-№12.-С.2978-2981.
30. Лисецкий Л.Н., Герасимов А.А. Конформационный механизм температурной инверсии холестерической спирали в однокомпонентных системах //Журн. физ. химии.-1987.-Т.61.-№10.-С.2832-2834.
31. Толмачев А.В., Лисецкий Л.Н., Тищенко В.Г. Макроскопические проявления трансляционных корреляций в нематических жидких кристаллах с индуцированной спиральной структурой //Кристаллография.-1988.-Т.33.-№3.-С.788-790.
32. Лисецкий Л.Н., Герасимов А.А., Антонян Т.П. Влияние процессов димеризации на ориентационное упорядочение *n*-цианозамещенных нематогенов //Укр. физ. журнал.-1988.-Т.33.-№6.-С.852-856.
33. Беляев В.В., Гребенкин М.Ф., Лисецкий Л.Н. Влияние процессов димеризации на свойства смесей алкилбензойных и алкилциклогексанкарбоновых кислот //Журн. физ. химии.-1988.-Т.62.-№11.-С.3087-3089.
34. Лисецкий Л.Н., Диденко К.И., Паникарская В.Д. Специфические межмолекулярные взаимодействия в мезофазе: квазибинарные нематические системы в холестерическом растворителе //Журн. физ. химии.-1989.-Т.63.-№3.-С.822-825.
35. Алиев Д.Ф., Гасанов И.И., Лисецкий Л.Н. Особенности взаимодействия паров органических веществ с холестерическими жидкими кристаллами //Журн. физ. химии.-1989.-Т.63.-№2.-С.558-561.
36. Паникарская В.Д., Лисецкий Л.Н. Особенности межмолекулярного взаимодействия в холестерических системах в области предпереходных явлений //Журн. физ. химии.-1989.-Т.63.-№7.-С.1923-1925.
37. Лисецкий Л.Н., Фрейдзон Я.С., Тропша Е.Г., Шибяев В.П. Особенности надмолекулярной структуры смесей холестерических полимеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами //Укр. физ. журнал.-1989.-Т.34.-№4.-С.572-575.
38. Батраченко Л.А., Лисецкий Л.Н. Особенности межмолекулярного взаимодействия и термостабильность жидкокристаллических фаз в системе цианобифенил - карбоновая кислота //Журн. физ. химии.-1990.-Т.64.-№10.-С.2820-2823.

39. Паникарская В.Д., Лисецкий Л.Н., Батраченко Л.А. Специфические межмолекулярные взаимодействия в мезофазе: индуцированное спиральное закручивание в бинарной нематической матрице // Журн. физ. химии. - 1991. - Т. 65. - № 9. С. 2524-2528.
40. Батраченко Л.А., Лисецкий Л.Н. Количественная оценка спирального закручивания в холестерической мезофазе на основе параметров структуры хиральных молекул // Ж. структурн. химии. - 1991. - Т. 32. - № 5. - С. 146-147.
41. Лисецкий Л.Н., Паникарская В.Д., Батраченко Л.А. Индуцированная смектическая мезофаза в нематико-холестерических смесях // Кристаллография. - 1991. - Т. 36. - № 6. - С. 1533-1536.
42. Батраченко Л.А., Лисецкий Л.Н. Комплексообразование и термостабильность мезофазы в смесях цианобифенилов с аминзамещенными немезогенами // Журн. физ. химии. - 1991. - Т. 65. - № 7. - С. 1948-1951.
43. Lisetski L.N., Batrachenko L.A., Panikarskaya V.D. Effects of polar interactions and molecular packing upon the induced smectic mesomorphism // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1992. - V. 215. - P. 287-294.



Подписано к печати 25.01.93 г.
Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 2, 1.
Тираж 100. Зак. 3. Бесплатно.

Ротапринт Института монокристаллов
Харьков, пр. Ленина, 60.
30-70-97.

AB 26.823