

ДАЛЬНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК, АНИЗОТРОПИЯ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ И СРЕДНЯЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

*Е. М. Аверьянов**

*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 11 марта 2008 г.

Поставлены и решены вопросы о связи средней эффективной поляризуемости молекул $\bar{\gamma}$ с дальним ориентационным порядком молекул (оптической анизотропией среды) в одноосных и двуосных жидких кристаллах, с локальной анизотропией на мезоскопических масштабах, с анизотропией тензоров Лоренца L и локального поля f . Показано, что наличие дальнего ориентационного порядка молекул в жидких кристаллах налагает ограничения снизу на величину $\bar{\gamma}$, которая различается для одноосных и двуосных жидких кристаллов. Связь локальной анизотропии с величиной $\bar{\gamma}$ исследована для одноосных каламитных и дискотических жидких кристаллов, состоящих из планкообразных и дискообразных молекул. Эти кристаллы с одинаковой макроскопической симметрией различаются локальной анизотропией и соотношением компонент $L_{\parallel} < L_{\perp}$, $f_{\parallel} < f_{\perp}$ (каламитные) и $L_{\parallel} > L_{\perp}$, $f_{\parallel} > f_{\perp}$ (дискотические) для электрического поля, направленного параллельно и перпендикулярно директору. Для жидких кристаллов обоих типов установлены ограничения на $\bar{\gamma}$ снизу и сверху, обусловленные анизотропией тензоров L , f и свидетельствующие о зависимости $\bar{\gamma}$ от фазового состояния и температуры. Выявлены причины нефизических следствий для моделей локального поля, основанных на приближении $\bar{\gamma} = \text{const}$. Теоретические выводы подтверждены экспериментом для ряда каламитных нематиков с разной величиной двулучепреломления и дискотика Col_{ho} .

PACS: 42.70.Df, 61.30.Cz, 64.70.M-, 78.20.Ci, 78.20.Fm

1. ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизация молекул в анизотропный молекулярный ансамбль (кристалл, жидкий кристалл, пленку Лэнгмюра–Блоджетт и т. п.) с дальним ориентационным (одноосным или двуосным) порядком молекул и оптической анизотропией среды сопровождается изменением тензора γ эффективной молекулярной поляризуемости из-за межмолекулярных взаимодействий ближнего и дальнего порядков. Тензор γ является индикатором изменений поляризации, электронной структуры, конформации молекулы в среде и межмолекулярных взаимодействий, отражающих структурные изменения ближнего и дальнего порядков. Естественно ожидать наличия ограничений на тензор γ , связанных с наличием дальнего ориентационного порядка молекул и

особенностями локальной анизотропии жидких кристаллов (ЖК) как общей модели анизотропных статистически-упорядоченных молекулярных сред. До сих пор эти вопросы не ставились и парадигмой экспериментальных и теоретических работ по молекулярной оптике и физике ЖК, как и других анизотропных молекулярных сред, оставалось равенство [1]

$$\bar{\gamma}_i = \bar{\gamma} = \text{const} \quad (1)$$

средних поляризуемостей молекул в изотропной фазе ($\bar{\gamma}_i$) и ЖК ($\bar{\gamma}$). Использование (1) в рефрактометрии ЖК в рамках различных подходов [2–5] обнаружило нефизические следствия из экспериментальных данных [5–7], причины которых оставались неясными. И хотя ряд теоретических и экспериментальных работ свидетельствуют о нарушении соотношения (1) в результате межмолекулярных взаимодействий, изменения конформации или электронной структуры молекул в ЖК [6–8], для смены парадиг-

*E-mail: aver@iph.krasn.ru

мы « $\bar{\gamma} = \text{const}$ » необходимо наличие строгих ограничений на $\bar{\gamma}$ или $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$, доступных экспериментальной проверке. В работе [9] была показана сильная нелинейная связь $\bar{\gamma}$ с анизотропией тензоров Лоренца L и локального поля f в одноосных ЖК и установлены строгие ограничения снизу на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$, свидетельствующие о неадекватности (1). Зависимость $\Delta f(\bar{\gamma})$ дает ключ к объяснению и устранению нефизических следствий (1) и показывает направление, в котором следует искать новые ограничения на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$.

Настоящая работа посвящена развитию и обобщению подхода [9] к исследованию связи $\bar{\gamma}$ с ориентационной упорядоченностью молекул и анизотропией тензоров L , f в одноосных и двуосных каламитных и дискотических ЖК, состоящих из планкообразных и дискообразных молекул. В ЖК характер молекулярной упаковки и локальная анизотропия определяются стерическим отталкиванием молекул и молекулярной формой. Различие локальной анизотропии одноосных каламитных (нематики N , смектики SmA , SmB) и дискотических ЖК (нематики N_D , дискотики $\text{Col}_h(o,d)$) проявляется в соотношениях $L_{\parallel} < L_{\perp}$, $f_{\parallel} < f_{\perp}$ (каламитные) и $L_{\parallel} > L_{\perp}$, $f_{\parallel} > f_{\perp}$ (дискотические) между компонентами тензоров L , f для электрического поля, направленного вдоль (\parallel) и нормально (\perp) директору \mathbf{n} [6, 7]. Известные методы экспериментального определения компонент L_j для ЖК обоих типов [6, 7, 10] позволяют использовать значения L_j в качестве характеристики локальной анизотропии этих объектов.

В разд. 2 статьи установлены ограничения снизу на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$, связанные с наличием дальнего ориентационного порядка молекул в одноосных и двуосных ЖК. В разд. 3 исследуется связь $\bar{\gamma}$ с анизотропией тензоров L , f в одноосных каламитных и дискотических ЖК. Выяснены причины нефизических следствий приближения (1) при его использовании в рамках различных подходов [2–5], найдены условия устранения этих следствий и следующие из них ограничения на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ снизу и сверху. Раздел 4 включает экспериментальную проверку полученных результатов на каламитных нематиках с разным двулучепреломлением и дискотике $\text{Col}_h o$. В Заключение суммированы основные результаты работы и выводы.

2. ДАЛЬНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК МОЛЕКУЛ И ВЕЛИЧИНА $\bar{\gamma}$

Рассмотрим оптически двуосный ЖК с точечной группой симметрии D_{2h} (двуосные нематики N_b и смектики SmA_b), C_{2h} (смектик SmC) или D_2 (квази-

нематический слой холестерика), состоящий из молекул с точечной группой симметрии D_{2h} , C_{2h} или D_2 . В качестве лабораторной системы координат ($j, k = X, Y, Z$) выберем собственную систему матриц $S_{jk, \alpha\alpha}$, а в качестве молекулярной системы координат ($\alpha, \beta = x, y, z$) — собственную систему матриц $S_{jj, \alpha\beta}$, где матрица Заупе имеет вид [11]

$$S_{jk, \alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_{j\alpha} \cos \theta_{k\beta} - \delta_{jk} \delta_{\alpha\beta} \rangle. \quad (2)$$

Здесь $\theta_{j\alpha}$ — угол между осями j и α , а скобки $\langle \dots \rangle$ означают статистическое усреднение по ориентациям молекул в ЖК. Тензор ε_{jk} диэлектрической проницаемости ЖК в оптической области прозрачности диагонален в лабораторной системе и имеет компоненты $\varepsilon_j = n_j^2$, где n_j — главные показатели преломления ЖК. Компоненты тензоров f_{jk} и L_{jk} , диагональных в той же системе, связаны между собой и с величинами ε_j выражением [6, 7]

$$f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1). \quad (3)$$

Компоненты γ_j молекулярной поляризуемости, усредненные по молекулярным ориентациям, имеют вид [7]

$$\begin{aligned} \gamma_X &= \bar{\gamma} - \frac{\Delta\gamma}{3}(S - R) - \frac{\Delta\gamma'}{6}(G - P), \\ \gamma_Y &= \bar{\gamma} - \frac{\Delta\gamma}{3}(S + R) - \frac{\Delta\gamma'}{6}(G + P), \\ \gamma_Z &= \bar{\gamma} + 2\Delta\gamma S + \frac{\Delta\gamma' G}{3}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь использованы обозначения $\bar{\gamma} = (\gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz})/3$, $\Delta\gamma = \gamma_{zz} - (\gamma_{xx} + \gamma_{yy})/2$, $\Delta\gamma' = \gamma_{xx} - \gamma_{yy}$ для параметров поляризуемости и параметров одноосного (S, G) и двуосного (R, P) ориентационного порядка молекул:

$$\begin{aligned} S &= S_{ZZ,zz}, \quad G = S_{ZZ,xx} - S_{ZZ,yy}, \\ R &= S_{XX,zz} - S_{YY,zz}, \\ P &= S_{XX,xx} - S_{YY,xx} - S_{XX,yy} + S_{YY,yy}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для ЖК с N молекулами в единице объема компоненты ε_j , f_j и γ_j связаны выражением

$$\varepsilon_j - 1 = 4\pi N f_j \gamma_j. \quad (6)$$

Далее используем известное неравенство для положительных x_j :

$$(x_1 + x_2 + x_3)(1/x_1 + 1/x_2 + 1/x_3) > 9, \quad (7)$$

которое обращается в равенство при равных x_j . Полагая здесь с учетом (3), (6) $x_j = 4\pi N \gamma_j$,

$1/x_j = L_j + (\varepsilon_j - 1)^{-1}$ и принимая во внимание $\text{Sp } L = 1$, получаем ограничение снизу на $\bar{\gamma}$:

$$4\pi N\bar{\gamma} \sum_j (\varepsilon_j + 2)(\varepsilon_j - 1)^{-1} > 9. \quad (8)$$

Для проверки (1) установим ограничение на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$. Полагая в формуле (7) $x_j = \varepsilon_j - 1$, имеем неравенство $\sum_j (\varepsilon_j - 1)^{-1} > 3(\bar{\varepsilon} - 1)^{-1}$. Добавляя к его каждой стороне по единице, получаем

$$\sum_j \frac{\varepsilon_j + 2}{\varepsilon_j - 1} > 3 \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{\bar{\varepsilon} - 1}. \quad (9)$$

С учетом этого введем для двуосного ЖК параметр $r_{1b} > 1$ посредством выражения

$$r_{1b} = \frac{1}{3} \sum_j \frac{\varepsilon_j + 2}{\varepsilon_j - 1} \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2}. \quad (10)$$

В изотропной фазе $\varepsilon_i - 1 = 4\pi N_i f_i \bar{\gamma}_i$ и $f_i = (\varepsilon_i + 2)/3$. С использованием обозначений $r = C/C_i$,

$$C = \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\rho(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad C_i = \frac{\varepsilon_i - 1}{\rho_i(\varepsilon_i + 2)} \quad (11)$$

(ρ, ρ_i — плотности ЖК и изотропной фазы) преобразуем формулу (8) к виду

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_{1b}. \quad (12)$$

В работах [12, 13] при оценке параметров порядка (5) для SmC из показателей преломления использовались формулы (3), (6) в приближении $L_j = 1/3$ [1]. В рамках парадигмы (1) этому приближению соответствуют условия [1]

$$C_i = C_B \equiv \frac{1}{3\rho} \sum_j \frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2} = \text{const}. \quad (13)$$

Отмеченная в работе [13] температурная зависимость $C_B(T)$ не отвечает постоянству C_B . Для проверки равенства $C_i = C_B$ и в связи с его использованием для определения необыкновенного показателя преломления в одноосных нематиках [14] установим ограничения на C_B и C_B/C_i . Полагая в (7) $x_j = \varepsilon_j + 2$, получаем неравенство $\sum_j (\varepsilon_j + 2)^{-1} > 3(\bar{\varepsilon} + 2)^{-1}$. Умножая обе его части на (-1) и добавляя к ним по единице, имеем

$$3 \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2} > \sum_j \frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2}, \quad C > C_B. \quad (14)$$

С другой стороны, полагая в (7) $x_j = \rho(\varepsilon_j + 2)(\varepsilon_j - 1)^{-1}$, с учетом (10) имеем $C_B > C/r_{1b}$, или

$$r > C_B/C_i > r/r_{1b}. \quad (15)$$

Таким образом, равенство $C_i = C_B$ возможно лишь для ЖК с $r(T, \lambda) > 1$, в изолированной температурной точке мезофазы и для отдельной длины световой волны λ . Поскольку для ЖК значения r, r_{1b} близки к единице [3–7], ограничения (15) объясняют близость $C_i \approx C_B$ [1, 15].

Для одноосных ЖК (N, SmA, SmB) с $R = P = 0$ и двумя независимыми компонентами $L_j, f_j, \gamma_j, \varepsilon_j$ для световой волны, поляризованной вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) директору $\mathbf{n} \parallel Z$ использование величин $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3, Q = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})/(\bar{\varepsilon} - 1)$ позволяет представить параметр r_1 (10) в виде

$$r_1 = 1 + \frac{6Q^2}{(\bar{\varepsilon} + 2)(3 - Q)(3 + 2Q)}. \quad (16)$$

Если при переходе из двуосной в одноосную фазу выполняются условия $\varepsilon_Z = \varepsilon_{\parallel}, (\varepsilon_X + \varepsilon_Y)/2 = \varepsilon_{\perp}$, то в квадратичном по $\Delta\varepsilon' = (\varepsilon_X - \varepsilon_Y)$ приближении из уравнения (10) получаем

$$r_{1b} = r_1 + \frac{(\Delta\varepsilon')^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{2(\varepsilon_{\perp} - 1)^3(\bar{\varepsilon} + 2)}. \quad (17)$$

При одинаковой плотности этих фаз отсюда следуют ограничения первого уровня:

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_1 > r/r_{1b}. \quad (18)$$

Они отражают наличие дальнего одноосного или двуосного ориентационного порядка молекул (оптической анизотропии ЖК) и не зависят явно от анизотропии тензоров L и f . Это означает взаимную дополнительность эффектов локального поля, обусловленных свойствами тензоров L и f [6, 7], и эффектов, связанных с изменением поляризуемости молекул в анизотропной среде.

Анизотропные свойства тензоров L, f определяются как дальним ориентационным порядком молекул и оптической анизотропией ЖК [6], так и локальной анизотропией ЖК [7]. Для установления ограничений на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ более высоких уровней следует обратиться к зависимостям $L_j(\bar{\gamma})$ и $\Delta f(\bar{\gamma})$. Поскольку известные методы экспериментального определения компонент L_j для двуосных ЖК [7] пока не реализованы, ограничимся случаем одноосных ЖК.

3. АНИЗОТРОПИЯ ТЕНЗОРОВ L, f И ВЕЛИЧИНА $\bar{\gamma}$

Используемый здесь подход состоит в установлении и анализе нефизических следствий (1) в рамках рефрактометрии как наиболее простого и прямого метода, в котором фигурирует $\bar{\gamma}$. Условия устра-

нения этих следствий дадут искомые ограничения на $\bar{\gamma}$.

Соотношение (1) лежит в основе известного метода определения компонент L_j в одноосных ЖК из данных рефрактометрии [2]. С учетом (6) и $\text{Sp } L = 1$ равенство $\bar{\gamma}_i = \bar{\gamma}$ эквивалентно уравнению Заупе–Майера–Нойгебауэра [2] для определения L_{\perp} :

$$\frac{3(\varepsilon_i - 1)}{\rho_i(\varepsilon_i + 2)} = \frac{1}{3\rho} \times \left[\frac{\varepsilon_{\parallel} - 1}{1 + (1 - 2L_{\perp})(\varepsilon_{\parallel} - 1)} + \frac{2(\varepsilon_{\perp} - 1)}{1 + L_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - 1)} \right]. \quad (19)$$

Для каламитных нематиков получаемый в рамках этого метода знак анизотропии $\Delta f_{SMN} = (f_{\parallel} - f_{\perp}) > 0$ в видимой и ИК-областях спектра противоречит эксперименту [6, 7], значения L_j^{SMN} для отдельных объектов не отвечают реальной анизотропии парной корреляционной функции $g_2(\mathbf{R})$ молекул в ЖК [7], а температурные зависимости $L_j^{SMN}(T)$ для ряда ЖК имеют нефизический немонотонный характер [5]. Причины аномальных решений уравнения (19) обычно относят к неточностям измерения параметров $n_{i,j}$, ρ_i , ρ [16]. Для выяснения действительных причин этих аномалий найдем зависимости величин Δf и L_{\perp} от параметра $A = \bar{\gamma}_i/\bar{\gamma}$ методом, отличным от использованного ранее [9]. Рассмотрим отдельно одноосные каламитные и дискотические ЖК.

Каламитные жидкие кристаллы (N, SmA, SmB). Введем параметр $q = (\Delta\gamma S + \Delta\gamma'G/2)/(3\bar{\gamma})$. Здесь $\Delta\gamma > 0$, знаки величин $\Delta\gamma'$ и G совпадают [7] и $q > 0$. Из формул (3), (6) имеем

$$4\pi N\bar{\gamma} [L_j + (\varepsilon_j - 1)^{-1}] = \frac{1}{1 + a_j q} \quad (a_{\parallel} = 2, \quad a_{\perp} = -1). \quad (20)$$

Покомпонентное суммирование этих выражений дает уравнение для q :

$$B \equiv \frac{4\pi N\bar{\gamma}}{3} \left[\frac{\varepsilon_{\parallel} + 2}{\varepsilon_{\parallel} - 1} + \frac{2(\varepsilon_{\perp} + 2)}{\varepsilon_{\perp} - 1} \right] = \frac{1}{1 + 2q} + \frac{2}{1 - q}. \quad (21)$$

С учетом (16) величину B можно записать в виде $B = 3r_1/A$. С другой стороны, с учетом правой части (21) имеем

$$B = 3\bar{\gamma} [(1/\gamma_{\parallel} + 2/\gamma_{\perp})/3]$$

и при $\gamma_{\parallel} \neq \gamma_{\perp}$ ($q \neq 0$) следствием (7) является $B > 3$. Это отвечает требованию $r_1 > Ar$ и ограничению (18). Для $q > 0$ решение уравнения (21) имеет вид

$$q = \frac{1}{4r_1} \left[r_1 - Ar + [(r_1 - Ar)(9r_1 - Ar)]^{1/2} \right]. \quad (22)$$

Для ЖК с $r > r_1$ приближение (1) ($A = 1$) нарушает ограничение (18) и отвечает комплексным значениям q , что означает $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > 1$. Из формул (6), (20) можно получить зависимость

$$q = \frac{Q(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)r_0 - \Delta f(3 - Q)(3 + 2Q)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)r_0 + \Delta f(3 - Q)(3 + 2Q)} \quad (23)$$

с параметром

$$r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}. \quad (24)$$

Подстановка (23) в (21) дает уравнение для Δf :

$$\Delta f^2 - \Delta f \frac{(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}{6} [(b_1 b_2)^{1/2} - b] + b r_0 \frac{(3 + Q)^2 (\bar{\varepsilon} + 2)^2}{2(3 - Q)(3 + 2Q)} = 0. \quad (25)$$

Здесь использованы обозначения

$$b = Ar - r_0, \quad b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1 \left(\frac{6 + Q}{Q} \right)^2. \quad (26)$$

Решение уравнения (25), отвечающее значениям $q \geq 0$, имеет вид

$$\Delta f = \frac{1}{12} (3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2) \times [(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}] \quad (27)$$

и совпадает с результатом подстановки уравнения (23) в формулу (22) при учете $r_1 - Ar = b_1 - b$, $9r_1 - Ar = b_2 - b$.

Отметим, что для изотропной фазы связь $C_i \sim \bar{\gamma}_i$ линейная и экспериментальный факт $C_i = \text{const}$ [3–7] отвечает неизменности $\bar{\gamma}_i$. Для ЖК зависимость Δf (27) от b ($\bar{\gamma}$) нелинейная и слабое изменение b за счет изменения A ($\bar{\gamma}$) и/или C вызывает сильное изменение Δf , причем знаки Δf и b совпадают. Из-за малости $Q \ll 3$ и близости параметров r_0 , r_1 к единице экспериментальный факт близости r к единице [3–7] усиливает зависимость $\Delta f(\bar{\gamma})$. Для ЖК с $r > r_1$ приближение (1) нарушает ограничение (18) и дает комплексные значения Δf (27).

Анизотропию Δf удобно представить в следующей форме:

$$\begin{aligned} \Delta f &= (L_{\perp k} - L_{\perp})(\bar{\varepsilon} - 1)(3 + Q), \\ L_{\perp k} &= \frac{1}{3} \left(1 + \frac{Q}{3 + Q} \right), \end{aligned} \quad (28)$$

с учетом чего из формулы (27) получаем

$$\begin{aligned} L_{\perp} &= L_{\perp k} - \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \\ &\times \left[(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

При $A = 1$ эта формула дает решение уравнения (19). Для ЖК с $r > r_1$ приближение (1) отвечает комплексным значениям L_{\perp}^{SMN} (29). При $r_1 > r > r_0$ уравнение (19) имеет решение $L_{\perp}^{SMN} < L_{\perp k}$. Поскольку $L_{\perp k} > 1/3$, возможны варианты $1/3 < L_{\perp}^{SMN} < L_{\perp k}$ и $L_{\perp}^{SMN} < 1/3$. При немонотонном температурном изменении разности $b = r - r_0$ между функцией $r(T) = C(T)/C_i$, близкой к линейной [17], и выпуклой вниз функцией $r_0(T)$ (24) зависимость $L_{\perp}^{SMN}(T)$ может иметь минимум. Эта ситуация соответствует условиям работы [5], в которой впервые наблюдался подобный минимум. Таким образом, кроме некорректности приближения (1) наличие нефизического минимума зависимости $L_{\perp}^{SMN}(T)$ свидетельствует о необходимости учета зависимости $C(T)$, важной также для точного описания зависимостей $n_j(T)$ [17]. Это углубляет связь между рефрактометрией и дилатометрией ЖК, которая до сих пор основывалась на приближении $C = \text{const}$ [18–21].

Ограничения следующих уровней на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ зависят от локальной анизотропии ЖК и значений L_{\perp} . Локальная анизотропия ЖК характеризуется анизотропией поверхности $F(\mathbf{R})$, отвечающей условию $g_2(\mathbf{R}) = \text{const}$ для парной корреляционной функции молекул $g_2(\mathbf{R})$, усредненной по молекулярным ориентациям [7]. Здесь \mathbf{R} — радиус-вектор между центрами масс двух молекул. В одноосном нематике (смектиках A и B) на масштабах $R_m < R \ll R_M$ между молекулярным R_m и макроскопическим R_M поверхность $F(\mathbf{R})$ имеет форму сфероида (цилиндра), вытянутого вдоль директора \mathbf{n} [7]. Это отвечает требованию $L_{\perp} > 1/3$ для данных ЖК.

Как следует из формулы (23), или из (27) при $b = b_1$, максимально возможная для каламитных ЖК положительная величина

$$\Delta f_c = \frac{Q(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)r_0}{(3 - Q)(3 + 2Q)} \quad (30)$$

отвечает значениям $q = 0$, $\Delta \varepsilon_c = 4\pi N \bar{\gamma} \Delta f_c > 0$. Подстановка (30) в (28) дает значение

$$L_{\perp c} = \frac{1}{3} \left[1 - \frac{9Q}{(3 - Q)(3 + 2Q)(\bar{\varepsilon} - 1)} \right], \quad (31)$$

которое противоречит условию $L_{\perp} > 1/3$ и является нефизическим для каламитных ЖК. С учетом (29) требование $L_{\perp} > 1/3$ эквивалентно соотношению $r_2 > Ar$, где

$$r_2 = 1 + \frac{6Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{(\bar{\varepsilon} + 2)[(3 - Q)(3 + 2Q)(\bar{\varepsilon} - 1) + 27]}. \quad (32)$$

Отсюда следует ограничение второго уровня

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_2. \quad (33)$$

Для нематиков с аномально малым двулучепреломлением $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ и инверсией знака Δf [22] экспериментальным значениям $L_{\perp} > 1/3$ и $\Delta f > 0$ в видимой и ИК-областях спектра отвечают ограничения $r_2 > Ar > r_0$, или

$$r/r_0 > \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_2. \quad (34)$$

Для каламитных ЖК с большим и средним значениями Δn в видимой и ИК-областях спектра экспериментальные значения L_{\perp} соответствуют неравенствам $L_{\perp} > L_{\perp k}$ и $\Delta f < 0$ [6, 7]. Им отвечают значения $b < 0$ и ограничение третьего уровня

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_0. \quad (35)$$

Для обычных SmA со слабой синусоидальной модуляцией плотности вдоль \mathbf{n} и значениями S , не слишком превышающими те же в нематической фазе, различие $L_{\perp}(\text{SmA}) > L_{\perp}(\text{N})$ незначительно [6, 7, 23]. Предельно высокая величина $L_{\perp} = 1/2$ [7] соответствует локально квазидвумерному смектику с $S \approx 1$ и соотношением $d_{\parallel} \gg d_{\perp}$ между межслоевым периодом d_{\parallel} и межмолекулярным расстоянием d_{\perp} в слое. Для реальных смектиков и нематиков условия $L_{\perp} < 1/2$ и $\Delta f < 0$ отвечают ограничениям $r_0 > Ar > r_3$, или

$$r/r_3 > \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_0. \quad (36)$$

С учетом соотношения (29) величина r_3 дается выражением

$$\begin{aligned} r_3 &= 1 - \\ &- \frac{(\bar{\varepsilon} - 1)[(3 - Q)(3 + 2Q)(\bar{\varepsilon} - 1) + 6Q(6 - Q)]}{(\bar{\varepsilon} + 2)[(3 - Q)(3 + 2Q)(\bar{\varepsilon} - 1) + 54]}. \end{aligned} \quad (37)$$

Неравенства $r_1 > r_2 > 1 > r_0 > r_3$ определяют иерархию ограничений

$$r/r_3 > \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_0 > r/r_2 > r/r_1, \quad (38)$$

зависящих только от показателей преломления и плотностей ЖК и изотропной фазы.

Процедура Хорна [4]. Эта известная процедура определения параметра q основана на комбинации уравнения (21) с некорректным выражением [3, 24, 25]

$$4\pi N\bar{\gamma} = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{\bar{\varepsilon} + 2}, \quad (39)$$

противоречащим формуле (20), исходной для уравнения (21). Формуле (39) отвечает равенство $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i = r$ ($Ar = 1$), которому соответствуют значения $b_H = (1 - r_0) > 0$, $\Delta f_H > 0$, $L_{\perp k} > L_{\perp}^{(H)} > 1/3$ и ограничения (34) независимо от природы молекул, величины Δn и спектральной области, что противоречит эксперименту [6, 7]. Поскольку условие $Ar = 1$ эквивалентно совместному выполнению условий (1) и $r = 1$, значение $L_{\perp}^{(H)}$, отвечающее процедуре Хорна, совпадает с решением L_{\perp}^{SMN} уравнения (19) при $r = 1$. Функцию (23) представим в виде

$$q = q_0(1 + \sigma), \quad (40)$$

где $q_0 = q(\Delta f = 0) = Q/3$, σ — поправка на анизотропию Δf и знак σ противоположен знаку Δf . Подстановка (40) в формулу (22) дает

$$\sigma = \frac{3}{4Qr_1} \left[r_1 - Ar + [(r_1 - Ar)(9r_1 - Ar)]^{1/2} \right] - 1. \quad (41)$$

Подставляя $Ar = 1$ и r_1 (16) в уравнение (41), получаем

$$\begin{aligned} \sigma_H = & \\ = & \frac{9 \left\{ \sqrt{3}Q + [4(\bar{\varepsilon} + 2)(3 - Q)(3 + 2Q) + 27Q^2]^{1/2} \right\}}{2\sqrt{3} [(\bar{\varepsilon} + 2)(3 - Q)(3 + 2Q) + 6Q^2]} - 1. \end{aligned} \quad (42)$$

В силу малости $Q \ll 3$ зависимость $\sigma_H(Q) < 0$ очень слабая, причем с ростом Q по мере снижения температуры ЖК абсолютная величина $|\sigma_H|$ возрастает, а отношение q_H/q_0 снижается. Изменение σ_H при температурном изменении Q в мезофазе составляет единицы процентов. Это объясняет постоянство отношения $q_H/q_0 = (1 + \sigma_H)$ в пределах нематической и смектической A фаз [4]. При изменении $Q \rightarrow 0$ за счет изменения химической и электронной структу-

ры молекул величины σ_H и q_H/q_0 стремятся к предельным значениям

$$\begin{aligned} \sigma_H^{lim} &= \left(\frac{3}{\bar{\varepsilon} + 2} \right)^{1/2} - 1, \\ \left(\frac{q_H}{q_0} \right)_{lim} &= \left(\frac{3}{\bar{\varepsilon} + 2} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (43)$$

Таким образом, особенности и следствия процедуры Хорна, обычно относимые к уравнению (21) [4, 16, 26], являются следствием комбинации этого корректного уравнения с некорректным выражением (39), введенным с целью максимального приближения к условию (1) [24, 25].

Дискотические жидкие кристаллы (N_D , $Col_{h(o,d)}$). Для плоских молекул этих ЖК ось z перпендикулярна плоскости молекулярного остова и параллельна оси симметрии C_n ($n \geq 3$) остова. Молекулярный тензор γ одноосный с анизотропией $\Delta\gamma < 0$. Для этих ЖК с $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ используем обозначения $\Delta\gamma_d = -\Delta\gamma$, $q_d = S(\Delta\gamma_d)/(3\bar{\gamma})$, $Q_d = (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})/(\bar{\varepsilon} - 1)$. Замена q на $-q_d$ в уравнении (21) дает решение

$$q_d = \frac{1}{4r_{1d}} \left[[(r_{1d} - Ar)(9r_{1d} - Ar)]^{1/2} - r_{1d} + Ar \right]. \quad (44)$$

Переход от параметров r_m ($m = 0, 1, 2$) для каламитных ЖК к параметрам r_{md} для дискотических проводится заменой Q на $-Q_d$. Значения $q_d > 0$ отвечают условию $r_{1d} > Ar$, или

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_{1d}. \quad (45)$$

Связь $q_d(\Delta f)$ имеет вид

$$\begin{aligned} q_d = & \\ = & \frac{Q_d(3 - Q_d)(\bar{\varepsilon} + 2)r_{0d} + \Delta f(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)}{3(3 - Q_d)(\bar{\varepsilon} + 2)r_{0d} + \Delta f(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)}. \end{aligned} \quad (46)$$

Подстановка (46) в уравнение (44) дает

$$\begin{aligned} \Delta f = & -\frac{1}{12}(3 - Q_d)(\bar{\varepsilon} + 2) \times \\ & \times \left[(d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (47)$$

Здесь использованы обозначения

$$\begin{aligned} d = Ar - r_{0d}, \quad d_1 = \frac{2r_{0d}Q_d^2}{(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)}, \\ d_2 = d_1 \left(\frac{6 - Q_d}{Q_d} \right)^2, \end{aligned} \quad (48)$$

причем $d_1 - d = r_{1d} - Ar$, $d_2 - d = 9r_{1d} - Ar$. Знаки Δf и d противоположны. Вместо уравнений (28) имеем

$$\begin{aligned} \Delta f &= (L_{\perp k} - L_{\perp})(\bar{\varepsilon} - 1)(3 - Q_d), \\ L_{\perp k} &= \frac{1}{3} \left(1 - \frac{Q_d}{3 - Q_d} \right), \end{aligned} \quad (49)$$

с учетом чего из (47) следует

$$\begin{aligned} L_{\perp} &= L_{\perp k} + \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \\ &\times \left[(d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (50)$$

Для ЖК с $r > r_{1d}$ приближение (1) отвечает комплексным значениям L_{\perp} (50). При $r_{1d} > r > r_{0d}$ уравнение (19) имеет решение $L_{\perp}^{SMN} > L_{\perp k}$. Поскольку теперь $L_{\perp k} < 1/3$, возможны варианты $1/3 > L_{\perp}^{SMN} > L_{\perp k}$ и $L_{\perp}^{SMN} > 1/3$. При немонотонном температурном изменении разности $d = r - r_{0d}$ между функциями $r(T)$ и $r_{0d}(T)$ зависимость $L_{\perp}^{SMN}(T)$ может иметь нефизический максимум.

Для нематиков N_D (дискотиков $Col_{h(o,d)}$) поверхность $F(\mathbf{R})$ имеет форму сфероида (цилиндра), сплюснутого вдоль \mathbf{n} [7]. Отсюда следует требование $L_{\perp} < 1/3$. Как видно из (46), значениям $q_d = 0$, $\Delta \varepsilon_d = 4\pi N \bar{\gamma} \Delta f_d < 0$ отвечает максимально возможная для дискотических ЖК отрицательная величина

$$\Delta f_d = - \frac{Q_d(3 - Q_d)(\bar{\varepsilon} + 2)r_{0d}}{(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)}. \quad (51)$$

Ее подстановка в (49) дает значение

$$L_{\perp d} = \frac{1}{3} \left[1 + \frac{9Q_d}{(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)(\bar{\varepsilon} - 1)} \right], \quad (52)$$

которое противоречит условию $L_{\perp} < 1/3$ для дискотических ЖК и является нефизическим. Требование $L_{\perp} < 1/3$ эквивалентно соотношению $r_{2d} > Ar$, или ограничению второго уровня

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_{2d}. \quad (53)$$

Для нематиков N_D с аномально малыми значениями $\Delta \gamma_d$ и $\Delta n_d = n_{\perp} - n_{\parallel}$ [7] возможна инверсия знака Δf , при которой экспериментальным значениям $L_{\perp} < 1/3$ и $\Delta f < 0$ в видимой и ИК-областях спектра будут отвечать ограничения $r_{2d} > Ar > r_{0d}$, или

$$r/r_{0d} > \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_{2d}. \quad (54)$$

В приближении Хорна $Ar = 1$ эти ограничения и соотношения $1/3 > L_{\perp}^{(H)} > L_{\perp k}$ должны выполняться независимо от природы молекул, величины Δn и спектральной области, что противоречит экспериментальным данным [7, 10, 27].

Для нематиков N_D и дискотиков $Col_{h(o,d)}$ с большой и средней величиной Δn_d в видимой и ИК-областях спектра экспериментальные значения L_{\perp} отвечают неравенствам $L_{\perp} < L_{\perp k}$ и $\Delta f > 0$ [7, 10]. Им соответствуют значения $d < 0$ и ограничение третьего уровня

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_{0d}. \quad (55)$$

Дискотические фазы $Col_{h(o,d)}$ представляют собой двумерную гексагональную решетку молекулярных колонок, перпендикулярных этой решетке и параллельных директору \mathbf{n} , а молекулярные оси z ориентированы вдоль колонок [28]. Для этих фаз с параметром порядка $S \approx 0.9$ экспериментальные значения $L_{\perp} \approx 0.17$ [7, 10, 27]. Предельная величина $L_{\perp} = 0$ отвечает локально квазиодномерному дискотику с $S \approx 1$ и соотношением $d_{\parallel} \ll d_{\perp}$ для межмолекулярного расстояния d_{\parallel} в колонке и расстояния d_{\perp} между колонками. Реальным фазам $Col_{h(o,d)}$ и N_D со значениями $L_{\perp} > 0$ и $\Delta f > 0$ соответствуют ограничения $r_{0d} > Ar > r_{3d}$, или

$$r/r_{3d} > \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_{0d}. \quad (56)$$

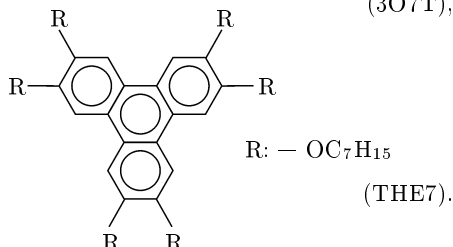
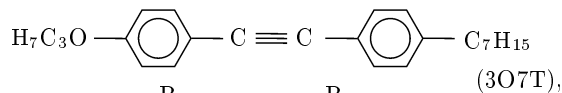
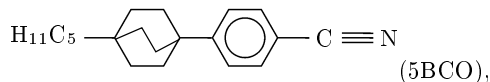
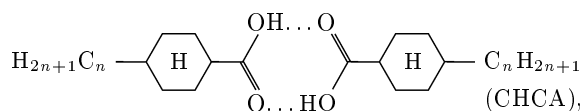
Величина r_{3d} дается выражением

$$\begin{aligned} r_{3d} &= 1 - \\ &- \frac{2(\bar{\varepsilon} - 1)[(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)(\bar{\varepsilon} - 1) + 6Q_d(3 - Q_d)]}{(\bar{\varepsilon} + 2)[2(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)(\bar{\varepsilon} - 1) + 27]}. \end{aligned} \quad (57)$$

Неравенства $r_{1d} > r_{2d} > 1 > r_{0d} > r_{3d}$ определяют иерархию ограничений, аналогичную (38). В отличие от качественно различных зависимостей $\gamma_{zz}(S)$, $\gamma_{xx}(S)$ для каламитных и дискотических ЖК [7, 27], ограничения на величину $\bar{\gamma}$, не зависящую от ориентации молекул относительно \mathbf{n} , отличаются для этих типов ЖК только количественно.

4. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проверка полученных выше результатов была проведена на представленных ниже трех каламитных нематиках и колоночном дискотику:



Нематическая смесь гомологов СНСА ($T_{NI} = 92^\circ\text{C}$ [17, 22]) имеет рекордно малое значение Δn и является единственным известным объектом с инверсией знака Δf [6, 7, 22], нематики 5BCO (101°C [17, 29]) и 3O7T (65°C [30, 31]) характеризуются средней и большой величиной Δn ; T_{NI} — температура перехода нематик–изотропная жидкость. Для нематиков СНСА [22] и 5BCO [29] имеются экспериментальные зависимости $L_{\perp}(T)$, измеренные независимыми спектральными методами. Дискотик TNE7 с температурой $T_{Col-I} = 92.5^\circ\text{C}$ [10, 27, 32] перехода из гексагональной упорядоченной колоночной фазы Col_{ho} в изотропную является единственным представителем дискотических ЖК с известными значениями $L_{\perp}(T)$, измеренными несколькими спектральными методами [7, 10, 27]. В указанных работах табулированы температурные зависимости плотностей ρ_i , ρ и показателей преломления $n_{i,j}(\lambda)$ при разных значениях λ .

Для СНСА значения ρ_i , ρ и $n_{i,j}$ ($\lambda = 589$ нм) [17, 22] во всем интервале мезофазы $\Delta T = T_{NI} - T = 70^\circ$ дают $r/r_1 > 1$ и комплексные решения уравнения (19), что означает нарушение (1) и следующее из (18) неравенство $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > 1$. Только при $\Delta T = 72.5^\circ$ выполняется $r = 1.0028 < 1.0029 = r_1$ и уравнение (19) имеет действительное, но нефизическое для каламитных нематиков решение $L_{\perp}^{SMN} = 0.3032 < 1/3$. Экспериментальные значения $L_{\perp} > 1/3$ для СНСА [22], полученные независимым методом из дихроизма полосы электронного поглощения примесной молекулы-зонда ($\lambda_{max} = 336$ нм), дают при $\lambda = 589$ нм значения $(\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i)_{exp} = \Gamma/(3C_i)$ (Γ — правая часть формулы (19)), которые удовлетворяют соотноше-

нию (34), ожидаемому для данного ЖК с инверсией знака Δf . В интервале нематической фазы величина $(\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i)_{exp}$ изменяется в пределах 1.004–1.006, что показывает высокую чувствительность Δf к величине $\bar{\gamma}$. Для СНСА значения σ_H (42) изменяются от -0.144 ($\Delta T = 1^\circ$) до -0.154 ($\Delta T = 72.5^\circ$) и практически совпадают с предельными величинами (43) $\sigma_H^{lim} = -0.143$ и $\sigma_H^{lim} = -0.152$ при тех же значениях ΔT , чего и следовало ожидать для данного ЖК с рекордно малыми Δn и Q .

Для 5BCO значения ρ_i , ρ [17] и $n_{i,j}$ ($\lambda = 589$ нм) [17, 29] дают $1 > r > r_0$. Уравнение (19) имеет решения $1/3 < L_{\perp}^{SMN} < L_{\perp k}$, $\Delta f_{SMN} > 0$ с немонотонным снижением $L_{\perp}^{SMN}(T)$ по мере роста T и минимумом при $\Delta T \approx 4^\circ$, наличие которого обусловлено немонотонным изменением разности между линейной функцией $r(T)$ [17] и выпуклой вниз функцией $r_0(T)$. Однако независимые экспериментальные значения L_{\perp} [29], полученные из дихроизма полосы ИК-поглощения на молекулярном колебании $\text{C} \equiv \text{N}$ ($\lambda_{max} = 4.5$ мкм), монотонно снижаются с ростом T , удовлетворяют неравенству $L_{\perp} > L_{\perp k}$ и отвечают слабой анизотропии $\Delta f < 0$ в ИК- и видимой областях. Использование этих величин L_{\perp} дает при $\lambda = 589$ нм отношение $(\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i)_{exp}$, которое удовлетворяет ограничению (35) и изменяется в интервале мезофазы $\Delta T = 40^\circ$ в пределах 1.002–1.004. Для 5BCO значения σ_H изменяются от -0.168 ($\Delta T = 0.5^\circ$) до -0.175 ($\Delta T = 38^\circ$) и весьма близки к предельным величинам $\sigma_H^{lim} = -0.165$ и $\sigma_H^{lim} = -0.170$ при тех же значениях ΔT .

Для 3O7T зависимости $L_{\perp}^{SMN}(\Delta T)$, следующие из формулы (29) при $A = 1$, приведены на рис. 1. Их сильная зависимость от λ противоречит смыслу величин L_j как структурных характеристик ЖК [2] и эксперименту [6, 7]. При $\Delta T = 0$ ($\lambda = 546$ нм), а также $\Delta T = 0$ и $\Delta T = 2^\circ$ ($\lambda = 436$ нм) отсутствующим на рисунке комплексным величинам L_{\perp}^{SMN} отвечают экспериментальные значения $r/r_1 > 1$ и соотношение $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > 1$ (18). В точках $\Delta T = 30^\circ$ ($\lambda = 436$ нм) и $\Delta T = 15^\circ$ (546 нм) с $L_{\perp}^{SMN}(\Delta T, \lambda) = 1/3$ выполняется соотношение (13), что подтверждает следствия ограничений (15). При $\lambda = 436$ нм (546 нм) во всей нематической фазе ($\Delta T < 15^\circ$) значения $L_{\perp}^{SMN} < 1/3$ противоречат ограничению (33). Эти нефизические следствия (1) устраняются при учете в (29) роста $1/A = \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > 1$ с ростом ΔT . На рисунке видно, что повышение $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ до r/r_0 дает значения $L_{\perp} = L_{\perp k}$ со слабой зависимостью от λ , причем при $\lambda = 436$ нм (644 нм) и изменении ΔT от 0 до 30° отношение r/r_0 монотонно возрастает от 1.030 до 1.040 (от 1.007 до 1.011). Ре-

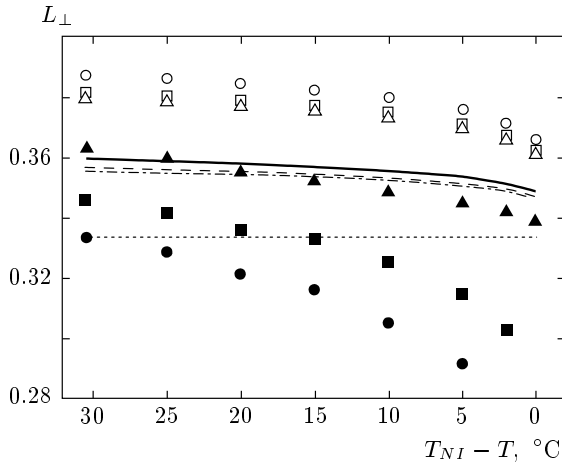


Рис. 1. Температурные зависимости величин L_{\perp}^{SMN} (темные символы) и $L_{\perp k}$ (светлые символы) в нематической фазе 3O7T, рассчитанные по формуле (29) соответственно при $A = 1$ и $A = r_0/r$ ($b = 0$) для $\lambda = 436$ (\bullet, \circ), 546 (\blacksquare, \square) и 644 нм ($\blacktriangle, \triangle$). Сплошная, штриховая и штрихпунктирная линии — температурные зависимости параметров $L_{\perp}^{(H)}$, рассчитанные по формуле (29) при $Ar = 1$ соответственно для $\lambda = 436, 546$ и 644 нм. Пунктирная линия — значение $L_{\perp} = 1/3$

ально для 3O7T как гомолога класса толанов с большой величиной Δn и анизотропией $\Delta f < 0$ [6, 7], отношение r/r_0 является нижней границей $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ в (18), и изменение $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ более сильное.

Приведенные на рис. 1 зависимости $L_{\perp}^{(H)}(\Delta T) < L_{\perp k}$, соответствующие процедуре Хорна и следующие из (29) при $Ar = 1$, слабо зависят от λ . При $\lambda = 644$ нм в точках $\Delta T = 15^\circ$ и $\Delta T = 20^\circ$ с $r \approx 1$ для данного ЖК наблюдается ожидаемое равенство $L_{\perp}^{(H)} \approx L_{\perp}^{SMN}$. При $r > 1$ выполняется $L_{\perp}^{(H)} > L_{\perp}^{SMN}$, что справедливо для всего интервала мезофазы ($\Delta T < 15^\circ$) при $\lambda = 436$ нм и $\lambda = 546$ (644) нм. При $\lambda = 589$ нм значения σ_H изменяются от -0.184 ($\Delta T = 0$) до -0.188 ($\Delta T = 30^\circ$) и весьма близки к предельным величинам $\sigma_H^{lim} = -0.180$ и $\sigma_H^{lim} = -0.183$ при тех же значениях ΔT . Таким образом, при $\lambda = 589$ нм для каждого из трех нематиков СНСА, 5BCO и 3O7T с существенно разной величиной Δn во всем интервале мезофазы значения σ_H (42) практически совпадают с предельной величиной σ_H^{lim} , что подтверждает следствия формулы (42).

Для ТНЕ7 значения $\rho_i, \rho, n_{i,j}$ ($\lambda = 589$ нм) [32] дают в интервале $\Delta T = -(1^\circ-5^\circ)$ изотропной фазы постоянную величину $C_i = 0.2818$. В дискотической фазе выполняется соотношение $r < r_{od}$ и

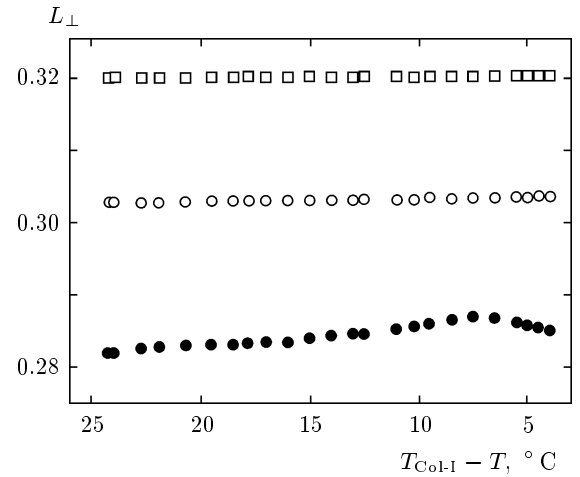


Рис. 2. Температурные зависимости величин L_{\perp}^{SMN} (\bullet), $L_{\perp k}$ (\circ) и $L_{\perp}^{(H)}$ (\square) в дискотической фазе ТНЕ7, рассчитанные по формуле (50) соответственно при $A = 1, A = r_{od}/r$ ($d = 0$) и $Ar = 1$

приближение (1) удовлетворяет ограничению (55). Значения $L_{\perp}^{SMN} < L_{\perp k}$, следующие из (19), или из (50) при $A = 1$, представлены на рис. 2. Температурные зависимости этих параметров противоположны тем же для каламитных ЖК (рис. 1). Знак $\Delta f_{SMN} > 0$ соответствует эксперименту [7, 10, 27], однако значения L_{\perp}^{SMN} существенно завышены и функция $L_{\perp}^{SMN}(\Delta T)$ немонотонна. Оба эти следствия (19) показывают ограниченность приближения (1). В отличие от каламитных нематиков для дискотика ТНЕ7 со слабым изменением $\Delta n(T)$ и $S(T)$ зависимость $r_{od}(T)$ очень слабая и близка к линейной, тогда как функция $r(T)$ выпукла вверх и имеет максимум при $\Delta T \approx 7^\circ$. Немонотонное изменение разности $r(T) - r_{od}(T)$ приводит к наличию максимума в зависимости $L_{\perp}^{SMN}(\Delta T)$ при $\Delta T \approx 7^\circ$. Это нефизическое следствие приближения (1) устраняется при учете в (50) параметра A и роста $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ с ростом ΔT , что отвечает экспериментальным данным [27] со скачкообразным увеличением $\bar{\gamma}$ при переходе I-Col_{ho} и дальнейшим слабым ростом $\bar{\gamma}$ с понижением температуры. Приведенные на рис. 2 величины $L_{\perp}^{(H)} > L_{\perp k}$ практически не зависят от температуры и дают значения $\Delta f < 0$, противоречащие эксперименту [7, 10, 27] даже по знаку.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие ограничений на среднюю молекулярную поляризуемость $\bar{\gamma}$, связанных с дальним ориентационным порядком молекул и локальной анизотропией среды, влечет целый ряд следствий для мо-

лекулярной оптики и физики ЖК. Сильная нелинейная зависимость анизотропии тензоров L и f от $\bar{\gamma}$, не предполагаемая ранее, позволяет в рамках единого подхода объяснить причины нефизических следствий моделей локального поля, основанных на приближении (1) и других предположениях относительно $\bar{\gamma}$, а также устранить давно известные трудности интерпретации данных рефрактометрии ЖК.

Независимость ограничений первого уровня (18) от анизотропии тензоров L и f показывает взаимную дополняемость эффектов локального поля, связанных со свойствами этих тензоров [6, 7], и эффектов, обусловленных изменением поляризуемости за счет межмолекулярных взаимодействий. Становится ясной необходимость учета обоих факторов при интерпретации оптических и спектральных свойств ЖК, связанных с участием тензора γ : двулучепреломления, молекулярной оптической активности, рэлеевского и комбинационного рассеяния света.

Установленная в статье иерархия ограничений $\kappa_3 > \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > \kappa_0 > \kappa_2 > \kappa_1$ включает параметры $\kappa_m(n_i, n_j, \rho_i, \rho)$, зависящие от измеряемых величин, и доступна проверке для каждого конкретного объекта. Все эти ограничения на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ подтверждены здесь для каламитных и дискотических ЖК с неизвестными (3O7T) и известными (СНСА, 5BCO, ТНЕ7) значениями L_j , полученными независимыми экспериментальными методами. Результаты работы свидетельствуют о нарушении (1), зависимости $\bar{\gamma}$ от фазового состояния ЖК и температуры в пределах мезофазы. Это означает взаимную зависимость тензора γ и матрицы молекулярной упорядоченности Заупе (2), или параметров ориентационного порядка молекул (5), что необходимо учитывать при описании фазовых переходов и топологии фазовой диаграммы в ЖК.

Предложенный подход, реализованный здесь для ЖК, применим и для других оптически- и структурно-анизотропных молекулярных сред: кристаллов, коллоидных растворов, слоев поверхностно-активных веществ, супрамолекулярных ансамблей, клеточных мембран. Как характеристика адаптивных свойств молекулы к изменяющемуся анизотропному окружению, величина $\bar{\gamma}$ важна для самоорганизованных анизотропных ансамблей биологических молекул. В настоящее время актуальность этих вопросов обусловлена интересом к взаимосвязи структуры и свойств материалов на наномасштабах, а также возможностями нанотехнологий и супрамолекулярной химии в конструировании и сборке искусственных молекулярных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, Sitz. d. Phys.-Math. **25**, 614 (1916).
2. A. Saupe and W. Maier, Z. Naturforsch. a **16**, 816 (1961).
3. S. Chandrasekhar and N. V. Madhusudana, J. de Phys., Colloq. C4 **30**, C4-24 (1969).
4. R. G. Horn, J. de Phys. **39**, 105 (1978).
5. I. Haller, Progr. Sol. St. Chem. **10**, 103 (1975).
6. Е. М. Аверьянов, М. А. Осипов, УФН **160**, 89; 206 (1990).
7. Е. М. Аверьянов, *Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов*, Наука, Новосибирск (1999).
8. Е. М. Аверьянов, Опт. и спектр. **93**, 944 (2002).
9. Е. М. Аверьянов, Письма в ЖЭТФ **87**, 306 (2008).
10. Е. М. Аверьянов, В. А. Гуняков, А. Я. Корец, О. Б. Аكوпова, Письма в ЖЭТФ **70**, 30 (1999); Опт. и спектр. **88**, 979 (2000).
11. П. Ж. Де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
12. D. Johnson and A. Saupe, Phys. Rev. A **15**, 2079 (1977).
13. T. E. Lockhart, D. W. Allender, E. Gelerinter, and D. Johnson, Phys. Rev. A **20**, 1655 (1979).
14. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. П. Коломиец и др., Опт. и спектр. **35**, 880 (1973).
15. Е. И. Рюмцев, А. П. Ковшик, И. П. Коломиец, В. Н. Цветков, Кристаллография **18**, 1246 (1973).
16. N. V. Madhusudana, Mol. Cryst. — Liq. Cryst. **59**, 117 (1980).
17. Е. М. Аверьянов, ЖК и их практ. использ. Вып. 2, 63 (2007).
18. I. Haller, H. A. Huggins, and M. F. Freiser, Mol. Cryst. — Liq. Cryst. **16**, 53 (1972).
19. D. Dolphin, Z. Muljiani, J. Cheng, and R. B. Meyer, J. Chem. Phys. **58**, 413 (1973).
20. E. G. Hanson and Y. R. Shen, Mol. Cryst. — Liq. Cryst. **36**, 193 (1976).
21. N. A. Vaz and G. P. Montgomery, J. Appl. Phys. **62**, 3162 (1987).
22. Е. М. Аверьянов, В. Г. Румянцев, В. М. Муратов, ЖЭТФ **88**, 810 (1985).

23. Е. М. Аверьянов, В. А. Жуйков, В. Я. Зырянов, В. Ф. Шабанов, *ЖЭТФ* **86**, 2111 (1984).
24. S. B. Hendricks and M. E. Jefferson, *J. Opt. Soc. Amer.* **23**, 299 (1933).
25. М. Ф. Вукс, *Опт. и спектр.* **20**, 644 (1966).
26. T. E. Lockhart, E. Gelerinter, and M. E. Neubert, *Phys. Rev. A* **25**, 2262 (1982).
27. V. A. Gunyakov and S. M. Shibli, *Liq. Cryst.* **30**, 59 (2003).
28. S. Chandrasekhar, *Handb. Liq. Cryst. B* **2**, 749 (1998).
29. Е. М. Аверьянов, П. В. Адоменас, В. А. Жуйков и др., *ЖЭТФ* **87**, 1686 (1984).
30. M. Brunet and J.-C. Martin, *C. R. Acad. Sc. Paris. Ser. B* **278**, 283 (1974).
31. M. Brunet, C. Cabos, and J. Sicart, *C. R. Acad. Sc. Paris. Ser. B* **281**, 109 (1975).
32. V. A. Gunyakov, N. P. Shestakov, and S. M. Shibli, *Liq. Cryst.* **30**, 871 (2003).