

УДК 548.0

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Зоркий П. М., Тимофеева Т. В., Полищук А. П.

Подведены итоги структурных (в основном рентгенографических) исследований термотропных жидкокристаллических мезофаз. Рассмотрена и уточнена классификация мезофаз. В основном обсуждается строение жидких кристаллов, образованных стержнеобразными молекулами (каламитические мезофазы). Вместе с тем описаны мезофазы нового типа, в которых присутствуют колончатые ассоциаты молекул, объединенных водородными связями.

Библиография — 141 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1971
II. Структурная классификация каламитических мезофаз	1973
III. Нематические мезофазы	1980
IV. Смектические фазы A и C	1985
V. Смектические фазы с высокой степенью упорядоченности	1995
VI. Кубические фазы	2005
VII. Фазы с колончатыми H-ассоциатами	2006

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области жидких кристаллов (ЖК) начались еще в прошлом веке [1, 2] и уже перешагнули свой столетний юбилей. В настоящее время они достигли поразительного размаха, однако рост числа и объема этих работ не был плавным. Только около 25 лет назад стало ясно, что ЖК отнюдь не экзотический феномен; они широко распространены в живой и неживой природе и нашли многочисленные практические применения в технике, медицине, а в последние годы и в химии (в качестве ориентирующего растворителя при исследовании спектров ЯМР и при проведении топохимических реакций). Важно также отметить, что интенсивное изучение ЖК привело к формированию теоретических представлений, составляющих неотъемлемую и важнейшую часть современной физической химии.

Как и в других областях химии, чрезвычайно важными здесь оказались структурные данные. Сейчас уже можно констатировать, что в рамках структурной химии выделился самостоятельный раздел, именуемый «строение мезофаз»¹.

Уже на ранних этапах изучения ЖК сформировалось их деление по степени и характеру упорядоченности молекул на нематики, смектики и холестерики [2]. Таким образом, структурные представления изначально играли важную роль в исследованиях ЖК, хотя во многих случаях описание структуры страдало отсутствием четкости и конкретности, а иногда вступали в противоречие с физико-химическими данными и принципом плотной упаковки молекул. Сохраняя, как и жидкости, значительную степень беспорядка, жидкокристаллические фазы, конечно, не могут быть структурно охарактеризованы с той же степенью де-

¹ Термин «мезофаза» в последнее время часто используется, как синоним термина «жидкий кристалл»; такое употребление этих понятий оказалось удобным и для целей нашего обзора. Однако следует иметь в виду, что понятию «мезофаза» иногда придают более широкий смысл, включая сюда разнообразные частично неупорядоченные (и частично упорядоченные) фазы, занимающие промежуточное положение между идеальными кристаллами и изотропными жидкостями [3].

тальности, что и твердые кристаллы. Но статистический характер их строения отражает объективную реальность, а следовательно, в принципе должен быть описан в каждом конкретном случае вполне определенно, хотя и на статистическом языке. По сравнению с жидкостями экспериментальные дифракционные методы дают здесь гораздо более богатую информацию, хотя, как и в случае жидких фаз, детали строения отдельных молекул остаются вне досягаемости.

Систематический анализ структурных аспектов исследований ЖК, выполненных в основном за последние 25 лет, составляет содержание настоящего обзора. Отметим, что жидкокристаллические фазы подразделяют на термотропные (возникающие из жидкостей или кристаллов при изменении температуры) и лиотропные (образующиеся в растворах). В данном обзоре рассматриваются только первые из них.

Долгое время считалось, что в роли мезогенов, т. е. соединений, способных существовать в термотропном жидкокристаллическом состоянии, выступают только вещества со стержнеобразными молекулами (так называемые каламитические мезофазы). Однако в 1977 г. стали известны [4] ЖК, образованные дискоидными молекулами, а в 1987 г. были описаны жидкокристаллические фазы, состоящие из чашеобразных молекул [5]. Нет сомнений в том, что со временем будут обнаружены и другие типы мезогенов. Но обычно, говоря о ЖК, подразумевают именно каламитические мезофазы. Главным образом о них и пойдет речь в настоящем обзоре (структуре дискотических мезофаз мы предполагаем посвятить отдельную статью).

В стержнеобразной молекуле можно выделить длинную ось, обозначаемую L . Вектор, указывающий среднее направление таких осей, называется директором (это понятие наиболее полезно для нематических мезофаз). По-видимому, каламитическую мезофазу можно определить, как жидкий кристалл, структура которого считается достаточно полно охарактеризованной, если описаны (с учетом статистики) расположения молекулярных осей L . Это определение соответствует представлению молекул в виде цилиндров с круговым сечением. Однако в некоторых важных случаях (для уплощенных молекул) такое описание структуры нельзя считать достаточным, и приходится представлять молекулы в виде цилиндров с эллиптическим сечением. Тогда к числу структурных параметров добавляются углы, характеризующие ориентацию эллипсов, перпендикулярных оси L .

Жидкие кристаллы — это практически всегда молекулярные соединения, однако, по сравнению с молекулярными кристаллами жидкокристаллические фазы обладают рядом особенностей. Помимо существенно статистического характера структуры для ЖК весьма характерно доменное строение. По-видимому, домены с когерентными границами достаточно часто присутствуют и в твердых молекулярных кристаллах (чаще, чем это обычно предполагается [6]). Но если для твердых кристаллов это все же нетипично, то в ЖК домены наблюдаются как правило. При этом они легко перестраиваются и меняют свою ориентацию под действием внешних факторов, в частности, электрического и магнитного полей.

Часто в жидкокристаллическом веществе домены располагаются совершенно хаотически. В электрическом или магнитном поле они упорядочиваются, что приводит к образованию так называемых ориентированных мезофаз. Именно такие фазы обычно являются объектами рентгенографических исследований. И если для твердых кристаллов влияние внешнего поля (и даже температуры) на структуру изучается относительно редко (в широком масштабе такие работы только начали разворачиваться), то для ЖК исследования структуры как функции напряженности поля и температуры уже давно стали вполне обычными.

При изучении строения ЖК важно иметь в виду, что их структура имеет динамический характер. В принципе задача состоит в том, чтобы дать конкретное описание не только среднего расположения молекул, сохраняющегося в течение более или менее продолжительного времени,

но и описать динамику структуры — колебательные и ротационные движения молекул, а также их диффузию и переходы из одного молекулярного агломерата в другой. Однако пока имеющаяся информация в основном касается усредненной статической структуры ЖК; сведения о ней дают оптические, дилатометрические и другие физико-химические исследования, но, главный источник структурной информации — это рентгенография, в частности оптическое моделирование дифракционной картины. Сведения о динамике молекул дают ЯМР и эксперименты по квазиупругому рассеянию нейтронов².

II. СТРУКТУРНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАЛАМИТИЧЕСКИХ МЕЗОФАЗ

Первая классификация ЖК, имеющая структурную подоплеку, была предложена в 1922 г. Фриделем [2], который подразделил 42 известные ему жидкокристаллические вещества на нематические, смектические и холестерические. Особенностью нематических ЖК является то, что молекулы в них располагаются приблизительно параллельно, т. е. они характеризуются приблизительно параллельной ориентацией длинных осей. В смектических ЖК молекулы также приблизительно параллельны, но сверх того они расположены в параллельных слоях. Локальная структура холестерической мезофазы аналогична структуре нематика, однако для холестерических ЖК характерно постепенное изменение ориентации вектора L в пространстве, приводящее к спиральной упорядоченности, в результате чего такие кристаллы являются оптически активными.

Последующие исследования показали, что в свойствах и строении смектических фаз наблюдается значительное многообразие. Это привело к подразделению смектитов на типы A, B, C, D, E, F и G , предложенному Закманом и Демусом [8]. В основу этой классификации были положены экспериментальные данные о смешиваемости мезофаз, однако из рентгенографических исследований [9] к тому времени уже было известно, что критерию смешиваемости соответствуют вполне определенные структурные характеристики. В дальнейшем стало возможно с помощью рентгеноструктурных исследований вполне конкретно охарактеризовать каждый из типов $A—G$, а также добавить сюда типы H, I, J, K .

Для описания таких типов структуры, вообще говоря, недостаточно представления о молекулах как о стержнях с цилиндрической симметрией. Более адекватной является модель цилиндра с эллиптическим сечением или ленты, а в некоторых случаях необходимо также принимать во внимание неэквивалентность двух сторон этой ленты. В простейшем варианте структуру смектиков разного типа обычно описывают, не принимая во внимание полярность молекул и возможность образования димеров. Кроме того, предполагается, что смектическая фаза состоит из «монослоев», т. е. центры тяжести молекул, образующих слой, лежат приблизительно в одной плоскости и толщина слоя d определяется длиной молекулы l ($d = l \cos \varphi$, где φ — угол между осью L и нормалью к слою).

При описании и классификации структуры «монослойных» смектиков обычно принимают во внимание характер упаковки молекул в слое, наличие или отсутствие наклона молекул по отношению к нормали слоя ($\varphi = 0$ или $\varphi \neq 0$), наличие или отсутствие корреляции при наложении слоев. Различают четыре типа упаковки молекул в слое: 1) неупорядоченная, 2) «гексатическая» (имеется лишь ближний порядок), 3) гексагональная, 4) паркетная³. Согласно монографии [10], в которой подведены итоги структурных исследований смектических фаз, это дает сле-

² Так, в работе [7] этим методом была обнаружена диффузия молекул в направлении, перпендикулярном смектическим слоям.

³ В англоязычной литературе паркетную упаковку принято обозначать термином «herringbone».

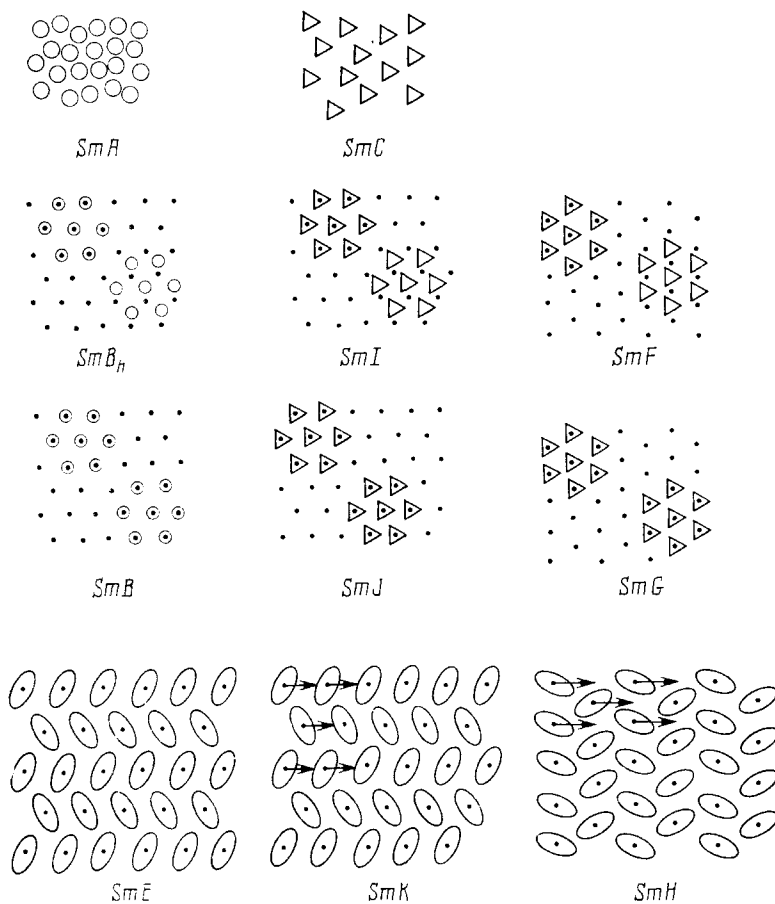


Рис. 1. Расположение молекул в смектических слоях [10]

дующую систематику известных смектиков (подчеркнуты обозначения фаз, в которых имеется корреляция при наложении слоев):

Упаковка в слое	$\varphi=0$	$\varphi' \neq 0$	$\varphi'' \neq 0$
Неупорядоченная	SmA	SmC	
«Гексатическая»	SmB_h	SmI	SmF
Гексагональная	SmB	$SmJ(G')$	SmG
Паркетная	SmE	$SmK(H')$	SmH

Этой таблице соответствует рис. 1, заимствованный из книги [10], на котором схематически изображена упаковка молекул в смектических слоях. Здесь кружками обозначены вертикально расположенные молекулы, эффективная симметрия которых является цилиндрической благодаря статистическому характеру азимутальных ориентаций (или из-за доменной структуры слоя, о которой говорится ниже). Треугольниками обозначены наклонные молекулы с цилиндрической симметрией (в случае молекул с эллиптическим эффективным сечением наклон их длинных осей изображен стрелками). Различаются два варианта наклона молекул по отношению к ячейке слоя (φ' и φ''), что дает два ряда «наклонных» смектиков ($I—J—K$ и $F—G—H$). Рис. 2 дает более наглядное представление о расположении молекул в объеме некоторых смектиков.

Следует подчеркнуть, что изображения строения слоев в гексатических фазах на рис. 1 имеют весьма условный смысл. В действительности здесь подразумевается следующее. В отличие от гексагональной и паркетной упаковок, в которых расположение центров тяжести молекул характеризуется дальним позиционным порядком (хотя и не столь совершенным, как в истинных кристаллах), в гексатических фазах на-

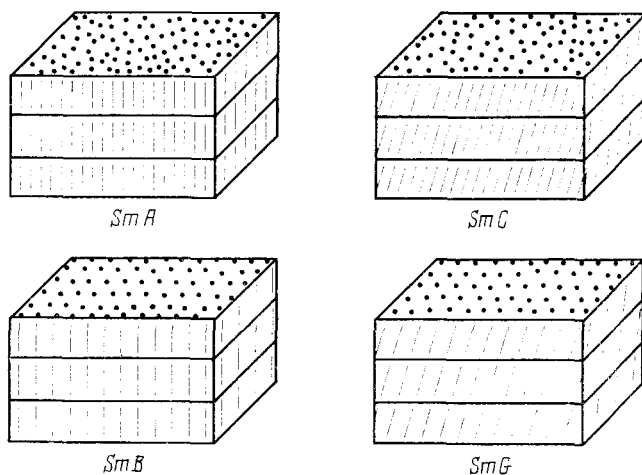


Рис. 2. Схематическое изображение расположения молекул в некоторых смектиках

блюдается лишь ближний позиционный порядок, причем молекулярное координационное число 6 оказывается наиболее вероятным; поэтому симметрия ближайшего окружения молекулы в слое является гексагональной или псевдогексагональной. Вместе с тем, в этих фазах имеется своеобразный дальний ориентационный порядок (в англоязычной литературе *bond-orientational order*), который состоит в том, что все координационные шестиугольники ориентированы приблизительно одинаково. В принципе возможны аналогичные фазы с ближней упорядоченностью иного типа («тетратические» и т. п.), однако в известных рентгенографических исследованиях такие фазы не упоминаются.

Представленная классификация дает удовлетворительное описание экспериментальных данных о строении смектических мезофаз. Имеется, однако, некоторая неопределенность в структурной характеристике *SmI* (этот вопрос будет рассмотрен позже в гл. V). Необходимо также отметить, что структурное описание иногда вступает в противоречие с экспериментальными данными о смешиваемости жидкокристаллических фаз. По-видимому, смешиваемость или несмешиваемость двух смектиков не всегда однозначно свидетельствует о сходстве или различии их структуры. Окончательный вывод следует делать только на основании специальных структурных исследований.

Недостаток описанной систематики заключается в том, что она лишь воспроизводит экспериментально обнаруженную картину строения смектиков (точнее, набор моделей, который использовался при интерпретации экспериментальных данных); здесь отсутствует возможность предсказания еще не открытых, но в принципе осуществимых структур.

Более априорный характер имеет систематика де Фриза [11], которая в работе [12] была распространена и на лиотропные мезофазы. В качестве основы строения смектических слоев здесь принимается паркетный мотив расположения молекул, обозначаемый символом «2», однако, учитывается также возможность реализации при достаточно высоких температурах динамических структур, в которых происходит спонтанное кооперативное изменение азимутальной ориентации, в результате которого структура, схематически изображенная на рис. 3, а, переходит в структуру, показанную на рис. 3, б, и обратно. Рентгенографически регистрируется суммарная статистическая структура (рис. 3, в), которая обозначается символом *m*. Кроме того, согласно де Фризу возможна структура с тремя переходящими друг в друга азимутальными ориентациями молекул (рис. 4), эффективно имеющая гексагональную симметрию (символ «6»). К этому добавляется статистическая структура с нефиксированной азимутальной ориентацией молекул, обозначаемая символом ∞ .

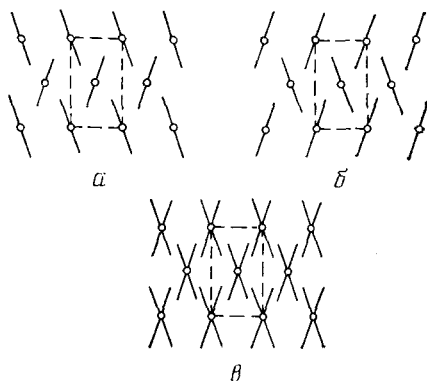


Рис. 3

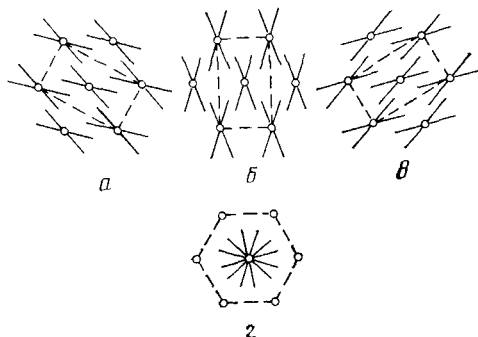


Рис. 4

Рис. 3. Строение слоев 2 и m по де Фризу [11]: $a, б$ — два эквивалентных паркетных мотива, $в$ — суммарная (рентгенографически регистрируемая) структура, в которой варианты a и $б$ одинаково вероятны

Рис. 4. Образование статистических слоев по де Фризу [11]: $a, б, в$ — три эквивалентные ориентации слоев m , $г$ — суммарная структура

Строение смектической мезофазы в целом де Фриз описывает с помощью трехпозиционного символа, где в первой позиции указывается тип упаковки молекул в слое ($2, m, 6$ или ∞), во второй позиции — отсутствие или наличие наклона директора по отношению к плоскости слоя (∞ или m), в третьей позиции — отсутствие или наличие корреляции при наложении слоев (0 или 1). В итоге получается 14 типов строения смектиков, представленных в табл. 1. Девять из них де Фриз отождествляет с описанными в литературе типами смектиков; два типа (SmX и $Sm(X)$), согласно указанию, имеющемуся в работе [11], были обнаружены в работах де Фриза и сотр.; три типа ($6m1, 2\infty 0, 2m0$), по-видимому, не были пока идентифицированы.

Следует, однако, отметить, что имеются расхождения между трактовкой де Фриза и описанной выше структурной систематикой смектических фаз [10]. Прежде всего, это касается гексатических структур, которые, согласно де Фризу, представляют собой пятый вариант упаковки молекул в слое и, таким образом, должны рассматриваться как дополнение к 14 типам, перечисленным в табл. 1. Вместе с тем в монографии [10] типы SmB, SmI и SmF трактуются как гексатические фазы (см. также гл. V). Соответственно интерпретация типов SmI и SmG как фаз со строением, отвечающим символам $mm0$ и $mm1$, расходится с описанием этих фаз в работе [10]. Заметим также, что в систематике де Фриза не находят отражения разные варианты наклона молекул по отношению к ячейке слоя.

Таблица 1

Типы смектических мезофаз (по де Фризу)

Тип упаковки молекул в слое	Смектические мезофазы			
	Прямые слои (∞)		Наклонные слои (m)	
	0	1	0	1
∞	$\infty\infty 0$ (SmA)	—	$\infty m0$ (SmC)	—
6	$6\infty 0$ (SmB)	6×1 ($Sm(B)$)	$6m0$ (SmF)	$6m1$ —
m	$m\infty 0$ (SmX)	$m\times 1$ ($Sm(X)$)	$mm0$ (SmI)	$mm1$ (SmG)
2	$2\infty 0$ —	2×1 (SmE)	$2m0$ —	$2m1$ (SmH)

Кроме того, предполагаемая де Фризом реализация двух или трех спонтанно превращающихся друг в друга ориентаций противоречит принципу плотной упаковки, который, надо думать, применим не только к кристаллам, но и к жидkokристаллическому состоянию. Более вероятной моделью строения слоев, обозначаемых символами *b* и *m*, является доменная структура (см. рис. 27), в которой границы доменов могут мигрировать спонтанно или под действием внешних факторов; в слое типа *b* сосуществуют три ориентации доменов, в слое типа *m* — две ориентации.

Еще одно обстоятельство, которое, по нашему мнению, следовало бы учесть в априорной систематике смектических фаз, заключается в следующем. Как известно из органической кристаллохимии [13, 14], для

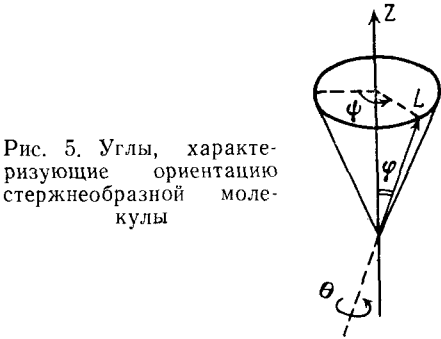


Рис. 5. Углы, характеризующие ориентацию стержнеобразной молекулы

упаковки молекул наряду с паркетным мотивом (слои с симметрией P_12_1 , P_1c и P_12_1/c) весьма характерна примитивная укладка с косоугольной ячейкой (слои с симметрией P_11 или $P_1\bar{1}$). Если обозначить этот способ упаковки молекул в слое символом «1» и рассмотреть, как это делает де Фриз, возможные варианты строения смектика с косоугольной плоской ячейкой, получится еще четыре типа смектических фаз: $1\infty 0$, $1m0$, $1\infty 1$, $1m1$. До сих пор в рентгенографических исследованиях смектики такого рода не обнаруживались. Однако это, по-видимому, связано не с тем, что они не имеют места в рассмотренных системах, а с тем, что принятые при расшифровке рентгенограмм более симметричные модели достаточно хорошо согласовались с экспериментальными данными. Однако при повышении точности рентгенографического эксперимента возможно найдутся фазы, дифракционная картина которых сможет быть удовлетворительно интерпретирована лишь на основе косоугольной структуры смектических слоев.

Представляется целесообразным дополнить охарактеризованные выше классификационные схемы параметрическим описанием различ-

Таблица 2

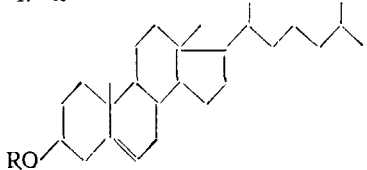
Характеристические структурные параметры мезофаз различного типа

Тип мезофазы	Обозначение	Фиксированные параметры
Нематики	<i>N</i>	$\varphi=0, D$
Смектики	<i>SmA</i>	$\varphi=0, D, d$
неупорядоченные	<i>SmA_C</i>	φ, D, d
гексатические	<i>SmC</i>	φ, ψ, D, d
	<i>SmB_h</i>	$\varphi=0, a'=b', \gamma=120^\circ, d$
	<i>SmI</i>	$\varphi, \psi=0, a'=b', \gamma=120^\circ, d$
	<i>SmF</i>	$\varphi, \psi=90^\circ, a'=b', \gamma=120^\circ, d$
с трехмерной упорядоченностью	<i>SmB</i>	$\varphi=0, a=b, c, \gamma=120^\circ$
	<i>SmG</i>	$\varphi, \psi=0, a=b, c, \gamma=120^\circ$
	<i>SmI</i>	$\varphi, \psi=90^\circ, a=b, c, \gamma=120^\circ$
	<i>SmE</i>	$\varphi=0, \theta=0, 180^\circ, a, b, c$
	<i>SmK</i>	$\varphi, \psi=0, \theta=0, 180^\circ, a, b, c$
	<i>SmH</i>	$\varphi, \psi=90^\circ, \theta=0, 180^\circ, a, b, c$

Перечень рентгенографически исследованных каламитических мезогенов

Соединение	Название, краткое обозначение соединения	Формула *
I	4- <i>n</i> -Октил-4'-цианобифенил	$C_8H_{17}-C_6H_4-C_6H_4-CN$
II	Алкоксицианобифенил	$RO-C_6H_4-C_6H_4-CN$
III	<i>n</i> -Алкил-4'- <i>n</i> -алкоксибифенил-4-карбоксилат	$R'O-C_6H_4-C_6H_4-COOR$
IV	Бицикло[2.2.3]октан-1 α -пентил-4 α - <i>n</i> -цианофенил	$C_5H_{11}-C_6H_{12}-C_6H_4-CN$
V	4'- <i>n</i> -Алкокси-3'-нитробифенилкарбоновая кислота	$RO-(NO_2)C_6H_3-C_6H_4-COOH$
VI	4'- <i>n</i> -Алкокси-3'-цианобифенилкарбоновая кислота	$RO-(CN)C_6H_3-C_6H_4-COOH$
VII	Алкилцианотрифенил	$R-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-CN$
VIII	1- <i>n</i> -Гептил-4-цианобифенилциклогексан	$C_7H_{15}-C_6H_{10}-C_6H_4-C_6H_4-CN$
IX	1- <i>n</i> -Пентил-4-этилбифенилциклогексан	$C_5H_{11}-C_6H_{10}-C_6H_4-C_6H_4-C_2H_5$
X	1- <i>n</i> -Пентил-4- <i>X</i> -бифенилциклогексан	$C_5H_{11}-C_6H_{10}-C_6H_4-C_6H_4-X$, $X = Cl, Br, CN, C_2H_5$
XI	Цианобифенилпентилбициклооктан	$C_5H_{11}-C_8H_{12}-C_6H_4-C_6H_4-CN$
XII	4-Алкоксибензильден-4'-алкиланилин	$RO-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-R'$
XIII	<i>N</i> -4-Цианобензильден-4'-алкиланилин	$CN-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-R$
XIV	<i>N</i> -4-Цианобензильден-4'-октилоксианилин	$CN-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-OC_8H_{17}$
XV	<i>N</i> -(4- <i>n</i> -Децилоксибензильден)-4-(2'-метилбутил)-циннамат	$C_{10}H_{21}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CH-COO-CH_2-CH(CH_3)-C_2H_5$
XVI	4-Фенилбензильден-4'-амино- <i>n</i> -пентилциннамат	$C_6H_5-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CH-COO-C_5H_{11}$
XVII	(<i>R</i>)-2-Хлорпропил-4-гексилоксибензильден-4'-аминоциннамат	$C_6H_{13}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CH-COO-CH_2-CHCl-CH_3$
XVIII	4-(4- <i>n</i> -Алкоксибензильден-амин)-4'-цианобифенил (<i>n</i> =7, ГОБАЦБ; <i>n</i> =8, ООБАЦБ)	$RO-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-C_6H_4-CN$
XIX	4-Нитрофенил-4'-октилоксибензоат	$C_8H_{17}O-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-NO_2$
XX	4-Цианофенил-4'-октилбензоат	$C_8H_{17}-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-CN$
XXI	4-Бутоксифенил-4'-децилоксибензоат	$C_{10}H_{21}O-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-OC_4H_9$
XXII	4-Цианобифенил-4'-гептилфенилбензоат	$C_7H_{15}-C_6H_4-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-C_6H_4-CN$
XXIII	4-Пентоксифенил-4'-октилоксифенилбензоат	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-OC_5H_{11}$
XXIV	4-Изопентилфенил-4'-октилоксифенилбензоат	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-CH_2CH(CH_3)C_2H_5$
XXV	<i>n</i> -Азоксисалкоксибензол (<i>n</i> =1, ПАА)	$RO-C_6H_4-N(O)=N-C_6H_4-OR$
XXVI	Этил- <i>n</i> -азоксисбензоат	$C_2H_5O-CO-C_6H_4-N(O)=N-C_6H_4-CO-OC_2H_5$
XXVII	1-Гептил-4- <i>n</i> -цианофеноксиметилциклогексан	$C_7H_{15}-C_6H_{10}-CH_2-O-C_6H_4-CN$
XXVIII	4- <i>n</i> -Пентилбензол-4'- <i>n</i> -тетрадецилокситиобензоат	$C_5H_{11}-C_6H_4-S-CO-C_6H_4-O-C_{14}H_{29}$
XXIX	4-Алкил-4'-цианостильбен	$R-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-CN$
XXX	4-Ацетил-4'- <i>n</i> -алканойлксиазобензол	$R'-CO-C_6H_4-N=N-C_6H_4-O-CO-R$
XXXI	Этиловый эфир <i>n</i> -анизоламинокоричной кислоты	$CH_3O-C_6H_4-NH-C_6H_4-CH=CH-COO-C_2H_5$
XXXII	бис-(4- <i>n</i> -Гексилоксифенил)ртуть	$C_6H_{13}O-C_6H_4-Hg-C_6H_4-OC_6H_{13}$

Таблица 3 (окончание)

Соединение	Название, краткое обозначение соединения	Формула *
XXXIII	1,2-бис-(4- <i>n</i> -Алкоксибензоил)гидразин	$\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}$
XXXIV	4-Нонилоксифенил-4'-нитробензоилоксибензоат	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
XXXV	4-Гексилфенил-4'-цианобензоилоксибензоат	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
XXXVI	<i>транс</i> -1,4-ди-(<i>n</i> -октилоксибензоат)циклогексан	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_8\text{H}_{17}$
XXXVII	2-Алкил-1,4-ди-(4'- <i>n</i> -октилоксибензоат)бензол	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_8\text{H}_{17}$
XXXVIII	Терефталиден-бис-4- <i>n</i> -алкиланилин ($n=4$, ТББА; $n=5$, ТБПА; $n=10$, ТБДА)	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$
XXXIX	бис-(4'- <i>n</i> -Алкоксибензидин)-1,4-фенилендиамин	$\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}$
XL	α -Бензолазо-(метоксибензидин- α' -нафтиламин)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
XLI	бис-(4'- <i>n</i> -Алкоксибензол)-2-хлор-1,4-фенилендиамин	$\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}$
XLII	4- <i>n</i> -Октилоксибензоилокси-4'-цианостильбен	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
XLIII	4- <i>n</i> -Алкоксибензоилокси-4'-цианоазобензол	$\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
XLIV	Стеарат таллия	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}-\text{Ti}^+$
XLV	Алкоанат холестерина	

* Здесь $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{R}' = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$.

ных типов жидкокристаллических структур. Такое описание позволит перечислить структурные параметры, фиксированное значение которых определяет тип жидкокристаллической фазы. Преимуществом такого подхода, кроме его количественной конкретности, является то, что он позволяет рассматривать полиморфные превращения жидкокристаллических фаз как «размораживание» (или «замораживание») отдельных степеней свободы молекул. Тем самым открывается путь к количественному энергетическому анализу мезоморфизма.

К числу параметров, характеризующих структуру каламитического ЖК, относятся 1) углы φ , ψ и θ , которые описывают положение длинной оси молекулы и ее азимутальную ориентацию (рис. 5), 2) расстояние между осями соприкасающихся молекул D , 3) для смектических фаз — толщина слоя d . В случае высокоупорядоченных смектиков расстояния между молекулами определяются параметрами двумерной решетки a и b (для гексатических фаз параметрами ближайшего окружения a' и b'); в случае смектиков с трехмерной упорядоченностью, которые в литературе иногда условно называют «кристаллическими», толщина слоев определяется периодом c . В табл. 2 для каждого типа ЖК перечислены параметры, которые позволяют описать основные особенности структуры.

Более детальная характеристика структуры требует учета реальной конформации и указания способа выбора оси L . Кроме того, при исследовании строения конкретных мезофаз часто приходится сталкиваться с образованием димерных молекулярных агломератов (обычно их называют «димерами», хотя это расходится с химическим толкованием дан-

ного термина) и с «бислойными» структурами. (Эти вопросы будут рассмотрены позже.)

Следует также учитывать особенности структуры ЖК, которые возникают в наклонных ($\varphi \neq 0$) смектиках в связи с хиральностью молекул [15]. В этом случае образуются оптически активные мезофазы SmC^* , SmI^* , SmF^* , в которых при наложении слоев из хиральных молекул наблюдается спиральное закручивание, а также мезофазы SmI^* , SmG^* , SmK^* и SmH^* , в которых такого закручивания нет [10] (оптическая активность вещества обусловлена хиральностью молекул).

В табл. 3 перечислены каламитические мезогены, для которых имеются рентгенографические данные. Они расположены в определенной последовательности (по химическим признакам). В таблице даны название соединения или группы гомологов и соответствующая структурная формула. В некоторых случаях приведены сокращенные буквенные обозначения соединений, встречающиеся в литературе.

В каламитических мезогенных молекулах обычно присутствуют следующие характерные фрагменты: а) жесткие циклические ядра (остатки бензола, циклогексана, адамантана, гетероциклов); б) мостики, соединяющие эти ядра ($-\text{CH}=\text{N}-$, $\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ и др.); в) радикалы, присоединенные к ядрам (чаще всего алкил- или алкоксигруппа). В табл. 3 соединения расположены в следующем порядке: 1) молекулы, не содержащие мостиков (одноядерные, двоядерные и т. д.) (I—XI); 2) молекулы с одним мостиком (двоядерные, трехъядерные и т. д.) (XII—XXXIII); 3) молекулы с двумя мостиками (XXXIV—XLIII); 4) прочие (XILIV, XILV).

III. НЕМАТИЧЕСКИЕ МЕЗОФАЗЫ

Хаотическое расположение доменов в неориентированных нематиках приводит к тому, что их рентгенограммы мало отличаются от рентгенограмм жидкостей. Ориентированная нематическая мезофаза обычно дает рентгенограмму, подобную показанной на рис. 6. Такие рентгенограммы были получены для соединения (XXV, $n=1$, ПАА) Кастом [16] (в переменном электрическом поле), а затем Костериным и Чистяковым [17, 18] (в постоянных и переменных полях). Здесь наблюдаются экваториальные и меридиональные рефлексы. Первые обычно представлены одной или двумя парами интенсивных серповидных дуг и обусловлены приблизительно параллельной ориентацией длинных осей молекул (L). Положение экваториальных рефлексов на рентгенограмме позволяет определить среднее расстояние между длинными осями соседних параллельных молекул (D). Меридиональные рефлексы указывают на существование периода a в расположении центров тяжести молекул по направлению директора n . Это означает, что в нематической мезофазе присутствуют цилиндрические ряды молекул (струны) [19], вытянутые вдоль n (рис. 7). При наличии параллельной ориентации осей L такое расположение является естественным выражением стремления к компактной упаковке. Разумеется, струны существуют лишь в пределах некоторых молекулярных кластеров (пачек). Ширина меридиональных рефлексов определяется средним числом молекул в струне.

Молекула ПАА обладает отрицательной диэлектрической анизотропией $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$ (минимальная величина ϵ в направлении длинной оси молекулы с дипольным моментом, образующим угол 57° с этой осью [20]). Поэтому в электрическом поле эти молекулы стремятся расположиться так, чтобы их оси L были перпендикулярны вектору напряженности ($n \perp E$). Вместе с тем в электрическом поле возникает поток обычно присутствующих в веществе примесных ионов, также оказывающий ориентирующее действие, но приводящий к параллельному размещению осей L вдоль силовых линий ($n \parallel E$) [21, 22]. Окончательный результат определяется конкуренцией этих двух факторов и зависит от величины напряженности поля. В работе [17] представлен набор рентгенограмм мезофазы ПАА при различных напряженностях постоянного поля, из

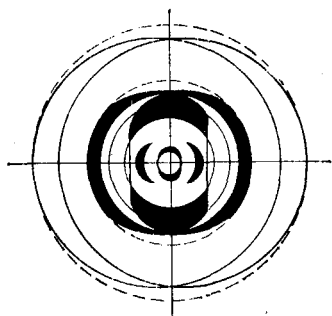


Рис. 6

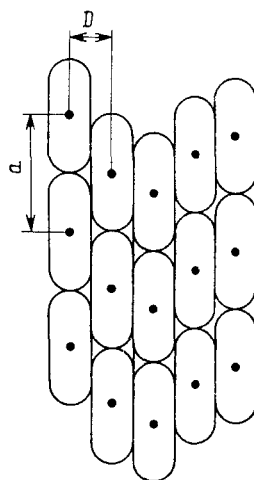


Рис. 7

Рис. 6. Схема расположения рефлексов на рентгенограмме ПАА (напряженность поля 4000 В/см, температура 123° С) [17]

Рис. 7. Схема расположения молекул в нематической мезофазе

которого видно, что при $E=50$ В/см сказывается лишь ориентирующее действие поля ($\mathbf{n} \perp \mathbf{E}$), а при $E > 10$ В/см превалирует ориентирующее действие потока ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{E}$). Аналогичные рентгенограммы были получены [23] для нематических образцов соединения (XL).

Естественно, рис. 7 дает сильно идеализированное представление о строении нематических мезофаз. Относительно слабые интенсивности меридиональных рефлексов указывают на то, что не все молекулы образуют периодические струны, а слабость экваториальных рефлексов и их вертикальное уширение свидетельствуют об отклонении ориентации длинных осей молекул от строго параллельной. В работах [17, 18, 23] построены функции распределения молекул по ориентациям и функции радиального распределения атомов в направлении директора. Авторы этих работ указывают также, что ими обнаружены три преимущественных способа относительной азимутальной ориентации молекул, которым соответствуют различные значения D (D_1 — бензольные кольца соседних молекул лежат в одной плоскости и соприкасаются торцами, D_2 — соприкасающиеся бензольные кольца взаимно перпендикулярны, D_3 — бензольные кольца соседних молекул параллельны). Для ПАА эти величины оказались равными 6,2; 5,4 и 3,6 Å в поле с напряженностью 200 В/см и 7,0; 5,3 и 3,6 Å в поле с напряженностью 400 В/см. Аналогичные результаты получены для нематической фазы соединения (XL). Эти данные указывают на отклонение эффективной формы молекулы от цилиндрической.

Дифракционная картина, сходная с описанной выше, получается и для холестерических фаз, в которых ближайшее окружение молекул приблизительно такое же, как в нематической фазе. В частности, это наблюдалось для образцов производных холестерина ((XLV), $n=8$ и 13), не подвергавшихся специальному ориентирующему воздействию, но, очевидно, обладавших значительной степенью ориентации [24], и образцов, ориентированных путем постоянной сдвиговой деформации (соприкосновение образца с вращающимся стержнем) [25].

Более сложная дифракционная картина была получена для ориентированных нематических мезофаз гомологов соединений (XXV) и (XLI) [26–28]. Рентгенограмма, характерная для этих фаз, представлена на рис. 8. Здесь первый меридиональный рефлекс имеет вид гантели, а второй меридиональный рефлекс расщеплен. Такой вид меридио-

Рис. 8. Схематическое изображение рентгенограммы нематика с расщеплением меридиональных рефлексов [38]

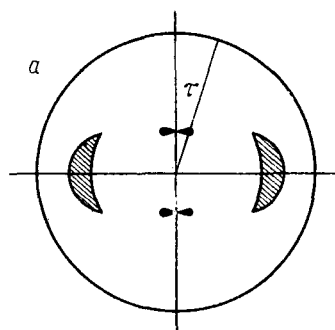


Рис. 9. Рентгенограмма (а) и строение (б) нематической фазы с сиботактическими группами

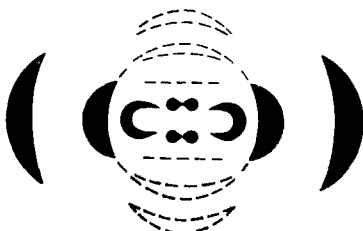


Рис. 8

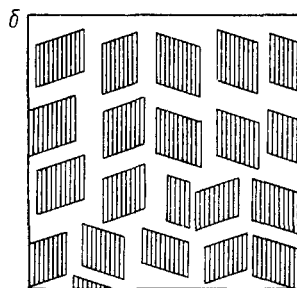


Рис. 9

нальных рефлексов указывает на появление упорядоченности в некотором направлении, не совпадающем с директором. Для объяснения этой картины де Фриз [29] предположил существование так называемых косых сиботактических групп (рис. 9), в которых молекулы расположены слоями⁴ по типу смектика С.

Согласно работе [29], угол τ на рентгенограмме (рис. 9, а) равен среднему значению угла между длинными осями молекул и нормалью к плоскости слоя. Такая рентгенограмма позволяет также определить среднюю толщину слоя d и среднее расстояние D между длинными осями молекул. В работе [32] определена зависимость этих параметров, а также интенсивности рефлексов от температуры для ориентированных в магнитном поле нематических фаз соединения (XLI) (гомологи с $n=6, 8, 10, 12$). Некоторые числовые данные приведены в табл. 4. С ростом температуры величины D и d увеличиваются, причем первая возрастает линейно, а вторая — нелинейно. Соответственно нелинейно меняется и угол τ ; при возрастании температуры от точки перехода в нематическую фазу (T_N) до точки перехода в изотропную жидкость (T_I) величина τ уменьшается на $\sim 10^\circ$. С увеличением температуры интенсивности рефлексов естественно уменьшаются, но для гомологов (с $n=6$ и 8) в области высоких температур интенсивность меридиональных рефлексов остается почти постоянной (включая и область существования изотропной жидкости). Последнее обстоятельство авторы работы [32] связывают с сохранением сиботактических групп даже в изотропной жидкой фазе⁵.

В другой работе де Фриза [36] изучались жидкие и нематические фазы соединения (XII) (гомологи с $n=5-7$). Величина D в мезофазе определялась по экваториальным рефлексам (внешнее диффузное коль-

⁴ Присутствие в жидких фазах сиботактических групп молекул (т. е. молекулярных агломератов с определенной пространственной упорядоченностью) впервые постулировал Стюарт [30]; позже он отмечал [31], что такие группы, по-видимому, играют важную роль в нематических мезофазах.

⁵ Расчеты, проведенные методом молекулярной динамики [33—35], также указывают на существование в мгновенной структуре нематической фазы молекулярных кластеров — областей с более высоким ориентационным и трансляционным упорядочением. Эти молекулярные кластеры, по-видимому, можно отождествить с сиботактическими группами.

Геометрические характеристики нематических фаз гомологов соединения (XLI)

n	T_N , К	T_I , К	d , Å при T_N	d , Å при 420 К	D , Å при 420 К	$(\Delta D/\Delta T) \times$ $\times 10^{-3}$, Å/К
6	371,9	471,5	24,05	26,54	5,015	2,60
8	334,0	453,7	27,04	30,30	5,066	2,80
10	384,9	440,9	32,16	33,92	5,066	2,53
12	406,7	432,7	36,32	37,46	5,090	3,14

цо), а величина a — в жидкой фазе по меридиональным рефлексам (внутреннее диффузное кольцо). Само наличие внутреннего кольца на рентгенограмме изотропной фазы указывает на преимущественную ориентацию хотя бы части молекул, причем в данном случае эта ориентация очевидно была обусловлена лишь ориентирующим действием стенок капилляра. При уменьшении температуры жидкости наблюдалось увеличение a . Экстраполяция этой зависимости от точки перехода жидкость — нематик дала значение a , отвечающее предельно вытянутой конформации молекулы. Для всех трех гомологов это значение оказалось близким к величине, полученной с помощью модели, в которой для алкильных цепей принималась трансoidная конформация и цепи считались копланарными с бензольными кольцами. Уменьшение a при повышении температуры говорит о том, что такая конформация теряется, хотя размытие внутреннего кольца может быть связано и с уменьшением ориентационного порядка. В нематических фазах при увеличении температуры наблюдалось линейное увеличение D от 4,94 до 5,03 Å, как и в описанных выше нематических фазах, которые изучались в работе [32].

Обычно слоевые ассоциаты (сиботактические группы) присутствуют в нематиках, которые при охлаждении образуют смектические фазы. Исключением являются гомологи соединения (XXXVII) с $n=0, 1, 3, 5, 9, 12, 16$, где n — число атомов углерода в боковой цепи, не располагающейся вдоль оси ядра молекулы. Установлено [37], что в этом ряду угол наклона центрального ароматического фрагмента внутри слоев при увеличении n от 0 до 6 растет, а затем уменьшается. По мнению авторов работы [37], это может быть обусловлено тем, что короткий боковой «хвост» мешает параллельной ориентации молекул, а при удлинении он становится более гибким и приобретает способность располагаться параллельно длинной оси молекулы.

Согласно Азарову [38], уширение меридиональных рефлексов в направлении, перпендикулярном меридиану, наблюдавшееся в работах [26, 27], можно объяснить тем, что в ориентированной нематической мезофазе периодические струны жестких молекул образуют слои (рис. 10), причем возникает периодичность и в направлении, перпендикулярном струнам. В стопке параллельных слоев нет периодичности вдоль какого-либо направления, не лежащего в плоскости слоя; вместе с тем стопки регулярно располагаются в пространстве. Азаров считает, что такая модель в основном объясняет распределение интенсивности на рентгенограммах, полученных в работах [26, 27], хотя в реальной нематической фазе присутствуют и случайно расположенные (некоррелирующие) молекулярные струны. При нагревании число и размеры стопок уменьшаются, а число некоррелирующих струн увеличивается, что приводит к расщеплению рефлекса, приобретающего вид гантели.

В кратком обзоре де Фриза [39], посвященном анализу литературных данных о строении «сиботактических» нематиков, модель Азарова подвергается критике. Основным доводом против такой модели является то, что существование «плоских слоев» не проявляет себя в каких-либо свойствах нематической фазы. Более вероятным, согласно де Фризу, является наличие внутри этой фазы блоков молекул, сходных по

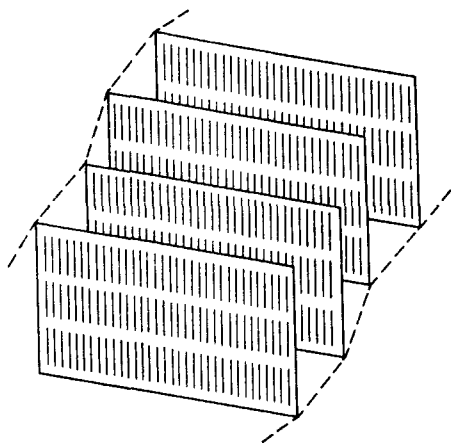


Рис. 10

Рис. 10. Стопки параллельных молекулярных слоев в нематической фазе [38]

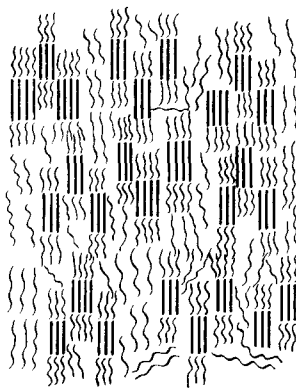


Рис. 11

Рис. 11. Модель структуры «сиботактического нематика», полученная с помощью оптического моделирования [40]

строению с фрагментами слоев типа SmA или SmC , появление которых соответствует зарождению смектического слоевого порядка.

К сходным выводам о строении «сиботактических» нематиков (рис. 11) приводит оптическое моделирование дифракции на плоских моделях различных молекулярных упаковок [40]. Однако по мнению автора этой работы, значение угла τ (см. рис. 9) определяется не наклоном молекул в сиботактических группах (блоках), а средним расстоянием между этими группами и их размерами. Поэтому предполагается, в отличие от указанной выше работы [32], что при повышении температуры размеры блоков уменьшаются.

Другое возможное усложнение структуры нематической фазы может быть связано с наличием димерных ассоциатов молекул, что приводит к образованию молекулярных струн, период которых существенно превышает длину молекулы. По-видимому, именно такая ситуация реализуется в производных цианопенилов, изученных в работах [41–43]. Оказалось, что для этих соединений отношение $a/l > 1$ и зависит от длины алифатических цепей; вместе с тем период струны a мало меняется при изменении центральной ароматической части молекул.

Последнее дало основание авторам говорить об упаковке молекул, в которой перекрываются (соприкасаются) их ароматические части. Схема строения струны должна при этом выглядеть примерно так, как показано на рис. 12 (рисунок предложен авторами настоящего обзора).

Таблица 5

Сопоставление длины молекулы (l) с периодами (a_1 и a_2) в нематических фазах цианопроизводных

Соединение	l^* , Å	a_1 , Å	a_2 , Å
(II, $n=6$)	20,5	27,7	—
(IV)	19	24,9	13,2
(VII)	22	30,9	20,4
(XI)	23,5	30,7	18
(XX)	24	31,7	—
(XXVII)	22,2	32,2	—

* l — максимальная длина молекулы при наиболее вытянутой конформации

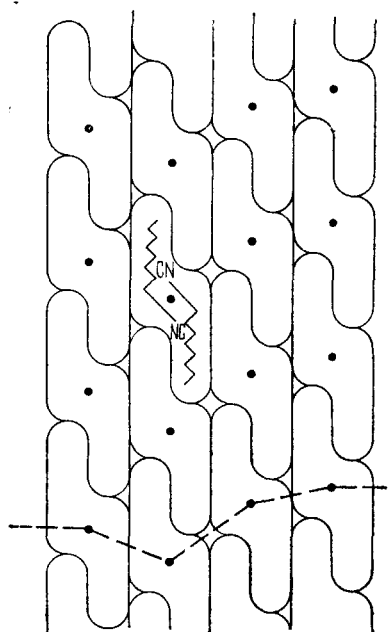


Рис. 12

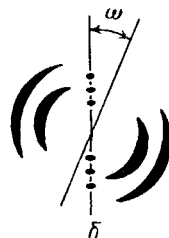
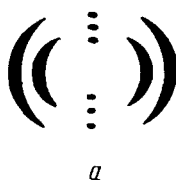
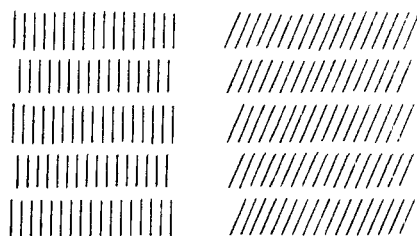


Рис. 13

Рис. 12. Схема строения нематической фазы, построенной из димеров (на примере цианопроизводных)

Рис. 13. Расположение молекул в прямых (а) и наклонных (б) смектических мезофазах и схематическое изображение соответствующих рентгенограмм

Заметим, что в работах [41–43] речь идет о «бислойной» упаковке, однако, по нашему мнению, применительно к нематической фазе лучше говорить о наличии в струне антипараллельно ориентированных молекул или об образовании струн димерами, которые в данном случае скорее всего представляют собой прочные ассоциаты молекул. Эти димеры стабилизируются, в частности, электростатическим взаимодействием, поскольку молекулы обладают значительным дипольным моментом (3,5–4,0 Д).

В табл. 5 приведены значения l и a для ряда цианопроизводных, полученные в работе [43]. Примечательно, что для соединений (IV), (VII) и (XI) кроме рефлексов, которые дают период a , соответствующий димерной организации струн, наблюдаются дополнительные рефлексы, указывающие на наличие периода $a_2 < l$. Последнее указывает на присутствие струн, в которых димеры не наблюдаются, а молекулы, возможно, имеют не самую вытянутую конформацию. Зависимость интенсивности рефлексов от температуры показывает, что при низких температурах преобладают струны с периодом a_2 , а при высоких — струны с периодом a_1 .

Картина, сходная с описанной выше, наблюдается и для ряда других соединений, например для (XXIX), (X) [44, 45]. В последнем случае в зависимости от заместителя заметно меняется отношение a/l , составляющее $\sim 1,4$ для цианопроизводных и $\sim 1,1$ для галогенопроизводных.

IV. СМЕКТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ А и С

Рентгенограммы смектической мезофазы, ориентированной в электрическом или магнитном поле, часто имеют вид, схематически показанный на рис. 13, а. Рентгенограммы такого типа были получены в работе [46] для соединения (XXXI), а также в работах [47–52]. В отличие от рентгенограмм нематиков здесь меридиональные рефлексы имеют вид довольно четких пятен. Согласно простейшей трактовке такая рентгенограмма соответствует идеальному смектику А, в котором молекулярные

оси L перпендикулярны слоям ($\varphi=0$); если же оси L наклонены по отношению к плоскости слоя ($\varphi \neq 0$), т. е. в случае идеального смектика C , прямая, проходящая через центры меридиональных рефлексов, должна быть наклонена по отношению к экватору на угол ω (рис. 13, б). Однако такую картину удается наблюдать достаточно редко и притом лишь для монокристаллических образцов. Расстояние между меридиональными рефлексами определяется толщиной слоя d , а положение экваториальных рефлексов, как и в случае нематиков, позволяет рассчитать величину D .

В действительности, смектики имеют более сложное строение. В частности, условие $\varphi=0$ для смектиков A обычно выполняется лишь статистически.

В работе [53] были рентгенографически изучены ориентированные жидкокристаллические образцы соединений (XXVI), (XXXII) и (XLIV), полученные на свежих сколах пластинок слюды. Рентгенограммы имели вид, соответствующий типу SmA (рис. 13, а), однако наилучшее согласие с экспериментом дала модель, где молекулы сдвинуты друг относительно друга вдоль своих длинных осей на 5–6 Å и их наклон к нормали слоя равен 30 и 43° для (XXVI) и (XLIV) соответственно (для соединения (XXXII) не удалось подобрать структурную модель, отвечающую экспериментальным дифракционным данным). В основе проведенного в этом исследовании структурного анализа лежало изучение ширины и интенсивности меридиональных рефлексов как функции порядка дифракции — характер этих зависимостей должен быть разным для разных пробных моделей, в качестве которых рассматривались 1) монослойный SmA , 2) бислойный SmA , 3) бислойный SmC (с учетом степени неупорядоченности паракристаллического типа). Оптимальной оказалась третья модель, которая строилась с использованием рентгенографических данных, полученных на монокристаллах этих соединений или их аналогов. Таким образом, упорядоченность типа SmA ($\varphi=0$) здесь достигается лишь эффективно — за счет усреднения ориентаций по паракристаллическим доменам и по толщине образца. Оценка линейных размеров кристаллитов дала величину ~ 400 – 800 Å.

При более глубоком подходе к структурному анализу ЖК необходимо учитывать, что форма молекул часто существенно отличается от цилиндрической; в частности это относится к молекулам, содержащим длинные концевые алифатические цепи, направление вытянутости которых может существенно отличаться от направления вытянутости жесткой центральной части.

Полученная в работе [54] рентгенограмма смектической мезофазы (XXXIX, $n=6$) в магнитном поле имела вид, схематически показанный на рис. 14 ($\omega=43^\circ$). Полагая, что молекулы сохраняют конформацию, найденную в кристаллическом веществе (угол между прямой, проходящей через центры бензольных колец, и направлением вытянутости алифатической цепи равен 59°), авторы построили полидоменную модель этого смектика. В каждом домене реализуется одна из двух ориентаций слоев, изображенных на рис. 15. В пределах слоя оси центральных частей молекул расположены наклонно и образуют с плоскостью слоя угол, равный 47° , в то время как алифатические цепи почти перпендикулярны плоскости слоя ($\sim 74^\circ$). Предложенная структура была подтверждена с помощью оптического моделирования. Здесь обнаруживается определенная аналогия со строением нематика, содержащего сиботактические группы (см. рис. 9). Отличие смектической фазы заключается в том, что в ней слои имеют существенно большую протяженность, чем сиботактические группы, и простираются до границ каждого домена.

Приведенный пример показывает, что учет нелинейности молекул (попытка такого учета была предпринята и в изложенной выше работе [53]) размывает классические структурные представления о каламитических фазах SmA и SmC . К этому следует добавить и возможность синусоидальной гофрировки слоев, учет которой, например, дает наилучшее соответствие с экспериментом при оптическом моделировании дифракционной картины смектической мезофазы соединения (XXV, $n=$

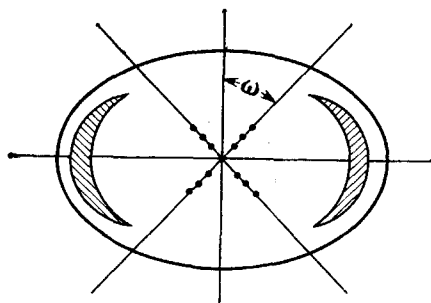


Рис. 14

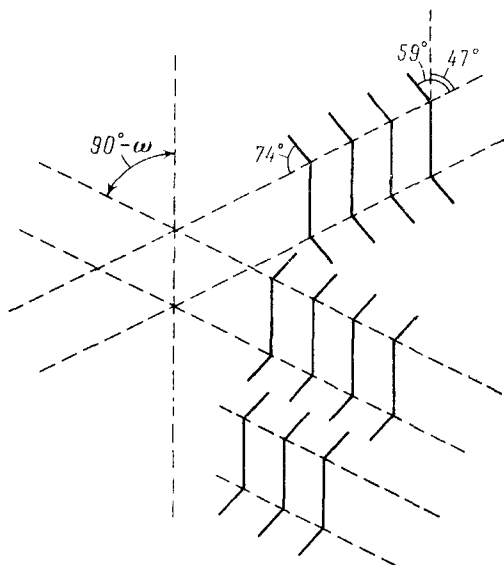


Рис. 15

Рис. 14. Схематическое изображение рентгенограммы соединения (XXXIX, $n=6$) [54]

Рис. 15. Полидоменная модель смектической фазы соединения (XXXIX, $n=6$) [54]

$=7$) [55]. В этой работе для объяснения вытянутой (параллельно экватору) формы меридиональных рефлексов было предложено рассматривать различные гипотетические слоистые структуры, образованные из стержнеобразных и зигзагообразных молекул. Оптимальной оказалась модель типа $Sm\bar{A}$, о которой будет сказано ниже.

Исследования последних лет показали, что во многих случаях смектические фазы имеют бислойную структуру. Эта важная черта их строения обычно связана с нелинейной конфигурацией и полярностью молекул.

Одной из первых работ, в которой было обнаружено бислойное строение смектической мезофазы, явилась работа по рентгенографическому и дилатометрическому исследованию соединения (I) при разных температурах [56]. Предложенная модель структуры, построенная с учетом угольной конфигурации молекул, показана на рис. 16.

Для исследования строения мезофаз (XXX), относящихся к типу $Sm\bar{A}$, также комбинировались дилатометрические и рентгенографические данные [57, 58]. Были изучены два гомологических ряда ($m=0$ и 1), в каждом из которых центральная ароматическая часть оставалась неизменной, а алифатическая цепь, примыкающая к сложноэфирной группе, изменялась ($n=1 \div 16$). Дилатометрия позволила определить молярный объем, а рентгенография — толщину слоя (d) во всем температурном интервале существования мезофазы. По мнению авторов, экспериментальные данные наилучшим образом согласуются с моделью «бислоя» (рис. 17). Центральная часть «бислоя» представляет собой ароматический подслой, который практически не содержит алифатических «хвостов» и поэтому является сравнительно жестким и высокоупорядоченным. По обе стороны ароматического подслоя находятся существенно менее упорядоченные подслои, состоящие из алифатических цепей. Оси ароматических фрагментов молекул для нижних гомологов ряда с $m=0$ наклонены к средней плоскости слоя на $70-75^\circ$, а для высших гомологов и всех членов ряда с $m=1$ располагаются приблизительно перпендикулярно. В случае $m=0$ и $n=2$ толщина ароматического подслоя равна $16,7 \text{ \AA}$, а при $m=0$ и $n=14$ достигает $18,0 \text{ \AA}$, что практически равно длине ароматической части, найденной с помощью модели молекулы; при переходе от одного гомолога к другому общая толщина

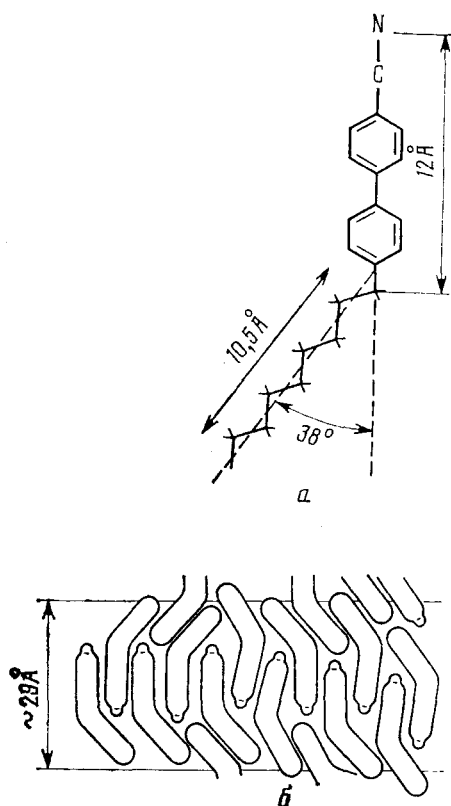


Рис. 16

Рис. 16. Строение молекулы I (а) и схема упаковки молекул в смектической фазе (б) [56]

Рис. 17. Схема строения смектического «бислоя» [57]

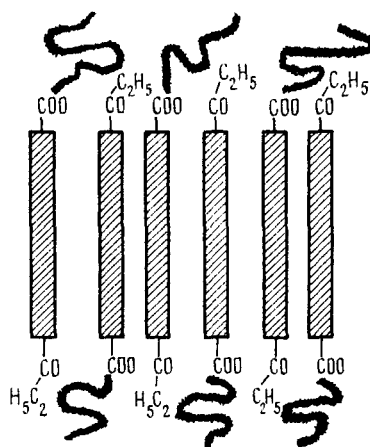


Рис. 17

слоя возрастает в среднем на 1,51 Å ($m=0$) и 1,35 Å ($m=1$), хотя по модельным представлениям инкремент длины, приходящийся на группу CH_2 , равен 1,27 Å. Последнее обусловлено спецификой строения бислоя. При $m=0$ толщина алифатической части слоя определяется средним наклоном цепей к плоскости слоя, который равен $\sim 40^\circ$; при $m=1$ толщина этой части слоя уменьшается, уменьшается и степень упорядоченности. С ростом температуры толщина бислоя незначительно увеличивается по линейному закону. Используя дебаграммы и описанные выше данные о структуре смектиков, авторы пытались получить информацию о строении слоев в кристаллических модификациях рассматриваемых смектогенов (XXX) [59]. Однако при этом не удалось получить однозначные результаты (в принципе возможны как бислойная, так и монослойная упаковка молекул).

Аналогичным способом, с помощью малоуглового рентгенографического исследования, «бислойная» структура была обнаружена [60] в фазе типа *SmA* соединения VIII (в нематической фазе этого вещества присутствуют димеры молекулы, схематически показанные на рис. 12).

В работах [41–43] наряду с описанными в предыдущем разделе нематическими фазами изучались и смектики цианопроизводных (II, $n=10, 13, 16, 18$). (VII, $n=8$) и (XXII). Здесь обращают на себя внимание три обстоятельства. Во-первых, для фазы *SmA* соединения (XXII) при понижении температуры наблюдается появление гантелеобразных рефлексов, что свидетельствует о возникновении косых субмолекулярных групп, причем линии, проведенные через центры тяжести молекул, входящих в субмолекулярную группу, образуют со слоями *SmA* угол 27° . Во-вторых, здесь также наблюдаются бислои, в которых молекулы располагаются в антипараллельных ориентациях и, по-видимому, объединены в димеры. Наконец, в-третьих, в смектической фазе⁶ соединения

⁶ Эта фаза представляет собой фазу типа *SmE*; такие смектики описаны в гл. V.

(VII, $n=8$), как и в нематической фазе, наблюдается двойная периодичность ($d_1 \approx 1,4l$, $d_2 \leq l$). По-видимому, это указывает на сосуществование бислоев с монослоями, в которых молекулы в среднем имеют параллельную ориентацию.

Двойная периодичность смектической фазы наблюдалась и в работе [50] для соединения (XIX). В слабо ориентированном состоянии мезофазы наблюдается расщепление меридиональных рефлексов: вместо периода 24,9 Å появляются периоды 32,5 и 26,6 Å при ориентации в электрическом поле и 31,6 и 21,3 Å — в магнитном поле. Однако в этом исследовании отмечено, что здесь возможно как наличие двойной периодичности в упаковке слоев, так и присутствие доменов, в которых смектические слои имеют вид коаксиальных цилиндров. Согласно работе [51], дифракция рентгеновских лучей на цилиндрических смектических слоях должна приводить к наблюдаемому расщеплению рефлексов.

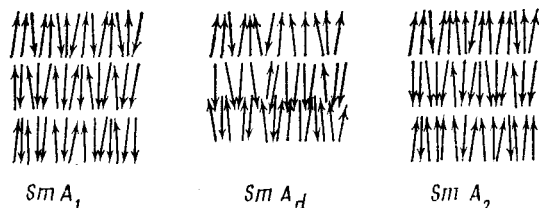
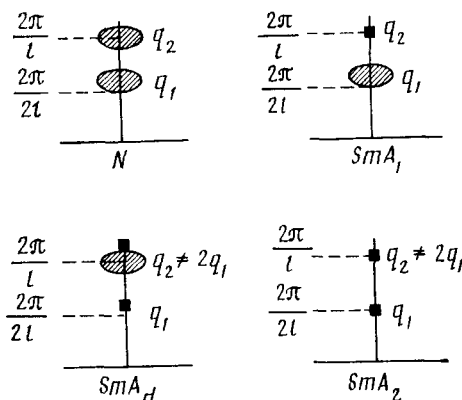


Рис. 18. Строение мезофаз SmA , относящихся к разным подтипам

Общая картина бислойного строения смектиков, явление двойной периодичности и отражение этих эффектов на рентгенограммах рассмотрены в работах [61–63]. Согласно представлениям этих авторов, существуют три подтипа мезофаз SmA (рис. 18), построенных из полярных молекул: 1) смектик A_1 , состоящий из неполярных монослоев (в частном случае молекулы в таком слое могут быть объединены в димеры); в этом смектике $d \approx l$; 2) смектик A_2 , состоящий из вдвоенных слоев, каждый из которых включает в себя два полярных монослоя; в этом случае $d \approx 2l$; 3) смектик A_d , образованный бислоями, $l < d < 2l$. К этому следует добавить описанную в работе [61] фазу типа $Sm\bar{A}$ с периодической модуляцией.

Рис. 19. Схематическое изображение рентгенограмм нематика и мезофаз SmA , относящихся к разным подтипам [63]. Жирными точками обозначены брегговские пики, отвечающие высокоупорядоченным элементам структуры; заштрихованные области изображают диффузные пики, соответствующие структурным особенностям с невысокой степенью упорядоченности



На рис. 19 показаны дифракционные картины (меридиональные рефлекс), характерные для этих трех типов смектиков, в сопоставлении с нематической мезофазой. Два диффузных гало на рентгенограмме нематика характеризуются волновыми векторами $q_2 = (2\pi/l)\mathbf{n}$ и $q_1 > (2\pi/2l)\mathbf{n}$, где \mathbf{n} — вектор, показывающий направление директора; вектор q_1 обусловлен периодичностью струн, образованных отдельными молекулами, вектор q_2 — периодичностью струн, состоящих из димеров. Смектик A_2 дает два брегговских пика, соответствующих полярным монослоям и

сдвоенным слоям. Для смектика A_d наблюдаются два береговских пика, соответствующих первому и второму порядку дифракции от бислоев. Однако здесь же обычно наблюдается диффузное гало в области, соответствующей волновому вектору $q_2 = (2\pi/l)n$; это связано с тем, что в бислойной структуре, как правило, присутствуют участки, имеющие монослойное строение (см. рис. 23). Для смектика A_i наблюдается береговский пик, соответствующий упаковке монослоев, а также диффузное гало, указывающее на то, что в таком смектике обычно имеются и вкрапления бислойной структуры. Модуляция слоев, свойственная смектику A , приводит к раздвоению меридионального рефлекса. Если эта модуляция имеет синусоидальный характер, рефлекс может оказаться не раздвоенным, а вытянутым вдоль экватора.

Описанные особенности рентгенограмм удается констатировать и систематически изучать лишь при прецизионных исследованиях, примеры которых приведены в работе [63]. Так, соединение (XXXV) в узком температурном интервале переходит из нематической в смектическую фазу SmA_d , а затем превращается в SmA_2 . Смесь соединений (XXXV) и (XXXVIII, $n=4$) при понижении температуры проходит через стадии образования нематика, а затем последовательно фаз SmA_1 и SmA_2 . Изучение зависимости толщины смектического слоя от температуры, проведенное в работе [64] для индивидуальных соединений и смесей, показало, что величина d при переходе $SmA_d \rightarrow SmA_2$ растет плавно и непрерывно, откуда, по мнению авторов, следует, что этот переход не является фазовым. В работе [61] приведены примеры смесей мезогенов, строение которых отвечает типу SmA .

В исследованиях [65, 66] были изучены системы, в которых обнаруживается так называемый возвратный мезоморфизм. Последний термин означает существование нематической мезофазы при более низких температурах или при более высоких давлениях, чем температуры и давления, отвечающие области существования смектической фазы. В работах [65, 66] рассматривались соединения (XIV) (XIII, $n=8, 9$), в которых высокотемпературная нематическая фаза $N(1)$ при повышении давления превращалась сначала в смектическую фазу SmA , а затем снова в нематическую фазу $N(2)$. Авторы [66] отмечают, что при этом не обнаружено никаких различий в макроскопических свойствах нематиков $N(1)$ и $N(2)$; на основании предварительных рентгенографических исследований предполагается, что они и микроскопически идентичны. Однако более полные рентгенографические данные этими авторами не были опубликованы, а структурная идентичность фаз $N(1)$ и $N(2)$ представляется недоказанной и маловероятной.

Сопоставление толщины смектического слоя с максимальной длиной молекулы позволило авторам [65, 66] предположить следующие модели строения этих фаз. По их мнению, во всех мезофазах присутствуют димеры, в которых ароматические ядра молекул с отходящими от них в противоположные стороны алкильными цепями⁷ антипараллельно накладываются друг на друга («перекрываются»). Переход $N(1) \rightarrow SmA$ сопровождается появлением бокового взаимодействия ароматических частей молекул, относящихся к соседним димерам (рис. 20). Однако возникающие при этом смектические слои имеют сравнительно невысокую плотность. Поэтому повышение давления приводит к образованию более компактного нематика $N(2)$, где реализуется боковое взаимодействие ароматических ядер и алкильных цепей. Казалось бы, такая трактовка переходов $N(1) \rightarrow SmA \rightarrow N(2)$ указывает на характер структурных различий нематиков $N(1)$ и $N(2)$. Однако схематические изображения структур $N(1)$ и $N(2)$, приведенные в статье [66] (рис. 20), фактически одинаковы. Недостаток этих изображений, по нашему мнению, заключа-

⁷ Фазы $N(1)$ и SmA соединения (XIV) исследовались также в работе [67] (при атмосферном давлении). Авторы считают, что эти фазы имеют «бислойную структуру» (в случае нематика это, по-видимому, означает наличие димеров). Изучено также изменение величины D под действием магнитного поля: с увеличением напряженности поля величина D сначала резко уменьшается, а затем становится постоянной.

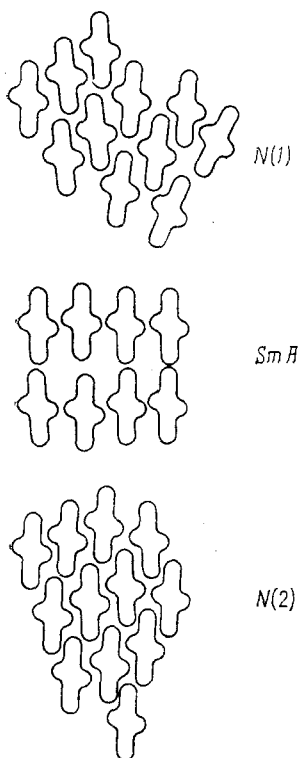


Рис. 20

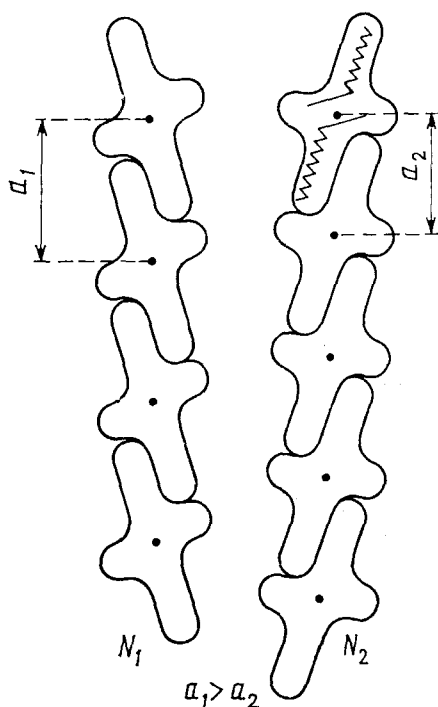


Рис. 21

Рис. 20. Строение мезофаз $N(1)$, SmA и $N(2)$ соединений (XIV) и (XIII, $n=8,9$) [66]

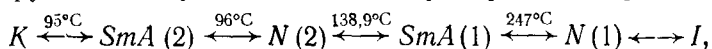
Рис. 21. Гипотетическая модель строения струн в нематиках $N(1)$ и $N(2)$

ется еще и в том, что они не отражают нематической природы фаз $N(1)$ и $N(2)$ — здесь в обоих случаях отчетливо просматриваются косые смектические слои.

Можно предложить другую структурную интерпретацию рассматриваемых переходов. Она представлена на рис. 21, построенном нами в том же духе, что и приводившийся выше рис. 12. Отсюда видно, что различие между фазами $N(1)$ и $N(2)$ сводится к разному строению струн, которые в первом случае имеют больший период. Боковое взаимодействие этих струн в областях фазовой диаграммы, соответствующих нематическим мезофазам, недостаточно велико, чтобы зафиксировать их относительный сдвиг. При переходе нематика в смектическую фазу происходит перестройка, в результате которой фиксируется слоистая структура.

По-видимому, в структурной интерпретации переходов, предложенной Клэдис и сотр. [66], а также, в модели, представленной на рис. 21, имеется элемент произвола: *a priori* предполагается существование димеров, хотя в действительности в каких-то из рассматриваемых фаз они могут отсутствовать. В работе [65] авторы учитывали также возможность перестройки (или разрушения) димеров при фазовом переходе. Однако в последующей статье [66] эта альтернатива не фигурирует.

Существенно иная трактовка возвратного мезоморфизма, наблюдавшегося для соединения (XLII), дана в работах [68, 69]. В этом случае была обнаружена следующая цепочка термотропных переходов:



где K — кристалл, I — изотропная жидкость. При этом толщина слоя в фазе $SmA(2)$ фактически не зависит от температуры и приблизительно равна длине молекулы (31,4 Å), а в фазе $SmA(1)$ толщина слоя заметно

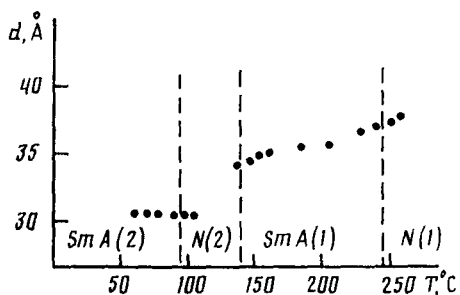


Рис. 22. Зависимость толщины смектических слоев соединения (XLII) от температуры [69]

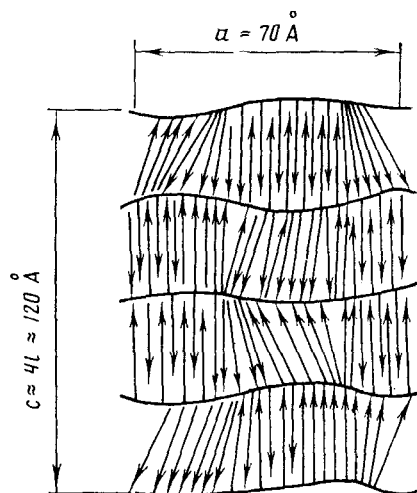


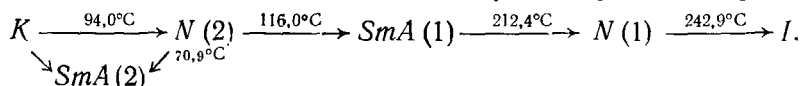
Рис. 23. Схема строения мезофазы соединения (XLIII) [69]

возрастает с увеличением температуры (рис. 22). Представленная на рис. 22 диаграмма подтверждает различие периодов струн в нематиках $N(1)$ и $N(2)$, о котором говорилось выше. В проведенных исследованиях [68, 69] измерены также средние расстояния между длинными осями молекул D для всех фаз:

Фаза	Температура, °C	d , Å
$N(1)$	263	5,3
$SmA(1)$	150	5,1
$N(2)$	115	5,0
$SmA(2)$	75	4,85

Авторы считают, что структура $SmA(2)$ является монослойной, а $SmA(1)$ — по преимуществу бислойной. Вместе с тем, при понижении температуры на рентгенограммах фазы $SmA(1)$ обнаруживается дополнительная периодичность, приблизительно соответствующая учетверенной длине молекулы (~ 120 Å). Последнее обстоятельство объяснено появлением монослойных участков. Схематическое изображение предполагаемого авторами строения мезофазы в этом температурном интервале показано на рис. 23, который объясняет модуляцию с периодом ~ 120 Å. Изучение диффузных пятен, отвечающих малым углам рассеяния, на рентгенограммах фазы $N(2)$ позволило сделать вывод о присутствии субтактических групп, которые в нижней части температурного интервала сходны с монослоями фазы $SmA(2)$, в верхней части — с бислоями фазы $SmA(1)$, а в середине этого интервала наблюдаются оба типа таких групп.

Сходные результаты были получены [7] и для соединения (XLIII, $n=9$), которое отличается от соединения (XLII), изученного в работах [68, 69], лишь мостиковой группой: группа $-\text{CH}=\text{CH}-$ заменена на группу $-\text{N}=\text{N}-$. Здесь наблюдаются следующие фазовые переходы:



Зависимость величины d от температуры для образцов, ориентированных в магнитном поле, аналогична зависимости, изображенной на рис. 22, однако в этом случае удалось измерить также изменение периода струн в области, отвечающей возвратному нематике $N(2)$. Трактовка результатов здесь аналогична: считается, что фаза $SmA(2)$ состоит из монослоев, фаза $SmA(1)$ является частично бислойной, а в области су-

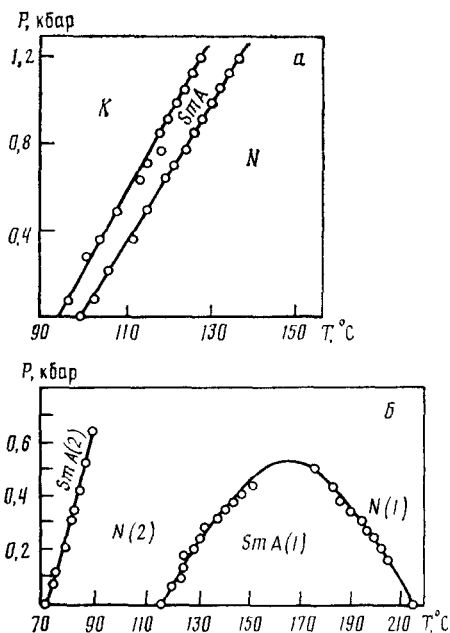


Рис. 24. Фазовые диаграммы гомологов соединения (XLIII) [71]: а — гомолог $n=8$, б — гомолог $n=9$

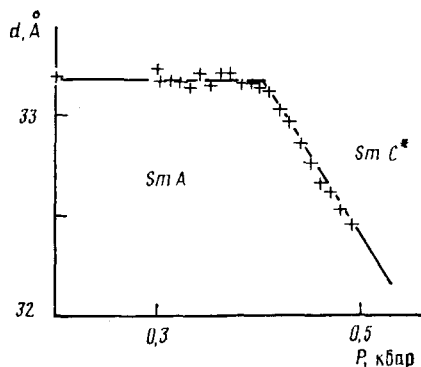
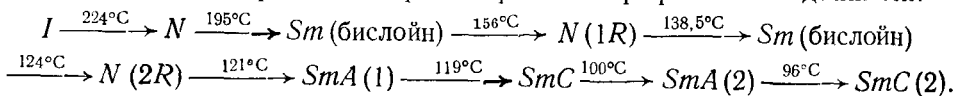


Рис. 25. Зависимость толщины смектического слоя от давления в соединении (XV) [75]

существования фазы $N(2)$ происходит постепенный переход от первой структуры ко второй.

То же соединение (XLIII, $n=9$) и его гомолог с $n=8$ изучались [71] при высоком давлении. Для гомолога с $n=8$ возвратный мезоморфизм не наблюдался; зависимость температуры перехода монослойной фазы $SmA(1)$ в нематическую имела линейный характер (рис. 24, а). Принципиально иной результат был получен для бислойной возвратной фазы $SmA(1)$ гомолога с $n=9$ (рис. 24, б). В последнем случае фазовая граница изображается симметричной кривой линией; при давлении 0,51 кбар бислойная фаза $SmA(1)$ исчезает. Таким образом, давление стабилизирует монослойную структуру и дестабилизирует бислойную, превращая последнюю в нематическую (авторы отмечают, что при интерпретации результатов они опирались на модель, предложенную в работах [65, 66]).

В недавно появившейся работе [72] показано, что число возвратных фазовых переходов смектик—нематик, наблюдающихся в одной системе, может быть довольно большим. Так, для соединения (XXXIV) обнаружена следующая последовательность мезоморфных фаз (в обозначениях авторов), тип которых подтвержден рентгенографическими данными:



Авторы связывают такое многообразие фаз, во-первых, с температурным изменением конформационной подвижности концевых алкильных цепей, приводящим к изменению эффективной длины молекул, и во-вторых, с возможным образованием или разрушением димеров.

Переходя к изложению работ, посвященных изучению смектиков типа С, отметим, что на проверку рентгенографические данные об этих мезофазах оказались довольно скудными. Угол наклона φ молекул в фазе SmC определяют разными способами: 1) по положению рефлексов на рентгенограммах, 2) из соотношения длины молекулы и толщины слоя, 3) из соотношения толщины слоев в фазах SmC и SmA данного соединения. Ясно, что такие оценки всегда являются более или менее грубы-

ми, так как в них заложено представление о цилиндрической форме молекул или (и) другие приближения.

В случае соединений (XXV, $n=7, 8$) фаза SmC образуется непосредственно из нематика, причем угол φ ($\sim 30^\circ$) мало меняется по сравнению с углом наклона молекул в синботактических группах нематической фазы [73]. Для типичного представителя смектиков типа C — соединения (XXXVIII), ТБАА, — при охлаждении наблюдается классическая последовательность фазовых переходов $N \rightarrow SmA \rightarrow SmC$. Превращение $SmA \rightarrow SmC$ сопровождается увеличением угла φ от 0 до 25° , причем результаты прямого измерения φ по рентгенограммам (величина φ_p) и его вычисления из толщины смектических слоев ($\cos \varphi_x = d_c/d_\Delta$) хорошо согласуются [74].

В работе [37] изучена температурная зависимость угла φ в SmC для соединения (XXI): при повышении температуры угол φ увеличивается, при этом φ_p и φ_x расходятся. Последнее обстоятельство авторы объясняют зигзагообразной формой молекул и предлагают описывать толщину смектического слоя с помощью выражения

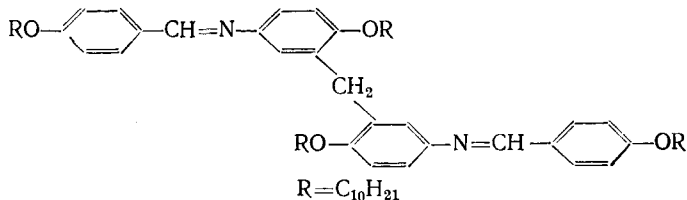
$$d = a_0 \cos \varphi_1 + (l_1 + l_2) \cos \varphi_2,$$

где a_0 , l_1 и l_2 — длины центральной ароматической части и концевых фрагментов молекулы, φ_1 и φ_2 — углы наклона ароматического ядра и «хвостов» к плоскости слоя ($\varphi_1 = \varphi_p$). В результате оказалось, что в изученном веществе концевые цепи располагаются почти перпендикулярно к слою, а ароматические ядра наклонены.

В работе [75] проведено измерение толщины смектического слоя фазы SmC соединения (XXV, $n=7$) при различных давлениях вплоть до 1,5 кбар, а в [76] — вплоть до 3,8 кбар и определен угол наклона молекулы к плоскости слоя. При $d=23,5$ Å, атмосферном давлении и длине молекулы 32,1 Å (найденной из модели) $\varphi=43^\circ$. Примечательно, что с увеличением давления величина d , а следовательно и угол наклона, практически не меняются. Авторы [76] отмечают, что характер изменения структуры при сжатии смектика C пока остается неясным. При давлении 6,67 кбар и температуре $164^\circ C$ на диаграмме $P-T$ обнаруживается тройная точка. Выше этого давления твердая фаза переходит непосредственно в нематическую.

Особенностью смектической фазы хирального соединения (XV) [75] является ее геликоидальный характер (тип SmC^*). Эта фаза возникает из фазы SmA при повышении давления, причем толщина слоя, которая в SmA не зависела от давления, в SmC^* существенно уменьшается (наклон молекул увеличивается) (рис. 25); затем вещество превращается в SmI^* . Авторы сопоставили поведение этого вещества с поведением соединения (XXV, $n=7$); в последнем случае фаза SmC образуется непосредственно из нематической фазы (стадия SmA отсутствует) и толщина наклонного смектического слоя практически не зависит от температуры и давления. Однако попытка связать описанное различие со строением молекул сравниваемых соединений не привела к успеху.

Анализ строения мезофаз типа SmC в случае соединения



оказался весьма сложным из-за конформационной нежесткости молекул и возможности сосуществования в одной мезофазе совершенно различных конформеров. В работе [77] были изучены три (полученные разными способами) образца этого соединения, называемого «сиамскими близнецами». Образец А, полученный кристаллизацией из растворителя, как в кристаллической ($28^\circ C$), так и в смектической ($122^\circ C$) фазе, да-

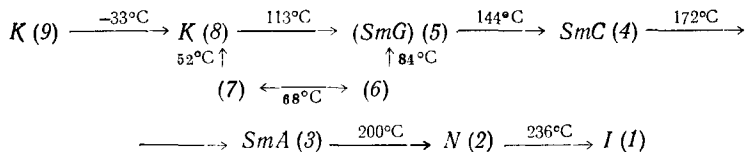
вал дифракционный максимум, указывающий на присутствие слоев с $d=23$ Å. Образец В, полученный охлаждением расплава при тех же температурах и в кристаллической и в смектической фазах давал максимум, соответствующий слоям с $d=32$ Å. Наконец, для образца С, полученного при быстром нагревании до 125°C , наблюдалась дифракционная картина с двумя максимумами ($d=23$ и 32 Å). Авторы считают, что фазы А и В образованы разными конформерами (a и b) (это, естественно, приводит к возникновению разных по строению и толщине слоев), а фаза С представляет собой смесь конформеров и содержит два типа смектических доменов. При интерпретации результатов авторы приписывают конформерам a и b структуры, в которых цепи $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})$ в одном случае направлены в разные стороны, а в другом — в одну. При этом отмечено, что смектическая фаза соединения $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (приблизительно отвечающего половине молекулы «близнецов»), также дает дифракционный максимум, соответствующий слою с $d=32$ Å. (Очевидно, подразумевается, что в образцах А и В протяженные части молекул по-разному ориентированы относительно плоскостей смектических слоев.) Ясно, однако, что интерпретация дифракционных данных, содержащаяся в изложенной работе, неоднозначна. Столь сложные молекулы обладают весьма широким набором конформационных возможностей; размещение таких молекул в слоях также может осуществляться разными способами.

V. СМЕКТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ УПОРЯДОЧЕННОСТИ

В этом разделе мы последовательно рассмотрим рентгенографические исследования «кристаллических» смектиков (два нижние ряда на рис. 1), а затем менее упорядоченных гексатических смектиков (второй ряд на рис. 1). Такая последовательность изложения диктуется хронологией: первые обстоятельные работы по структуре «кристаллических» ЖК несколько опередили детальное изучение гексатических фаз.

Подчеркнем, что термин «кристаллический смектик» означает возможность экспериментального определения трех параметров статистической решетки, но вовсе не подразумевает такую трехмерную периодичность, которая характерна для твердых кристаллов. Помимо локальных нарушений порядка (например, ошибки в ориентации, обусловленные изометричностью молекул в некоторых направлениях) здесь обычно наблюдается значительная дисперсия ориентационных и позиционных параметров, часто приходится встречаться с разного рода доменными структурами, а также со структурными модуляциями, несоразмерными с эффективным периодом. Разумеется, и динамические параметры здесь существенно превышают значения, свойственные твердым кристаллам. Важно подчеркнуть и то, что достаточно упорядоченными (пригодными для структурных исследований) многие жидкокристаллические системы бывают лишь при специальных условиях (например, в электрическом или магнитном поле).

Значительный вклад в изучение высокоупорядоченных смектических фаз внес Дусе, который подытожил свои исследования в обзоре [80]. В частности, были рентгенографически изучены [81] «кристаллические» смектики соединения (XXXVIII, $n=4$) (ТББА), между многочисленными мезоморфными фазами которого наблюдаются следующие переходы:



«Монокристалл» фазы (5), полученный при плавлении монокристалла (8) без приложения внешнего поля, давал два типа рентгенограмм. Эти рентгенограммы и вытекающие из них расположения молекул показаны на рис. 26. Если рентгеновский пучок перпендикулярен длинным молекулярным осям L , дифракционная картина (рис. 26, а) представляет собой серию параллельных диффузных полос (слоевых линий), расстояния между которыми пропорциональны обратной длине молекулы ($1/29 \text{ \AA}$). Это указывает на присутствие молекулярных струн, вытянутых вдоль оси c . Толщина диффузных слоев зависит от про-

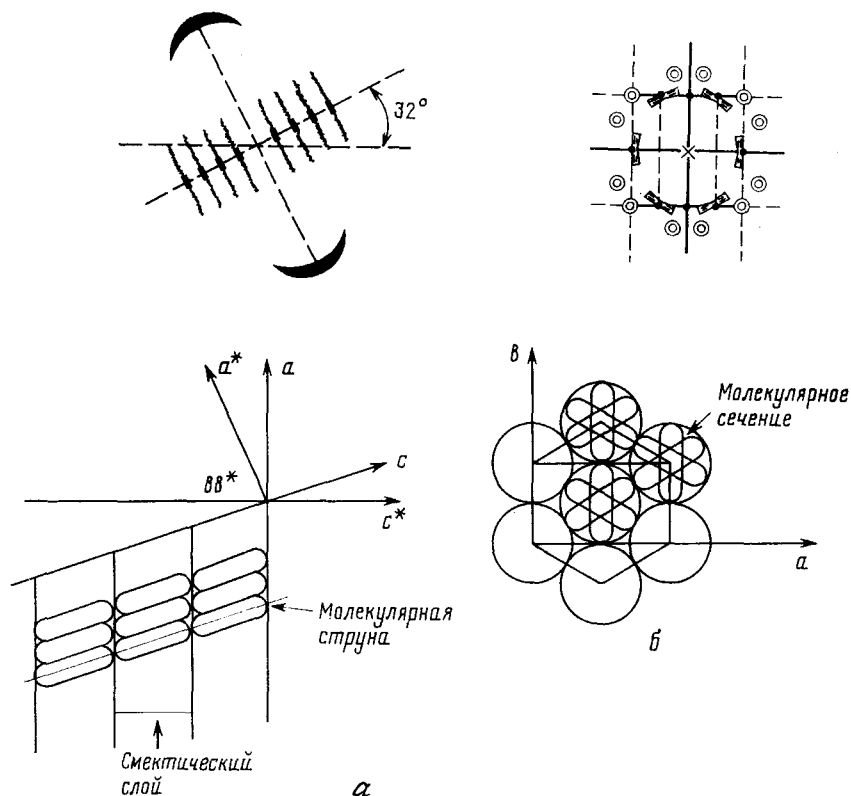


Рис. 26. Рентгенограммы (схематическое изображение) и расположение молекул в высокоупорядоченной смектической фазе соединения ТББА [80]: а — проекция, перпендикулярная оси L , б — проекция вдоль оси L

тяженности упорядоченного участка струны; в данном случае она близка к 200 \AA , что соответствует приблизительно семи молекулам. Длина диффузных полос позволяет найти среднеквадратичные отклонения отдельных молекул от направления струны (2°) и среднеквадратичные смещения молекул вдоль струны ($2,5 \text{ \AA}$). В отличие от диффузных полос в нематиках здесь диффузные полосы не искривлены, что свидетельствует о высокой степени параллельности струн. Интенсивные пятна, расположенные на слоевых линиях в виде правильного ряда, порождены смектическими слоями. Угол, образуемый длинными молекулярными осями с нормалью к плоскости слоя, равен 32° при 115°C (его можно измерить непосредственно на рентгенограмме). При наложении слоев образуются струны.

Другая рентгенограмма (рис. 26, б) соответствует экваториальной плоскости ab , которая перпендикулярна длинным осям молекул. Наблюдаемые здесь 6 брэгговских отражений указывают на двумерную трансляционную упорядоченность смектических слоев (псевдогексагональная решетка). Вместе с тем на этой рентгенограмме присутствуют диффузные пятна, которые можно сгруппировать в три четверки, повер-

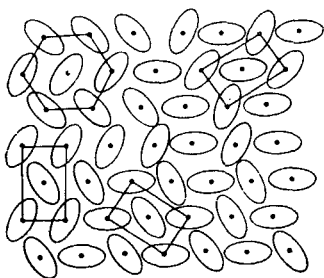


Рис. 27

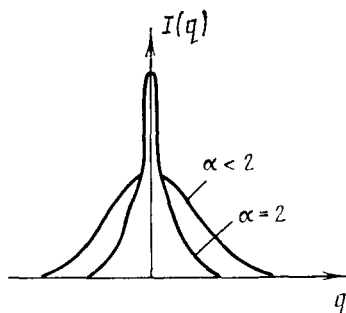


Рис. 28

Рис. 27. Расположение молекул в смектическом слое высокоупорядоченной мезофазы соединения (XXXVIII) [80]. Показаны три ориентации ячейки слоя

Рис. 28. Профиль брегговского пика, окруженного фоном диффузного рассеяния

нутые друг относительно друга на 120° . Последнее было интерпретировано как наличие трех ориентаций доменов. Дусе [80] построил схему когерентного сочленения по разному ориентированных доменов (рис. 27). В пределах каждого домена ячейка является моноклинной. С использованием описанных рентгенограмм, а также «порошкограммы» были определены параметры этой ячейки (при 125°C):

$$a = 10,10(5), \quad b = 5,18(2), \quad c = 28,3(2) \text{ \AA}, \quad \beta = 119,0(5)^\circ.$$

Согласно современной структурной классификации смектиков (см. гл. II), такое строение домена отвечает типу SmH . Сосуществование трех ориентаций доменов, приводящее к псевдогексагональности слоев, позволяет отнести описанную мезофазу к типу SmG . В исследованиях [80, 81] эта мезофаза сначала рассматривалась как представитель смектиков типа SmB (по критерию смешиваемости). Установив наклонное расположение молекул по отношению к слоям, Дусе предложил подразделить смектики типа B на «прямые» (B_A) и «наклонные» (B_C). Однако в обзоре [80] он отмечает, что фазы, относимые по смешиваемости к типу SmG , согласно рентгенографическим данным, идентичны фазам типа SmB_C .

В описанной модели строения фазы (5) ТББА остается открытым вопрос о характере азимутальной неупорядоченности; она может быть статической (реориентационные движения молекул, представляющие собой вращение молекул вокруг их длинных осей, отсутствуют) или динамической (реориентационные движения происходят и, как следствие, ориентация доменов постоянно меняется). С помощью неупругого рассеяния нейтронов было показано [82], что молекулы в рассматриваемой фазе меняют свою ориентацию, поворачиваясь на 60° . Последнее согласуется с предложенной моделью (рис. 27), если считать, что молекулы, располагающиеся в вершинах ячейки и в ее центре, повернуты относительно друг друга на 60° и меняют свою ориентацию синхронно.

Степень кристалличности, проявляющаяся в корреляции относительного расположения смектических слоев, можно оценить путем анализа профиля диффузных пятен, окружающих брегговские рефлексы (рис. 28). В работе [80] был проведен анализ фононов, порождающих эти диффузные пятна, при различных температурах. Профиль интенсивности диффузного рассеяния описывается функцией $I(q) = I/q^\alpha$, где q — расстояние от центра рефлекса в обратном пространстве, α — критерий кристалличности. Если корреляция между слоями смектической фазы отсутствует, то, как показали Де Жен и Сарма [83], $\alpha < 2$. Напротив, для фазы (5) вблизи точки ее образования из кристалла величина α близка к 2, что свидетельствует о высокой степени кристалличности.

Между строением фазы (5) и кристаллов (8) обнаруживается сходство. Согласно данным рентгеноструктурного исследования [84] кристаллов (8) в них присутствуют молекулярные слои, параллельные плоскости ab , а также струны, вытянутые вдоль оси c . Параметры решетки: $a=17,56$, $b=5,75$, $c=53,2$ Å, $\beta=115,47^\circ$; структурный класс $C2/c$, $Z=8(1)$. Отсюда видно, что строение слоев в мезофазе (5) и в кристаллическом веществе (8) заметно различаются, однако угол, образуемый длинными осями молекул с нормалью к плоскости слоя, в кристаллах равен 35° , т. е. близок к соответствующей величине, найденной для смектической фазы (5). В расположении концевых метильных групп наблюдается неупорядоченность, и проникновение бутильных цепей в смежные слои весьма невелико. Эти два фактора существенно ослабляют сцепление слоев, что позволяет последним при плавлении кристалла переходить в смектическую фазу со сравнительно небольшой перестройкой.

Переход фазы (5) в кристаллическое состояние происходит с образованием промежуточных мезофаз (6) и (7), также относящихся к высокоупорядоченным смектикам. Рентгенограммы фазы (6) аналогичны рентгенограммам фазы (5); отличие заключается в том, что здесь наблюдаются лишь четыре диффузных пятна, т. е. одна ориентация доменов. Следовательно, фазу (6) можно отнести к типу SmH . В этом случае параметры моноклинной ячейки таковы: $a=10,38$, $b=5,24$, $c=28,31$ Å, $\beta=123^\circ$. Неупорядоченность, по-видимому, проявляется главным образом в повороте молекул вокруг их длинных осей на 180° (статистическое распределение по двум азимутальным ориентациям), что согласуется с данными нейтронного рассеяния [85]. В фазе (7) наблюдается удвоение периода вдоль длинных молекулярных осей (параметры решетки: $a=10,17$, $b=5,27$, $c=55,24$ Å, $\beta=122,3^\circ$). Очевидно, согласно современной классификации фаза (7) представляет собой бислойный смектик того же типа.

Рентгенографические данные [80, 85] указывают, что по своему строению фазы (5) и (6) ТББА сходны с фазами SmB и SmE соединения (XVI, $n=5$). Последнее обнаруживает следующие мезоморфные переходы:



Отличие фаз SmB и SmE соединения (XVI, $n=5$) от фаз (5) и (6) ТББА заключается в том, что здесь молекулы приблизительно перпендикулярны плоскости слоя. На дебаеграммах фазы SmB этого соединения кольца с индексом l , равным 1, отсутствуют, что указывает на уменьшение корреляции слоев при переходе $SmE \rightarrow SmB$. Дусе [80] отмечает, что это не является свойством, типичным для всех смектиков типа B ; в других соединениях фазы типа B дают рефлексы с $l=1^*$. В фазе SmB азимутальная неупорядоченность такова, что все молекулы ведут себя как трансляционно эквивалентные; очевидно это соответствует существованию трех ориентаций доменов с «паркетным» расположением молекул. В фазе SmE неупорядоченность соответствует реориентационным поворотам молекул вокруг длинных осей на 180° . Нейтроннографические данные [87] указывают на динамический характер этой неупорядоченности.

В работах [88, 89] была изучена фаза SmE гомолога соединения (XVI) с $n=4$. В отличие от работ Дусе с сотр. [80, 86] здесь был установлен «бислойный» характер смектика (по-видимому, в данном случае этот термин означает, что на период, перпендикулярный плоскости слоев ab , приходится два «полуслоя», толщина которых (26,8 Å) несколько превышает длину молекулы — 25,3 Å; каждый «полуслой» смещен относительно соседнего на расстояние $a/2$, что установлено с использованием рентгеноструктурных данных о строении кристаллической фазы).

* Согласно представлениям, изложенным в гл. II, фаза SmB соединения (XVI, $n=5$) в той или иной степени является гексатической (SmB_h).

Переход кристаллов в мезофазу SmE сопровождается значительным изменением энтропии (70% энтропийного эффекта превращения кристалла в изотропную жидкость). Этому соответствует существенная структурная перестройка; угол между длинной осью молекул и нормалью к слою уменьшается от $\sim 40^\circ$ до величины, близкой к 0° [89]. В образцах, полученных при плавлении кристалла, наблюдаются домены в шести различных ориентациях. Некогерентное квазиупругое рассеяние нейтронов показало, что время релаксации азимутального вращения молекул не превышает 10^{-10} с, причем это вращение отнюдь не является свободным (величина барьера $\sim 10 kT$).

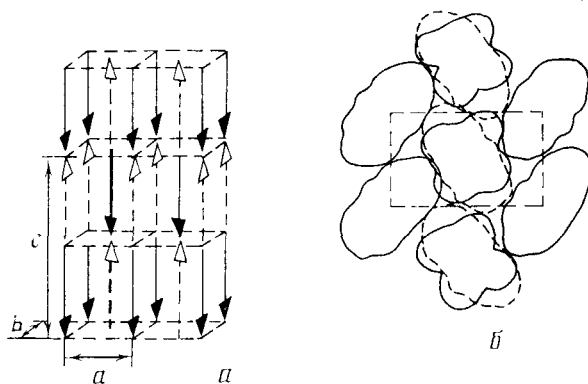
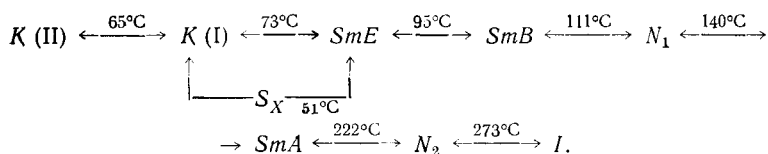


Рис. 29. Строение фазы *SmE* соединения (XVIII): *а* — расположение молекул в объеме; стрелками указано положение CN-групп, *б* — сечение, перпендикулярное длинным осям молекул [90]

«Бислойная» упаковка молекул в смектике типа SmE была найдена также для соединения (XVIII, $n=7$) [90]. Рентгенографически установлено, что фаза SmE имеет ортогональную ячейку с параметрами $a=8,29$, $b=5,17$, $c=58,0$ Å. Используя характер погасаний, свидетельствующий о присутствии плоскости скользящего отражения n , а также построение плотной упаковки из объемных моделей молекул (длина которых $L=29,5$ Å), авторы получили модель структуры мезофазы (рис. 29). По их мнению, невыгодное соприкосновение групп CN молекул, относящихся к смежным слоям (рис. 29, a), компенсируется плотной упаковкой в слоях, где бензольные кольца контактируют с алкильными цепями.

Для соединения (XVIII, $n=7$) обнаружена следующая последова-

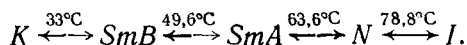


Предполагается, что переход $SmE \rightarrow SmB$ сопровождается относительным смещением слоев, которые приобретают гексагональную структуру за счет ориентационной неупорядоченности, на величину вектора $1/6a + 1/2b$ с образованием упаковки типа $\dots ABAB \dots$. При дальнейшем повышении температуры при образовании фаз N_1 и SmA смежные молекулы смещаются относительно друг друга с образованием «димеров», в которых молекулы контактируют своими ароматическими частями; это дает «бислойную» структуру с $d/L > 1$ (толщина слоя 41,5 Å). Вместе с тем возникает несоразмерная волна плотности с периодом 34,5 Å. Последнее интерпретируется как результат сосуществования димеров и мономеров. Упаковка спаренных молекул («димеров» с объемной центральной частью) в смектических слоях приводит к возникновению пустот между алкильными цепями. Эти пустоты заполняются мономерами.

ми (соотношение числа димеров и мономеров равно 1 : 1).

В последние годы был проведен ряд обстоятельных исследований, цель которых заключалась в детальном изучении структуры и превращений смектиков типа *B*.

С этой целью Першан и сотр. [91] изучили фазу *SmB* соединения (XII, $n=4$, $m=8$), которое обнаруживает следующие мезоморфные переходы:



Исследование образцов, ориентированных магнитным полем, проводилось на трехкружном дифрактометре. Установлено, что фаза *SmB* имеет трехмерный дальний позиционный порядок. Вместе с тем, отмечен

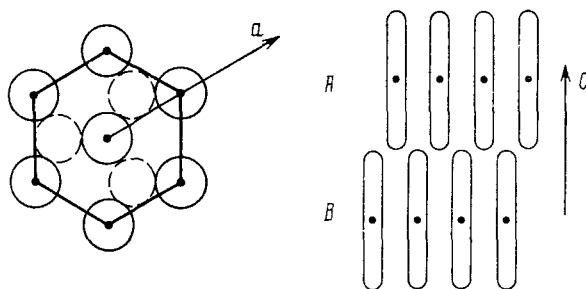


Рис. 30. Схематическое изображение наложения слоев в смектической фазе *B*

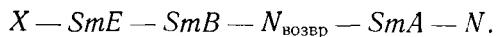
значительный вклад диффузного рассеяния. На рис. 30 показана схема расположения молекул в слое и способ наложения слоев; упаковка слоев осуществляется по закону $\dots ABAB\dots$. Корреляционная длина в плоскости слоев близка к 1,4 мкм ($1,4 \cdot 10^4$ Å), а в перпендикулярном направлении — около 0,14 мкм. В фазе *SmA* корреляционная длина в плоскости слоя составляет ~ 20 Å. Следовательно, переход *SmB* в *SmA* сопровождается весьма значительным разупорядочением.

В работе [92] фаза *SmB* этого соединения была изучена с еще более высокой степенью разрешения (синхротронное излучение). В качестве образцов использовались подвешенные пленки, что позволило исследовать ориентационную структуру слоев. Достаточно толстые пленки (число слоев $N=100$) обнаружили наличие трехмерного дальнего порядка. При уменьшении толщины пленки межслоевая корреляция уменьшалась. В тонких пленках ($N=4$), фактически представлявших собой двумерные кристаллы, наблюдалась корреляционная длина более 800 Å, что свидетельствует о дальнем позиционном порядке внутри слоев.

Авторы работы [82] также наблюдали для этой фазы сильное диффузное рассеяние, нехарактерное для обычных кристаллов. Такое рассеяние объяснено наличием мягкой сдвиговой моды молекулярных колебаний, обусловленной слабостью взаимодействия слоев. Слабость этого взаимодействия подтверждается существованием для соединения (XII, $n=4$, $m=8$) в интервале от 27 до 5°C трех структурных фазовых переходов, происходящих с изменением способа наложения слоев. Последнее указывает на слабую зависимость потенциальной энергии взаимодействия слоев от их относительного смещения.

Аналогичные исследования фазы *SmB* соединений (XII, $n=m=4$) и (XXXVI) позволили и в этих случаях установить наличие дальнего позиционного порядка по всем трем измерениям [93].

С использованием новой эффективной методики получения ориентированных монокристаллических образцов на гидрофобизированной подложке [94] в работах [95, 96] были изучены мезофазы соединения (XVIII, $n=7$), образующиеся в следующей последовательности:



Фаза, первоначально обозначенная *X*, оказалась возвратным смектиком

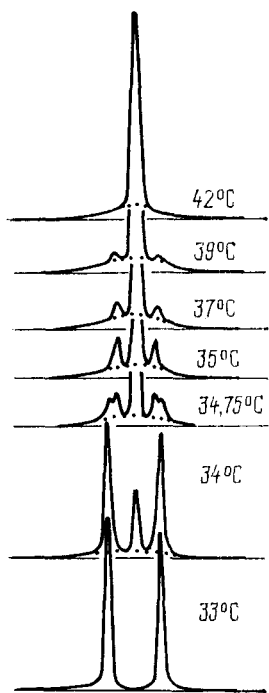


Рис. 31

Рис. 31. Температурная зависимость профиля меридиональных рефлексов ($l=1$) в области перехода $SmB \rightarrow SmG$ соединения (XII, $n=5$, $m=7$) [97]

Рис. 32. Схематическое изображение расположения молекул в фазе SmB соединения (XII, $n=5$, $m=7$) по данным оптического моделирования [100]

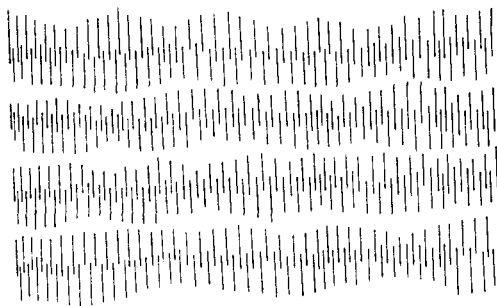
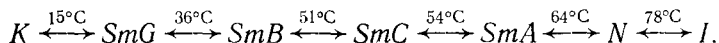


Рис. 32

типа SmB . Это первый случай обнаружения фазы SmB ниже температуры существования фазы SmE .

Исследование строения смектической фазы типа SmG , а также изменения структуры ЖК при переходе $SmB \rightarrow SmG$ было проведено в работах [97—99] на примере соединения (XII, $n=5$, $m=7$), для которого наблюдаются следующие фазовые переходы ($^{\circ}C$):



Смектик SmG имеет моноклинную базоцентрированную (C) ячейку с параметрами: $a=9,54$, $b=5,02$, $c=27,9$ Å, $\beta=114,8^{\circ}$. Период c приблизительно равен длине молекулы; отсюда вытекает, что длинные оси молекул образуют угол $\sim 25^{\circ}$ с нормалью к плоскости слоя. Гексагональная фаза SmB имеет ячейку с параметрами: $a=5,07$, $c=28,4$ Å.

На рентгенограмме фазы SmB меридиональные рефлексы сильно размыты и содержат в себе по паре сателлитных пятен, усиливающихся и обособляющихся при понижении температуры (рис. 31). Переход $SmB \rightarrow SmG$ приводит к раздвоению меридиональных рефлексов (остаются только сателлитные пятна). Этому переходу предшествует возникновение синусоидальной модуляции (параллельной слоям) с длиной волны $\sim 78 \pm 3$ Å, что приблизительно в 17 раз больше периода a гексагональной решетки. Последний результат вытекает из анализа температурной эволюции сателлитных пятен, проведенного в работе [98]. Авторы считают, что возникновение этих пятен обусловлено модулированным смещением молекул перпендикулярно слоям с амплитудой H , причем интенсивность сателлитов пропорциональна H^2 . Размытие меридиональных рефлексов вызвано искривлением слоев, а возникновение дискретных сателлитных отражений порождается волновым характером этих искривлений. Амплитуда модуляции монотонно увеличивается с понижением температуры и достигает максимального значения (4 Å) при $35,5^{\circ}C$, когда зарождается фаза SmG . При этом происходит скачкообразное изменение ориентации длинных осей молекул: они наклоняются на 25° по отношению к нормали.

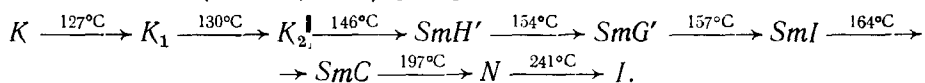
Гофрированный характер слоев в фазе SmB соединения (XII, $n=5$, $m=7$), подтверждает исследование [100], в котором использовался ме-

тод оптического моделирования. По мнению авторов, с дифракционной картиной наилучшим образом согласуется модель, содержащая между слоями полости, отстоящие друг от друга в среднем на 80 Å (рис. 32). Предполагается, что эта модель имеет динамический характер — полости мигрируют вдоль слоев. Такая миграция использована для объяснения текучести этой фазы.

Динамика мезофазы упомянутого соединения изучалась с помощью нейтронного рассеяния. Некогерентное квазиупругое рассеяние нейтронов показало [101], что константа, характеризующая реориентацию молекул вокруг их длинных осей, равна $1,8 \cdot 10^{11}$ рад²/с для фазы *SmB* и $1,7 \cdot 10^{11}$ рад²/с для фазы *SmG*. Во второй из этих фаз преобладают две азимутальные ориентации молекул, различающиеся поворотом на 180°. В обеих фазах наблюдается движение в направлении длинных осей молекул со среднеквадратичным смещением 1,4 Å в *SmB* и 1,1 Å в *SmG*. Релаксационное время этого движения сравнимо со временем вращения молекулы вокруг длинной оси ($\sim 5 \cdot 10^{11}$ с).

С помощью когерентного неупругого рассеяния нейтронов на полностью дейтерированном образце, ориентированном в магнитном поле, установлено [102], что время релаксации, связанное с модуляцией фазы *SmB* близко к 10^{-7} с. Поскольку продольные смещения отдельных молекул (1,4 Å) осуществляются за $\sim 5 \cdot 10^{11}$ с, авторы [102] приходят к выводу, что модуляция фазы *SmB* имеет статическую природу (при динамическом характере модуляции время релаксации должно быть близким к $5 \cdot 10^{11}$ с). Таким образом, увеличение амплитуды модуляции при понижении температуры обеспечивает минимальное значение свободной энергии; одновременно, по мнению авторов, происходит синхронизация волнового искажения слоев (точнее сдвиг по фазе для смежных слоев стремится к нулю), что и приводит к фазовому переходу *SmB* → *SmG*.

Заканчивая описание смектиков, упорядоченных в трех измерениях, укажем на фазы *SmJ* (*SmG'*) и *SmK* (*SmH'*), которые были обнаружены для соединения (XXXIX, $n=7$) [103]:



Эти фазы, однако, встречались и ранее для соединений (XVII) (фаза *SmG'*) [104] и (XXIV) (фазы *SmG'* и *SmH'*) [105]. Отметим также, что в работе [106] сообщалось о фазе *SmX* для соединения (XXVIII), структурная характеристика которой вытекает из табл. 1. Однако в последующих сообщениях существование таких фаз не было подтверждено.

Гексатические фазы были предсказаны в теоретических работах [107, 108] и вызвали значительный интерес благодаря своей важной специфической особенности: при отсутствии межслоевых корреляций и при наличии лишь ближней позиционной упорядоченности в пределах слоев в таких фазах предполагалось существование дальнего порядка в ориентации векторов, соединяющих центры тяжести молекул (bond-orientational order). Согласно теоретическим гипотезам [109—111] такие фазы должны возникать при постадийном плавлении твердых тел. По-видимому, гексатический характер был первоначально установлен для смектиков *F*. Однако мы обратимся сначала к фазам типа *B*, так как они представляют собой наиболее характерную гексатическую структуру, которая и была предметом теоретического анализа.

Как уже отмечалось, различная степень корреляции слоев в фазах *SmB* была обнаружена в ряде исследований (в частности, были изучены [101] температурно-зависимые межслоевые корреляции). Наряду с описанными выше фазами *SmB* с кристаллической упорядоченностью были обнаружены фазы [112], в которых межслоевые корреляции отсутствовали. На рентгенограммах таких фаз наблюдались протяженные стержни рассеяния длиной $\sim \pm C^*$, параллельные c^* и центрированные на узлах обратной решетки *hkl* низкого порядка. В работе [103] было изучено соединение (XXIII), которое в температурном интервале 107—119°С существует в виде фазы *SmB*. Полное отсутствие рефлексов *hkl*

указывало на неупорядоченное наложение слоев. Из анализа профиля рефлексов найдено значение длины корреляции в пределах слоя, которое оказалось равным ≥ 350 Å, что, по-видимому, указывает на существование лишь ближнего порядка в слоях.

Рентгенографическое изучение свободно подвешенных пленок соединения (III) в фазе *SmB* [93] толщиной в 4 молекулярных слоя позволило вполне определенно установить гексатический характер этой фазы. В этом случае анализ профиля пика дал корреляционную длину $\xi = 150$ Å. В то же время очень широкая форма максимума для межслойных корреляций указывает, что последние распространяются лишь на один слой.

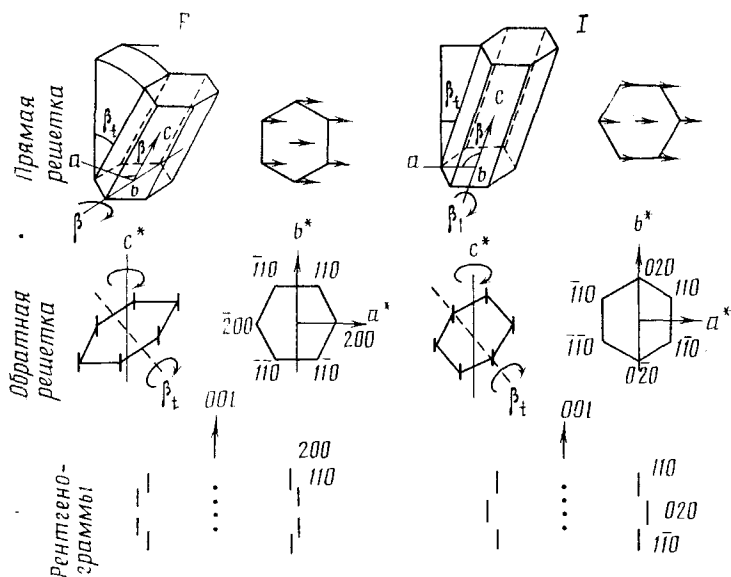
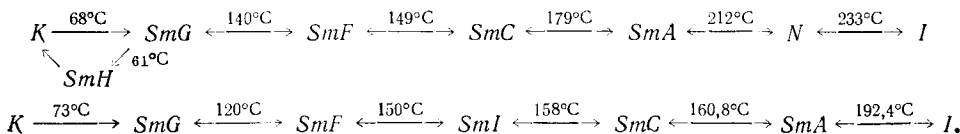


Рис. 33. Реальные и обратные решетки и рентгенограммы фаз *SmF* и *SmI*, полученные при съемке вдоль слоев (образцы ориентированные в магнитном поле) [103]. Стрелками указано направление наклона осей *L*

Смектические фазы типа *F* впервые были обнаружены в экспериментах по смешиваемости в 1970-х годах; позже они были изучены рентгенографически [101, 103, 105, 113, 114, 115, 116] на примере соединений (XXXVIII, $n=5$) (ТБПА) и (XXXVIII, $n=10$) (ТБДА), для которых наблюдаются следующие последовательности фазовых превращений:



В работе [116] были изучены монокристаллы, полученные медленным плавлением монокристаллов или охлаждением изотропной жидкости (с переходом через фазу *SmA*), и поликристаллический (полидоменный) образец, заключенный в капилляр и подвергнутый действию сильного магнитного поля, а затем охлажденный в отсутствие поля до температуры, соответствующей образованию фазы *SmF*.

Рассматривались рентгенограммы двух типов. В первом случае первичный пучок был направлен параллельно смектическим слоям. В этом случае наблюдались четкие рефлексы $00l$ ($l=1, 2$), указывающие на слоистую структуру (аналогично фазе *SmG*). Рефлексы $hk0$ оказались (в отличие от того, что наблюдалось для фазы *SmG*) вытянутыми вдоль оси c^* , т. е. вдоль нормали к слоям, а рефлексы hkl с $l \neq 0$ не наблюдались вовсе. Эти особенности указывают на отсутствие трехмерного по-

рядка. Вытянутые рефлексы $hk0$, имеющие форму стерженьков, соответствуют двумерной решетке слоя.

Рентгенограммы второго типа получены при направлении пучка, параллельном длинным молекулярным осям. Здесь наблюдались 6 диффузных рефлексов $hk0$, указывающих (как и в случае фазы SmG) на псевдогексагональное расположение осей L (причем признаков паркетной упаковки молекул не обнаружено).

С помощью рентгенограммы полидоменного образца были найдены следующие значения параметров моноклинной C -центрированной ячейки (рис. 33): для ТБПА при 132°C $a=9,62$, $b=5,14$, $c\sim 31,2$ Å, $\beta=114^\circ$, для ТБДА при $\sim 120^\circ\text{C}$ $a=9,64$, $b=5,22$, $\beta\sim 112^\circ$ (угол $180^\circ - \beta$ характеризует наклон осей L к плоскости слоя).

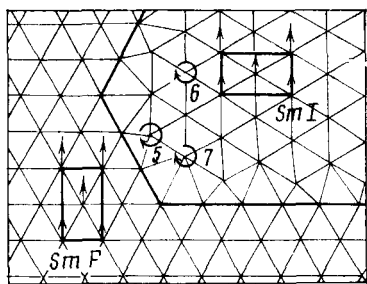


Рис. 34. Строение границы раздела фаз SmF и SmI , состоящей из 5-, 6- и 7-координированных молекул [116]. Стрелками указан наклон осей L

Таким образом, фаза SmF по своему строению весьма сходна с фазой SmG . Основные отличия состоят в том, что в фазе SmF почти отсутствует межслоевая корреляция и, по-видимому, нет элементов паркетного мотива в слоях (изотропное вращение или псевдовращение молекул вокруг осей L)⁹.

Рентгенограммы, полученные для фазы SmI соединения (XXXVIII, $n=10$), в общих чертах аналогичны рентгенограммам фазы SmF ; здесь, однако, вместо стерженьков с индексами 200 появляется вытянутый рефлекс с индексами 020 (рис. 33). Последнее обусловлено изменением направления оси L относительно решетчатой плоскости. При 152°C параметры решетки фазы SmI имеют значения: $a\sim 5,57$, $b\sim 9,0$, $c\sim 42$ Å, $\beta\sim 116^\circ$. Угол $180^\circ - \beta$ так же, как и в случае SmF , равен углу наклона оси L к плоскости слоя, однако, в данном случае ось L образует этот угол не с длинным, а с коротким периодом ортогональной решетки слоя (рис. 33). Здесь, как и в SmF , молекулы скорее всего находятся в состоянии вращения или псевдовращения вокруг своих длинных осей.

Значительный интерес представляет механизм перехода $SmF \rightarrow SmI$, предполагающий существование фазовой границы, вдоль которой чередуются молекулы с координацией 5 и 7 в слое (рис. 34) [116]. Перемещение этой границы оставляет положение осей L неизменным, но поворачивает решетку слоя на 30° . По мнению авторов [116], возможна, однако, и альтернативная интерпретация перехода как коллективного изменения направления осей L .

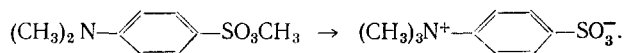
Важной частью работ [103, 116, 117] был анализ профиля дифракционных максимумов. Установлено, что профиль диффузных «стерженьков» в направлении, перпендикулярном c^* , описывается лоренцевой кривой с корреляционной длиной $\xi > 50$ Å для SmF и $\xi > 180$ Å для SmI . Следовательно, степень упорядоченности молекул в слоях SmI выше, чем в слоях SmF , хотя фаза SmI возникает при более высокой температуре. Это подтверждается и рентгенограммами «поликристаллических» образцов, где полуширина диффузных колец $hk0$ в 4 раза меньше для SmI , чем для SmF .

В заключение укажем на одно из новейших практических применений высокоупорядоченных смектиков, тесно связанное с их структурой. Речь идет об использовании ЖК в качестве ориентирующих раствори-

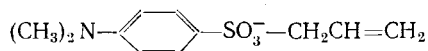
⁹ Примечательно, что переход $SmG \rightarrow SmF$ является переходом 1-го рода для ТБПА и 2-го рода для ТБДА.

телей при органическом синтезе [118—120]. Примером могут служить реакции изомеризации бензолсульфонатов.

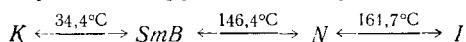
Так, в работах [118, 121, 122] весьма подробно изучена изомеризация *n*-(диметиламино)бензолметилсульфоната, заключающаяся в межмолекулярной миграции метильной группы:



При комнатной температуре эта реакция протекает в кристалле, где имеется удобное для этого (антипараллельное) расположение молекул, но не происходит в растворе (этот вопрос подробно рассмотрен в обзоре [123]). Изомеризация родственного соединения



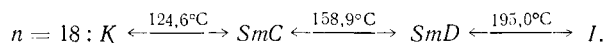
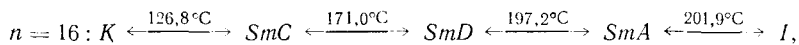
не идет ни в растворе, ни в кристалле. Однако оба эти бензолсульфона изомеризуются, будучи растворены в смектической фазе соединения (IX) [118], для которого обнаружены следующие фазовые переходы:



Примечательно, что реакция изомеризации происходит только в интервале температур существования фазы *SmB*. Рентгенографические исследования [121, 122] свидетельствуют о высокой упорядоченности этой фазы. Расстояния между молекулами в слое ($5,50 \pm 0,03$ Å) мало отличаются от расстояний *D* в нематической фазе ($5,52 \pm 0,06$ Å). Толщина слоя ($21,4 \pm 0,2$ Å) близка к длине молекулы ($23,5 \pm 0,5$ Å), что указывает на перпендикулярное расположение молекул. Выделяются жесткие ароматические подслои, заключенные между менее жесткими алифатическими прослойками. Молекулы бензолсульфонов почти не влияют на геометрические характеристики фазы *SmB*. Предполагается, что кластеры (димеры или более крупные агломераты) молекул бензолсульфонов внедряются в ароматический подслой, фазы *SmB*, располагаясь по принципу «голова к хвосту». Последнее создает условия для миграции метильных групп от молекулы к молекуле для обоих рассмотренных бензолсульфонов. Доказательством влияния молекулярной упаковки на протекание реакции изомеризации служит резкое падение ее скорости при переходе к нематической фазе растворителя.

VI. КУБИЧЕСКИЕ ФАЗЫ

Особое место среди каламитических мезофаз занимают ЖК, названные смектиками *D*, хотя, как будет видно из дальнейшего, такое название не дает правильного представления об их строении. Первый гомологический ряд соединений, для которых были найдены мезофазы данного типа был синтезирован в 1957 г. [124] (соединения (V), (VI), (XXXIII) в табл. 3). Гомологи соединения V с $n=16$ и 18 обнаруживают следующие фазовые переходы, зафиксированные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [125]:



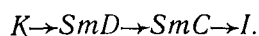
Рентгенографические исследования [126] показали, что в фазах *D* отсутствует характерное для смектиков слоистое расположение молекул. Здесь была найдена (по рентгенограммам поликристалла) кубическая решетка (пространственная группа *Ia3d*) с параметром $a=102$ Å и $Z=\sim 1150$ молекул в ячейке.

Достаточно обоснованную модель расположения молекул в такой мезофазе пока построить не удалось. Считают, что здесь за счет водородных связей (или других типов достаточно сильных межмолекулярных взаимодействий) молекулы объединяются в прочные ассоциаты — шарообразные или стержневидные мицеллярные образования, аналогичные

надмолекулярным образованиям в лиотропных ЖК. (Из таких мицелл строится кубическая решетка.) На важную роль специфических межмолекулярных взаимодействий в образовании фазы *D* указывает тот факт, что замена нитрогруппы в соединении (V) на Cl, Br или CH₃ приводит к исчезновению этой фазы.

Кубическую фазу образует и сходная с (V) кислота (VI, $n=16, 18$), где группа NO₂ заменена на CN. В одном из последних исследований [127] для гомолога этого соединения с $n=18$ обнаружена примитивная кубическая решетка с симметрией *P23* или *Pm3* и параметром $a=86 \text{ \AA}$.

Исследование фаз *D* затруднено тем, что число соединений, образующих такие фазы ограничено. Упомянем здесь производные гидразина (XXXIII), которые характеризуются следующей последовательностью фазовых переходов:



Для гомологов (XXXIII) с $n=8, 9$ и 10 были найдены кубические решетки с параметрами $a=45,7, 48,8$ и $51,7 \text{ \AA}$ соответственно [128]. В данном случае ответственными за образование кубической фазы считают межмолекулярные Н-связи между NH- и CO-группами. Среди полиморфных модификаций близкого по строению соединения, содержащего группировки $-\text{CH}=\text{N}-$ вместо $-\text{CO}-\text{NH}-$ (что исключает возникновение Н-связей), кубическая фаза отсутствует (фаза *SmC* этого соединения с $n=10$ характеризуется обычным для данного типа ЖК строением).

Еще одним типом мезофаз с кубической решеткой является так называемая «голубая» холестерическая фаза, существующая в узком температурном интервале (менее 1°) между обычной холестерической фазой и изотропной жидкостью. В отличие от обычных холестерических фаз, где имеется одномерная геликоидальная структура, в голубой фазе обнаруживается трехмерная пространственная периодичность. Изучение строения этой фазы проводилось в основном оптическими методами, применение которых в данном случае аналогично рентгеноструктурным исследованиям, так как здесь параметр кубической решетки соизмерим с длиной волны видимого света.

Современное состояние структурных исследований голубых фаз представлено в обзорах¹⁰ [129, 130]. Обсуждается несколько возможных моделей, среди которых фигурируют 1) трехмерная решетка дисклинаций и 2) эмульсионная модель, предполагающая вкрапление изотропной жидкости в холестерическую структуру. Однако ни одну из этих моделей пока нельзя считать достоверно установленной.

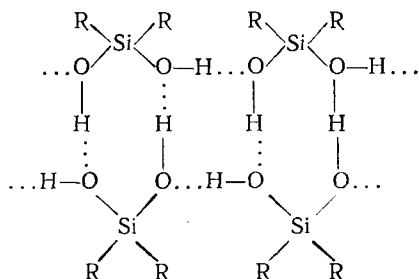
ВИ. ФАЗЫ С КОЛОНЧАТЫМИ Н-АССОЦИАТАМИ

В предыдущих разделах речь шла о мезофазах, образованных стержнеобразными молекулами. Но жидкокристаллическое состояние нередко наблюдается и для соединений, молекулы которых имеют совершенно иную форму. Сюда в первую очередь относятся интенсивно изучаемые в последние годы дискотические мезофазы, рассмотренные в обзорах [131—133]. Их образуют молекулы, содержащие жесткое дискообразное ядро (бензол, трифенилен, труксен и др.) и присоединенные к нему алкоксильные или алканоильные заместители. Наиболее характерной формой дискотиков являются колончатые мезофазы, где молекулы уложены в периодические или непериодические стопки. Однако как выяснилось в последнее время, термотропные колончатые ЖК могут быть образованы молекулами, по форме отнюдь не сходными с дисками. В этом случае колонки строятся с помощью системы водородных связей. Ниже описаны примеры таких соединений.

Еще в 1950-х годах было отмечено образование мезофазы силандио-
лом $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH}_2)$ с $\text{R}=\text{изо-Bu}$, в то время как для других членов ряда ($\text{R}=\text{Me, Et, Ph, изо-Pr, трет-Bu}$) мезоморфизм не наблюдался [134, 135]. Тогда эта мезофаза была охарактеризована как смектическая, но

¹⁰ За время подготовки рукописи появился обзор: Stegemeyer H., Blumel Th., Hiltorp K. et al. // Liquid Cryst. 1986. V. 1. P. 1.

позже было установлено [136], что оптическая текстура мезофазы (*изо*-Bu)₂Si(OH)₂ сходна с текстурой дискотиков (кроме того наблюдалась неограничиваемая смешиваемость этого вещества с классическим дискотиком — гекса-*n*-гептаноатом бензола). Близость теплот фазовых переходов $K \rightarrow ЖК$ и $ЖК \rightarrow I$ (7,6 и 7,2 кДж/моль соответственно) указывает, по мнению авторов [136], на то, что при каждом из этих превращений разрушается некоторая часть Н-связей, присутствующих в кристалле. Рентгеновское исследование монокристаллов рассматриваемого соединения провести не удалось. Однако рентгеноструктурное исследование близких гомологов этого соединения ($R = \text{изо-Pr}$, *трет*-Bu) показало [137, 138], что кристаллы построены из бесконечных Н-ассоциатов, содержащих циклические димеры:



Можно предположить, что аналогичное строение имеет силандиол с *R-изо*-Bu. Авторы работы [136] уподобляют такой ассоциат дискотической колонке, где роль дисков играют приблизительно перпендикулярные ленте «площадки», содержащие по две группировки SiR₂.

Сходные фазовые переходы найдены также для некоторых диоксисилоксанов. В случае наиболее изученного [(*n*-Pr)₂Si(OH)]₂O имеют место следующие переходы [139]:



Рентгеноструктурное исследование [140] этого силоксана, выполненное на монокристалле, который был выращен в капилляре непосредственно из мезофазы, показало, что в кристалле молекулы объединены в колонки (рис. 35). Внешняя оболочка колонок образована алифатическими

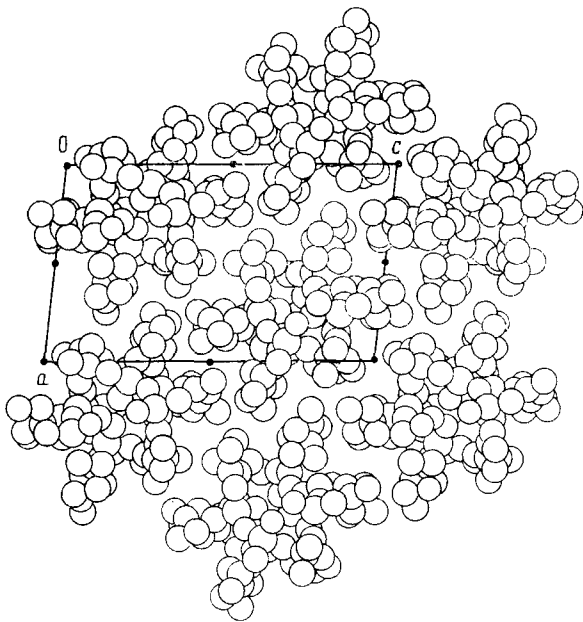
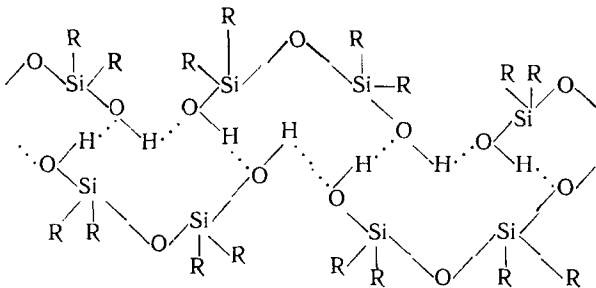


Рис. 35. Проекция кристаллической структуры [(*n*-Pr)₂Si(OH)]₂O на плоскость (010), перпендикулярную осям колонок [140]

заместителями, а стержень колонки представляет собой кооперативную систему Н-связей:



Упаковка колонок имеет псевдогексагональный характер (кристаллы относятся к триклинной сингонии); усредненный параметр псевдогексагональной двумерной решетки $a = 12,66$ Å. Плоская гексагональная решетка с $a = 12,58$ Å обнаружена и в мезофазе этого соединения. Это дает основание полагать, что в мезофазе сохраняются цилиндрические колончатые Н-ассоциаты, сходные с найденными в кристалле. Последнее подтверждается сходством спектральных характеристик кристалла и мезофазы.

По-видимому, число примеров такого рода в ближайшем будущем существенно расширится. Тогда можно будет говорить об отдельном классе жидкокристаллических фаз, существенно отличающемся как от каламитических, так и от дискотических мезофаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lehmann O. // Z. Phys. Chem. 1989. В. 4. S. 462.
2. Комарова Т. А., Кирьянов А. С. // История и методология естественных наук. Выпуск XXVIII. Химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. С. 183.
3. Першин В. К., Першин Вл. К., Зоркий П. М. // Проблемы кристаллохимии. 1988. М.: Наука, 1988. С. 30.
4. Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A. // Paramana. 1977. V. 9. P. 41.
5. Lin L. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 146. P. 41.
6. Зоркий П. М., Нестерова Я. М. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 1. С. 115.
7. Leadbetter A. J., Richardson R. H., Frost J. C. // J. Phys. (France). 1979. V. 40. P. C3—125.
8. Sackmann H., Demus D. // Mol. Cryst. Liquid. Cryst. 1973. V. 21. P. 239.
9. Sackmann H., Demus D. // Mol. Cryst. 1966. V. 2. P. 81.
10. Goodby J. W. G., Gray G. W. Smectic liquid crystals. Glasgow; 1984. 156 p.
11. De Vries A. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 63. P. 215.
12. Селезнев С. А., Де Фриз А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 817.
13. Кутаigorodский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 559 с.
14. Зоркий П. М. // Физическая химия. Современные проблемы М.: Химия, 1982. С. 134.
15. Billard J. // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1983. V. 80. P. 127.
16. Kast W. // Z. Phys. 1931. В. 71. S. 39.
17. Костерин Е. А., Чистяков И. Г. // Кристаллография. 1968. Т. 13. С. 295.
18. Костерин Е. А., Чистяков И. Г. // Там же. 1969. Т. 14. С. 321.
19. Bear R. S., Bolduan O. E. A. // Acta crystallogr. 1950. V. 3. P. 236.
20. Цветков В., Маринин В. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1949. Т. 18. С. 641.
21. Herrmann K., Grumacher A. H., Mag K. // Z. Phys. 1932. В. 73. S. 419.
22. Цветков В. Н. // Acta phis — chim. USSR. 1937. V. 6. P. 865.
23. Чстяков И. Г., Вайнштейн Б. К. // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 570.
24. Wendorf J. H., Price F. P. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1973. V. 24. P. 129.
25. Минеев Л. И., Сушкин И. И., Чистяков И. Г. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. С. 607.
26. Chistyakov I. G., Chaikowsky W. M. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1969. V. 7. P. 269.
27. Чистяков И. Г., Чайковский В. М. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 293.
28. De Vries A. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1970. V. 10. P. 219.
29. De Vries A. // J. Phys. (France). 1975. V. 36. P. C1—1.
30. Stewart G. W., Horrow R. M. // Phys. Rev. 1927. V. 30. P. 232.
31. Stewart G. W. // Ibid. 1931. V. 38. P. 931.
32. Sethna V. M., de Vries A., Spielberg N. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1980. V. 62. P. 141.
33. Першин В. К., Скопинов С. А. // Физика тв. тела. 1979. Т. 21. С. 496.
34. Першин В. К., Скопинов С. А. // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26. С. 1978.
35. Першин В. К., Скопинов С. А. // Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 178.
36. De Vries A. // Mcl. Cryst. Liquid. Cryst. 1973. V. 20. P. 119.

37. Keller N. E., Nachatliel E., Davidov D., Böffel C.//Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 4363.
38. Azaroff L. V.//Mol. Cryst. Liquid. Cryst. 1980. V. 60. P. 73.
39. De Vries A.//J. Mol. Liquids. 1986. V. 31. P. 193.
40. Гудков В. А.//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 350.
41. Leadbetter A. J., Richardson R. M., Colling C. N.//J. Phys. (France). 1975. V. 36. P. 1—69.
42. Leadbetter A. J., Frost J. C., Gaugham J. P. et al.//Ibid. 1979. V. 40. P. 375.
43. Brownsly G. J., Leadbetter A. J.//J. Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 1608.
44. Bhattacharjee S., Azaroff L. V.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 144. P. 317.
45. Ibrahim I. H.//Z. Naturforsch. 1987. B. 42. S. 444.
46. Chistyakov I. G., Shabischev L. S., Jarenkov R. I., Gusakova L. A.//Mol. Cryst. Liquid. Cryst. 1969. V. 7. P. 279.
47. Diele S., Brand P., Sackmann H.//Ibid. 1972. V. 17. P. 163.
48. Falgueirettes J., Delord P.//Liquid crystals and plastic crystals./Eds G. W. Gray, P. A. Winsor. Sussex: Hardwood, 1974. V. 3. P. 62.
49. Leadbetter A. J., Gaugham J. P., Kelly B. et al.//J. Phys. (France). 1979. V. 40. P. C3—178.
50. Чистяков И., Раджабова Э., Вистинь Л. и др.//Жидкие кристаллы и их применение./Межвуз. сб. науч. тр. Иваново, 1980. С. 3.
51. Минеев Л.//Жидкие кристаллы и их применение./Межвуз. сб. науч. тр. Иваново, 1981. С. 18.
52. Surech R. A., Shashidhar R., Heppke G., Hopf R.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 99. P. 249.
53. Krigbaum W. R., Poirier J. C., Costello M. J.//Ibid. 1973. V. 20. P. 133.
54. Каменчук Л., Костерин Е., Владимиров О.//Жидкие кристаллы и их практическое применение./Межвуз. сб. науч. тр. Иваново, 1982. С. 24.
55. Pape E. H., Schröder K., Zugenmaier P.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. Lett. 1987. V. 4. P. 165.
56. Leadbetter A. J., Durrant J. L. A., Rugman H.//Ibid. 1977. V. 34. P. 231.
57. Albertini G., Fanelli E., Guillon D. et al.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 2013.
58. Albertini G., Fanelli E., Guillon D. et al.//J. Phys. (France). 1984. V. 45. P. 45.
59. Albertini G., Fanelli E., Helone S. et al.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 99. P. 331.
60. Haase W., Paulus H., Muller H. T.//Ibid. 1983. V. 97. P. 131.
61. Hardouin F., Levelut A. M., Achard M. F., Sigaud G.//J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1983. V. 80. P. 53.
62. Hardouin F.//Physica. 1986. V. A140. P. 359.
63. Chan K. K., Pershan P. S., Sorensen L. B., Hardouin F.//Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 1420.
64. Prasad S. K., Shashidhar R., Ratno B. R. et al.//Liquid Cryst. 1987. V. 2. P. 111.
65. Cladis P. E., Bogardus R. K., Daniels W. B., Taylor G. N.//Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 720.
66. Cladis P. E., Bogardus R. K., Aadsen D.//Phys. Rev. A. 1978. V. 18. P. 2292.
67. Jha B., Bhattacharjee B., Paul S., Paul R.//Phys. state solid. 1983. V. 76. P. 461.
68. Hardouin F., Sigaud G., Achard M. F., Gasparoux H.//Solid State Commun. 1979. V. 30. P. 265.
69. Hardouin F., Levelut A. M.//J. Phys. (France). 1980. V. 41. P. 41.
70. Suresh K. A., Shashidhar R., Heppke G., Hopf R.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 99. P. 249.
71. Prasad S. K., Shashidhar R., Suresh K. A. et al.//Ibid. 1983. V. 99. P. 185.
72. Fontes F., Heiney P. A., Haseltine J. L., Smith A. B.//J. Phys. (France). 1986. V. 47. P. 1533.
73. Leadbetter A. J.//The molecular physics of liquid crystals./Eds G. R. Luckhurst, G. W. Gray. N. Y.: Acad. Press, 1979. P. 285.
74. Doucet J., Levelut A. M., Lambert M.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1973. V. 24. P. 317.
75. Guillon D., Stamatoff J., Cladis P. E.//J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 2056.
76. Shashidhar R., Chandrasekhar S.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 99. P. 297.
77. Griffin A. C., Buckley N. W., Hugnes W. E., Wertz D. L.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. Lett. 1981. V. 64. P. 139.
78. Hardouin F., Tinh N. H., Achard M. F., Levelut A. M.//J. Phys. Lett. (France). 1982. V. 43. P. L—327.
79. Гудков В. А., Раджабова Э. Б.//Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 518.
80. Doucet J.//The molecular physics of liquids./Eds G. R. Luckhurst, G. W. Gray. N. Y.: Acad. Press, 1979. P. 317.
81. Doucet J., Levelut A. M., Lambert M.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 301.
82. Levelut A. M.//J. Phys. (France). 1976. V. 37. P. C3—51.
83. De Gennes P. G., Sarma G.//Phys. Lett. A. 1972. V. 38. P. 219.
84. Lesser D. P., de Vries A., Reed J. M., Brown G. H.//Acta crystallogr. B. 1975. V. 31. P. 653.
85. Valino F., Dianoux A. J., Hervet H.//J. Phys. (France). 1976. V. 37. P. C3—55.
86. Doucet J., Levelut A. M., Lambert M. et al.//Ibid. 1975. V. 36. P. C1—13.
87. Leadbetter A. J., Richardson R. M., Carlile C. J.//Ibid. 1976. V. 37. P. C3—65.
88. Leadbetter A. J., Frost J. C., Mazid M. A., Gaugham J. P.//Ibid. 1979. V. 40. P. C3—185.
89. Leadbetter A. J., Mazid M. A., Malik K. M. A.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1980. V. 61. P. 39.

90. Diele S., Jaeckel D., Demus D., Sackmann H.//Cryst. Res. and Technol. 1982. V. 17. P. 1591.
91. Pershan P. S., Aeppli G., Litster J. D., Birgeneau R. J.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 67. P. 205.
92. Moncton D. E., Pindak R.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 701.
93. Pindak R., Moncton D. E., Davey S. C., Goodby J. W.//Ibid. 1981. V. 46. P. 1135.
94. Вальков С. В., Чистяков И. Е.//Журн. эксперим. и теор. физики. 1982. Т. 52. С. 791.
95. Вальков С. В., Аконова О. Б.//Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 964.
96. Вальков С. В.//Жидкие кристаллы./Межвуз. сб. науч. тр. Иваново, 1985. С. 19.
97. Leadbetter A. J., Mazid M. A., Kelly B. A.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 630.
98. Gane P. A. C., Leadbetter A. J.//J. Phys. C: Solid. State Phys. 1983. V. 16. P. 2059.
99. Bryan R. F.//Transactions Amer. Cryst. Ass. 1981. V. 17. P. 99.
100. Гудков В. А., Раджабова З. Б.//Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 427.
101. Leadbetter A. J., Mazid M. A., Richardson R. M.//Liquid crystals/Ed. S. Chandrasekhar. L., 1980. P. 65.
102. Richardson R. M., Leadbetter A. J. et al.//J. Phys. (France). 1984. V. 45. P. 1061.
103. Gane P. A. C., Leadbetter A. J., Wrighton P. G.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 66. P. 247.
104. Doucet J., Keller P., Levelut A. M., Porquet P.//J. Phys. (France). 1978. V. 39. P. 548.
105. Leadbetter A. J., Caugham J. P., Kelly B. A. et al.//Ibid. 1979. V. 40. P. 178.
106. Ekachai A., de Vries A., Neubert M. E., Spielberg N.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 4048.
107. De Gennes P. G., Sarma G.//Phys. Lett. A. 1972. V. 38. P. 219.
108. Birgeneau R. J., Lister J. D.//J. Phys. Lett. (France). 1978. V. 39. P. 399.
109. Halperin B. I., Nelson D. R.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 121.
110. Nelson D. R., Halperin B. I.//Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 2457.
111. Kosterlitz J. M., Thouless D. J.//J. Phys. C. 1973. V. 3. P. 1181.
112. Leadbetter A. J., Frost J. C., Mazid M. A.//J. Phys. Lett. (France). 1979. V. 40. P. 325.
113. Benattar J. J., Doucet J., Lambert M., Levelut A. M.//Phys. Rev. A. 1979. V. 20. P. 2505.
114. Goodby J. W., Gray G. W., Leadbetter A. J., Mazid M. A.//J. Phys. (France). 1980. V. 41. P. 591.
115. Benattar J. J., Moussa F., Lambert M.//J. Phys. Lett. (France). 1981. V. 42. P. L67.
116. Benattar J. J., Moussa F., Lambert M.//J. chim. Phys. 1983. V. 80. P. 99.
117. Gane P. A. C., Leadbetter A. J. et al.//Phys. Rev. A. 1981. V. 24. P. 2694.
118. Samori B., Fiocco L.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2534.
119. Leigh W. J., Jakobs S.//Tetrahedron. 1987. V. 43. P. 1393.
120. Treanor R. L., Weiss R. G.//Ibid. 1987. V. 43. P. 1371.
121. De Maria P., Lodi A., Samori B. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 653.
122. Samori B., De Maria P., Mariani P. et al.//Tetrahedron. 1987. V. 43. P. 1409.
123. Шкловер Б. Е., Тимофеева Т. В.//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1057.
124. Gray G. W., Jones B., Marson F.//J. Chem. Soc. 1957. P. 393.
125. Demus D., Marzotko D., Sharma N. K., Wiegeleben A.//Kristall. und Technik. 1980. B. 15. S. 311.
126. Tardieu A., Billard J.//J. Phys (France). 1976. V. 15. P. C3.
127. Eterington G., Leadbetter A. J., Wang X. J. et al.//Liquid Cryst. 1986. V. 1. P. 209.
128. Demus D., Gloza A., Hartung H.//Cryst Res. and Technol. 1981. V. 16. P. 1445.
129. Беляков В. А., Дмитриенко В. Е.//Успехи физ. наук. 1985. Т. 146. С. 369.
130. Crooker P. P.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 98. P. 31.
131. Destrade C., Nguen Huu Tinh, Hasproux H. et al.//Ibid. 1981. V. 71. P. 111.
132. Levelut A. M.//J. chim. Phys. 1983. V. 80. P. 149.
133. Тимофеева Т. В., Зоркий П. М., Полищук А. П.//Проблемы кристаллохимии. 1990. М.: Наука, 1990 (в печати).
134. Eaborn C.//J. Chem. Soc. 1952. P. 2840.
135. Eaborn C., Hartshorne N. H.//Ibid. 1955. P. 549.
136. Bunning J. D., Lydon J. E., Eaborn C. et al.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. P. 713.
137. Buttrus N. H., Eaborn C., Hitchcock P. B., Suxena A. K.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 284. P. 291.
138. Buttrus N. H., Eaborn C., Hitchcock P. B., Lickis P. D.//Ibid. 1986. V. 302. P. 159.
139. Макарова Н. Н., Кузьмин Н. Н., Годовский Ю. Н., Мухина Е. А.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. С. 372.
140. Полищук А. П., Макарова Н. Н., Антипин М. Ю. и др.//Кристаллография. 1989 (в печати).
141. Полищук А. П., Макарова Н. Н., Тимофеева Т. В. и др.//Там же. 1989 (в печати).

Московский государственный университет,
Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва;
Институт физики АН УССР, Киев