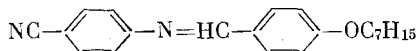


Член-корреспондент АН СССР Б. К. ВАЙНШТЕЙН,
И. Г. ЧИСТЯКОВ, Г. Г. МАЙДАЧЕНКО, Л. А. ГУСАКОВА,
В. Д. БЕЛИЛОВСКИЙ, В. М. ЧАЙКОВСКИЙ, Л. К. ВИСТИНЬ,
С. П. ЧУМАКОВА

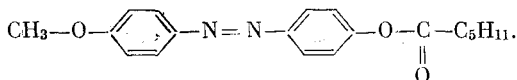
ФОРМИРОВАНИЕ СМЕКТИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЫ В СМЕСЯХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

При исследовании двухкомпонентных жидкокристаллических систем нами обнаружено, что смеси определенных соединений, которые в индивидуальном виде образуют лишь энантиотропные нематические мезофазы (н.ж.к.) могут в некоторых температурно-концентрационных областях фазовой диаграммы находиться в монотропном смектическом состоянии (с.ж.к.).

Примером может служить смесь *n*-*n*-гептилоксибензилиден-*n*'-аминобензонитрила (БН)



с эфиром 4-метоксиазобензол-4-оксиапроновой кислоты (ЭКК)



Длина этих молекул примерно одинакова и составляет 24,8 Å и 24,6 Å для БН и ЭКК соответственно.

На рис. 1а изображена диаграмма состояния системы при нагревании. Это обычная диаграмма с безграничной смешиваемостью компонентов в изотропной и нематической фазах и с эвтектикой в твердой фазе. Необычной является диаграмма охлаждения (рис. 1б). Нематическая фаза смесей с содержанием от 30 до 70% ЭКК не просто переохлаждается, а при определенных температурах для каждой смеси преобразуется в смектическую фазу, которая сохраняется от одного до нескольких часов при комнатной температуре, затем переходит в твердые кристаллы. Переход н.ж.к. → с.ж.к. и обратный переход с.ж.к. → н.ж.к. устойчивый и хорошо воспроизводится.

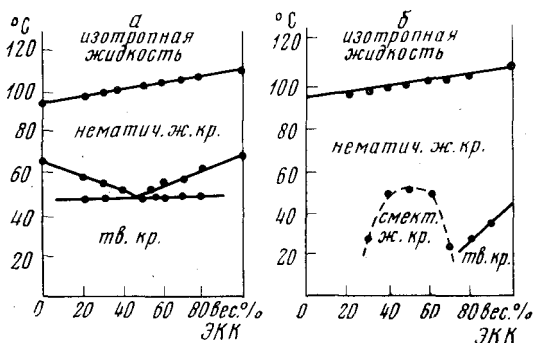


Рис. 1. Фазовая диаграмма смеси БН с ЭКК: а — нагревание, б — охлаждение

В образцах с переменной концентрацией в поляризованном свете при скрещенных поляроидах отчетливо заметна граница между н.ж.к. ориентированной текстурой и с.ж.к. конфокальной текстурой (рис. 2а). В участках с.ж.к. модификации можно наблюдать совокупность типичных конфокальных доменов (рис. 2б).

Чтобы убедиться в наличии смектической фазы у смесей, были получены рентгенограммы ориентированных электрическим полем $E=2$ кв/см чистых компонентов и смесей при определенных температурах.

Нематические фазы чистых компонентов, как и 50% смесей ориентировались длинными молекулярными осями вдоль E . В температурной области фазовой диаграммы, отнесенной на основании поляризационно-микроскопических исследований к смектическому типу, рентгенограммы образцов имели все характерные признаки смектической фазы.

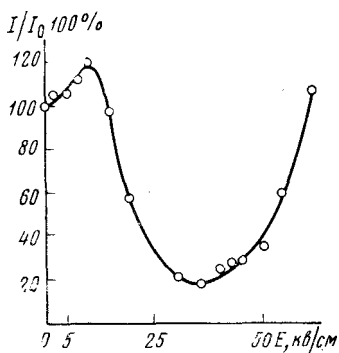


Рис. 3. Изменение светопропускания I/I_0 100% смеси БН с ЭКК в постоянных электрических полях

Наблюдались резкие рефлексy 1-го и 2-го порядка от смектических плоскостей с межслоевым периодом $C=22,1$ Å. Длинные оси молекул, как и в нематической фазе ориентируются вдоль электрического поля, что по-видимому обусловлено сильным дипольным моментом нитрильной группы CN молекулы БН, обуславливающей положительную диэлектрическую анизотропию всего образца.

Сопоставляя с межплоскостным расстоянием $C=22,1$ Å размеры молекул БН и ЭКК (24,8 и 24,6 Å), можно заключить, что длинные молекулярные оси составляют угол $\alpha \approx 27^\circ$ с нормалью к смектическим плоскостям. Такое же примерно значение угла следует и из ширины углового размытия главного экваториального максимума.

Межплоскостное расстояние, соответствующее этому максимуму, равно 4,8 Å. Среднее расстояние между молекулами при статистических поворотах без учета антипараллельного их расположения составляет около 5,2 Å. Если же исходить из принципа антипараллельной упаковки молекул, то это расстояние равно 4,5 Å. Таким образом, как и в случае многих других с.ж.к. антипараллельная укладка в слоях оказывается предпочтительной. По-видимому, такое расположение способствует и образованию низкотемпературной смектической модификации, усиливая боковое межмолекулярное взаимодействие за счет диполей группы COO молекулы ЭКК и группы CN молекулы БН.

Далее представляло интерес исследовать влияние постоянных электрических полей E на оптические свойства смесей. Для исследования в продольных E (E параллельно лучу света) образец помещался между стеклами с прозрачными электродами из SnO_2 , нанесенными пиролизом. Толщина слоя ж.к. составляла 40 мкм. Для исследования в поперечных полях слой ж.к. помещался между стеклами, где дополнительно располагались электроды из алюминиевой фольги на расстоянии 1 мм друг от друга.

В нематической фазе при наложении E прозрачность сначала возрастает, что связано с улучшением молекулярной ориентации, затем при $E \sim 5$ кв/см возникают домены и прозрачность падает. С дальнейшим ростом E возникает динамическое рассеяние, и наблюдается падение прозрачности.

Необычным является поведение смектической мезофазы. При наложении E на конфокальную текстуру при 2,5 кв/см наблюдается просветление образца (рис. 3). Границы между отдельными доменами как бы сглаживаются и образец становится более гомогенным. Затем при 10 кв/см начинается движение вещества. При 15 кв/см это движение становится особенно интенсивным в отдельных точках, препарат выглядит заполненным равномерно темными маленькими сферами (рис. 4) и прозрачность образца резко падает вплоть до полей 30 кв/см, вследствие динамического рассеяния. Однако при дальнейшем увеличении E этих сфер ста-

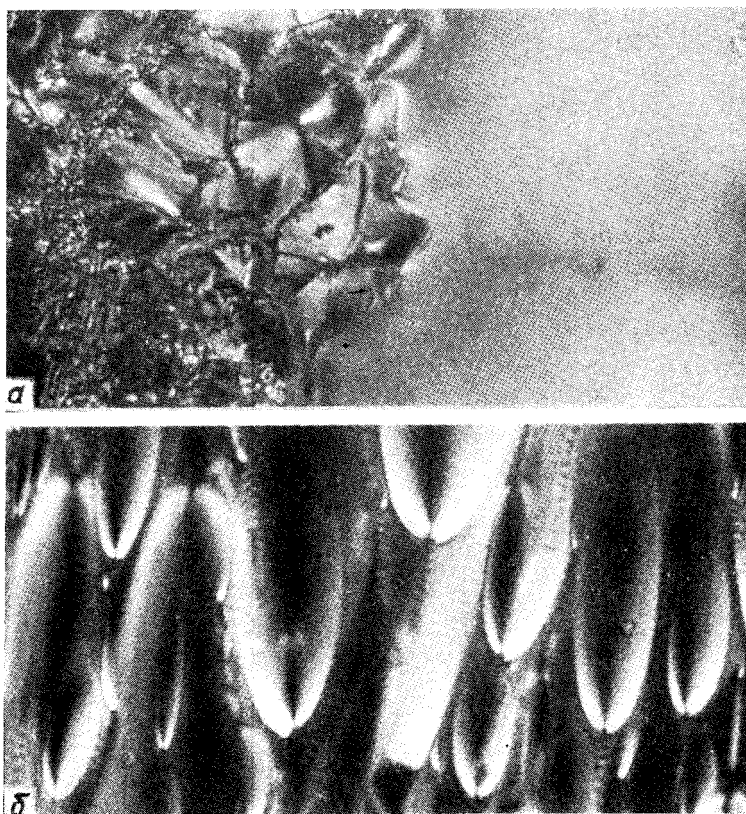


Рис. 2. Текстура смеси БН с ДКВ: *a* – образец с переменной концентрацией, справа – ориентированный н.ж.к., слева – конфокальная текстура, *б* – совокупность конфокальных доменов с.ж.к.

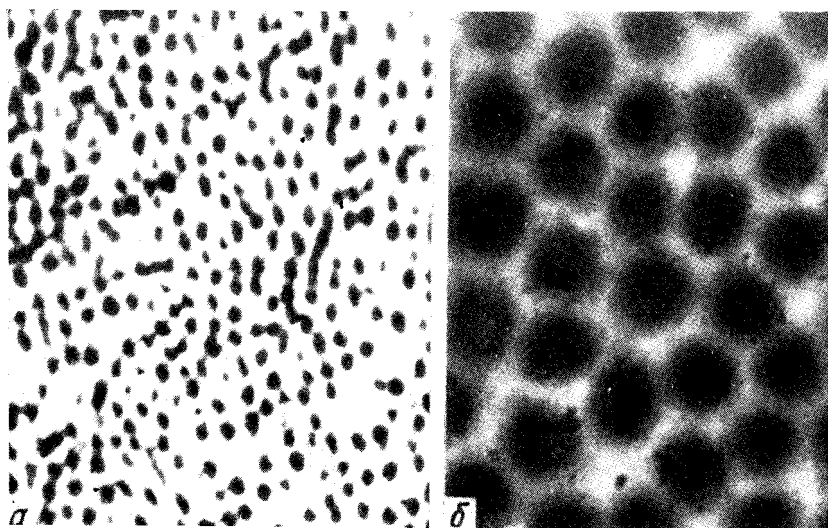


Рис. 4. Темные сферы в смектической фазе при воздействии электрического поля. *a* – при $E=10$ кВ/см, *б* – $E=15$ кВ/см

новится меньше, участки препарата между ними просветляются и прозрачность резко возрастает (рис. 3).

Одним из возможных объяснений наблюдаемого явления, по-нашему мнению, является следующее. Если до $E=10$ кв/см наблюдается изменение текстуры смектической мезофазы, то дальнейший рост поля приводит к ее разрушению и переориентации, сопровождающейся движением и динамическим рассеянием света. Наконец, при полях выше 40 кв/см эта перестройка заканчивается и наблюдается равновесная ориентация молекул жидкого кристалла в электрическом поле.

В заключение отметим, что образование смектической мезофазы при смешивании нематических мезофаз, по-видимому, следует ожидать у соединений с приблизительно одинаковой длиной молекул, для которых смешивание ведет к ослаблению концевых межмолекулярных взаимодействий (как это имеет место при добавлении к БН молекул ЭКК) и усилению бокового сцепления.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 XI 1974

Ивановский государственный университет