

Член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, О. П. КЕВДИН,
Н. К. КИВРИНА, Е. Ф. МАКАРОВ, В. Я. РОЧЕВ, Р. А. СТУКАН,
И. Г. ЧИСТЯКОВ, Л. С. ШАБЫШЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА МЁССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В последнее время появился ряд работ, посвященных исследованию жидкокристаллических (ЖК) систем с помощью эффекта Мёссбауэра. Так, в работе (1) наблюдался эффект Мёссбауэра в наиболее упорядоченной, смектической (СЖК) фазе, а в (2) — как в СЖК, так и в менее упорядоченной нематической ЖК-фазе.

Настоящая работа посвящена изучению возможностей наблюдения эффекта Мёссбауэра в холестерической (ХЖК) фазе.

Исследовались растворы ферроцена (Ф), обогащенного по изотопу Fe^{57} до 90% в холестерилмиристате (ХМ), обладающем холестерической и смектической ЖК-фазами. Концентрация Ф в ХМ составляла 3 вес.%. Температуры фазовых переходов раствора Ф в ХМ были определены методом термомикроскопического анализа (т.м.а.) в Ивановском педагогическом институте им. Фурманова. Результаты т.м.а.: $\text{ТК} \xrightarrow{60^\circ} \text{СЖК} \xrightarrow{65-66^\circ}$

$\text{ХЖК} \xrightarrow{69-70^\circ} \text{ИЖ}$ (здесь и далее ТК — твердый кристалл, ИЖ — изотропная жидкость). Согласно данным т.м.а. выпадения Ф как отдельной фазы не наблюдалось во всем исследованном интервале температур.

Мёссбауэровские спектры (м.с.) снимались на установке электродинамического типа в геометрии пропускания. Заметный эффект Мёссбауэра наблюдался как в СЖК-, так и в ХЖК-фазах исследованной системы. М.с., соответствующие комнатной температуре (ТК-фаза) и температуре 68° (ХЖК-фаза), показаны на рис. 1а, б. Из рисунка видно, что во всей области изученных температур м.с. состоят из двух дублетов, существенно различающихся по величинам квадратурного расщепления (к.р.). Значения к.р. и изомерного сдвига (и.с.), соответствующие внешнему дублету (к.р. = $2,36 \pm 0,05$ мм/сек, и.с. = $0,67 \pm 0,05$ мм/сек относительно нитропруссиды Na), равны соответствующим параметрам для индивидуального Ф, а значения к.р. и и.с. внутреннего дублета (к.р. = $0,85 \pm 0,10$ мм/сек, и.с. = $0,6 \pm 0,1$ мм/сек) находятся в области, характерной для соединений феррициния. Таким образом, появление внутреннего дублета в м.с. системы Ф + ХМ может быть связано либо с окислением Ф, растворенного в ЖК-матрице, кислородом воздуха, либо с образованием комплекса с переносом заряда за счет взаимодействия Ф с ХМ. В комплексах такого типа слабое донорно-акцепторное взаимодействие может осуществляться за счет переноса электрона с π -молекулярных орбиталей Ф на молекулярные орбитали ХМ.

Так как феррициниевая форма, возможно, соответствует образованию химического соединения ЖК с меткой, представляло интерес исследовать влияние внешнего магнитного поля на параметры м.с. этой формы.

Ферроцен в отличие от использованного ранее в качестве мёссбауэровской метки диацетилферроцена ДАФ (1-2) возгоняется при температуре 100° (3). Поэтому его удаление из исследованного ЖК-раствора возможно при нагревании последнего до этих температур. Снятый при комнатной температуре м.с. образца после нагревания его до 100° в течение несколь-

ких часов показан на рис. 1в и содержит лишь дублет, отвечающий феррициниевой форме.

Как и в случае раствора ДАФ в гептилоксиазоксибензоле внешнее магнитное поле ($H = 3,5$ кгс) накладывалось при температуре 100° , соответствующей жидкой фазе феррициниевой системы. При этом угол между направлением H и плоскостью кюветы составлял 0 и 90° . Затем образец охлаждался в поле до 68° (холестерическая фаза) и ударно замораживался до температуры жидкого азота (скорость замораживания ~ 80 град/сек).

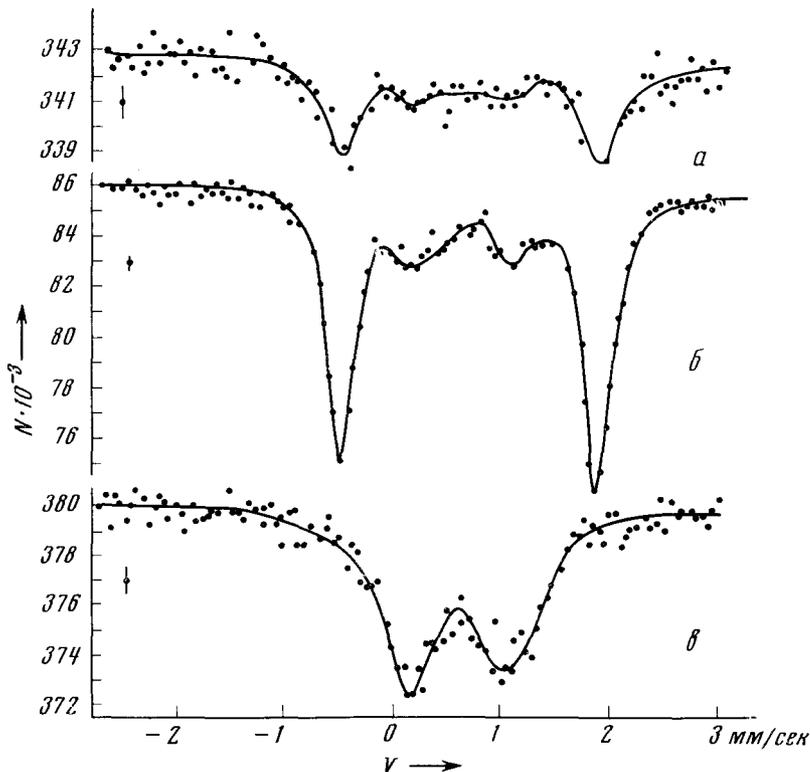


Рис. 1. Г.р.-спектры раствора Ф в ХМ, снятые при 68 (а), 25 (б) и 25° С (в) (после продолжительного нагревания образца при 100°)

Приводим изменения площади (в отн. ед.) г.р.-спектра S феррициниевой формы, отвечающие различным направлениям приложенного поля:

Поликристаллический образец	$1,0 \pm 0,15$
Образец, ориентированный стенками кюветы	$1,25 \pm 0,15$
γ -Кванты параллельны полю H	$1,4 \pm 0,15$
γ -Кванты перпендикулярны полю H	$1,1 \pm 0,15$

Наблюдаемое увеличение S при переходе от «поликристаллического» (тщательно растертого) образца к образцу, ориентированному стенками кюветы (нагретому до 100° без поля), по-видимому, связано с упорядочением прилежащих к стенкам кюветы доменов ХЖК таким образом, что оси холестерических спиралей ориентированной части системы будут располагаться по нормали к поверхности ($^{4-6}$) (параллельно направлению пучка γ -квантов i в наших экспериментах).

При обсуждении влияния внешнего магнитного поля на изменение структуры ХЖК следует рассмотреть 2 случая.

1. Анизотропия диамагнитной восприимчивости молекул ХЖК отрицательна ($\chi_a < 0$)*. В этом случае наложение магнитного поля приводит к

* $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, где χ_{\parallel} и χ_{\perp} — магнитные восприимчивости параллельно и перпендикулярно направлению предпочтительной ориентации длинных осей молекул.

выстраиванию осей холестерических спиралей вдоль направления поля (⁴, ⁵). Следовательно, в продольном магнитном поле (**H** параллельно **i**) ориентация поверхностью и ориентация полем будут действовать в одном направлении и должно наблюдаться дальнейшее увеличение *S* по сравнению с ориентирующим действием поверхности и поля. В поперечном поле (**H** перпендикулярно **i**) предпочтительная ориентация осей спиралей ХЖК будет определяться конкурирующим действием поверхности и поля.

2. $\chi_a > 0$. В этом случае действие и продольного, и поперечного магнитного полей приводит к увеличению шага спирали ХЖК, ориентация же осей спиралей при этом не изменяется (⁴, ⁷). Если считать, что среднеквадратичная амплитуда колебаний молекул комплекса ХМ + Ф по нормали к ориентированным слоям ХЖК $\langle x_{\perp}^2 \rangle$ меньше, чем амплитуда колебаний вдоль слоев $\langle x_{\parallel}^2 \rangle$, то как в продольном, так и в поперечном магнитном поле должно наблюдаться уменьшение *S* по сравнению с ориентированием поверхностью, связанное с увеличением $\langle x_{\perp}^2 \rangle$.

Наблюдаемая тенденция к увеличению *S* при наложении на образец продольного поля и к уменьшению *S* при наложении поперечного поля, по-видимому, свидетельствует в пользу отрицательного знака χ_a в исследуемой системе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30 XI 1972

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. L. Uhrich, J. M. Wilson, W. A. Resch, Phys. Rev. Lett., **24**, 355 (1970).
² В. И. Гольданский, О. П. Кевдин и др., II Всесоюз. конфер. по жидким кристаллам, Тез. докл., Иваново, 1972, стр. 17. ³ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Первалова, Усп. хим., **27**, 1 (1958). ⁴ P. G. de Gennes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **7**, 325 (1969). ⁵ J. Thomas, H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys., **51**, 4186 (1969). ⁶ И. Г. Чистяков, В. Н. Александров, Уч. зап. Ивановск. гос. пед. инст. им. Д. А. Фурманова, **77**, 34 (1970). ⁷ P. Pincus, J. Appl. Phys., **41**, 3, 974 (1970).