

УДК 532.783

ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В. А. Усольцева и И. Г. Чистяков

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1124
2. Химические особенности молекул	1128
3. Дифракция рентгеновских лучей жидкими кристаллами	1139
4. Некоторые свойства жидких кристаллов	1146

1. ВВЕДЕНИЕ

При нагревании некоторых органических веществ было обнаружено, что до перехода в жидкое состояние они образуют структуру, по свойствам промежуточную между истинными твердыми кристаллами и истинными жидкостями^{1,2}.

Жидким кристаллам одновременно присущи и свойства жидкостей (текучесть, способность находиться в каплевидном состоянии и т. д.) и свойства твердых кристаллических тел (анизотропия, электрические, оптические и другие свойства).

Нагревание — не единственный путь получения жидких кристаллов. Их образование может наблюдаться при растворении твердых кристаллов некоторых веществ в определенных растворителях.

Вопрос о природе жидких кристаллов явился объектом многочисленных исследований. Имеются обзоры Вульфа³, Лемана⁴, Фриделя⁵, Могена⁶, Форлендера⁷, Цветкова⁸, Вейганда⁹, Брауна и Шоу¹⁰, Чистякова¹¹. В наиболее полном обзоре Брауна и Шоу цитируется 475 оригинальных работ. Свойства жидких кристаллов были предметом обсуждения на симпозиумах в Германии в 1931 году¹² и в Англии в 1933 и 1958 годах^{13,14}.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к жидким кристаллам. Это обусловлено прежде всего их большим прикладным значением¹⁵. Жидкие кристаллы играют важную роль в обмене веществ живых организмов¹⁶⁻¹⁹, в связи с чем их изучение представляет интерес для медицины и биологии. Поскольку многие моющие и чистящие средства, красители и полимеры образуют жидкие кристаллы, их изучение имеет большое значение для химической технологии. Как отметил Шубников¹⁵, получение в застеклованном состоянии жидких кристаллов позволит использовать их замечательные свойства (огромное удельное вращение плоскости поляризации, сильный плеохроизм, электрические и магнитные свойства).

Было отмечено⁴, что встречаются жидкокристаллические вещества двух типов, существенно отличающихся по вязкости. Леман назвал вещества одного типа жидкими кристаллами (вязкость порядка 10^{-2}

пуаз) и другого типа — текучими кристаллами (вязкость примерно в 10 раз больше, чем у первых).

Фридель⁵ показал, что существенным свойством жидких кристаллов является не вязкость, а внутренняя структура, имеющая промежуточный характер между твердыми кристаллами с трехмерной решеткой и безрешеточными аморфными жидкостями. Фридель ввел понятие о мезоморфном состоянии, разделив его на два типа — нематический и смектический, отвечающие соответственно жидким и текучим кристаллам Лемана.

Классификация состояний вещества с точки зрения его внутреннего строения выглядит следующим образом.

1. *Аморфное состояние*. Характеризуется беспорядочным расположением и движением молекул. Вращение молекул возможно около трех взаимно перпендикулярных осей.

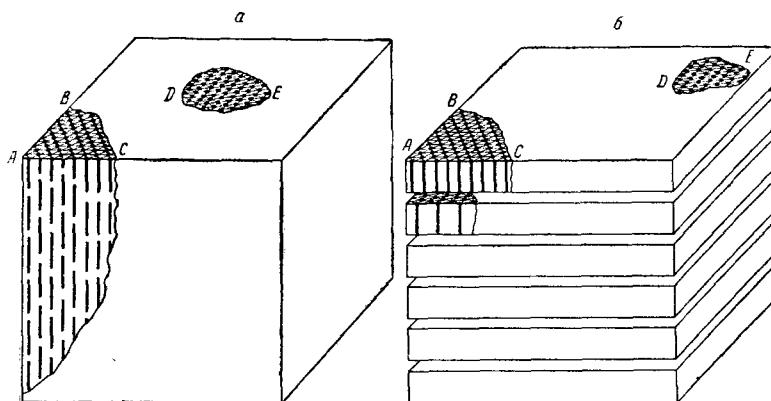


Рис. 1. а — Схема упорядоченности молекул в нематическом состоянии; б — схема упорядоченности молекул в смектическом состоянии

2. *Нематическое состояние*. Характерно тем, что центры тяжести удлиненных молекул, из которых состоит жидкий кристалл, расположены беспорядочно, длинные же оси молекул ориентированы вдоль определенного направления. Центры тяжести молекул могут перемещаться во всех трех измерениях, возможно вращение молекул около длинной молекулярной оси (рис. 1, а).

Примеры веществ, дающих нематические жидкие кристаллы: *p*-азоксианизол — $t_1=116^\circ$, $t_2=133^\circ$; анизальдазин — $t_1=160^\circ$, $t_2=180^\circ$.

Здесь и далее t_1 — температура плавления твердого кристалла с переходом вещества в жидкокристаллическое состояние; t_2 — температура плавления жидкого кристалла с переходом вещества в изотропную жидкость.

3. *Смектическое состояние*. Характерно тем, что центры тяжести и концы молекул находятся на равно отстоящих друг от друга плоскостях. Центры тяжести подвижны в двух измерениях (на плоскости). Возможно вращение молекул около одной оси (рис. 1, б).

Примеры веществ, дающих смектические жидкие кристаллы: олеат аммония — при комнатной температуре; этиловый эфир *p*-азоксибензойной кислоты $t_1=114^\circ$, $t_2=120^\circ$.

4. *Кристаллическое состояние.* Характерно расположением молекул в трехмерной кристаллической решетке. Возможны два случая: *a* — кристаллы, в которых молекулы могут вращаться около одной и более осей, *б* — кристаллы, в которых вращение молекул невозможно.

Следовательно, характерным признаком жидких кристаллов является внутренняя структура, которая может быть описана с позиции учения о симметрии. Согласно Шубникову^{20,21}, смектические жидкие кристаллы имеют микросимметрию пространственного семиконтиниума первого рода, образованного параллельным переносом некоторой плоскости *A* (плоского континиума) по оси трансляции *C*, перпендикулярной плоскости *A*. Символ симметрии в этом случае запишется — *C*:*A*.

ТАБЛИЦА 1

Формы существования вещества с позиций учения о симметрии

Вещество	Размерность группы симметрии	Количество групп
Аморфное	0	—
Нематическое	1	∞
Смектическое	2	80
Кристаллическое	3	230

линейных групп симметрии, а смектических жидких кристаллов — при помощи плоских непрерывных групп симметрии.

Согласно Александеру и Герману²², с точки зрения учения о симметрии, возможны следующие формы существования вещества (табл. 1).

В нематическом состоянии молекулы собраны в нитевидные образования, описываемые одномерными пространственными группами. В смектическом состоянии имеется упорядоченность внутри слоя, которая описывается правильными пространственными плоскими группами.

Полное обозрение черно-белых и классических групп симметрии, в том числе и тех, которые необходимы для описания жидких кристаллов, собрано в работе Нероновой и Белова²³.

С несколько иной точки зрения к вопросу о симметрии подходит Герман²⁴. Он рассматривает группы симметрии аморфных и жидкокристаллических фаз, считая, что трансляционные группы могут быть статистическими. Герман вводит понятие статистических трансляций *S*, прямых трансляций *D*, псевдотрансляций *P* и обратных трансляций *R*.

В аморфных веществах трансляционная группа статистична в трех измерениях (*SSS*).

Твердые кристаллы имеют символ *(RD)*, *(RD)*, *(RD)*. У них в каждом из трех измерений имеются прямая и обратная трансляция.

Между этими тремя предельными типами существует еще 17 трансляционных типов, которые могут встретиться в жидкокристаллическом состоянии. Перечисление групп и ожидаемые рентгенограммы, которые могут дать вещества в данном состоянии, приведены по Брауну и Шоу¹⁰ в табл. 2.

В табл. 2 нумерация дана таким образом, что каждый последующий символ соответствует более высокой молекулярной упорядоченности, чем предыдущий. Трансляционные типы *(SSD)*, *(SSS)C₀₀*, *(P₁P₀R)* отвечают классическим типам нематических, смектических и холестерических жидких кристаллов соответственно.

Нематические жидкие кристаллы имеют микросимметрию пространственного семиконтиниума второго рода, образованного бесконечно малыми переносами орнамента *B*. Символ симметрии в этом случае будет — *C¹:B*, где *C¹* — ось бесконечно малых трансляций, *B* — символ орнамента.

Таким образом, симметрия нематических жидких кристаллов описывается при помощи непрерывных

ТАБЛИЦА 2

Возможные трансляционные типы и характер соответствующей рентгеновской дифракционной картины

По Брауну и Шоу	По Гер- ману	Трансляцион- ный тип	Число статисти- ческих трансля- ций	Серии плоскостей	Рентгеновские дифракцион- ные картины
1	1	SSS	3	—	Нет резких колец
2	3- <i>a</i>	SSP_2	2	—	То же
3	3- <i>b</i>	SSP_1	2	—	» »
4	3- <i>c</i>	SSP_0	2	—	» »
5	3	SSD	2	—	» »
6	2	SSR	2	1	Одна серия резких колец
7	4- <i>a</i>	$SS (SP_1)$	2	1	То же
8	4- <i>b</i>	$SSRP_0$	2	1	» »
9	4	$SS (RD)$	2	1	» »
10	5- <i>a</i>	SP_1R	1	1	» »
11	5- <i>b</i>	SP_0R	1	1	» »
12	5	SDR	1	1	» »
13	7- <i>b</i>	P_1P_0R	—	1	» »
14	7- <i>c</i>	P_0P_0R	—	1	» »
15	7- <i>a</i>	P_0DR	—	1	» »
16	7	DDR	—	1	» »
17	6	DRR	—	2	Более двух серий резких колец
18	8- <i>a</i>	$DR (RP_0)$	—	2	То же
19	8	$DR (RD)$	—	2	» »
20	9	$(RD) (RD) (RD)$	—	много	Много резких колец

Согласно Вайнштейну¹⁶⁴, следует учесть нарушения симметрии, имеющие место в реальных жидких кристаллах. Если взять сечение, перпендикулярное длинным осям молекул, то получится сетка с двумя осями трансляции t' и t'' . Сетка упорядочена около некоторой точки в достаточно малых областях, дальний же порядок отсутствует.

Нарушение порядка сетки описывается функцией распределения $f(t't'')$, которая периодична внутри некоторой малой области, но затухает, принимая некоторое постоянное значение, с увеличением расстояния от центра области. При этом группа конечных трансляций $t't''$ переходит в группу непрерывных переносов $t't''$. Символ симметрии нематических жидких кристаллов: $t(t't'')$. Символ симметрии смектических жидких кристаллов: $t(t't'')$.

Для жидких кристаллов возможно 5 типов сеток $t't''$. В большом объеме (несколько $мм^3$) жидкий кристалл представляет собой по внешнему виду мутную жидкость. Это объясняется тем, что образец состоит из множества областей, в которых молекулы имеют одинаковое направление оптических осей. Эти области или рои являются двояко-преломляющими, диэлектрическими и диамагнитно анизотропными. В рой входит 10^4 — 10^5 молекул^{25,26}.

Наряду с этой теорией существуют и другие, предполагающие большую непрерывность среды и не требующие понятия роя. Считается, что направление ориентации молекул жидкого кристалла изменяется непрерывно от точки к точке и только около особых направлений — нематических нитей или эллипсов и гипербол²⁷⁻²⁹.

Более подробное освещение теорий жидкокристаллического состояния можно найти в ряде работ²⁵⁻³³.

2. ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛ

К настоящему времени изучено около 3000 химических соединений, обладающих жидкокристаллическим состоянием. Все эти соединения — органические.

Сведения о жидкокристаллах неорганических соединений хотя и имеются, однако они весьма немногочисленны и, как правило, не убедительны. Так, имеются описания² жидкокристаллов иодистого серебра и других моногалогенов серебра и таллия. Но не подлежит сомнению, что эти соединения не дают жидкокристаллов, а образуют очень пластичные агрегаты обычных кристаллов.

Из имеющихся сведений заслуживает внимание сообщение Доната и Штирштадта³⁴ о переводе в жидкокристаллическое состояние висмута. Помещая монокристалл висмута в изложницу, форма которой предусматривала наименьшее влияние изменения объема во время плавления на взаимное расположение частиц в металле, авторы расплавляли металл. После охлаждения они получали монокристалл той же ориентации, что и до плавления. Это наблюдалось, если расплав не перегревался выше точки плавления более, чем на 10°. Указанные наблюдения привели к мнению, что висмут переходит в жидкокристаллическое состояние.

Существование неорганических веществ в жидкокристаллическом состоянии, разумеется, не исключено. Особенно реальные перспективы по получению и изучению жидкокристаллов неорганических соединений открываются в связи с получением новых неорганических полимеров.

Наиболее крупные работы по исследованию химических особенностей природы жидкокристаллов принадлежат Форлендеру⁷ и Вейгану и Габлеру^{9,35}. Согласно Форлендеру⁷, способность к образованию жидкокристаллов зависит прежде всего от формы молекул.

Можно считать установленным, что вещества, обладающие жидкокристаллическим состоянием, имеют удлиненные и относительно прямолинейные молекулы. Разветвления молекул, боковые цепи сильно уменьшают возможность существования жидкого кристалла. Однако не все вещества с удлиненной формой молекул дают жидкокристаллы.

Надежно предсказать возможность образования жидкокристаллов на основании знания химической формулы вещества пока не представляется возможным.

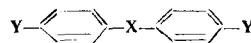
В жидкокристаллическом состоянии могут находиться как алифатические, так и ароматические соединения. Однако следует констатировать, что большую часть известных жидкокристаллов дают соединения ароматического ряда. Число алифатических соединений, способных находиться в жидкокристаллическом состоянии, сравнительно невелико. По-видимому, это объясняется относительной неустойчивостью длинных цепей жирного ряда, не позволяющей им в жидкой фазе сохранить прямолинейность.

Форлендер⁷ отметил, что из алифатических соединений жидкокристаллы дают лишь соли. Соли обладают гораздо большей тенденцией к ориентации, вследствие равнотенденции кислородных атомов карбоксильных групп, что сказывается на устойчивости цепи.

Сейчас уже можно назвать ряд алифатических соединений с жидкокристаллическим состоянием, не являющихся солями. Но список их еще немногочислен. Наиболее подробно изучены монокарбоновые алифатические кислоты. Имеются некоторые сведения об эфирах и спиртах^{36,37}.

ТАБЛИЦА 3

Композиции центральной группы молекул ароматического типа, дающих жидкокристаллическое состояние, с общей формулой



X—центральная группа	Тип	Типичный пример
<i>Симметричные молекулы</i>		
$-\text{CH}=\text{CH}-$	Транс-дифенилэтилен	<i>p,p'</i> -Диацетоксистильбен
$-\text{N}=\text{N}-$	Транс-азобензол	<i>p,p'</i> -Ацетоксизобензойная кислота
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Дифенилацетилен	<i>p,p'</i> -Диацетоксидафенил-ацетилен
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	Дифенилбутадиен	<i>p,p'</i> -Диметоксибензаль-бутадиен
$-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$	Дибензальазин	<i>p,p'</i> -Диметоксибензаль-азин
$-\text{CH}=\text{N}-\text{X}-\text{X}-\text{N}=\text{CH}-$	Дибензилдифениламин	Дибензальбензидин
$-\text{CH}=\text{N}-\text{X}-\text{X}-\text{N}=\text{CH}-$	Дибензальнафтилен-диамин	<i>p,p'</i> -Диметоксибензаль-1,4-нафтилендиамин
$\text{O} \quad \text{HO}$ $\text{C} \quad \text{OH} \quad \text{C}$	Карбоновые кислоты * (сдвоенная молекула)	<i>p</i> -Бутилбензойная кислота (двойная молекула)
$\text{N}=\text{N}$ $\text{C} \quad \text{C}$ $\text{CH}=\text{CH}$	Дифенилпиридазин	<i>p,p'</i> -Бутилдифенилпиридазин
CH_2-CH_2 CO	Дибензальцикlopентанон	<i>p,p'</i> -Диэтоксибензаль-цикlopентанон
<i>Несимметричные молекулы</i>		
$-\text{CH}=\text{N}-$	Бензальанилин	<i>p</i> -(<i>p</i> -цианобензаль) анидин
O $\text{C} \quad \text{O}$	Фениловый эфир бензойной кислоты	<i>p</i> -(<i>p</i> -метоксибензокси) бензойная кислота
$-\text{N}=\text{N}-$	Азобензол	<i>p</i> -Азоксанизол
$-\text{CH}=\text{N}-\text{X}-\text{N}=\text{N}-$	Бензаль- <i>p</i> -аминоазобензол	Анизаль- <i>p</i> -аминоазобензол
$-\text{CH}=\text{N}-\text{X}-\text{N}=\text{N}-$	Бензаль-1-аминонафтиалин-азобензол	4-Анизальнафтилимино-4-азобензол

* Мнение о сдвоенности молекул высказано и некоторыми другими авторами, в частности, Беннетом и Джонсом⁴⁷.

Примеры алифатических соединений с жидкокристаллическим состоянием: 2,4-нонадиеновая кислота — $t_1=23^\circ$, $t_2=49^\circ$; 2,4-декадиеновая кислота — $t_1=32^\circ$, $t_2=58^\circ$; натриевые соли монокарбоновых кислот (табл. 14).

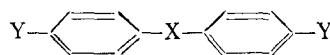
Фольд с сотрудниками³⁸ показал, что пальмитат натрия и стеарат натрия при нагревании от твердого до жидкого состояния проходят несколько жидкокристаллических модификаций. Это явление изучали и другие авторы³⁹⁻⁴¹.

Нами предложен термографический метод изучения жидкокристаллического состояния, который позволяет четко фиксировать характер и число жидкокристаллических модификаций⁴²⁻⁴⁵.

Некоторые дополнительные сведения, касающиеся свойств алифатических соединений с жидкокристаллическим состоянием, интересующиеся могут получить в обзоре Брауна и Шоу¹⁰.

В отношении строения молекул ароматических соединений, обладающих жидкокристаллическим состоянием, Бернал и Кроуфут⁴⁶ высказали следующие предположения: 1) молекула должна быть геометрически анизотропной и палочкообразной, плоской или планкообразной формы; 2) в молекуле не должно быть более одной группы с большим дипольным моментом.

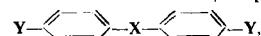
Браун и Шоу¹⁰ на основании положения Кроуфута высказали мнение, что основная структура ароматических соединений с жидкокристаллическим состоянием может быть изображена следующей общей формулой:



В табл. 3 и 4 приводится ряд соединений этого типа с делением на симметричные и несимметричные молекулярные структуры (по Броуну и Шоу).

ТАБЛИЦА 4

Композиция концевых групп в молекулах ароматического типа с общей формулой



дающих жидкокристаллическое состояние

Y — концевая группа	Тип
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$	n-Алкил
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n-$	i-Алкил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}-$	Алкокси-
Cl, Br, J	Галоген
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}-$	Эфир карбоновой кислоты
$-\text{CN}$	Циано-
$-\text{NO}_2$	Нитро-
$-\text{NH}_2$	Амино-

Отмечено, что ароматические вещества, обладающие жидкокристаллическим состоянием и содержащие единственное ароматическое ядро, имеют замещение в пара-положении, которое обеспечивает удлиненную форму молекулы. Если заместитель находится в орто- или мета-положении, то способность образовывать жидккие кристаллы исчезает.

Примером соединения этого типа может служить *p*-метоксиоричная кислота.

Карбоксильная группа в ароматических соединениях в принципе благоприятствует образованию жидкких кристаллов. Однако превращение кислоты в соль резко увеличивает эту возможность. Очевидно в соединениях ароматического ряда переход от кислоты к соли приводит к созданию дополнительного фактора ориентации, что так же благотворно сказывается на образовании жидкокристаллического состояния,

как и в случае алифатических соединений. Так, жидкые кристаллы с большим температурным интервалом существования от 410 до 430° дает бензоат натрия.

Известно много соединений с жидкокристаллическим состоянием, содержащим два или несколько ароматических ядер. Соединение этих ядер в цепь осуществляется всегда в пара-положении, а внешние ядра имеют обычно пара-замещения.

Склонность к образованию жидкких кристаллов возрастает с числом соединенных ядер. Если соединены четыре бензольных ядра (кватерфенил), то к внешним ядрам в пара-положении уже нет надобности присоединять группы удлиненной формы, достаточно присоединить нитро- или амино-группу.

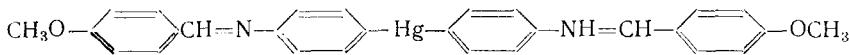
Большая часть изученных в настоящее время ароматических соединений с жидкокристаллическим состоянием содержит только бензольные кольца. Известны жидкие кристаллы с ядром нафталина. Однако склонность к образованию жидких кристаллов у производных нафталина заметно ниже, чем у производных бензола. Жидкокристаллическая фаза производных нафталина бывает обычно неустойчивой и трудной для изучения.

Помимо названных, известны еще вещества с жидкокристаллическим состоянием, содержащие циклопентанопергидрофенантреновую группировку и длинную боковую цепь (эфиры производных холестерина).

Оказалось, что большое число соединений, образующих жидкые кристаллы, образованы из двух или нескольких бензольных ядер путем соединения их цепью, содержащей некоторое число пар атомов. Соединение же посредством одного атома или цепи из нечетного числа атомов дает молекулы, не образующие жидкые кристаллы или обладающие ничтожной в этом отношении способностью. В качестве примеров могут быть приведены производные дифениламина, дифенилметана, дифенилтиоэфира, дифенилоксида.

Это объяснено Форлендером⁷, отметившим, что валентные связи промежуточных атомов с бензольным ядром образуют между собой углы, заметно отличающиеся от 180° , вследствие чего молекулы являются нелинейной формы.

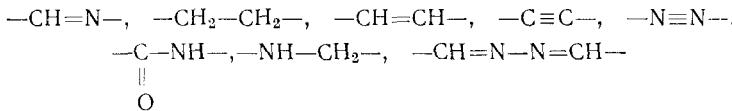
Найдено, однако, что при конденсации ароматических альдегидов с *p*-меркуридиалинилом часто получаются соединения с жидкокристаллическим состоянием, например:



В связи с этим Форлендер считает, что две валентные связи, отретти к бензольным кольцам, должны создавать прямолинейную конфигурацию молекулы.

Большое значение имеют группировки, которыми ароматические ядра соединяются в цепь.

Установлена особая эффективность группировок:



В качестве примеров можно указать следующие сравнительно простые соединения с этими типами связей, легко образующие жидкие кристаллы (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Тип связи	Примеры соединений
$-\text{N}-\text{N}-$ и и \downarrow O	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$
$-\text{CH}=\text{N}-$ (альдимины)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ CH_3 $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{COOC}_8\text{H}_{11}$ $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
$-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
$-\text{N}=\text{N}-$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCOCH}_3$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCOC}_2\text{H}_5$
$-\text{O}-\text{C}-$ O	$\text{H}_3\text{CCOO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
$-\text{C}=\text{NH}-$ O	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
$-\text{NH}-\text{CH}_2-$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
$-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$

Если произвести перемещение несимметричных концевых группировок или центральной группировки в молекуле, то температуры перехода t_1 и t_2 изменяются. Это положение иллюстрирует табл. 5, которую мы приводим по Броуну и Шоу¹⁰.

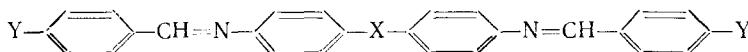
Табл. 6 свидетельствует, что замещение метоксильной группой неполярной фенильной группы не дает существенного изменения температуры t_2 . Перемещение двух полярных групп приводит к изменениям ее до 20° . Полярность центральной группы и ее положение также влияет на t_2 . Если молекула содержит сильный центральный диполь (например, азокси-группу), то ее перемещение оказывает наибольшее влияние на температуру t_2 . В том случае, если центральная группа — более слабый диполь (например, азо-группа), ее перемещение все же дает существенные изменения температуры перехода (до 40°). Разумеется, накопление экспериментального материала может внести в эти суждения некоторые поправки.

ТАБЛИЦА 6

Влияние на температуры переходов t_1 и t_2 изменений в расположении концевых и центральной группировок, в молекуле

Соединение	t_1 , °C	t_2 , °C
<i>Изменение в расположении несимметричных концевых группировок</i>		
$C_6H_5C_6H_4CH=NC_6H_4OCH_3$	176	186
$CH_3OC_6H_4CH=NC_6H_4C_6H_5$	161	177
$CH_3COOC_6H_4CH=NC_6H_4OCH_3$	112	128
$CH_3OC_6H_4CH=NC_6H_4OCOCH_3$	81,5	108
$CNC_6H_4CH=NC_6H_4OC_6H_5$	115	132
$C_2H_5OC_6H_4CH=NC_6H_4CN$	105	124
<i>Изменения в расположении центральной группы</i>		
$CH_3OC_6H_4CH=NC_6H_4N=N-C_6H_4N=CHC_6H_4CH_3$	185	292
$CH_3OC_6H_4N=CHC_6H_4N=N-C_6H_4CH=NC_6H_4OCH_3$	226	295
$CH_3C_6H_4CH=NC_6H_4N=NC_6H_4N=CHC_6H_4CH_3$	190	285
$CH_3C_6H_4N=CHC_6H_4N=NC_6H_4CH=NC_6H_4CH_3$	228	297
$CH_3OC_6H_4CH=NC_6H_4N=NC_6H_4N=CHC_6H_4OCH_3$	220	300
$CH_3OC_6H_4N=CHC_6H_4N=NC_6H_4CH=NC_6H_4OCH_3$	257	340

На рис. 2 приводятся (по Брауну и Шоу) сведения о влиянии центральной и концевых групп на температуру t_2 . Эти сведения получены для серии соединений со следующей общей формулой:



здесь X — центральная группа, Y — концевые группы. Концевые группы взяты двух типов: неполярные — CH_3 и полярные — NO_2 .

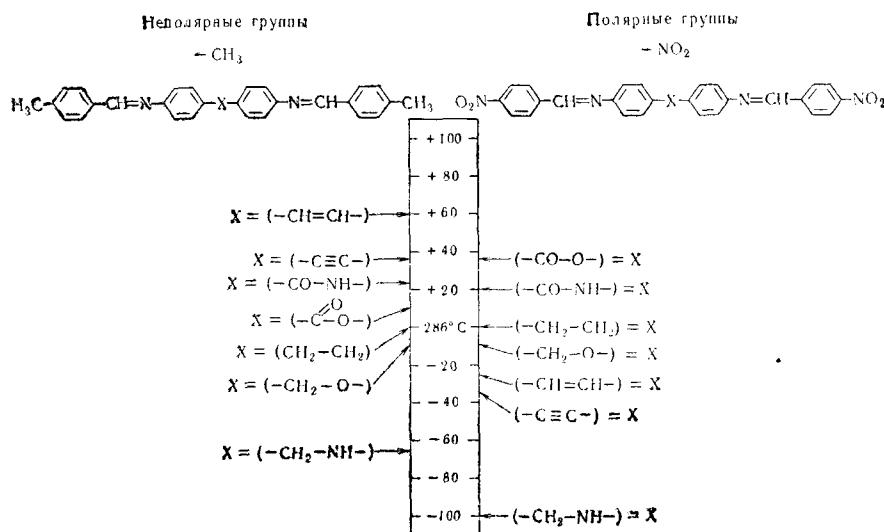


Рис. 2. Влияние концевых групп и центральной группы на точку плавления жидких кристаллов.

Приведенный материал показывает, что при одной и той же центральной группе увеличение полярности концевой группы приводит к понижению температуры t_2 , исключая случай, когда в центре находится карбоксильная группа. Этот материал хорошо иллюстрирует также положение о влиянии характера центральной группы на сдвиг температуры t_2 .

Имеются сведения о действии центральной группы на точки переходов в гомологических рядах^{10,35,48}. Они приведены в табл. 7 по данным Брауна и Шоу.

ТАБЛИЦА 7

Изменение точки перехода эфиров азофенетола, азокифенетола и азометинфенетола *

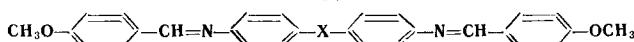
Длина боковой цепи **	Эфиры азокифенетола, °C			Эфиры азофенетола, °C			Эфиры азометинфенетола, °C	
	t_1	t_2	t_3	t_1	t_2	t_3	t_1	t_2
2	116	134	—	165	(110)	—	146	99
3	134	168	—	159	150	—	149	143
4	116	122	—	146	(112)	—	133	(107)
5	107	134	—	135	124	—	125	121
6	82	119	—	113	108	—	113	103
7	81	127	72	102	114	—		
8	74	122,5	92	102	109	97		
9	76	124,5	106	98	—	—		
10	77	121	113	103	107	99		
11	78	123	119,5	106	—	107		
12	78	—	120,5	—	—	—		
13	82	—	122					

* t_1 — температура перехода твердого вещества в жидкокристаллическое состояние; t_2 — температура перехода нематических жидких кристаллов в изотропно-жидкое состояние; t_3 — температура перехода смектической модификации в нематическую или в изотропно-жидкое состояние.

** Длина боковых цепей: 2-метокси, 3-этокси, 4-пропокси и т. д.

ТАБЛИЦА 8

Действие изменения центральной группы дианизальбензидина на t_1 и t_2



X	t_1	t_2	X	t_1	t_2
$-\text{CH}_2-$	253 не жидкокристаллическое	345	$-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$	209	298
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	171 не жидкокристаллическое	312	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$	187	247
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	150 мало жидкокристаллическое	270	$-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$	183	197
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	230 —	360	$-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$	183	266
$-\text{CH}=\text{CH}-$	235	251	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	290	320
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	209	298	$-\text{O}-$		
$-\text{CH}_2\text{O}-$			$-\text{S}-$		
$-\text{C}-\text{O}-$			$-\text{NH}-$	239	239
O	206	310	$-\text{Hg}-$	209	285

Табл. 7 свидетельствует, что с возрастанием молекулярного веса различие в температурах t_2 уменьшается. Это различие максимально у соединений с низким молекулярным весом.

Действие изменения центральной группы на примере дианизальбензидина изучено Форлендером⁷ (см. табл. 8).

Из приведенного экспериментального материала видно, что изменение центральной группы оказывает существенное влияние на температуры переходов.

Интересно отметить, что Форлендер⁴⁹ провел сравнительное изучение производных типа $C_6H_5CH = NC_6H_4 - X - C_6H_4N = CHC_6H_5$.

Были получены вполне сопоставимые результаты для аналогичных центральных групп.

В табл. 9 приведены материалы, касающиеся влияния концевых групп на точки перехода, по работам^{10,50}.

ТАБЛИЦА 9

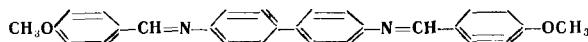
Точки перехода некоторых соединений типа *p*-алкилбензаль-*p*-алкоксианилин*

Соединение	Температура, °C			
	t_1	t_2	t_3	t_4
$n-C_9H_{19}C_6H_4CH = NC_6H_4CH_3$	73	74	70	76
$n-C_9H_{19}OC_6H_4CH = NC_6H_4CH_2CH_3$	65	77	74	—
$n-C_9H_{19}OC_6H_4CH = NC_6H_4OCH_3$	108	—	—	96
$n-C_9H_{19}OC_6H_4CH = NC_6H_4CH_2CH_2CH_3$	51	84	79	—
$n-C_9H_{19}OC_6H_4CH = NC_6H_4OCH_2CH_3$	101,5	84	79	115
$n-C_9H_{19}OC_6H_4CH = NC_6H_4OC_3H_7$	133	—	—	107
$CH_3OCH_2OC_6H_4CH = NC_6H_4OCH_3OCH_3$	47	—	—	—
$n-C_9H_9OC_6H_4CH = NC_6H_4OCH_2CH_3$	105,5	—	—	129,5
$CH_3CH_2OCH_2OC_6H_4CH = NC_6H_4OCH_2CH_3$	64	—	—	—
$n-C_9H_9OC_6H_4CH = NC_6H_4OCH_2CH_3$	105	—	—	123,5
$CH_3OCH_2OC_6H_4CH = NC_6H_4OCH_2CH_3$	80,5	—	—	—

* t_1 —температура перехода твердого кристалла в жидкокристаллическое состояние; t_2 и t_3 —температуры перехода из одной жидкокристаллической модификации в другую; t_4 —температура перехода жидкого кристалла в изотропную жидкость.

ТАБЛИЦА 10

Влияние замещения на характер жидкокристаллического состояния у производных дианизальбензидина



Соединения	Температура, °C	
	t_1	t_2
Дианизальбензидин	252—253	345
2, 2'-Дихлордианизальбензидин	215—216	320—321
3, 3'-Дихлордианизальбензидин	148—149	340
2, 2', 6, 6'-Тетрахлордианизальбензидин	217—219	Нет жидкокристаллического состояния
2, 2'-Диметилдианизальбензол	172—173	307—308
3, 3'-Диметилдианизальбензидин	180—181	363
2, 2', 6, 6'-Тетраметилдианизальбензидин	212—213	Нет жидкокристаллического состояния

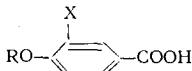
Приведенные данные свидетельствуют, что при перемене местами алкильной и алcoxильной групп с эфиrom ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ — с ROCH_2O или $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ —) температура превращения нематической модификации в изотропную жидкость будет понижаться или будет иметь место исчезновение жидкокристаллического состояния.

ТАБЛИЦА II

Влияния замещения на характер жидкокристаллического состояния алcoxибензойных и алcoxинафтеновых кислот. n — число углеродных атомов в алcoxи-боковой цепи.

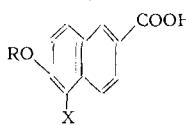
X	n при первом появлении				
	Нематич. структура	Смектич. структура	Только смектич. структура	Величина n при максимуме фаз. инт. прв.	Максимум фазового инт. првала, °С
H	3	7	18	10	57
F	8	9	16	16	16
Cl	8	8	—	16	4,5

Алcoxибензойные кислоты



	3	7	18	10	57
H					
F					
Cl					

6-Алcoxи-2-нафтеновые кислоты

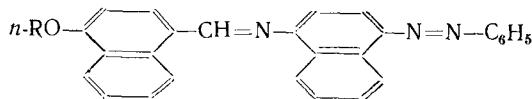


	3	6	16 и 18	6	42
Cl					
Br					
J					
NO_2	9	12	—	10	1,5

Из рис. 3 видно, что для членов ряда с низким молекулярным весом кривые смектического и нематического типов сходны. При длинных молекулах кривые уплощаются. Общий наклон кривых 1 и 3 отрицателен, а кривой 2 — положителен.

Такая картина характерна для большинства изученных гомологических рядов.

В гомологических рядах с резко выраженной периодичностью⁵⁴ температуры плавления жидкких кристаллов зависят от длины боковой цепи. Примером могут служить бензальнафтиламиноазобензольные соединения:



В этом случае точки перехода нематических жидкких кристаллов в изотропную жидкость четко и регулярно изменяются между 85 и 100°.

Как показывают материалы по изучению дианизальнафтилдиаминов⁵⁵, положение замещающей группы также влияет на характер жидкких кристаллов (табл. 12 — по Вейганду).

Значительный интерес представляют работы Вейганда⁵¹ по изучению дианизальбензидина и его производных. Эти исследования иллюстрируют влияние замещения в различных положениях дифенильной части молекулы (см. табл. 10).

В аналогичном направлении проведены исследования Грея и Джонса^{52, 53} по изучению замещенных алcoxибензойной и алcoxинафтеновой кислот. Результаты их исследований приведены в табл. 11.

Интересные примеры рядов соединений для сравнения эффекта изменения температур t_1 и t_2 в гомологических рядах представляют алкилбензойные кислоты и алcoxибензойные кислоты. Эти ряды соединений дают как смектические, так и нематические структуры. На рис. 3 показана зависимость точек превращения от длины цепей алкил- и алcoxи-групп¹⁰.

ТАБЛИЦА 12

Зависимость жидкокристаллического состояния от молекулярного строения

Вещество	Температура, °C	
	t_1	t_2
Дианизаль-1,4-нафтилендиамин	182,5—184	262—263
Дианизаль-1,5-нафтилендиамин	196	285
Дианизаль-2,6-нафтилендиамин	188,5—189,5	354—356
Дианизаль-1,6-нафтилендиамин	142—143	Не жидкокристаллическое состояние
Дианизаль-2,5-нафтилендиамин	133—134	Не жидкокристаллическое состояние
Дианизаль-2,7-нафтилендиамин	204—206	Не жидкокристаллическое состояние

Из данных табл. 12 следует, что вещества, имеющие палочкообразные или близкие к ним по форме молекулы, могут находиться в жидкокристаллическом состоянии. Если же структура молекул не линейна, то жидкие кристаллы не образуются.

Аналогичные результаты получены^{56,57} для *p*-алкоксикоричных кислот и их галогенопроизводных. Оказалось, что жидкокристаллическим состоянием обладает только устойчивая *транс*-форма.

Найдено, что многие коллоидные системы дают образования, сходные с нематическими или смектическими жидкими кристаллами. К ним, например, относятся водные системы многих мыл^{58,59}, вируса табачной мозаики и других вирусов¹⁹, 10-бромфенантренсульфокислоты⁶⁰, краси-

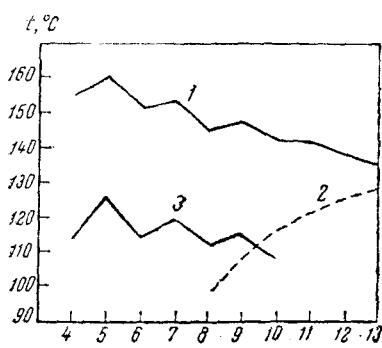


Рис. 3

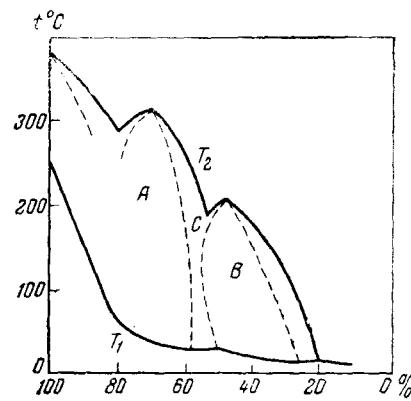


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость точек превращения алкилбензойных и алcoxibenзойных кислот от длины цепей и заместителей. 1 — температура перехода из нематического в изотропно-жидкое состояние; 2 — температура перехода из смектического в нематическое состояние; 3 — температура перехода из нематического в изотропно-жидкое состояние для *p*-*n*-алкоксibenзойных кислот

Рис. 4. Фазовая диаграмма для системы пальмитат калия — вода. Нижняя кривая T_1 ограничивает область гелей и коагелей. Выше кривой T_2 находится область изотропного раствора. Область между T_1 и T_2 соответствует жидкокристаллическому состоянию

тели^{61,63}. Согласно Лоуренсу⁵⁹, такие образования классифицируются как *лигнотропные* жидкие кристаллы, которые образуются в ходе растворения твердокристаллических веществ.

Растворитель ослабляет силы сцепления между молекулами, которые связывают их в кристаллическую решетку. При разбавлении эта связь

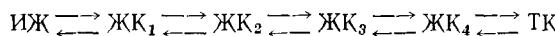
нарушается сначала в одном измерении и тогда вещество приобретает свойства смектического жидкого кристалла. При увеличении разбавления связь нарушается в двух измерениях, вещество становится нематическим. И, наконец, при еще большем количестве растворителя раствор становится изотропным.

На рис. 4 приведена фазовая диаграмма для системы пальмитат калия — вода, иллюстрирующая эти переходы из одного состояния в другое.

Интересно образование кристаллов в случае трехкомпонентных систем⁶⁴⁻⁶⁶.

Известно, что некоторые органические вещества, нерастворимые в воде, растворимы в мыловодных растворах. Такие трехкомпонентные системы мыло — вода — нерастворимое в воде вещество в определенной области фазовой диаграммы находятся в жидкокристаллическом состоянии. Например, холестерин имеет т. пл. 148,5°. При комнатной температуре он находится в стабильном жидкокристаллическом состоянии в мыловодном растворе при эквимолекулярных соотношениях холестерина и мыла⁶⁶.

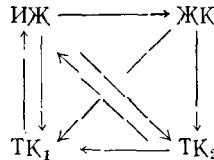
Некоторые вещества, как уже было отмечено, обладают несколькими жидкокристаллическими модификациями^{35,67-69}. Так, этиловый эфир терефтоилбисаминокоричной кислоты имеет 4 жидкокристаллические модификации. Схему его превращений можно записать следующим образом:



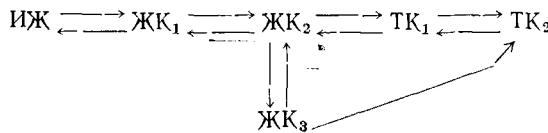
Здесь ИЖ — изотропная жидкость, ЖК — жидкий кристалл, ТК — твердый кристалл. Стрелки показывают, что фазовые превращения могут осуществляться как в одном, так и в другом направлении. Следовательно, жидкие кристаллы обладают *полиморфизмом*.

У некоторых веществ жидкокристаллическое состояние монотропно по отношению к твердому состоянию. Например, у холестерилацетата^{70, 71} жидкие кристаллы никогда не появляются при нагревании твердых кристаллов. При 114° последние плавятся сразу в изотропную жидкость. При охлаждении же изотропной жидкости возникают сначала метастабильные жидкие кристаллы, затем при достаточном переохлаждении препарата наблюдается рост очень красивых сферолитов, модификации ТК₂, которые, в свою очередь, монотропны по отношению к твердой модификации ТК₁.

Схема превращений холестерилацетата может быть записана следующим образом:



Для фенилового эфира *пара*-фенетолазоксибензойной кислоты формула превращений такова:



Здесь третья жидкокристаллическая модификация появляется лишь в случае охлаждения препарата.

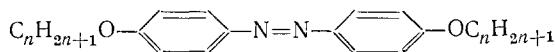
Согласно Шубникову²¹, сложность схем превращения и число модификаций возрастает с увеличением числа термодинамических переменных и может быть, таким образом, неограниченно велико.

Область существования жидких кристаллов t_1 — t_2 может быть значительно расширена за счет внесения небольших количеств изоморфных примесей. Прибавление к жидким кристаллам постороннего вещества аналогично образованию кристаллов твердых растворов, причем эти прибавления не только существенно изменяют температуры t_1 и t_2 , в интервале между которыми находится область существования жидких кристаллов, но и оказывают влияние на их свойства⁷².

Изоморфным соотношениям между жидкокристаллическими фазами посвящены сообщения Арнольда и Закмана^{73,74}, содержащие довольно обширную библиографию.

При смешивании различных жидкокристаллических фаз приходится встречаться как с полной, так и с ограниченной смешиваемостью.

Микроскопически исследовались двойные системы, представляющие собой комбинации гомологов ряда 4,4-ди-*n*-алоксиазобензолов с общей формулой:



при компонентах с $n = 2, 3, 4, 8, 9, 10, 12$.

Было обнаружено, что в пределах изоморфного жидкокристаллического класса (нематическая фаза с нематической, смектической со смектической) происходит полное смешивание. Полное смешивание происходит и в изотропно-жидком состоянии.

Полного же смешивания различных жидкокристаллических фаз и твердых растворов не наблюдалось.

В связи с такого рода наблюдениями был поставлен вопрос о том, может ли быть смешиваемость критерием изоморфности. Ограничность экспериментальных сведений не позволяет пока считать этот вопрос решенным.

Что касается закономерностей смешиваемости жидких кристаллов одного и разных классов, то в этом отношении, пожалуй, только еще намечаются пути исследований. Для этого предполагается варьировать форму и размеры молекул при заданной форме и силах взаимодействия между молекулами в пределах устойчивости исследуемых фаз.

3. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ

Первые исследования жидких кристаллов методом рентгеноструктурного анализа были сделаны сразу же вслед за открытием явлений дифракции рентгеновских лучей. Ван-дер-Линген⁷⁵ получил лаузограммы *p*-азоксианизола и *p*-азоксифенетола в жидкокристаллическом состоянии. Достаточно надежно было показано лишь то, что жидкие кристаллы не имеют трехмерной пространственной решетки. Рентгенограммы оказались сходными с рентгенограммами обычных аморфных жидкостей.

Отсутствие кристаллической решетки подтвердил Хюккель⁷⁶, получив дебаеграммы жидкокристаллического *p*-азоксианизола, *p*-азоксифенетола, дианизальдазина, холестерилпропионата и холестерилбензоата.

По мере развития методики рентгеноструктурного анализа было обнаружено, что кривая зависимости интенсивности рассеянных рентгеновских лучей от угла дифракции для нематического состояния несколько смещена по отношению к кривой изотропного расплава⁷⁷.

Большая часть рентгеноструктурных исследований над нематическими жидкими кристаллами проведена в магнитных полях.

Согласно Каству⁷⁸, каждый рой жидкокристаллического образца дает два интерференционных максимума в направлении, перпендикулярном длине молекул, но вследствие беспорядочного расположения роев на рентгенограмме получается широкое размытое кольцо, как и у аморфных жидкостей. В магнитном поле все рои ориентируются в направлении магнитных силовых линий, вследствие чего диффузное кольцо распадается на две дуги, образованные двумя интерференционными максимумами, перпендикулярными направлению поля.

Стюарт⁷⁹⁻⁸², используя K_{α} излучение молибдена, нашел, что интенсивность дифракционной кривой нематического *p*-азоксианизола в главном максимуме примерно на 10% больше, чем для изотропно-жидкого *p*-азоксианизола. Изгиб кривой и резкость для нематического состояния несколько больше, чем для изотропно-жидкого. Из этого Стюарт заключил, что рои в жидком кристалле гораздо больших размеров, чем в изотропной жидкости. Если в последней они состоят из 100—1000 молекул, то в жидких кристаллах — из 10^6 молекул и более.

Гламан, Герман и Круммахер⁸³ обнаружили, что в K_{α} излучении меди *p*-азоксианизол дает два дифракционных кольца, а в K_{α} излучении молибдена — три кольца. В магнитном поле два дифракционных кольца расщепляются на дуги.

Недавние исследования Файгельретта⁸⁴ показали, что препараты нематического *p*-азоксианизола, ориентированные магнитным полем и листочками слюды, обработанными по способу Шателена, между которыми помещался образец, дают в $K_{\alpha,\alpha}$, излучении меди три пары дуг. Одна пара дуг направлена параллельно оптической оси и вызвана интермолекулярной интерференцией. Две другие пары дуг, более слабые, перпендикулярны к оптической оси нематического монокристалла и обусловлены интрамолекулярной интерференцией.

Микрофотометрируя рентгенограммы и исследуя распределение интенсивности вдоль колец, Фальгейретт вычислил распределение молекул в нематическом монокристалле, $f(\theta)$ для различных θ .

Рентгенограммы, полученные при помещении нематического жидкого кристалла в электрическом поле, так же, как и в магнитном поле, имеют интерференционные максимумы в виде дуг⁸⁵; однако дуги могут быть ориентированы как в параллельном, так и в перпендикулярном электрическому полю направлениях. Этот эффект зависит от ориентации длинных осей молекул, что, в свою очередь, определяется их строением⁸.

Если поместить жидкокристаллический *p*-азоксианизол в переменное электрическое поле низкой частоты, то диффузное кольцо на соответствующей рентгенограмме распадается на две дуги, причем ось серповидной фигуры будет направлена вдоль поля, что указывает на ориентацию частиц параллельно полю.

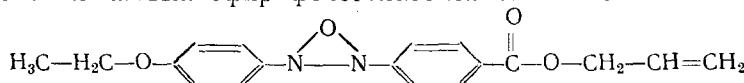
При увеличении частоты до 300 герц серповидная фигура заменяется диффузным кольцом, но при переходе через эту частоту вновь появляется серповидная фигура, однако ее ось располагается перпендикулярно первоначальному направлению.

Каст⁸⁶ объясняет это существованием дисперсии трения. Период колебаний поля становится меньше времени релаксации и частицы не успевают установиться по полю.

Время релаксации роев, вычисленное Каством, оказалось равным 10^{-5} сек, в то время как для отдельных молекул оно равно 10^{-11} сек.

Слоистость смектических жидких кристаллов подтверждена рентгеноструктурно в ряде исследований⁸⁷⁻⁸⁹.

Герман⁹⁰ изучил ряд эфиров коричной и бензойной кислот, которые дают и нематический, и смектический типы жидких кристаллов. Согласно Герману, у первых трех соединений имеется новый вид интерференции вблизи точки перехода жидкий кристалл — твердый кристалл, который обусловлен гексагонально-цилиндрической упаковкой молекул внутри смектических слоев. Герман и Круммахер⁹¹ исследовали аллил-фенетолазоксибензоат, который дает и нематическую и смектическую мезофазы. Аллиловый эфир фенетолазоксибензойной кислоты



имеет следующие точки перехода: твердый кристалл $\xrightarrow{66^\circ}$ смектический жидкий кристалл $\xrightarrow{77^\circ}$ нематический жидкий кристалл $\xrightarrow{95^\circ}$ изотропная жидкость.

Было найдено, что в магнитном поле 8600 гаусс рентгенограммы смектических и нематических жидких кристаллов практически одинаковы и представляют собой две пары дуг. Однако ориентация молекул в смектической фазе лучше, чем в нематической, так как расщепление кольца на дуги более отчетливо.

Результаты исследований даны в табл. 13.

ТАБЛИЦА 13

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Состояние	Диаметр внешнего кольца	$\frac{\theta}{2}$	$d, \text{ \AA}$
Излучение $\text{Cu } K_{\alpha}$ (H — магнитное поле)				
100	Жидкость без H	32	8°47'	5,0
88	Нематич. с H	34	9°18'	4,8
79,5	То же	34	9°18'	4,8
75,5	Смектич. с H	35	9°33'	4,6
72	Смектич. с H	35	9°33'	4,6
Излучение $\text{Mo } K_{\alpha}$ (H — магнитное поле)				
94	Нематич. с H	34,4	9°26'	2,16
82	Нематич. с H	36,5	9°56'	2,04
70	Смектич. с H	38	10°19'	1,96

Диаметр внешнего кольца зависит от температуры и, следовательно, от интермолекулярной интерференции. Аналогичные выводы сделаны в работе⁹² для рентгенограмм 1,5-диаминонафтилина.

В большинстве работ по рентгеноструктурному анализу жидких кристаллов приводятся рентгенограммы этих веществ и в твердокристаллическом состоянии. Наиболее полно изучено твердокристаллическое состояние веществ, способных к образованию жидких кристаллов, в работе Бернала и Кроуфут⁴⁶, где определена структура шести веществ, дающих жидкие кристаллы.

Если имеется только одна активная или две симметричные группы на концах молекул, то наблюдается тенденция к образованию кристаллов слоистого типа, которые при нагревании будут давать смектические жидкие кристаллы. Например, олеат аммония или этиловый эфир *p*-азоксибензойной кислоты. Такие кристаллы можно назвать «смекто-генными».

ТАБЛИЦА 14*

Структура	<i>t</i>	Лаурат натрия	<i>t</i>	Миристат натрия	<i>t</i>	Пальмитат натрия	<i>t</i>	Стеарат натрия
Двухмерная прямоугольн.	100		107		117		118	
Двухмерная прямоугольн.	141	$a=75,2$ $b=30,9$ при 166°	141	$a=80,0$, $b=34,5$ при 155°	135	$a=86,6$, $b=38,3$ при 152°	132	$a=80,0$, $b=40,3$ при 140°
Двухмерная прямоугольн.	182	$a=68,5$, $b=30,3$ при 195°	176	$a=69,0$ $b=33,6$ при 195°	172	$a=74,2$, $b=36,8$ при 195°	167	$a=72,5$, $b=37,9$ при 198°
Двухмерная прямоугольн.	220	$a=49,8$, $b=27,0$ при 234°	217	$a=53,8$, $b=29,4$ при 233°	208	$a=56,2$, $b=30,6$ при 236°	198	$a=62,4$, $b=34,4$ при 238°
Ламеллярная	255	$d=25,3$ при 290°	245	$d=27,5$ при 271°	253	$d=29,1$ при 278°	257	$d=30,6$ при 285°
Изотропн. расплав.	336		310		295		298	

* Здесь *t* — точка фазового перехода, *a*, *b* — размеры элементарной ячейки в Å, *d* — межплоскостное расстояние.

Если молекулы содержат активные группы около середины, то образуются «нематогенные» твердые кристаллы, которые при нагревании дадут нематический жидкий кристалл, например *p*-азоксианизол и *p*-азоксифенетол.

При помощи рентгеновского и других методов исследования было установлено, что безводные натриевые мыла имеют пять аллотропных

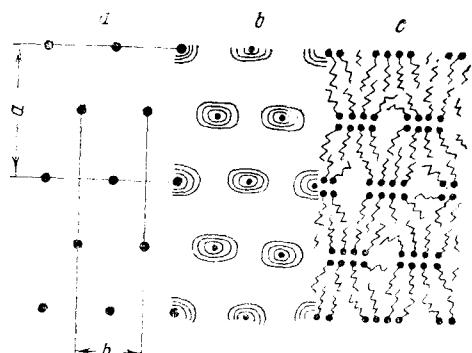
жидкокристаллических фаз^{93, 94}. Результаты этих исследований сведены в табл. 14.

В центральной части рентгенограмм каждой жидкокристаллической фазы наблюдается большое число дифракционных линий (иногда больше двадцати), за которыми наблюдаются диффузионные круги. Эти диффузионные круги имеют тонкую структуру, которая становится более отчетливой при низких температурах.

В первых четырех фазах обнаружена двухмерная центрированная прямоугольная решетка. Структура состоит из параллельных лент, упакованных в прямоугольную решетку. Ленты обра-

Рис. 5. *a* — Двухмерная центрированная прямоугольная решетка; *b* — проекция электронной плотности вдоль {001}; *c* — схема структуры прямоугольной фазы.

зованы полярными группами молекул. Углеводородные цепи являются «жидкими» (рис. 5). Размеры ячеек (*a* и *b*) зависят от мыла и от фазы (табл. 14). Пятая «нейт» фаза имеет ламеллярную структуру (рис. 6, *a*).



Рентгенодиаграммы изотропной фазы при температуре на несколько градусов выше точки плавления содержат 2 или 3 довольно резких кольца. Это подтверждает, что структура расплава при температурах, близких к точке перехода, напоминает ту, в которую она должна перейти при охлаждении.

Было показано⁹⁴, что лаурат натрия между «Superwaxy» и «subpeat» фазами имеет новую, ранее неизвестную фазу с трехмерно центрированной орторомбической решеткой с размерами ячейки $a = 55,5$, $b = 28,3$, $c = 32,7$ Å.

Следует отметить, что для полного превращения образца из одной фазы в другую требуется несколько часов. Этим, в частности объясняется некоторое различие в результатах работ⁹³⁻⁹⁵.

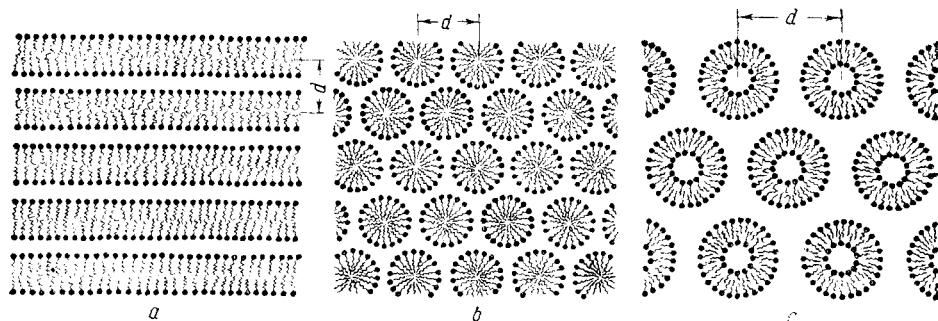


Рис. 6. Структура жидкокристаллической системы мыло — вода. *a* — фаза *A* (см. рис. 4), *b* — фаза *B*, *c* — комплексная гексагональная фаза *C*. Промежутки между мицеллами мыла заполнены водой.

Большое количество рентгеновских исследований проведено на лиотропных жидкокристаллических мылах и моющих средствах⁹⁶⁻¹⁰⁰.

Недавние исследования^{101,102} показывают, что фаза *A* (рис. 4) формируется в виде смеектических двойных слоев, образованных молекулами мыла. На поверхности слоев выступают полярные концы молекул, а «жидкие» углеводородные цепи направлены внутрь слоев (рис. 6, *a*). При увеличении концентрации мыла толщина мыльных слоев увеличивается, а прослойка воды между ними делается тоньше.

Фаза *B* формируется в виде длинных цилиндров, упорядоченных в гексагональное множество (рис. 6, *b*). Диаметр цилиндров не зависит от концентрации (при постоянной температуре).

Кроме этих двух фаз были обнаружены в области *C* три промежуточные фазы: комплексная гексагональная (рис. 6, *c*), деформированная фаза *B*, решетка которой становится орторомбической и кубическая (изотропная) фаза, в которой углеводородные цепи упорядочены в сферы, разделенные друг от друга водой.

Рентгенограммы лиотропных жидкокристаллов водного раствора вируса табачной мозаики^{103,104} имеют четыре резких экваториальных пятна, что дает право говорить о расположении частиц в двухмерной гексагональной решетке (рис. 7).

При исследовании холестерических лиотропных жидкокристаллов некоторых полипептидов¹⁰⁵ установлено, что они имеют структуру, аналогичную показанной на рис. 7, но дополнительно закрученную вдоль оси *z*.

Изучение рентгенограммы водных систем дезоксирибонуклеиновой кислоты и нуклеопротеидов^{106,107} показало, что эти системы могут иметь

несколько фаз, причем некоторые из них являются жидкокристаллическими. Жидкокристаллическими смогут быть гемоглобин, α -кератин¹⁰⁹ и многие другие весьма важные в биологическом отношении вещества.

Теория дифракции рентгеновских лучей на подобных системах была разработана Хоземаном^{108,109}.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) для некоторых жидкокристаллических кристаллов рассмотрен в ряде работ¹¹⁰⁻¹¹⁷. Было обнаружено¹¹⁰, что в изотропно-жидком p -азоксианизоле в магнитном поле $H = 7300$ гаусс, ширина резонансной линии 0,1 гаусс.

При понижении температуры ниже 135,8° и переходе образца в жидкокристаллическое состояние амплитуда сигнала уменьшается и

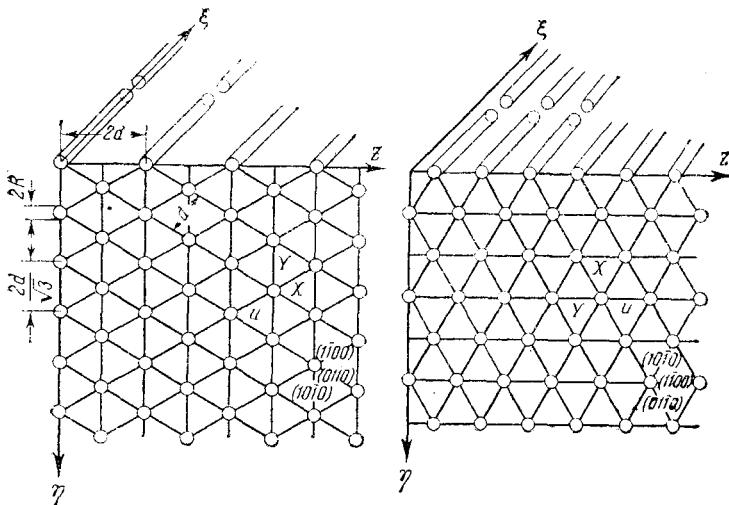


Рис. 7. Структура вируса табачной мозаики. $XYZU$ — кристаллографические оси; $\eta\xi$ — молекулярные оси.

линия расщепляется на три компоненты. Расстояние между соседними пиками составляет примерно 3,3 гаусса, а интенсивность компонентов имеет соотношение 2:3:2. Эта структура линии исчезает при переходе образца в твердокристаллическое состояние.

Сравнительные данные по ЯМР для трех соединений приведены на рис. 8, взятым нами из работы¹¹². Авторы изучали температурную зависимость ЯМР для ряда соединений. Найдено, что для 4,4'-метоксиазоксибензола (параазоксианизол — ПАА) форма линии в жидкокристаллической области существования остается примерно постоянной, но разделение пиков уменьшается с увеличением температуры.

4,4-Метокси- D_3 -азоксибензол (ДПАА) является тем же соединением ПАА, но у него в концевых группах протоны заменены дейтронами. Поэтому источниками сигналов являются протоны на бензольных кольцах. Сигнал этого соединения состоит из сильного дублета и сравнительно слабого центрального компонента. Форма сигнала остается постоянной для всей жидкокристаллической области, но разделение пиков уменьшается при увеличении температуры. Однако на 0,5° ниже точки перехода жидкого кристалла в изотропную жидкость, центральный компонент быстро увеличивается, достигая $3/2$ величины соседних пиков, которые в точке перехода исчезают. Остается лишь одна узкая линия.

Параазоксифенетол (ПАФ) дает при наиболее высоких температурах форму линии, похожую на ПАА (рис. 8). При уменьшении температуры центральная вершина уменьшается и появляются два дополнительные пика (рис. 8, внизу). Из этого можно заключить, что замещение метильной группы ПАА этильной группой ПАФ приводит к возникновению более ориентированной жидкокристаллической фазы.

4,4'-Пропилоксиазобензол и аизальдазин ведут себя аналогично ПАА. Смектические вещества, такие, как олеат натрия и стеарат натрия, дают простые линии средней ширины между изотропной жидкостью и твердокристаллической фазой¹¹².

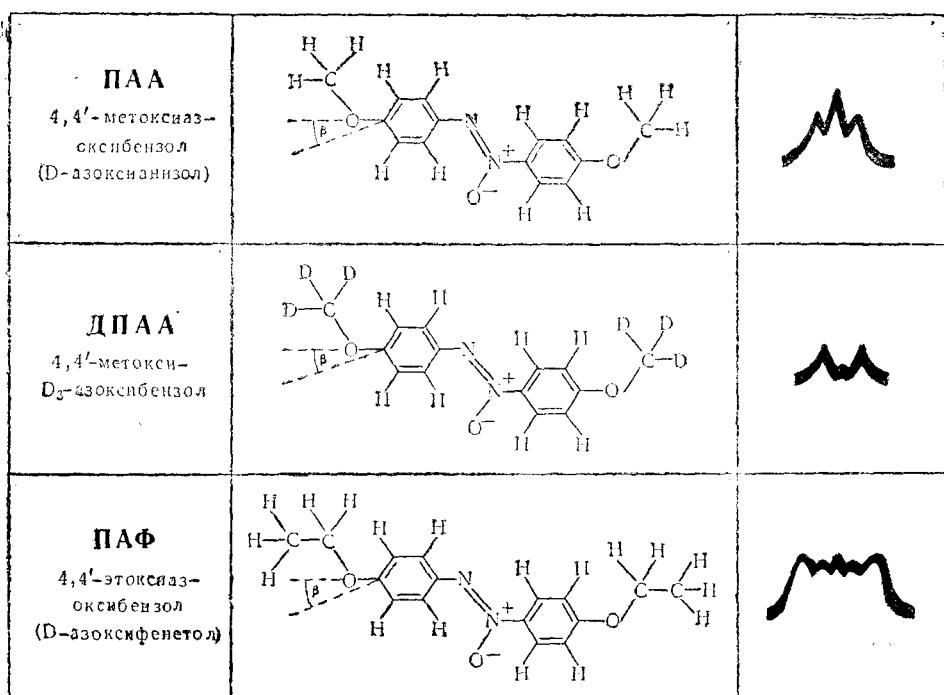


Рис. 8. Структура молекул и форма сигналов протонного магнитного резонанса.

При помощи методов ЯМР изучены переходные явления на ряде соединений¹¹³. Доказано, что переходные явления не симметричны относительно точки перехода и зависят от термической истории образца. Эти данные объясняются теорией гетерофазных флюктуаций Френкеля с учетом роли загрязнений, появляющихся в результате термического разложения вещества.

Дальнейшее развитие методов ЯМР в исследовании жидкокристаллических фаз как смектического, так и нематического типа, предпринималось Липпманом¹¹⁵⁻¹¹⁷. У этого автора имеется и обзор работ по ЯМР в жидкких кристаллах, достаточно полно охватывающий как теоретическую, так и экспериментальную стороны вопроса.

Обзор методов изучения степени упорядоченности нематических жидкких кристаллов, в том числе и ЯМР, дан также недавно в работе Саупе и Майера¹¹⁸.

4. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Смектические кристаллы всегда одноосны и положительны. Между предметными и покровными стеклами смектическое вещество может образовать большие гомогенные участки, в каждом из которых молекулярные оптические оси имеют постоянное направление (гомеотропия). Каждую такую гомогенную площадку, по сути дела, можно рассматривать как жидкий моноокристалл.

Когда температура образца достаточно близка к точке перехода смектического тела в изотропную жидкость, различная степень связи молекул со стенками приводит к закручиванию смектических слоев и образованию конфокальной текстуры (рис. 9). Имеется описание подобной текстуры^{5,119}.

При охлаждении изотропного расплава смектические жидкие кристаллы имеют форму продолговатых палочек. При соприкосновении они сливаются, причем в том месте, где большая палочка соединилась с меньшей, образуется сферическое утолщение (рис. 10). Несферичность формы смектических капель указывает на зависимость коэффициента поверхностного натяжения от направления. При дальнейшем охлаждении палочки сливаются в массу, образующую систему конфокальных групп.

Смектические жидкие кристаллы, образующиеся под действием растворителя, также дают эти типы текстур. На рис. 11 приведена жидкокристаллическая текстура, образовавшаяся при испарении водно-спиртового раствора олеата калия. Показано, что такая текстура является стабильной только в пределах определенных концентраций и температур. По мере увеличения концентрации мыла текстура начинает расслаиваться и дает несколько иной тип конфокальной текстуры (рис. 12)¹²⁰.

Нематический тип жидких кристаллов подразделяется на две формы: собственно нематическую и холестерическую. В собственно нематических жидких кристаллах видны темные нити. В том случае, когда нити стоят вертикально к предметному и покровному стеклам, они видны как темные точки — ядра, от которых отходят темные балки (при наблюдении между скрещенными николями поляризационного микроскопа — рис. 13, а). По аналогии с дислокациями в кристаллах эти нити можно назвать линиями дисинклинации. Вдоль нити молекулы резко изменяют свое направление.

Нематические жидкие кристаллы одноосны и положительны. Они не вращают плоскость поляризации, но оптическую активность у них можно вызвать механическим закручиванием жидкокристаллических образцов.

Холестерические жидкие кристаллы (рис. 13, б), как показывает само название, дают производные холестерина. Холестерилбензоат, в котором были впервые обнаружены жидкие кристаллы¹, образует холестерические жидкие кристаллы с $t_1=146^\circ$, $t_2=178,5^\circ$.

Рис. 9. Конфокальная текстура. Этиловый эфир *p*-азоксибензойной кислоты. Николи скрещены.

Рис. 10. Смектические палочки холестерил-пальмитата. Николи скрещены.

Рис. 11. Жидкокристаллическая текстура олеата калия между предметным и покровным стеклами. Николи скрещены.

Рис. 12. Жидкокристаллическая текстура, образовавшаяся в результате распада текстуры, показанной на рис. 11. Николи скрещены.

Рис. 13. а — *p*-азоксианизол в жидкокристаллическом состоянии. Николи скрещены. б — Холестерилциннамат, образовавший конфокальную текстуру. Николи скрещены.



Рис. 9



Рис. 10

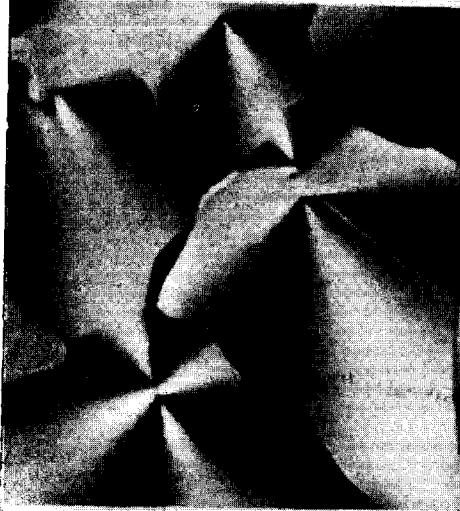


Рис. 11



Рис. 12

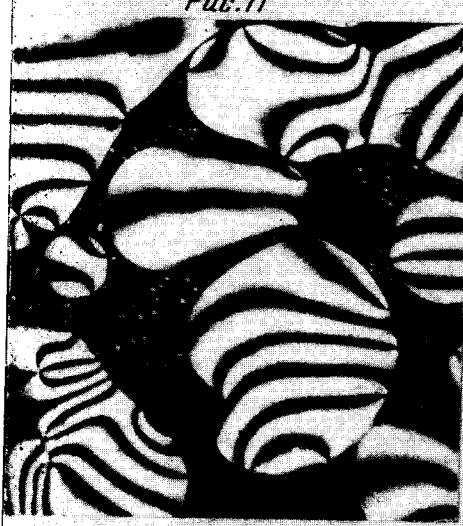


Рис. 13а



Рис. 13б

В качестве примера вещества холестерического типа, не относящегося к соединениям холестерина, можно указать на амиловый эфир цианобензальаминокоричной кислоты с $t_1=95^\circ$, $t_2=105^\circ$.

Холестерические жидкие кристаллы одноосны, отрицательны, сильно вращают плоскость поляризации (иногда до 200 оборотов на 1 мм толщины препарата). Эти явления связаны с тем, что структура жидкого кристалла закручена в направлении, перпендикулярном длинным осям молекулы. Такая закрученность структуры обусловливает некоторую слоистость образца, которая ведет к образованию конфокальной текстуры. Слои здесь имеют толщину порядка тысяч ангстрем и равны шагу винта закрученной структуры.

Изучение оптических свойств жидких кристаллов возможно лишь на ориентированных препаратах. Шателен¹²¹⁻¹²⁵ разработал простой и надежный метод получения нематических монокристаллов. Их можно получить, расплавляя вещество между предварительно натертymi при помощи листа бумаги в одном направлении покровным и предметным стеклами. Оптическая ось монокристалла в этом случае совпадает с направлением натирания.

Шателен и его сотрудники исследовали рассеяние света нематической структуры, а также показатели преломления, воспользовавшись изложенной методикой получения нематических монокристаллов. Данные о показателях преломления ПАА приведены в табл. 15.

ТАБЛИЦА 15

Показатели преломления *p*-азоксианизола в жидкокристаллическом состоянии;
 n_0 — показатель преломления для обычных лучей; n_e — показатель преломления для необычных лучей

Темпера- тура, °C	589m μ		546m μ		Темпера- тура, °C	589m μ		546m μ	
	n_0	n_e	n_0	n_e		n_0	n_e	n_0	n_e
105	1,558	1,875	1,568	1,907	122	1,564	1,836	1,574	1,872
110	1,559	1,865	1,569	1,898	125	1,566	1,825	1,576	1,862
114	1,560	1,856	1,570	1,890	128	1,569	1,814	1,578	1,850
117	1,561	1,849	1,571	1,884	130	1,571	1,806	1,581	1,843
120	1,563	1,842	1,572	1,877	132	1,576	1,795	1,584	1,833

Как видно из табл. 15, огромное двулучепреломление жидкого кристалла постепенно уменьшается при приближении к точке перехода в изотропный расплав и в этой точке скачкообразно уменьшается до 0.

Исследование спектров поглощения ПАА показало, что жидкокристаллическое состояние по спектру более сходно с твердым состоянием, нежели с изотропно-жидким. Спектры твердой и жидкокристаллической фаз содержат линию 1247 cm^{-1} , которая не наблюдается в изотропно-жидком состоянии. Различия в спектрах твердого, жидкокристаллического и изотропно-жидкого состояний¹²⁶⁻¹²⁸ найдены в ряде веществ как в видимом свете¹²⁶⁻¹²⁸, так и в инфракрасной¹²⁹⁻¹³¹ и ультрафиолетовой¹³² области.

Вблизи точки превращения жидкого кристалла в изотропную жидкость наблюдается аномальное изменение вязкости¹³³⁻¹³⁶ (рис. 14).

Бозе¹³⁷ предположил, что это явление связано с анизотропией вязкости жидкокристаллических частиц.

Каст и Бехерер¹³⁸ установили, измерив вязкость ПАА, что она изменяется линейно с изменением температуры и в жидкокристаллическом,

и в изотропно-жидком состояниях. В точке перехода имеет место скачкообразное изменение от 0,0317 до 0,0254 единиц CGSE.

Анизотропия вязкости проявляется в том, что при воздействии электрическим или магнитным полем время истечения жидких кристаллов через капилляр изменяется¹³⁹⁻¹⁴³.

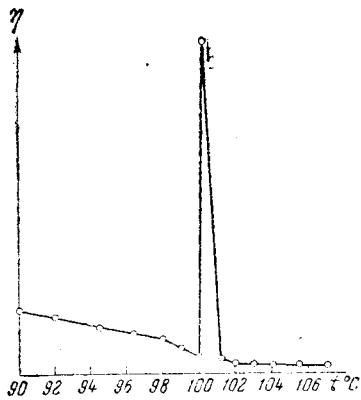


Рис. 14. Аномальное изменение вязкости в точке превращения изотропная жидкость — жидккий кристалл по Форлендеру.

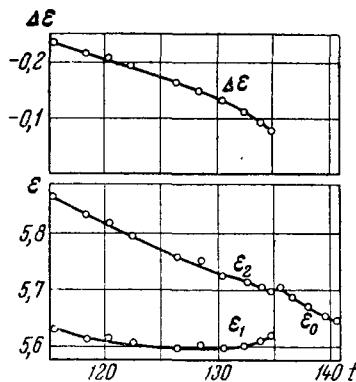


Рис. 15. Зависимость диэлектрических постоянных ϵ_1 и ϵ_2 и диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ от температуры для *p*-азоксианизола. Кривая ϵ_0 построена для изотропного расплава.

Анизотропия вязкости, измеренная у жидкокристаллического ПАА при воздействии магнитного поля на текущий по капилляру жидкий кристалл¹³⁹, оказалась при 122° равной: $\eta_1=0,024$, когда молекулы параллельны градиенту скорости течения; $\eta_2=0,092$, когда молекулы параллельны к направлению течения; $\eta_3=0,034$, когда молекулы перпендикулярны вектору градиента скорости течения.

При включении магнитного поля в направлении, параллельном электрическому току, было установлено, что проводимость увеличивается^{144, 145}. Из этого следует, что вещество в жидкокристаллическом состоянии обладает анизотропией электропроводности с максимальным ее значением вдоль длинных осей молекул.

За последнее время анизотропия электропроводности обнаружена и всесторонне изучена у лиотропных жидких кристаллов (анизотропных растворов мыл), ориентированных между стенками неподвижного и вращающегося цилиндров¹⁴⁶⁻¹⁴⁹.

Каст¹⁵⁰ установил, что диэлектрическая постоянная жидких кристаллов в магнитном поле изменяется и изучил ее зависимость от величины приложенного поля¹⁵⁰⁻¹⁵⁵. Вопрос о диэлектрической постоянной рассматривался рядом авторов во многих работах^{8, 150, 155}.

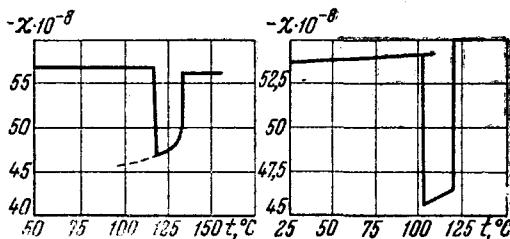


Рис. 16. Коэффициент намагничения как функция от температуры в постоянном магнитном поле. *a* — для *p*-азоксианизола (нematicкое вещество), *b* — для этилового эфира *p*-азоксибензойной кислоты при охлаждении его из изотропного расплава (смектическое вещество).

обнаружена и всесторонне изучена у лиотропных жидких кристаллов (анизотропных растворов мыл), ориентированных между стенками неподвижного и вращающегося цилиндров¹⁴⁶⁻¹⁴⁹.

Каст¹⁵⁰ установил, что диэлектрическая постоянная жидких кристаллов в магнитном поле изменяется и изучил ее зависимость от величины приложенного поля¹⁵⁰⁻¹⁵⁵. Вопрос о диэлектрической постоянной рассматривался рядом авторов во многих работах^{8, 150, 155}.

На рис. 15 приведен график изменения диэлектрической постоянной и диэлектрической анизотропии¹⁵⁶.

Фуа и Руайе¹⁵⁷ нашли, что ПАА диамагнитен, причем в жидкокристаллическом состоянии диамагнетизм меньше, чем в твердом или изотропно-жидком состоянии. Из этого следует, что молекулы обладают анизотропией диамагнетизма.

На рис. 16 показан график изменения коэффициента намагничения в постоянном магнитном поле в зависимости от температуры¹⁵⁸.

Систематические исследования электрических и магнитных свойств жидких кристаллов и структуры их молекул проведены ленинградской школой физиков во главе с Фредериксом¹⁵⁹⁻¹⁶³. Более подробно с изучением свойств жидких кристаллов можно ознакомиться в ранее названных обзорах³⁻¹¹.

Изложенное свидетельствует, что переход в жидкокристаллическое состояние характеризуется существенными изменениями физических свойств системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Reinitzer, Wiener. Monatsh. Chem., **9**, 421 (1889).
2. O. Lehmann, Ztschr. phys. Chem., **4**, 462 (1889).
3. Ю. Вульф, Физика, **1-2**, 1-33 (1915); **1-2**, 5-28 (1916).
4. O. Lehmann, Handbuch d. biologischen Arbeitsmethoden, Berlin, 1922, abt. 3, Teil A, Heft 2, 123-359.
5. G. Friedel, Ann. physique, **19**, 273 (1922).
6. Ch. Mauguin, «Cristaux liquides», Traitée de Chimie Organique, de V. Grignard, **1**, 81-119 (1934).
7. D. Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, 1924.
8. В. Н. Цветков, Уч. зап. Ленинградского гос. пед. ин-та, **10**, 33 (1938).
9. C. Weygand, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Vol. 2, Part III, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1941.
10. G. H. Brown, W. G. Shaw, Chem. Rev., **57**, 1049 (1957).
11. И. Г. Чистяков, Кристаллография, **5**, 962 (1960).
12. Ztschr. Kristallogr., **79**, 1 (1931).
13. Trans. Faraday Soc., **29**, 881 (1933).
14. Disc. Faraday Soc., **25**, 1 (1958).
15. А. В. Шубников, Кристаллография, **5**, 3 (1960).
16. С. С. Халатов, Холестериновая болезнь, Медгиз, 1946.
17. А. П. Волков, Сб. Научн. трудов Ивановского гос. мед. ин-та, **13**, 418 (1957); **18**, 240 (1959).
18. И. Г. Чистяков, Там же, **20**, 215 (1959).
19. Ф. Буден, Вирусы и вирусные болезни растений, ИЛ, 1952.
20. А. В. Шубников, Симметрия, Изд. АН СССР, 1948.
21. А. В. Шубников, Е. Е. Флинт, Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии. Изд. АН СССР, 1940.
22. E. Alexander, K. Heggmann, Ztschr. Kristallogr., **69**, 285 (1928).
23. Н. Н. Неронова, Н. В. Белов, Кристаллография, **6**, 3 (1961).
24. C. Hermann, Ztschr. Kristallogr., **79**, 186 (1931).
25. L. S. Ornstein, W. Kast, Trans. Faraday Soc., **29**, 931 (1933).
26. L. S. Ornstein, Ztschr. Kristallogr., **79**, 426 (1931).
27. H. Zocher, Trans. Faraday Soc., **29**, 945 (1933).
28. C. W. Oseen, Там же, **29**, 883 (1933).
29. F. G. Frank, Disc. Faraday Soc., **25**, 19 (1958).
30. R. Furth, K. Sitte, Ann. physik, **30**, 388 (1937).
31. W. Maier, Naturforsch., **2a**, 458 (1947).
32. W. Maier, A. Saupe, Там же, **13a**, 564 (1958), **14a**, 235 (1959), **15a**, 287 (1960).
33. A. Saupe, Там же, **15a**, 815 (1960).
34. E. Donat, O. Stierstand, Ann. Phys., **17**, 897 (1933).
35. C. Weugand, R. Gabler, J. Prakt. Chem., **151**, 215 (1938); **155**, 332 (1940).
36. Г. Фут, Спр. техн. энциклопедии, **1**, 401 (1928).
37. Landolt-Börnstein, Physik.-Chemische Tabellen, Berlin, **1**, 165 (1923).
38. R. D. Void, M. J. Void, J. Am. Chem. Soc., **61**, 37 (1939).
39. G. Stainsby, R. Farnand, I. E. Puddington, Can. J. Chem., **29**, 838 (1951).
40. R. D. Void, M. Macomber, M. J. Void, J. Am. Chem. Soc., **63**, 168 (1941).

41. D. P. Benton, R. G. Howe, I. E. Puddington, *Can. J. Chem.*, **33**, 1384 (1955).
 42. И. Г. Чистяков, В. А. Усольцева, М. Д. Насырова, Л. И. Ершова, *Изв. ВУЗ, сер. химия и хим. технология*, **6**, 260 (1963).
 43. И. Г. Чистяков, В. А. Усольцева, *Там же*, **4**, 465 (1962).
 44. И. Г. Чистяков, В. А. Усольцева, *Там же*, **4**, 468 (1962).
 45. В. А. Усольцева, И. Г. Чистяков, Сб. ВОИР, г. Иваново, **1**, 67 (1962).
 46. J. D. Bernal, Groatfoot, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 1032 (1933).
 47. G. M. Bennett, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 420.
 48. C. Weygand, R. Gabler, *Ber.*, **71B**, 2399 (1938).
 49. D. Vorländer, *Ztschr. phys. Chem.*, **105**, 211 (1923).
 50. C. Weygand, R. Gabler, *Naturwiss.*, **27**, 28 (1939).
 51. C. Wiegand, *Naturforsch.*, **6b**, 240 (1951).
 52. G. W. Gray, B. Jones, *Nature*, **170**, 451 (1952).
 53. G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 179; **1954**, 683.
 54. C. Weygand, R. Gabler, *Ztschr. physik. Chem.*, **B48**, 148 (1941).
 55. C. Wiegand, *Naturforsch.*, **9b**, 516 (1954).
 56. R. Stormer, Fr. Wodary, *Ber.*, **61B**, 2323 (1928).
 57. G. M. Bennet, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 420.
 58. J. M. McBain, S. S. Marsden, *Acta cryst.*, **1**, 270 (1948).
 59. A. S. C. Lawrence, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 1008 (1933).
 60. H. Sanquist, *Kolloid Ztschr.*, **19**, 113 (1916).
 61. H. M. Меланхолин, *Кристаллография*, **6**, 568 (1961).
 62. H. Zocher, K. Сорег, *Ztschr. physik. Chem.*, **132**, 295 (1928).
 63. P. Gaubert, *C. r.*, **163**, 392 (1915); **197**, 1436 (1933); **198**, 954 (1934).
 64. A. S. C. Lawrence, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 325 (1937).
 65. D. C. Dervician, *Proc. 3rd. Int. Congr. Surface Activity*, **1**, 388 (1957).
 66. A. S. C. Lawrence, *Disc. Faraday Soc.*, **25**, 51 (1958).
 67. D. Vorländer, *Ber.*, **40**, 27 (1907); **70B**, 1202 (1937).
 68. N. Campbell, A. Henderson, D. Taylor, *Mikrochemie. ver. Mikrochim. Acta*, **38**, 376 (1951).
 69. D. Vorländer, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 1913 (1933).
 70. А. Б. Младзевский, *Термодинамика*, Учпедгиз, 1948.
 71. А. Б. Младзевский, *Лекционные демонстрации по физике вып. ГИТТЛ*, 1948.
 72. O. Lehmann, *Physik. Ztschr.*, **11**, 575 (1916).
 73. H. Arnold, H. Sackmann, *Ztschr. Elektrochem.*, **63**, 1171 (1959).
 74. H. Arnold, H. Sackmann, *Ztschr. physik. Chem.*, **213**, 262 (1960); **213**, 137 (1960); **213**, 145 (1960).
 75. J. S. v. d. Linde, *Ber.*, **15**, 913 (1913).
 76. E. Hückel, *Physik. Ztschr.*, **22**, 561 (1921).
 77. W. Kast, *Ann. Physik.* (5) **19**, 571 (1934).
 78. W. Kast, *Там же*, **83**, 418 (1927).
 79. G. W. Stewart, *Phys. Rev.*, **38**, 931 (1931).
 80. G. W. Stewart, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 982 (1933).
 81. *J. Chem. Phys.*, **4**, 231 (1936).
 82. G. W. Stewart, H. R. Letner, *Phys. Rev.*, **47**, 332 (1935).
 83. P. W. Glaman, K. Herrmann, A. H. Krummacher, *Ztschr. Krist.*, **74**, 73 (1930).
 84. J. Faulqueirettes, *Bull. Soc. fabr. Miner. Krist.*, **82**, 171 (1959).
 85. K. Herrmann, A. H. Krummacher, *Ztschr. Physik*, **73**, 419 (1931).
 86. W. Kast, *Там же*, **71**, 39 (1931).
 87. M. de Broglie, E. Friedel, *C. r.*, **176**, 738 (1929).
 88. E. Friedel, *C. r.*, **180**, 269 (1925).
 89. K. Herrmann, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 972 (1933).
 90. K. Herrmann, *Ztschr. Krist.*, **92**, 49 (1935).
 91. K. Herrmann, A. H. Krummacher, *Ztschr. Krist.*, **79**, 134 (1931).
 92. K. Herrmann, A. H. Krummacher, *Ztschr. Physik*, **70**, 758 (1931).
 93. H. Nordseck, F. B. Rosevar, R. H. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **16**, 175 (1948).
 94. A. Scoulios, V. Luzzati, *Nature*, **183**, 1310 (1959).
 95. A. De Bretteville, J. W. McBain, *J. Chem. Phys.*, **11**, 426 (1943).
 96. S. S. Marsden, мл., J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1973 (1948).
 97. S. S. Marsden, мл., J. W. McBain, *J. Chem. Phys.*, **16**, 633 (1948).
 98. S. Ross, J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 296 (1946).
 99. S. S. Marsden, мл., J. W. McBain, *J. Phys. Colloid. Chem.*, **52**, 110 (1948).
 100. J. W. McBain, S. S. Marsden, мл., *Acta cryst.*, **1**, 270 (1948).
 101. V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Scoulios, *Disc. Faraday Soc.*, **25**, 43 (1958).
 102. V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Scoulios, *Nature*, **180**, 600 (1957).
 103. J. D. Bernal, J. Fankuchen, *Nature*, **139**, 923 (1937).

104. J. D. Bernal, J. Fankuchen, J. Gen. Physiol., **25**, 111 (1941).
105. C. Robinson, J. C. Ward, R. B. Beevers, Disc Faraday Soc., **25**, 29 (1958).
106. V. Luzzati, A. Nicolaieff, J. Mol. Biol., **1**, 127 (1959).
107. A. Nicolaieff, A. Mazen-Knobloch, R. Vendrely, V. Luzzati, C. r., **248**, 2805 (1959).
108. R. Hosemann, Ztschr. Physik, **128**, 1 (1950); **128**, 465 (1950).
109. R. Hosemann, Acta Cryst., **4**, 520 (1951).
110. R. D. Spence, H. A. Moses, R. L. Jain, J. Chem. Phys., **21**, 380 (1953).
111. R. D. Spence, H. S. Gutowsky, C. H. Holm, Там же, **21**, 1891 (1953).
112. P. L. Jain, J. C. Lee, R. D. Spence, Там же, **23**, 878 (1955).
113. W. Runyan, A. W. Nolle, Там же, **27**, 1081 (1957).
114. J. H. Muller, R. D. Spence, Там же, **29**, 1195 (1958).
115. H. Lippmann, K. H. Weber, Ann. Physik., **20**, 265 (1957).
116. H. Lippmann, Там же, **7** Folge, **1**, 157 (1958).
117. H. Lippmann, Там же, **7** Folge, **2**, 287 (1958).
118. A. Saupe, W. Maier, Naturforsch., **16a**, 816 (1961).
119. W. H. Bragg, Nature, **133**, 445 (1934).
120. И. Г. Чистяков, Кристаллография, **6**, 479 (1961).
121. P. Chatelain, Bull. Soc. franç. Miner., **50**, 280 (1937); **66**, 105 (1943).
122. P. Chatelain, O. Pellet, Там же, **73**, 154, 195 (1950).
123. J. Falgueirettes, C. r., **234**, 2619 (1952).
124. P. Chatelain, Acta Cryst., **1**, 315 (1948); **4**, 453 (1951).
125. P. Chatelain, C. r., **218**, 562 (1944); **222**, 229 (1946); **224**, 130 (1947); **227**, 136 (1948).
126. R. Freymann, R. Servant, Ann. Phys., **20**, 131 (1945).
127. R. Taschek, D. Williams, J. Chem. Phys., **6**, 546 (1938).
128. F. Stumpf, Ann. Physik., (4) **37**, 351 (1912).
129. W. Maier, G. Englert, Ztschr. Elektrochem., **62**, 1020 (1958).
130. W. Maier, G. Englert, Ztschr. Phys. Chem., N. F., **19**, 168 (1952).
131. K. Mittelung, Там же, **12**, 123 (1957).
132. W. Maier, A. Saupe, Там же, **6**, 327 (1956).
133. R. Schenk, Kristallinische Flüssigkeiten und Flüssige Kristalle Leipzig, 1905.
134. D. Vorländer, Ztschr. Krist., **79**, 61 (1931).
135. W. Ostwald, Там же, **79**, 22 (1931).
136. W. Ostwald, Trans. Faraday Soc., **29**, 1002 (1933).
137. E. Böse, Physik Ztschr., **10**, 230 (1909).
138. G. Becherer, W. Kast, Ann. Physik, **41**, 355 (1942).
139. M. Miezwicz, Nature, **136**, 261 (1935); **158**, 27 (1946).
140. В. Н. Цветков, Г. М. Михайлов, ЖЭТФ, **7**, 1399 (1937).
141. В. Н. Цветков, Г. М. Михайлов, Acta Physicochimica URSS, **8**, 77 (1938).
142. Г. М. Михайлов, В. Н. Цветков, ЖЭТФ, **7**, 597 (1939).
143. Г. М. Михайлов, В. Н. Цветков, Acta Physicochimica URSS, **10**, 415 (1939); **9**, 139 (1939); **10**, 776 (1939).
144. T. Svedberg, Ann. Physik, **44**, 1121 (1914).
145. P. J. Bouma, Arch. neerl. sc. et nat. (III A) **14**, 219 (1933).
146. K. Heckmann, Naturwiss., **18**, 478 (1933).
147. K. Heckmann, K. G. Gotz, Ztschr. Elektrochem., **62**, 281 (1958).
148. K. G. Gotz, K. Heckmann, J. Coll. Sci., **13**, 266 (1958).
149. G. Schwarz, Ztschr. Phys., **145**, 563 (1956).
150. W. Kast, Ann. Physik, **83**, 391 (1927).
151. W. Kast, Ztschr. Krist., **79**, 176 (1931).
152. W. Maier, Naturforsch., **2a**, 458 (1947).
153. W. Maier, G. Baumgärtner, Там же, **7a**, 172 (1952).
154. E. F. Carr, R. D. Spence, J. Chem. Phys., **22**, 1481 (1954).
155. E. F. Carr, Там же, **26**, 420 (1957).
156. W. Maier, G. Meier, Naturforsch., **16a**, 470 (1961).
157. G. Foix, L. Royer, C. r., **180**, 1912 (1925).
158. G. Оех, Trans. Faraday Soc., **29**, 958 (1933).
159. B. Фредерикс, А. Рельева, Ztschr. Physik, **42**, 532 (1927).
160. B. Фредерикс, В. Золина, Ztschr. Krist., **79**, 255 (1931).
161. B. Фредерикс, В. Золина, Trans. Faraday Soc., **29**, 919 (1933).
162. B. Фредерикс, В. Цветков, Acta Physicochimica URSS, **3**, 879 (1935).
163. B. Фредерикс, Г. Михайлов, Там же, **5**, 451 (1936).
164. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. Изд. АН СССР. 1963.