

## ГИРОТРОПИЯ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ

*Ю.В.Денисов, В.А.Кизель, В.В.Мнёв,  
Е.П.Сухенко, В.Г.Тищенко*

Проявление гиротропии – вращение плоскости поляризации – обнаружено в области колебательных переходов на холестерических жидкких кристаллах. Предположено, что возможность наблюдения явления связана с упорядоченным расположением молекул.

Пространственная дисперсия 1 порядка – гиротропия – может иметь место во всех областях спектра; наиболее легко наблюдаемое проявление ее – вращение плоскости поляризации. Однако, в области колебательных переходов ее наблюдение много труднее, чем в области электронных, так как силы осцилляторов колебательных переходов меньше на три – четыре порядка. Поэтому до сих пор, несмотря на многочисленные попытки, наблюдение вращения на неупорядоченных молекулярных системах не удавалось.

Впервые гиротропия на колебательных переходах была обнаружена в работе [1] на полосах кристаллизационной воды в кристаллах дитионатов. Авторы объяснили появление гиротропии упорядоченным расположением молекул в спиральной структуре, что при суммировании вкладов отдельных молекул дает повышенные значения гиротропии [2]. Позже [3] гиротропия на этих же полосах была наблюдена на другом объекте.

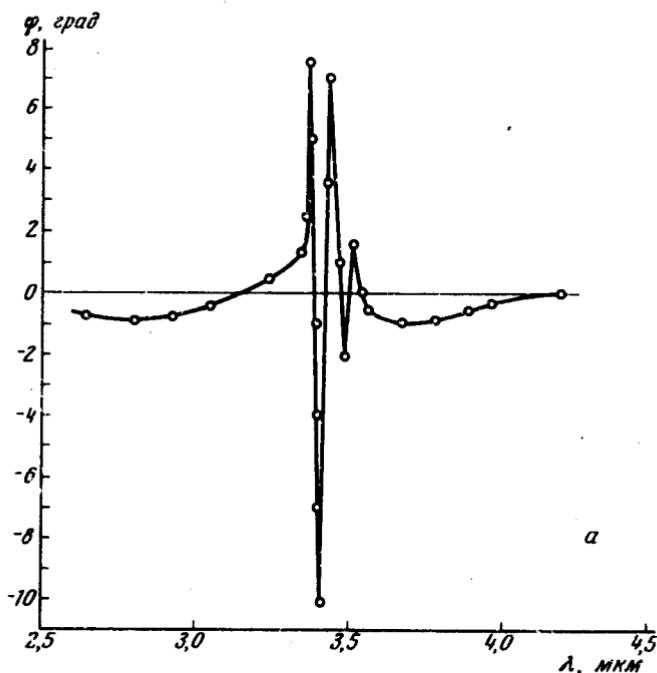
В последнее время появились указания на гиротропию примесей в нематических жидкких кристаллах [4], однако теоретическое истолкование результатов еще недостаточно развито.

В настоящей работе установлена гиротропия на колебательных переходах в холестерических жидкких кристаллах (ХЖК).

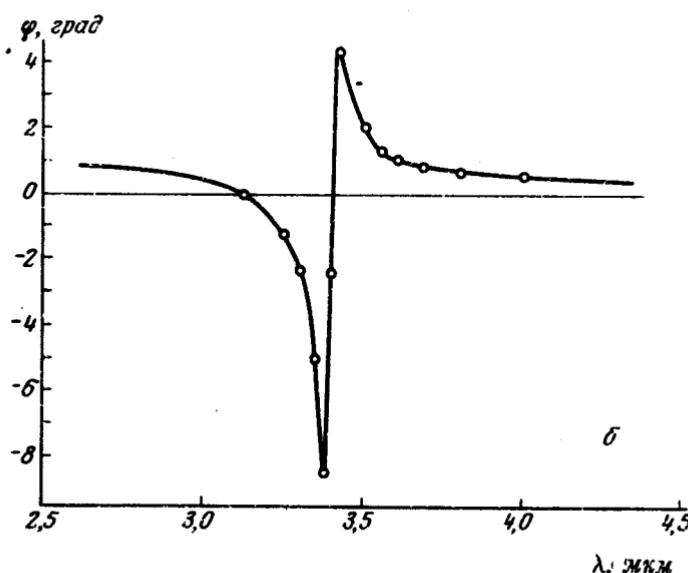
Измерялось вращение плоскости в мезофазе при тщательном терmostатировании ( $\pm 0,03^\circ$ ); вещества помещались в плоских кварцевых кюветах толщиной 5 – 15  $\mu\text{м}$ , исследованных предварительно на отсутствие двупреломления. Измерения производились на инфракрасном полариметре МФТИ [1] с усовершенствованным анализатором; точность измерений в области  $\sim 4 \mu\text{м}$  не ниже  $0,1^\circ$ , спектральная ширина щели порядка  $0,03 \mu\text{м}$ . В образцах устанавливалась плоская текстура – со слоями, параллельными поверхности кюветы; она получалась расплавлением до жидкой фазы с последующим охлаждением в мезофазу при движении покровного стекла. Наличие этой структуры и ее однодоменность проверялись *in situ* с помощью поляризационного микроскопа с большим увеличением. В такой текстуре, как известно, оптическая ось перпендикулярна поверхности кюветы. Результаты измерений показаны на рис. а – в.

Электронные полосы поглощения данных веществ лежат [5] в области  $\lambda < \sim 2200 \text{ \AA}$ , а характерные для ХЖК полосы селективного пропускания и связанная с ними область номальной дисперсии вращения у  $3300 - 6300 \text{ \AA}$  [5]. Спектры поглощения в исследуемой области снижались на спектрометре ИКС-14 (рис. 1); такого вида полосы с не-

значительными изменениями структуры наблюдаются у всех исследованных веществ, характерны для холестерина и всех его производных [6] и связаны с валентными колебаниями связей С – Н (группы  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ ). Оставляя для дальнейшего подробный анализ формы кривых (различия обусловлены разным окружением холестеринового основания) укажем лишь, что колебательное их происхождение сомнений не вызывает.

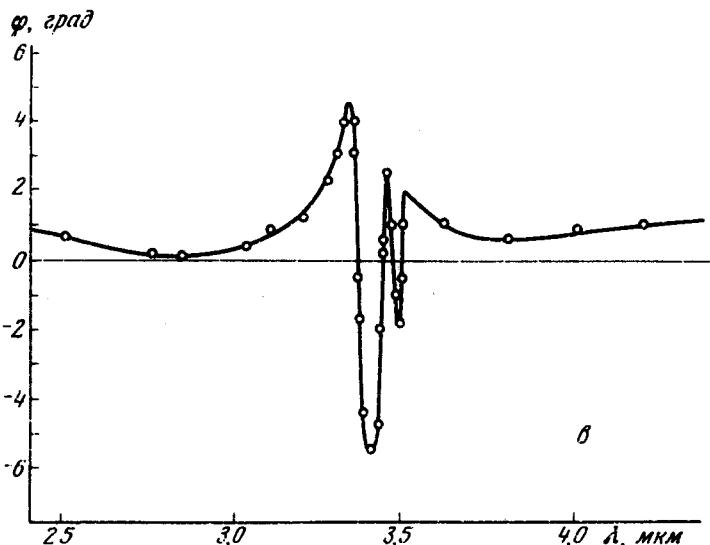


а -- Дисперсия оптического вращения холестерилпеларгоната; кювета толщиной 10 мкм,  $T = 80^\circ\text{C}$

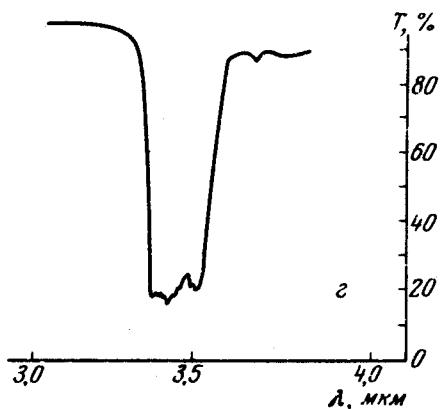


б -- то же для холестерилхлорида,  $T = 62^\circ\text{C}$

Существующие теоретические соображения [ 2 ] показывают, что при упорядоченном расположении молекул суммарное вращение может возрастать на порядки, особенно при возникновении спиралевидных структур ХЖК, благоприятствующих гиротропии, даже в рамках примитивной модели "ориентированного газа", не говоря уже о возможности экситонных эффектов и понижения симметрии молекул в асимметричном внутреннем поле кристалла.



в – То же для препарата "Ликристалл-Мерк 10217",  $T = 20^\circ\text{C}$



в – Спектр поглощения холестерилиларгоната при той же температуре (спектры других соединений подобны)

Действительно, как показывают наши измерения [ 5 ] вблизи электронных переходов вращение в наших веществах достигает  $4 - 5 \cdot 10^4$ °, поэтому вращение на колебательных переходах, оставаясь на три–четыре порядка меньше, здесь и становится вполне обнаружимым; как видно, порядок величины именно таков, как следовало ожидать.

Вне окрестности данного перехода остается лишь весьма малое вращение, представляющее собой дальнее крыло мощных полос аномального вращения, связанного с селективным отражением и электронным резонансом. При переходе в изотропную фазу вращение спадает монотонно от  $4 - 5$ ° вблизи электронного поглощения (3000 Å) до несколь-

ких минут у 2 мкм; в рассматриваемой области оно уже трудно измеримо (хотя полоса поглощения меняется мало), как и у других неупорядоченных молекулярных систем.

Таким образом, большое вращение в области данного колебательного перехода связано именно со структурой мезофазы -- холестерической спиральной структурой -- и указанным влиянием упорядоченности.

Московский  
физико-технический институт

Поступила в редакцию  
15 июля 1975 г.

### Литература

- [1] В.И.Бурков, В.А.Кизель, М.Ф.Костенко, З.Б.Перекалина.  
ДАН СССР, 199, 806, 1968.
- [2] В.А.Кизель, Ю.И.Красилов, В.И. Бурков. УФН, 114, 295, 1974.
- [3] E.Hsu, G.Halzwarth. J. of Chem. Phys., 59, 4678, 1973.
- [4] J.Chabay. J. Chem. Phys., 58, 4816, 1973.
- [5] Ю.В.Денисов, В.А.Кизель, Е.П.Сухенко, В.Г.Тищенко.  
Труды МФТИ, физика, № 6, 102, 1975.
- [6] Ж.Леконт. Инфракрасное излучение. М, ГИФМЛ, 1958, стр. 337.