

Е. И. РЮМЦЕВ, М. В. МУХИНА,
член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ

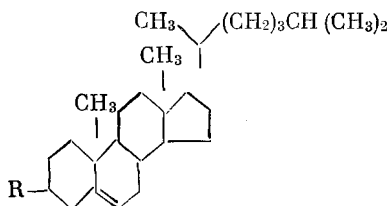
ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНО-ЖИДКОЙ ФАЗЫ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В ряде работ (¹), опубликованных в последнее время, при изучении электрооптических свойств (эффект Керра) аморфных жидкостей вблизи их температуры перехода в нематическую мезофазу T_K были сделаны выводы об однородности структуры флуктуационных зародышей мезофазы, образующихся в области T_K (гетерофазные флуктуации (²)) и соответствующих жидких кристаллов. Это означает, что изучение температурной зависимости электрического двойного лучепреломления в аморфно-жидком состоянии, с одной стороны, является надежным методом исследования кинетики образования мезофазы из изотропного расплава, с другой, — позволяет судить о диэлектрических свойствах анизотропных жидкостей (например, о знаке диэлектрической анизотропии мезофазы). Особенно важной такая возможность становится в применении к смектическим и холестерическим жидким кристаллам, диэлектрические свойства которых остаются мало исследованными в связи с их малой деформируемостью внешними потенциальными полями.

В настоящей работе проведено изучение температурной зависимости величины электрического двойного лучепреломления Δn в аморфно-жидкой фазе ряда холестерических жидких кристаллов.

Методика изучения эффекта Керра с применением прямоугольно-импульсных электрических полей и фотоэлектрической регистрацией двойного лучепреломления была описана ранее (³). Использовались поля напряженностью E до $1,5 \cdot 10^4$ в/см, частотой следования 2 имп/сек и длительностью импульса 10^{-3} сек.

В качестве объектов исследования служили этиловый, пропиловый, амиловый и нониловый эфиры холестерина (ЭХ), для которых температура перехода в аморфно-жидкие состояния $T_K = 116,5; 116; 102$ и 92°C соответственно, а также холестеринноктилкарбонат (ХОК) ($T_K = 83^\circ$) и холестеринхлорид (ХХ) ($T_K = 100^\circ$), молекулы которых могут быть представлены структурной формулой



где $R_1 - -O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C_nH_{2n+1}$ ($n = 2, 3, 5, 9$); $R_2 - -O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-C_8H_{17}$; $R_3 - Cl$. На рис. 1 представлена зависимость констант Керра $K = \Delta n / E^2$ исследованных жидкостей от температуры ΔT , отсчитываемой для каждого вещества от температуры его перехода T_K в анизотропную фазу. Константы Керра холестеринноктилкарбоната (кривая 5) и холестеринхлорида (кривая 6) положительны во всем температурном интервале и резко возрастают с понижением температуры в соответствии с развитием гете-

рофазных флуктуаций. Напротив, K для холестеринацетата (кривая 1), оставаясь отрицательной при всех температурах, с понижением температуры возрастает по абсолютной величине. Для других (высших) эфиров этого же ряда при понижении температуры константа Керра достигает ее максимального отрицательного значения, после чего убывает по абсолютной величине и меняет знак. Дальнейшее приближение температуры к T_K для этих эфиров сопровождается резким возрастанием положитель-

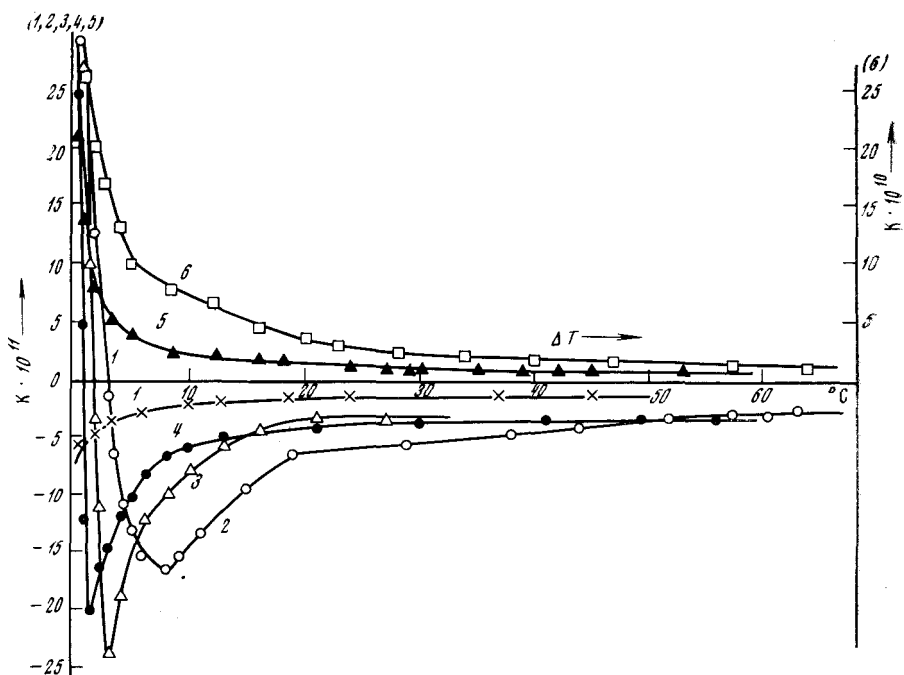


Рис. 1. Зависимость постоянной Керра K от температуры ΔT для ряда мезоморфных жидкостей. 1—4 — сложные эфиры холестерина (1 — ацетат; 2 — пропионат; 3 — валерат; 4 — нонаоат), 5 — холестериноктилкарбонат, 6 — холестеринхлорид

ных значений K . Электрическое двойное лучепреломление, наблюдаемое в аморфно-жидкой фазе исследованных веществ при достаточно высоких температурах, имеет молекулярную природу и в основном связано с ориентацией в электрическом поле молекул и их ближайших соседей (ближний порядок). Об этом свидетельствуют приведенные ниже экспериментальные данные:

Вещество	Холестеринацетат	Холестериннонаноат	Холестеринхлорид	Холестериноктилкарбонат
$K_{в \text{ p-re}} \cdot 10^{10}$	-0,57	-0,75	+2,80	+0,20
$K_{в \text{ p-re}} / (K_{в \text{ массе}})_{T \rightarrow \infty}$	2,8	1,9	1,8	3,0

Действительно, как по знаку, так и по порядку величины значения K , определенные в растворах ряда веществ в CCl_4 (с экстраполяцией к нулевой молярной концентрации), совпадают с соответствующими значениями $K_{T \rightarrow \infty}$, найденными в массе при высоких температурах.

В случае молекулярного эффекта, при наличии одноосной симметрии оптических и диэлектрических свойств молекулы константа Керра K связана с молекулярными параметрами исследуемого вещества (⁴).

$$K = \frac{\pi N_A (n^2 + 2)^2 (e + 2)^2 d}{1245 k T n M} (b_1 - b_2) \left[2(\alpha_1 - \alpha_2) + \frac{\mu^2}{k T} (3 \cos^2 \beta - 1) \right], \quad (1)$$

где β — угол, образуемый направлением диполя μ с осью симметрии (ось 1) молекулы; $b_1 - b_2$ и $a_1 - a_2$ — разности главных оптических и диэлектрических поляризуемостей молекулы; M , d , n , ϵ — молекулярный вес, плотность, показатель преломления и диэлектрическая постоянная вещества соответственно.

Из сравнения химической структуры исследованных веществ видно, что они отличаются лишь группой, замещающей атом водорода в молекуле холестерина. Поэтому можно ожидать, что как величины оптической анизотропии, так и направления наибольшей к наименьшей поляризуемости для этих молекул не могут сильно различаться. Направление наибольшей поляризуемости для этих молекул (совпадающее с их продольной геометрической осью) можно считать осью симметрии их оптических и диэлектрических свойств. В то же время константы Керра $K_{T \rightarrow \infty}$ для этих производных холестерина различаются не только по абсолютной величине, но и по знаку (рис. 1). Это означает, что различия в электрооптических свойствах ЭХ, ХХ и ХОК в массе (при высоких T) и в растворе практически определяются различием в дипольной структуре (величина и направление μ) заместителя атома водорода. При этом отрицательные по знаку $K_{T \rightarrow \infty}$ для ЭХ непосредственно указывают на то, что их дипольный момент ($\mu = 2,5 \text{ D}^{(1)}$) составляет с осью симметрии молекулы угол, близкий к прямому ($\beta > 55^\circ$) (уравнение (1)). Напротив, большое положительное значение $K_{T \rightarrow \infty}$ для ХХ ($\mu = 2,5 \text{ D}^{(2)}$) означает, что диполь полярной группы $\text{C} - \text{Cl}$ в этой молекуле направлен под малым углом к ее продольной оси. Положительное двойное лучепреломление в растворах и в массе ХОК значительно меньше, чем у ХХ. Этот факт представляется

О

||

существенным, если учесть, что дипольный момент группы $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ не может быть большим. Вероятно, основную роль в ориентации молекул в электрическом поле и, соответственно, в наблюдаемом эффекте Керра для этого вещества играет анизотропия диэлектрической поляризуемости молекулы (член $(b_1 - b_2)(a_1 - a_2)$ в формуле (1)).

Аномальная температурная зависимость электрического двойного лучепреломления в области температур, близких к T_k , как уже указывалось выше, связана с возникновением в аморфно-жидкой фазе надмолекулярных образований (зародышей жидко-кристаллической фазы), число и размеры которых возрастают с понижением температуры. При этом электрооптические свойства надмолекулярных роев оказались существенно различными для тех веществ, молекулярные диполи μ которых наклонены к оси молекулы под существенно различающимися углами β (кривые рис. 1). Такое же различие в температурном ходе эффекта Керра в аморфно-жидкой фазе наблюдалось для ряда нематических жидких кристаллов ⁽¹⁾ и было объяснено с привлечением представлений об анизотропной подвижности полярных молекул при их вращении в электрическом поле вокруг короткой и длинной геометрических осей ^(6, 7). Эти представления могут быть использованы и при обсуждении температурного хода электрооптических свойств производных холестерина. По-видимому, на ранних стадиях надмолекулярной организации в ЭХ, когда размеры роев невелики, в ЭХ, где молекулярный диполь наклонен под большим углом к оси молекулы, возможно вращение диполей вокруг продольных осей молекул (нематический порядок внутри роя). Это означает, что активную роль в электрической поляризации роя играет ее ориентационная дипольная часть, ответственная за отрицательный знак K . Однако, если в нематическом жидком кристалле вращение молекул вокруг длинной оси относительно свободно при всех температурах ^(7, 8), то иная ситуация оказывается в холестерических жидких кристаллах. Для них в силу плоского строения молекул и особенностей структуры холестерической мезофазы (закрученность структуры) вращение молекул в электри-

ческом поле вокруг длинной оси должно быть сильно заторможено при понижении T и увеличении размеров роев и их внутренней упорядоченности. При этом дипольно-ориентационная часть поляризуемости роя теряет свое существенное значение по сравнению в его деформационной поляризуемостью. В результате этого рои соосно направленных молекул ориентируются осью их наибольшей диэлектрической (деформационной) поляризуемости в направлении силовых линий электрического поля, что приводит к изменению знака эффекта Керра с отрицательного на положительный (кривые 2, 3, 4 рис. 1). Таким образом, температурная зависимость K для ЭХ является непосредственным отражением изменения анизотропии молекулярного вращения при образовании холестерической мезофазы. Для ХХ, молекулярный диполь которого составляет небольшой угол с продольной геометрической осью молекулы, вращение вокруг этой оси не вносит заметного вклада в электрическую поляризацию роя. В этом случае поляризация вещества в значительной мере определяется анизотропией поляризуемости его молекул, которая с самого начала приводит к положительному знаку надмолекулярного эффекта Керра (кривая 6). То же самое относится к надмолекулярному эффекту Керра в ХОК, для модели которого характерно весьма малое значение μ (кривая 5). Это и определяет существенно иную температурную зависимость K для ХХ и ХОК по сравнению с ЭХ. В образовании дальнего надмолекулярного ориентационного порядка в холестерических жидких кристаллах, по-видимому, важную роль играет длина алкильной группы молекул. Так, в противоположность высшим эфирам, холестеринацетат способен к образованию лишь монотропной холестерической мезофазы. Меньшая (по сравнению с другими эфирами) способность холестеринацетата переходить в холестерическую фазу проявляется и в его электрооптических предпереходных свойствах (кривая 1, рис. 1). Здесь менее резко выражены гетерофазные флуктуации и отсутствует положительное электрическое двойное лучепреломление, характерное, по-видимому, для всех холестерических жидких кристаллов вблизи T_K . Последнее обстоятельство означает, что для холестерической мезофазы типична положительная диэлектрическая анизотропия.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
13 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, ДАН, 176, 382 (1967); Кристаллография, 13, 290 (1968); Оптика и спектроскопия, 26, 607 (1969).
- ² Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 952 (1939).
- ³ В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова и др., Высокомолекуляр. соед., А9, 1583 (1967).
- ⁴ П. Дебай, Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, ИЛ, 1936, стр. 130.
- ⁵ C. V. S. S. V. Gopalakrishna, M. N. Avadhanlu et al., Ind. J. Pure and Appl. Phys., 5, 579 (1967).
- ⁶ В. Н. Цветков, В. А. Маринин, ЖЭТФ, 18, 641 (1948).
- ⁷ В. Н. Цветков, Вестн. Ленингр. ун-та, сер. физика — химия, в. 1, 26 (1970).
- ⁸ В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев и др., ДАН, 203, № 5 (1972).