

О ВЛИЯНИИ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА НА СПИРАЛЬНОЕ ЗАКРУЧИВАНИЕ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Л.Н. Лисецкий, А.В.Толмачев, В.Г.Тищенко

Для ряда веществ, образующих холестерические жидкие кристаллы (ХЖК), обнаружен аномальный ход температурной зависимости шага спирали p . Предлагается модель, позволяющая трактовать с единых позиций зависимости $p(T)$ в различных холестерических системах.

До настоящего времени систематические экспериментальные исследования зависимости $p(T)$ в ХЖК, не претерпевающих фазового перехода в смектик A , не проводились. Практически все имеющиеся данные относятся к ХЖК с узкими интервалами существования мезофазы и к смесям, в которых либо наличие компонентов разного знака закручивания обуславливает явление компенсации, либо неясен характер межмолекулярного взаимодействия разнородных компонентов. Анализ зависимостей $P(T)$ осложняется и тем, что предложенные теоретические модели предсказывают как $dp/dT < 0$ [1 - 3], так и $dp/dT > 0$ [4, 5], причем для каждой из них можно предполагать свою область применимости в тех или иных конкретных системах.

В настоящей работе методом селективного отражения света были определены зависимости $p(T)$ для ряда ароматических производных холестерина, имеющих широкие температурные интервалы существования мезофазы и не образующих смектики. Типичные результаты приведены на рис. 1.

Легко видеть, что полученные данные не могут быть интерпретированы на основе известных теорий ХЖК. Так, остается неясным резкое возрастание $|dp/dT|$ вблизи точки изотропного перехода T_u . Во всем интервале температур значения $\alpha \equiv (1/p)(dp/dT)$ сильно меняются от ве-

щества к веществу, что находится в резком противоречии с теорией Китинга, требующей $\alpha = -1/T$ для любых ХЖК. Кроме того, наличие четкой корреляции значений p и значений собственного шага других производных холестерина (см., например, [6]), полученных при различных произвольных температурах, свидетельствует о том, что абсолютная температура T не может служить естественным параметром для описания термодинамики спирального закручивания в холестерической мезофазе.

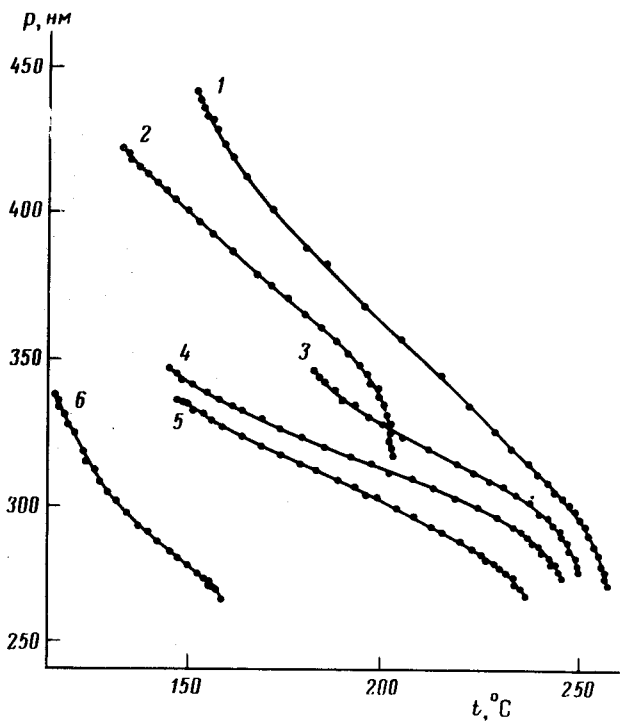


Рис. 1. Зависимость $p(T)$:
 1 — *n*-нитробензоат, 2 — циннамат, 3 — *n*-бромбензоат, 4 — *n*-хлорбензоат, 5 — *n*-метилбензоат, 6 — *m*-нитробензоат холестерина

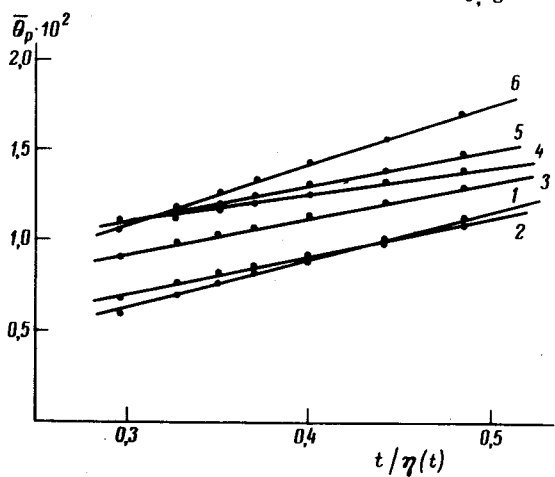


Рис. 2. Зависимость $\theta_p - \frac{t}{\eta(t)}$. Вещества аналогичны рис. 1. $u_v \cdot 10^2$:
 1 — 1,36; 2 — 0,98; 3 — 1,08; 4 — 0,85; 5 — 1,0; 6 — 1,74. $\theta \cdot 10^2$:
 1 — 0,41; 2 — 0,55; 3 — 0,64; 4 — 0,78; 5 — 0,74; 6 — 0,52

Для объяснения указанных явлений может быть предложена модель, в соответствии с которой внутреннее молекулярное поле, препятствующее вращательным колебаниям молекул, ослабевает со снижением параметра ориентационного порядка η , определяемого в первом приближении теорией Майера — Заупе. Уравнение агармонических вращательных колебаний хиральной молекулы ХЖК запишем в виде

$$\ddot{\phi} + 3v\eta(T)l^{-1}\phi = ul^{-1}\phi^2, \quad (1)$$

где ϕ — угловая координата вращательных колебаний, v — константа ориентирующего взаимодействия, равная $4,5415 kT_u$ [7], l — момент инерции молекулы, $u_v \equiv u/3v$ — константа сил, обуславливающих ангармоничность колебаний. После усреднения по времени угол закручивания $\bar{\theta}_p$ ($\bar{\theta}_p = \theta_0 + \bar{\phi} = 2\pi d/p$, где d — среднее расстояние между соседними молекулами в направлении оптической оси, а θ_0 — угол закручивания, соответствующий минимуму энергии взаимодействия хиральных молекул) определится как

$$\theta_p = \theta_0 + u_v \frac{t}{\eta(t)}, \quad (2)$$

здесь $t = 0,22019 T/T_u$.

Линейность графиков исследованных зависимостей в координатах $\bar{\theta}_p - t/\eta(t)$ (рис. 2) свидетельствует в пользу справедливости уравнения (2). Можно предположить [8], что характеризуемые u_v силы, обуславливающие ангармоничность вращательных колебаний, вызываются стерическим отталкиванием отдельных частей мезогенных молекул; это предположение согласуется с тем, что значения u_v возрастают с введением заместителей, создающих потенциальные стерические затруднения при взаимном расположении молекул. Отметим, что с развиваемыми представлениями о влиянии ориентационного порядка на шаг холестерической спирали согласуются полученные нами ранее для холестерилалкансатов экспериментальные значения η [9], закономерно уменьшающиеся при сдвиге длины волны селективного отражения в ультрафиолетовую область с ростом углеводородного радикала.

Что касается спирально закрученных мезофаз с нематическими компонентами, то, вследствие слабой роли стерических факторов $u_v \ll \theta_0$, и зависимость $p(T)$ определится механизмами, рассмотренными в [4, 5].

Поступила в редакцию
10 ноября 1977 г.

Всесоюзный
научно-исследовательский
институт монокристаллов

Литература

- [1] P.N.Keating. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **8**, 315, 1969.
- [2] В.Бöttcher. Chem. Ztg., **96**, 214, 1972.
- [3] В.W. van der Meer, G.Vertogen, A.J.Dekker, J.G.J.Ypma. J.Chem. Phys., **65**, 3935, 1976.
- [4] Н.Stegemeyer, Н.Finkelmann. Naturwissenschaften, **62**, 436, 1975.
- [5] Л.Н.Лисецкий, Б.Л.Тиман, В.Г.Тищенко, О.Д.Колотий. ФТТ, **19**, 3461, 1977.
- [6] Н.Baessler, М.М.Labes. J. Chem. Phys., **52**, 631, 1970.
- [7] P.J.Wojtowicz. RCA Rev., **35**, 105, 1974.
- [8] Л.Н.Лисецкий, В.Г.Тищенко. Сб. Вторая конференция социалистических стран по жидким кристаллам. Солнечный берег, 1977, стр. 172.
- [9] А.В.Толмачев, В.Г.Тищенко, Л.Н.Лисецкий. ФТТ, **19**, 1886, 1977.