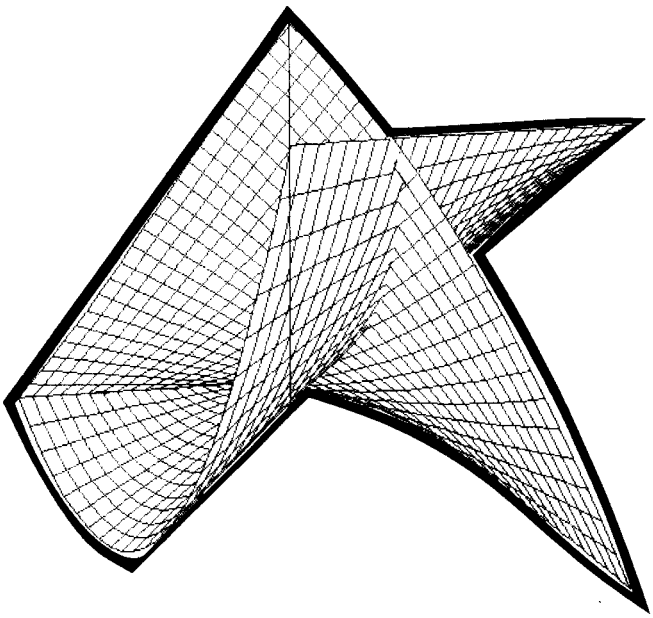
Е.М. АВЕРЬЯНОВ

Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО



Е.М. АВЕРЬЯНОВ

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Ответственный редактор
академик *К.С. Александров*



НОВОСИБИРСК
"НАУКА"
СИБИРСКАЯ ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ФИРМА РАН
1999

УДК: 532.783+535.2/32—34/345/548+539.193/196+541.6/65+547.622+548.0/14
ББК 22.34
А19

Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов / Е.М. Аверьянов. — Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. — 552 с.
ISBN 5—02—031478—1.

Данная монография — первая в мировой литературе, посвященная комплексному анализу теоретических и экспериментальных аспектов проблемы локального поля световой волны в жидких кристаллах и анизотропных полимерных пленках. Рассмотрены свойства тензора локального поля в рамках феноменологических, микроскопических и молекулярно-статистических теоретических подходов. Установлена связь анизотропии локального поля с молекулярными и макроскопическими параметрами жидких кристаллов, их ориентационной и трансляционной упорядоченностью, характером межмолекулярных корреляций. Обсуждаются эффекты локального поля в рефрактометрии, абсорбционной спектроскопии, комбинационном рассеянии света и люминесценции жидких кристаллов. Представлены экспериментальные подходы к определению параметров локального поля в жидких кристаллах, основанные на методах молекулярной оптики и спектроскопии. Приведены результаты оптических и спектральных исследований молекулярных свойств, структуры и фазовых переходов в жидких кристаллах.

Книга адресуется тем, кто использует методы оптики, спектроскопии и нелинейной оптики в исследованиях анизотропных статистически упорядоченных молекулярных сред.

Табл. 25. Ил. 69. Библиогр.: 885 назв.

Рецензенты

доктор физико-математических наук *С.Я. Ветров*
кандидат физико-математических наук *А.Н. Втюрин*

Утверждено к печати ученым советом
Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Издание осуществлено
при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту 98—03—46007

ТП—98—II—№ 150

ISBN 5—02—031478—1

© Е.М. Аверьянов, 1999
© Российская академия наук, 1999
© Оформление. "Наука". Сибирская издательская фирма РАН, 1999

Истина — дочь Времени, а не Авторитета.
Фрэнсис Бэкон

ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсивное развитие феноменологической теории жидких кристаллов (ЖК) с конца 60-х годов привело к успешному описанию их физических свойств, термодинамического состояния и основных типов отклика на полевые воздействия, лежащих в основе известных технических применений ЖК [1—4]. Расширение области применения этих материалов потребовало выяснения молекулярной основы их физических параметров и развития молекулярно-статистической теории мезофазы [5—9]. Стало ясно также, что природа фазовых переходов в ЖК связана с тонким балансом межмолекулярных сил, зависящих от особенностей строения и физико-химических свойств молекул [10—14].

Это стимулировало развитие молекулярно-оптических и спектральных методов исследования ЖК, дающих информацию о молекулярных параметрах, непосредственно определяющих межмолекулярные взаимодействия и физические свойства ЖК (конформация, дипольный момент, линейная и нелинейные восприимчивости, оптическая активность, энергетический спектр и др.), а также о структуре и динамике ЖК (молекулярные параметры ориентационного порядка различного ранга, их дисперсии, функция ориентационного распределения, молекулярные коэффициенты диффузии, релаксационные параметры и др.). Современная тенденция в исследованиях ЖК состоит также в переходе на молекулярный уровень при количественной интерпретации их физических свойств [15, 16], выяснении молекулярной природы мезоморфного состояния и фазовых переходов, управлении структурой, термодинамическим состоянием и технологическими характеристиками посредством изменения молекулярных свойств химическими методами или при электронном возбуждении молекул. В результате число работ по использованию оптических и спектральных методов исследования структуры и молекулярных свойств ЖК быстро растет.

Однако монографические обобщения и критический анализ полученных результатов пока отсутствуют. Достаточно отметить, что в указанных выше и повторных изданиях классических монографий

[17—19] разделы, связанные с молекулярной природой оптических и спектральных свойств ЖК или определением молекулярных параметров из имеющихся данных, либо отсутствуют совсем, либо весьма кратки и не отражают современное состояние этой области. В наиболее близкой по тематике монографии [20], касающейся в основном электрооптики и нелинейной оптики ЖК, отмеченным аспектам посвящены лишь несколько страниц. Изложенное косвенно свидетельствует о том, что молекулярная оптика и спектроскопия ЖК превратилась в обширную самостоятельную область исследований, требующую отдельной систематизации, анализа и обобщения большого фактического материала. До сих пор данный раздел физики ЖК с большим объемом новой информации остается в тени. Это тормозит развитие молекулярно-оптических методов исследования ЖК как общей модели анизотропных статистически упорядоченных молекулярных сред, находящих все более широкое применение в качестве элементной базы молекулярной электроники.

Такое положение дел не случайно. Дифференциация областей оптики и спектроскопии ЖК привела к их быстрому развитию и вместе с тем обособлению от других разделов физики ЖК. Кроме того, относительная простота и высокая экспериментальная точность оптических методов часто компенсируются трудностью получения надежной количественной информации о структуре и молекулярных параметрах ЖК из-за необходимости корректного учета эффектов локального поля (ЛП) световой волны при интерпретации экспериментальных данных. Несмотря на более чем вековую историю проблемы ЛП в оптике конденсированных сред, ее актуальность все время возрастает по мере расширения областей практического применения молекулярных сред, совершенствования техники экспериментальных исследований, перехода на молекулярный уровень количественной интерпретации эксперимента и прогнозирования технологических параметров молекулярных материалов. Своеобразие ЖК заключается в сочетании сильной структурной и оптической анизотропии среды со статистическим характером молекулярного упорядочения, что не позволяет непосредственно использовать богатый опыт описания и учета эффектов ЛП, накопленный в физике кристаллов и жидкостей. Длительное отсутствие методов экспериментального определения параметров ЛП в ЖК способствовало распространению в физической литературе по ЖК большого числа модельных и полуэмпирических подходов, приводящих к противоречию результатов различных оптических и спектральных методов между собой или с данными независимых физических измерений, а часто — к нефизическим следствиям из эксперимента. В

начале современного этапа интенсивного развития физики ЖК это послужило основанием для некоторой доли пессимизма в отношении возможностей и перспектив применения оптических методов в исследованиях молекулярной природы ЖК [1].

Однако в последние 10—15 лет ситуация радикально изменилась. Были предложены методы теоретического описания и учета эффектов ЛП в ЖК, а главное — методы определения параметров ЛП в этих объектах из экспериментальных данных [21—23]. Объяснены известные, предсказаны и обнаружены новые эффекты ЛП в молекулярной оптике и спектроскопии ЖК, детально изучены их особенности на большом числе объектов. В результате, в частности, удалось устранить нефизические следствия из оптических измерений; согласовать значения молекулярных параметров ориентационного порядка различного ранга, найденных из данных различных оптических и спектральных методов, между собой и с результатами независимых измерений, не требующих учета эффектов ЛП; установить взаимосогласованный характер молекулярных и структурных превращений, проявляющийся в зависимости конформационного состояния, поляризуемости и электронной структуры молекул от типа и степени упорядоченности молекул в мезофазе; обнаружить новые процессы структурной релаксации примесных ЖК, индуцированные электронным возбуждением примесных молекул. Подтвержденные на большом экспериментальном материале методы получения параметров ЛП в ЖК завершают определенный этап развития проблемы ЛП в этих объектах. Теперь можно оценить роль и место отдельных теоретических и экспериментальных подходов к решению проблемы ЛП в ЖК, ключевой для дальнейшего развития молекулярно-оптических и спектральных методов исследования данных объектов. Общая для всех областей оптики и спектроскопии ЖК проблема ЛП является основой их синтеза между собой и с другими разделами физики ЖК.

Настоящая монография посвящена комплексному анализу теоретических и экспериментальных аспектов проблемы ЛП световой волны в ЖК и анизотропных полимерных пленках. Проблема ЛП в ЖК включает, по меньшей мере, четыре аспекта: установление взаимосвязи оптических и спектральных свойств ЖК со свойствами молекул, их структурной упорядоченностью и анизотропией ЛП; определение параметров ЛП в рамках теоретических или экспериментальных подходов; использование этой информации для нахождения молекулярных и структурных параметров ЖК; выяснение физических следствий из новых данных, полученных с учетом анизотропии ЛП. Это обусловило следующую структуру книги.

В гл. 1 дано краткое обсуждение свойств мезогенных молекул, а также структурных параметров, определяющих анизотропию оптических и спектральных свойств ЖК и характеризующих структуру и динамику среды на всех уровнях ее организации от молекулярного до макроскопического. Учтен статистический характер конформационного, ориентационного и позиционного распределения молекул в ЖК с наличием корреляции между ними.

В гл. 2 рассматриваются особенности ЛП световой волны в ЖК и связь анизотропии ЛП с молекулярными и макроскопическими свойствами ЖК, параметрами его структурной упорядоченности. Анализ современного состояния проблемы ЛП в ЖК включает все существующие в литературе теоретические подходы от феноменологического до молекулярно-статистического с критическим обсуждением их достоинств и недостатков на основе применения к большому числу конкретных соединений и выяснением следствий этих моделей в различных оптических и спектральных свойствах ЖК. Такой комплексный подход позволяет установить неадекватность ряда известных моделей ЛП, предложенных для интерпретации данных отдельных оптических методов. Показана тесная взаимосвязь эффектов ЛП во всех разделах оптики и спектроскопии ЖК, которая положена в основу критериев адекватности моделей ЛП и разработки методов определения параметров ЛП из экспериментальных данных.

Эффекты ЛП в оптических и спектральных свойствах ЖК обсуждаются в гл. 3. Ее содержание охватывает рефрактометрию, поляризационную спектроскопию ИК и УФ поглощения, комбинационное рассеяние света и люминесценцию. Для каждого их этих разделов последовательно рассмотрены все отмеченные выше аспекты проблемы ЛП. Обобщены имеющиеся в литературе подходы к определению молекулярных и структурных (статических и динамических) параметров ЖК методами молекулярной оптики и спектроскопии.

Результаты экспериментальных исследований особенностей ЛП в одноосных нематических, смектических ЖК и анизотропных полимерных пленках с использованием оптических и спектральных методов представлены в гл. 4. Здесь приводится зависимость параметров ЛП от свойств молекул (формы, электронной структуры, физико-химических свойств) и их структурной упорядоченности. Предлагаются методы экспериментального определения параметров ЛП в двуосных нематиках, смектиках, холестериках и дискотиках.

В гл. 5 анализируются результаты использования параметров локального поля, полученных из эксперимента, для исследования конформационных, электронных и электрооптических молекулярных

свойств, их изменения в мезофазе и при фазовых переходах. Здесь же рассмотрены физические следствия взаимосогласованного характера молекулярных и структурных превращений в ЖК.

В заключительной гл. 6 обсуждается влияние анизотропии ЛП на температурную зависимость параметра порядка в нематических ЖК, получаемую из рефрактометрии. Показана связь этой зависимости с критическим поведением нематиков, их линейным и нелинейным откликом на внешние поля, приводящие к изменению параметра порядка. Прослежено влияние учета анизотропии ЛП на экспериментально определяемые параметры, характеризующие отклик нематика на внешние воздействия (линейную и нелинейные восприимчивости) и его критическое поведение (критические индексы).

При отборе библиографического материала основное внимание уделялось возможно более полному отражению идей, методов и результатов, имеющих непосредственное отношение к проблеме ЛП и важных (на взгляд автора) для понимания молекулярной природы ЖК. При этом не преследовалась задача обзора огромного числа всех имеющихся в литературе работ по молекулярной оптике и спектроскопии ЖК.

Автор благодарен своим коллегам и соавторам вошедших в эту книгу статей по молекулярной оптике ЖК (В.Ф. Шабанов), рефрактометрии (А.В. Сорокин, В.Я. Зырянов), ИК спектроскопии (В.А. Жуйков), комбинационному рассеянию света (В.П. Спиридонов, Н.П. Корбан), УФ спектроскопии и поляризованной люминесценции (В.А. Гуняков, А.Я. Корец, В.Г. Румянцев, В.М. Муратов, Л.И. Минеев), молекулярно-статистической теории спектральных и термодинамических свойств ЖК (А.Н. Примак). Многие из образцов ЖК и красителей, исследованных Красноярской группой, были синтезированы и любезно предоставлены сотрудниками Вильнюсского университета (П.В. Адоменас, А. Вайткявичюс, Р. Сируткайтис, Ю.И. Руолене-Дените), Ивановского университета (Г.Г. Майдаченко, В.В. Быкова) и Московского НИИ органических полупродуктов и красителей (В.Г. Румянцев, В.А. Чуркина). Полезными для автора были обсуждения с Л.М. Блиновым и М.А. Осиповым отдельных аспектов проблемы локального поля в ЖК. Трудно переоценить большую помощь в информационном обеспечении, которую в последние годы автору оказал А.Н. Примак (Кентский университет, США).

Все исследования автора в области ЖК выполнены в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Автор глубоко признателен академику К.С. Александрову за неизменную поддержку этого направления.

Красноярск, июнь 1998 г.

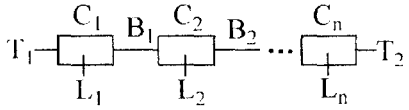
Глава 1

СТРУКТУРНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

1.1. Молекулярные и структурные особенности ЖК

Среди большого разнообразия известных типов ЖК [11, 17, 18, 24—28] будем рассматривать только термотропные низкомолекулярные ЖК каламитного и дискоидного типов (от греческого *καλαμος* — тростинка и *δισχος* — диск), структура которых схематично показана на рис. 1.1. Выбор этих объектов обусловлен рядом причин — их структура относительно проста и достаточно хорошо изучена различными физическими методами. Они обладают ярко выраженной анизотропией оптических и спектральных свойств. Параметры ориентационного порядка молекул, характеризующие структурную и оптическую анизотропию данных ЖК, доступны экспериментальному определению. Наряду с широким практическим использованием ряда этих объектов (нематиков N, холестериков Ch и хиральных смектиков S_C*) рассматриваемые типы ЖК являются удобными моделями анизотропных статистически упорядоченных молекулярных сред, свойства которых представляют интерес для молекулярной электроники.

Каламитные ЖК состоят из стержнеобразных или планкообразных молекул, для которых типичная структурная формула имеет вид



где C_n — циклические, B_n — мостиковые (bridging), L_n — боковые (lateral) и T_n — концевые (terminal) фрагменты. Примеры наиболее распространенных из этих фрагментов приведены в табл. 1.1, составленной на основе данных [29—32].

Боковые фрагменты L_n могут выступать в качестве заместителей атомов водорода, входящих в циклические или мостиковые фрагменты. Различные сочетания связанных между собой простых мостиковых фрагментов могут образовывать сложные мостиковые фрагменты. Дискоидные ЖК состоят из молекул дискообразной формы, в которых центральный фрагмент окружен достаточно длинными периферийными алкильными цепями.

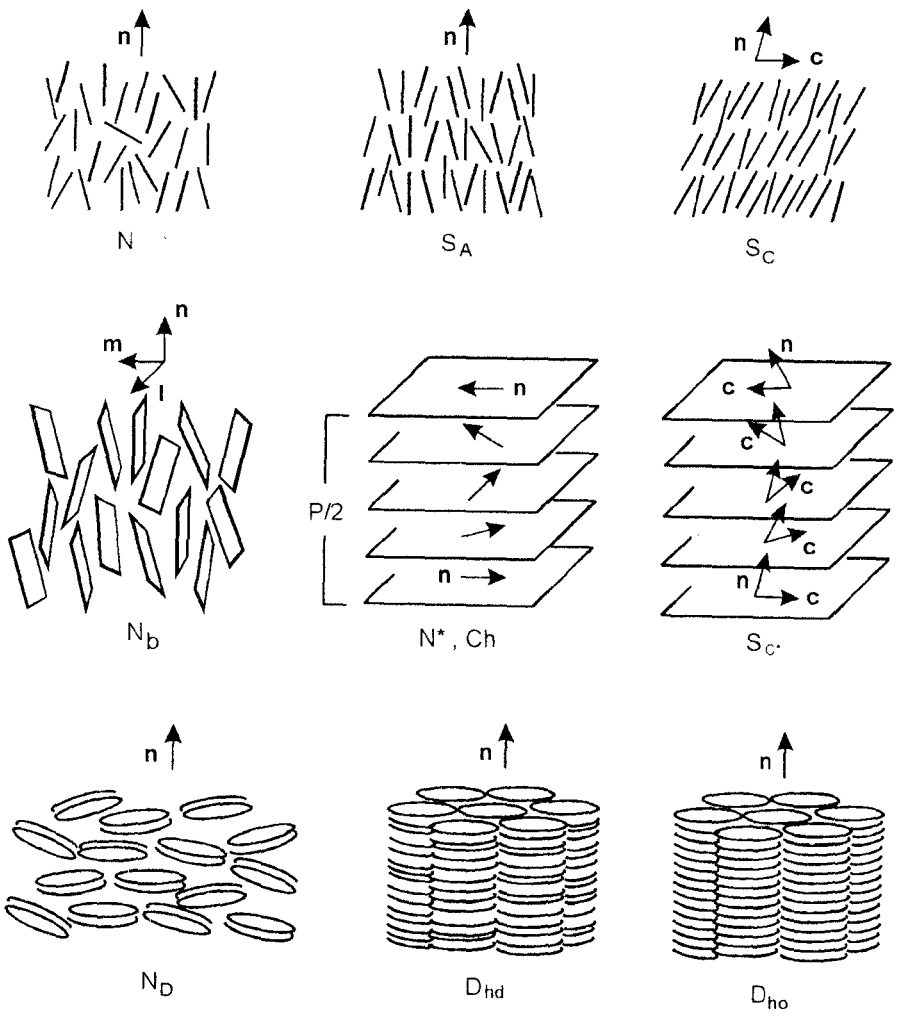
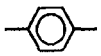
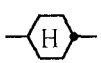
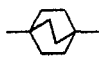
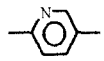
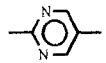
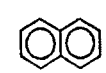
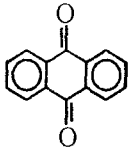
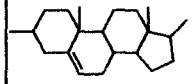
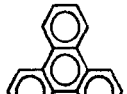
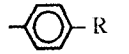
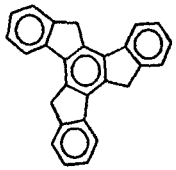
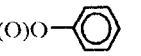
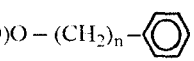
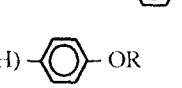


Рис. 1.1. Схематичное представление структуры ЖК.

Таблица 1.1

Примеры фрагментов мезогенных молекул в термотропных ЖК

T	*C*	*B*	*L*
R : $-C_nH_{2n+1}$		$-(CH{=}CH)_n-$	$-CH_3$
$-OR$		$-CH{=}N-$	$-OCH_3$
$-SR$		$-C(O)O-$	$-R$
$-C(O)R$		$-C(O)S-$	$-OR$
$-C(O)OH$		$-N{=}N-$	$-SR$
$-C(O)O-R$		$-N(O){=}N-$	$-F, Cl, Br, I$
$-O(O)C-R$		$-CH{=}N(O)-$	$-C{\equiv}N$
$-O(O)C-OR$		$-C(O)-NH-$	$-NO_2$
$-CH{=}CH-C(O)OR$		$-(CH_2)_{2n}-$	$-C(O)O-R$
$-C{\equiv}N$		$-(CH_2)_n-NH-$	$-O(O)C-OR$
$-(CH_2)_n-C{\equiv}N$		$-C{\equiv}C-$	$-C(O)CH_3$
$-NH_2$		$-CH_2O-$	
$-N(R_1)R_2$		$-O(CH_2)_nO-$	
$-NO_2$		$-Hg-$	
$-F, Cl, Br, I$		$-N{=}C{=}N-$	
$-C_nF_{2n+1}$			
$-OCF_3$			

1.1.1. Нематики N, N_D, N_b, N_{Db}

Каламитные (дискоидные) нематики N (N_D) являются одноосными оптически положительными (отрицательными) средами, в которых имеется дальний ориентационный порядок длинных осей молекул (нормалей к плоскости дисков) относительно оси, называемой директором и задаваемой единичным вектором **n**. В расположении центров тяжести молекул имеется только ближний порядок как в макроскопически изотропной жидкости. Неполярность нематиков соответствует эквивалентности направлений **n** и $-$**n**, или равному числу молекул с продольным дипольным моментом, ориентированных вдоль **n** и в противоположном направлении. Однородное вращение **n** во всем образце не изменяет его энергию, поэтому поперечные длинноволновые тепловые флуктуации локальных направлений **n**(r) аномально сильны, что вызывает локальные флуктуации оптической анизотропии среды, сильное рассеяние света на них и мутность нематиков. Нематики N и N_D образуются нехиральными (оптически неактивными) молекулами чистых компонентов или рацемической смесью оптически активных молекул.

Нематики N и N_D имеют одинаковую макроскопическую симметрию, которой соответствует точечная группа симметрии $D_{\infty h}$. Это проявляется, в частности, в тождественности их оптических текстур [17, 28] и одинаковом характере критического поведения в области фазового перехода N(N_D) – I в изотропную жидкость [33]. Однако локальная симметрия фаз N и N_D различна. Локальную симметрию нематика можно характеризовать анизотропией поверхности $F(\boldsymbol{R})$, соответствующей условию $g_2(\boldsymbol{R})$ = Const для парной корреляционной функции $g_2(\boldsymbol{R})$, усредненной по ориентациям молекул. В одноосном нематике на мезоскопических масштабах $R_m < R << R_M$, промежуточных между молекулярным R_m и макроскопическим R_M, поверхность $F(\boldsymbol{R})$ имеет форму сфероида, вытянутого (сплюснутого) вдоль **n** для фазы N (N_D). При возрастании R анизотропия поверхности $F(\boldsymbol{R})$ уменьшается, а при $R >> R_m$ она обращается в сферу и различие локальной симметрии фаз N и N_D исчезает. Различие локальной симметрии фаз N и N_D проявляется в известном различии знака реактивного коэффициента в уравнениях гидродинамики этих нематиков [34—36]; различном характере диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий, выделяющем нематики N_D в отношении возможности реализации в них сегнетоэлектрического состояния [37, 38]; качественном различии наблюдаемых спектральных особенностей

поляризованного поглощения света в каламитных и дискоидных ЖК [39].

Одно из необходимых условий образования нематической фазы — достаточно сильная анизотропия молекулярной формы, обеспечивающая анизотропию стерических межмолекулярных взаимодействий. При достаточно плотной упаковке молекул за счет короткодействующих сил межмолекулярного притяжения стерическое взаимодействие молекул обусловливает преимущественную ориентацию их длинных осей (нормалей к плоскости дисков) и формирование локального направления $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Примеры молекул, дающих каламитную нематическую фазу, представлены в табл. 1.2, где цифрами указаны температуры (°C) фазовых переходов кристалл — нематик — изотропная жидкость (K—N—I).

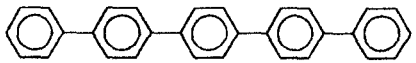
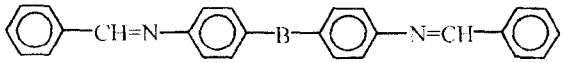
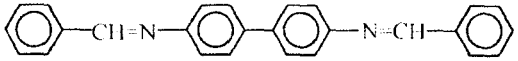
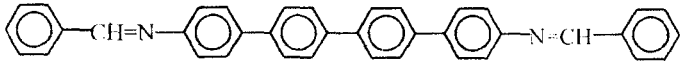
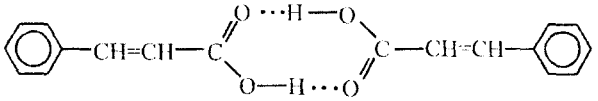
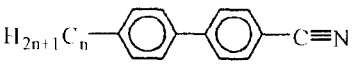
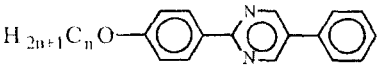
Как следует из таблицы на примере соединений **1**—**5**, при достаточной анизотропии молекулярной формы наличие концевых фрагментов не является обязательным для формирования каламитной нематической фазы. Соединение **2** дает нематическую фазу для мостиковых фрагментов как обеспечивающих, так и разрывающих π-электронное сопряжение двух частей молекулы. Таким образом, высокая анизотропия молекулярной поляризуемости $\Delta\gamma$ не обязательное условие существования нематической фазы, хотя наличие π-сопряжения молекулярных фрагментов повышает среднее значение $\bar{\gamma}$ тензора молекулярной поляризуемости, его анизотропию $\Delta\gamma$ и температуру T_{NI} перехода N—I.

На примере соединения **5** видно, что нематическую фазу могут давать и короткие молекулы, имеющие водородные связи между концевыми фрагментами COOH, которые образуют достаточно устойчивый циклический фрагмент. В соединениях **5**, **6** такой циклический фрагмент выступает в качестве центрального фрагмента молекулярных ассоциатов, которые являются структурными единицами нематической фазы. Соединение 7 показывает, что нематическую фазу могут давать молекулы без циклических фрагментов при наличии достаточно жесткого линейного остова, состоящего из одних мостиковых фрагментов. Симметричные молекулы **1**—**7** не имеют продольного дипольного момента, наличие которого не представляет собой необходимое условие нематического мезоморфизма.

Вместе с тем дальнодействующие диполь-дипольные взаимодействия существенно влияют на характер межмолекулярных корреляций, приводя к образованию относительно устойчивых молекулярных ассоциатов различной длины и формы. Такие ассоциаты, наряду с отдельными молекулами, являются структурными единицами мезофазы,

Таблица 1.2

Примеры молекул, образующих каламитную нематическую фазу [29—32]

1			K 380 N 431 I
2	 B: CH=CH, C≡C, COO, N=N(O), C(O)-NH, NH-C(O)-NH, Hg		K ---- N ---- I
3			K 234 N 260 I
4			K 249 N 360 I
5			K 133 (N 90) I
6			K 23 N 49 I
7	$H_9C_4-(CH=CH)_2-CH=N-N=CH-(CH=CH)_2-C_4H_9$		K 103 N 112 I
8		n = 3, 4 n = 5–7	K ---- (N ----) I K ---- N ---- I
9		n = 1–12	K ---- N ---- I

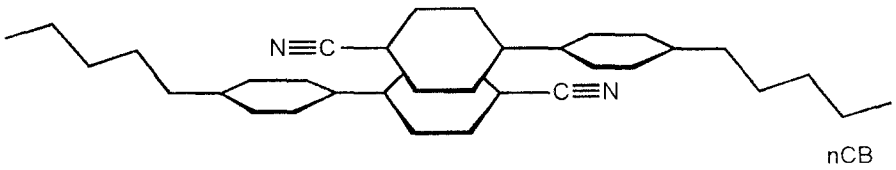


Рис. 1.2. Димер молекул ряда nCB.

примером которых служат димеры молекул ряда алкилцианобифенилов **8** (nCB) с антипараллельными перекрытыми ароматическими остовами (рис. 1.2).

Наличие электронно-донорных или акцепторных концевых, боковых или мостиковых фрагментов, имеющих π-электронное сопряжение с другими фрагментами молекулярного остова, приводит к поляризации π-электронной системы фрагментов, охваченной сопряжением (мезомерному эффекту). Полярное сопряжение почти всегда выступает вместе с индукционным взаимодействием фрагментов, которое быстро ослабевает при удалении от заместителя. π-сопряжение приводит к выравниванию электронной плотности по системе сопряженных фрагментов, однако мезомерный эффект донорных и акцепторных замещающих фрагментов оказывает различное влияние на распределение электронной плотности и полярности молекул [40]. Наряду с дипольным моментом μ_σ самого заместителя (в качестве которого может выступать концевой, мостиковый или боковой фрагмент), обусловленного локализованными электронами σ-связей, возникает дипольный момент π-системы сопряженных фрагментов — мезомерный момент заместителя μ_π [41], представляющий собой разность дипольных моментов замещенной ароматической молекулы и соответствующей ей алифатической молекулы. Для π-донорных и акцепторных заместителей знаки моментов μ_π различаются. Мезомерный момент доноров направлен от заместителя к сопряженному с ним фрагменту, а для акцепторов — в противоположном направлении. Поэтому, например для заместителей F, Cl, Br, OH, SH, момент μ_π направлен противоположно моменту μ_σ и мезомерная поляризация π-системы снижает полярность замещенной молекулы. Для заместителей NO_2, CN, CHO направления μ_π и μ_σ совпадают, и полярность сопряженной молекулы возрастает. То же относится к донорным заместителям $N(CH_3)_2$, NH_2, OCH_3, SCH_3, OC_nH_{2n+1}, CH_3, C_nH_{2n+1}.

Величина μ_π линейно зависит от длины цепи сопряжения, так что с удлинением этой цепи μ_π возрастает (для галогенов — убывает) и может существенно превышать величину μ_σ. В отличие от дипольного момента σ-связей, мезомерная поляризация π-системы делокализована и пространственное разделение центров с избытком и недостатком электронной плотности растет с ростом длины цепи сопряжения. Это способствует установлению корреляции центров тяжести молекул вдоль директора и образованию димеров мезогенных молекул с антипараллельным перекрытием частей ароматического остова, участвующих в мезомерной поляризации. Поскольку знаки моментов μ_π для донорных и акцепторных заместителей различаются, сопряжение донора с акцептором, находящихся в концевых положениях 4 и 4′, усиливает поляризацию π-системы молекулы. Это происходит, в частности, при замене алкильной цепочки в гомологическом ряду **8** алкокси-цепью, обладающей более сильными донорными свойствами, чем фенильное кольцо. Полярное π-сопряжение акцепторных мостиковых или концевых фрагментов с донорными концевыми фрагментами через систему промежуточных молекулярных фрагментов значительно повышает продольную компоненту молекулярной поляризуемости и анизотропию $\Delta\gamma$ [40]. Переход от алкил- к алкокси-производным мезогенов обычно сопровождается повышением T_{NI} на 20—40 °.

Концевые алкильные цепи обычно стабилизируют нематическую фазу, что видно на примере ряда **8**, где по мере удлинения цепей нематическая фаза из монотропной (получаемой при охлаждении) становится энантиотропной (получаемой при нагревании и охлаждении). Наличие ароматического остова и алифатических цепей приводит к неоднородности распределения электронной плотности по молекулярному объему. В случае одной цепи это соответствует дополнительной асимметрии молекулы. С ростом длины цепей усиливается тенденция к расслаиванию системы с сегрегацией ароматических и алифатических фрагментов. Особенности полярных свойств остова могут как способствовать, так и препятствовать такой сегрегации. Первый случай соответствует молекулам **8**, а второй — молекулам **9** в табл. 1.2. В ароматическом остове молекулы **9** два разнесенных дипольных момента, обусловленных пиримидиновым кольцом и мезомерным эффектом алкокси-цепи, направлены навстречу друг другу, что препятствует как параллельной, так и антипараллельной ассоциации остовов соседних молекул. В результате при удлинении цепей расслаивание нематической фазы не происходит и все гомологи данного ряда образуют только нематическую фазу.

В отличие от каламитных нематиков, наличие у дискообразных молекул достаточно длинных периферийных цепей является одним из обязательных условий образования дискоидной нематической фазы. При этом диаметр жесткого остова дискообразной молекулы должен быть достаточно большим. Так, например, фазу N_D имеют соединения **1** (n = 8), **2b** (n = 8), **2c** (n = 7), **5b** (n = 5), **7d** (n = 8, 9), **7e** (n = 4—11) и **7f** (n = 7) с большим диаметром ароматического остова (табл. 1.3). В соединениях **5a** (n = 9), **8b** (n = 6—11, 15) возвратная фаза N_{DR} заключена между кристаллической и дискотической колоночной фазой D_r, а в соединении **8b** (n = 12—14) — между двумя фазами D_r. В соединении **8c** (n = 11, 12) наблюдается последовательность переходов $K - D_r - N_{DR} - D_r - N_D - I$ [30], а в соединении **8b** (n = 17) имеет место последовательность переходов $K - D_{hd} - N_{DR} - I - D_{hd} - I$ с изотропной и дискоидной нематической возвратными фазами [45].

Представленные в табл. 1.3 дискогенные молекулы имеют статистические поворотные оси симметрии шестого (**2**), третьего (**1**, **3**, **7**, **8**) и второго порядка (**4**—**6**). Последнее свидетельствует об относительно свободном вращении молекул вокруг нормали к плоскости остова в фазе N_D. Наличие больших пустот между периферийными радиально расходящимися фрагментами допускает взаимное проникновение молекул в нематической фазе N_D. Кроме того, эти фрагменты выходят из плоскости остова. Все это затрудняет свободное скольжение молекул относительно друг друга в плоскости, нормальной директору, и обусловливает большую вязкость дискоидных нематиков, на один-два порядка превышающую ее же для каламитных нематиков [43, 46].

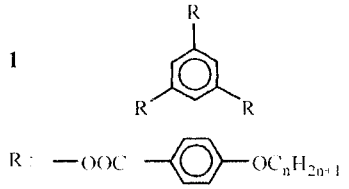
Известные термотропные двуосные нематики [17, 47—49] являются оптически двуосными средами и характеризуются наличием дальнего ориентационного порядка молекулярных осей относительно трех взаимно перпендикулярных направлений, задаваемых единичными векторами **n**, **m**, **l** (см. рис. 1.1). Эти направления совпадают с главными осями оптической индикатрисы двуосного нематика. Макроскопическая симметрия нематика N_b соответствует точечной группе симметрии D_{2h}. Визуальное отличие неориентированных образцов нематика N_b от нематиков N (N_D) проявляется в отсутствии линейных дисклинаций силы $|s| = 1$ и присутствии только дисклинаций силы $|s| = 1/2$ в шлирен-текстурах фазы N_b [48, 49].

Примеры молекул, образующих двуосные нематические фазы, представлены в табл. 1.4. Сравнение соединений **1**, **2** этой таблицы с соединениями **3**—**5** табл. 1.2 показывает, что двуосность каламитной

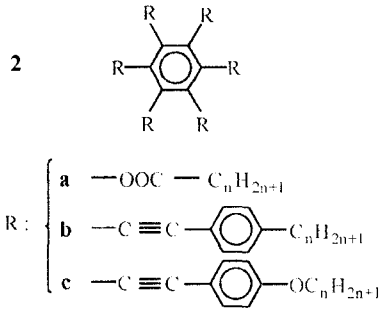
Таблица 1.3

Примеры молекул, образующих дискоидные фазы ЖК [17, 32, 42—44]

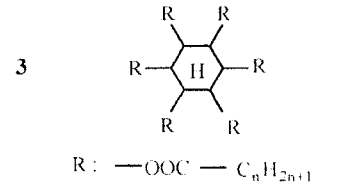
1



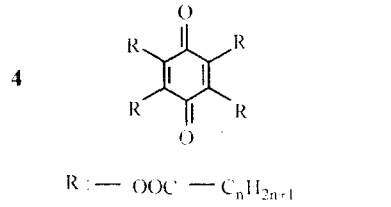
2



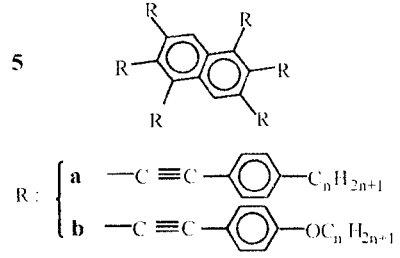
3



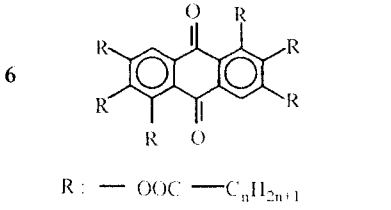
4



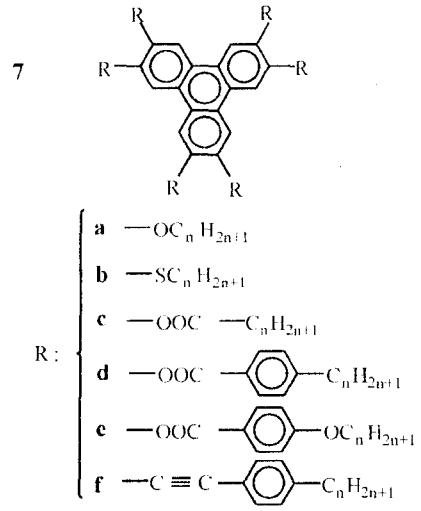
5



6



7



8

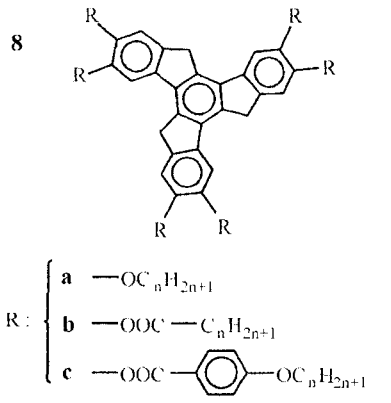
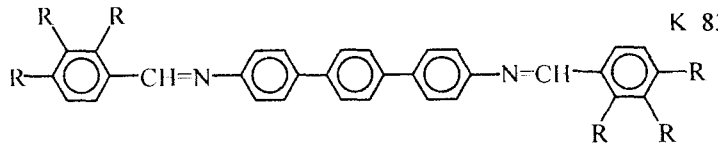


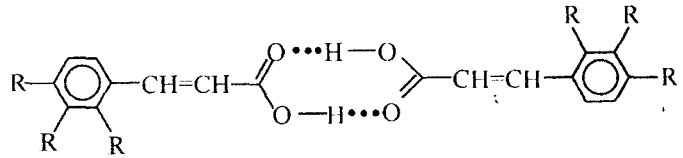
Таблица 1.4

Примеры молекул, образующих двуосные нематические фазы [17, 47, 48]

1 

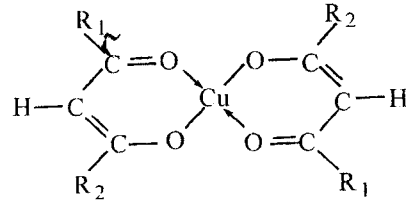
K 83 N_b 117 I

R : $-OC_{12}H_{25}$

2 

K --- N_b --- I

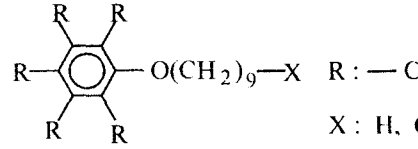
R : $-OC_nH_{2n+1}$ n = 4, 6, 8

3 

K 187 (N_b 169) I

R_1 : $-OC_2H_5$

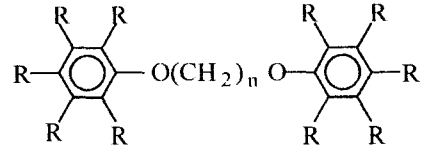
R_2 : $-C_{10}H_{21}$

4 

R : $-C\equiv C-C_5H_{11}$

X : H, $CH=CH_2$

K --- N_{Db} --- I

5 

n = 8 – 12

K --- N_{Db} --- I

R : $-C\equiv C-C_5H_{11}$

фазы N_b возникает за счет молекулярной двуосности, вызванной жесткими боковыми заместителями периферийных фенильных колец. Это препятствует свободному вращению замещенной молекулы вокруг продольной оси. То же относится к парамагнитному комплексу **3**. Фазы N_b соединений **1**—**3** оптически положительны, а направлениям **m**, **l** и **n** соответствуют показатели преломления $n_1 < n_2 < n_3$, причем различие n_1 и n_2 незначительное. Оптические оси лежат в плоскости **nm** и ось **n** является биссектрисой острого угла между оптическими осями, который составляет 5—10° [50]. Появление одноосной высокотемпературной нематической фазы в соединении **3** при добавлении малой концентрации каламитного одноосного нематика [51] свидетельствует о слабости анизотропных межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих фазу N_b.

Двуосные нематические фазы соединений **4**, **5** оптически отрицательны и показатели преломления $n_1 < n_2 < n_3$ соответствуют направлениям **m**, **n** и **l**, причем различие n_2 и n_3 незначительное [50, 52]. Для однородно ориентированных образцов, полученных натиранием подложек, ось **n** совпадает с направлением натирания и преимущественной ориентацией продольных осей молекул **5**. Оптические оси лежат в плоскости **ml** и ось **m** является биссектрисой острого угла между ними, который составляет 8—13° [50]. В данном случае двуосная нематическая фаза, получившая название двуосного дискоидного нематика N_{Db} [47, 52], возникает из дискоидной фазы N_D в результате молекулярной двуосности дискообразных молекул, препятствующей их свободному вращению вокруг нормали к плоскости диска. Локальная симметрия фаз N_b и N_{Db} различается. Для фазы N_b (N_{Db}) введенная выше поверхность $F(\boldsymbol{R})$ на масштабах $R > R_m$ соответствует двуосному эллипсоиду, вытянутому вдоль **n** (сплюснутому вдоль **m**), с малым различием осей, параллельных **l** и **m** (**l** и **n**). С ростом R различие локальной симметрии фаз N_b и N (N_{Db} и N_D) исчезает.

1.1.2. Холестерики и хиральные нематики

Данный тип ЖК образуется хиральными (от греческого $\chi\varepsilon\iota\rho$ — рука), оптически активными мезогенными молекулами либо при добавлении хиральных примесных молекул в нематики N и N_D. Хиральные молекулы не имеют плоскостей симметрии и центра инверсии и несовместимы со своим зеркальным отражением. Хиральные молекулы относятся к одной из точечных групп симметрии C_n, D_n, T, O, I. Оптическая активность больших многофрагментных молекул может

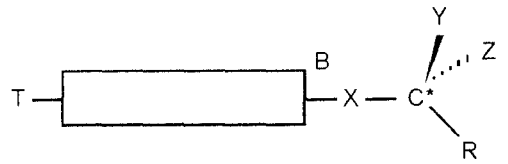


Рис. 1.3. Схематичное представление хирального центра с асимметрическим атомом углерода.

X: -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -O(O)C-, $-CH_2-$, $-(CH_2)_n-$

Y(Z): H, CH_3, CN, F, Cl, CF_3

R: $-C_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$

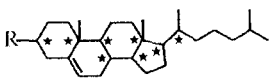
обеспечиваться наличием отдельных фрагментов, содержащих один из таких элементов хиральности, как хиральный центр, хиральную ось, хиральную плоскость или спиральность [53]. Для мезогенных молекул термотропных ЖК актуален только хиральный центр, в качестве которого могут выступать асимметрические атомы углерода или кремния с четырьмя неэквивалентными заместителями, а также атомы фосфора или серы с тремя неэквивалентными заместителями и неподеленной электронной парой в качестве четвертого заместителя. Наиболее распространенным хиральным центром является асимметрический атом углерода. Его схематичное представление в концевом фрагменте молекулы с наиболее часто встречающимися заместителями показано на рис. 1.3.

Примеры таких молекул представлены в табл. 1.5. Их особенность — наличие помеченных звездочкой асимметрических атомов углерода. В качестве структурных элементов хиральных нематических фаз могут выступать как отдельные молекулы (**1**, **2**, **5**—**7**), так и их ассоциаты (**3**) и димеры (**4**). Соединение **5** показывает, что появление фазы N^* может индуцироваться неэквивалентностью атомов H и D. Хиральные центры могут находиться в молекулярном остове (**1**), одном (**2**, **4**, **5**, **6**) или каждом (**3**, **7**) из концевых фрагментов молекулы. Как молекулярный остов (**1**), так и концевой фрагмент могут содержать несколько разных хиральных центров, расположенных рядом или разделенных мостиковыми фрагментами.

Структурные формулы типичных мезогенных молекул (рис. 1.4) показывают, что как целое молекулы не имеют элементов симметрии и относятся к хиральной группе симметрии C_1. Хиральной осью в молекуле 8CB (MBBA) является продольная ось цианобифенильного (бензилиден-анилинового) остова, вдоль которой при фиксированном остром двугранном угле φ между плоскостями фенильных колец (углах $\varphi_{1,2}$ между фенильными кольцами и мостиковым фрагментом)

Таблица 1.5

Примеры молекул, образующих хиральные нематические фазы [30, 54]

1 

R: **a** —Cl — K 97 (Ch 67) I

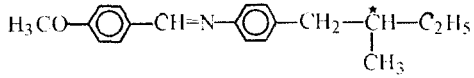
b —O(O)C— — K 146 Ch 178 I

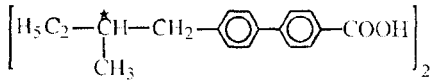
c $-O(O)C-C_nH_{2n+1}$

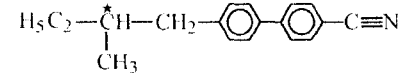
n = 0, 1 — K — (Ch —) I

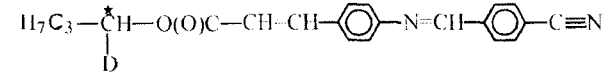
n = 2–5 — K — Ch — I

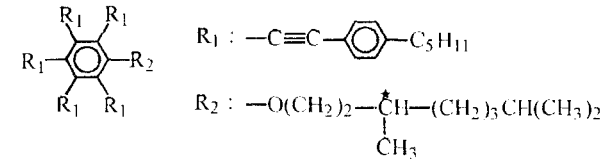
n = 6–17 — K - S_A - Ch — I

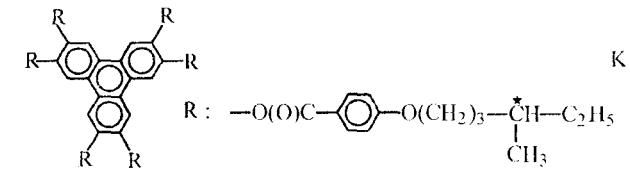
2  K 21.5 N^* 24 I

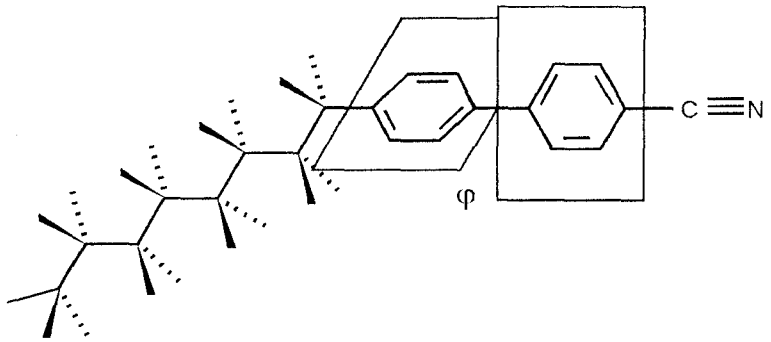
3  K 224 N^* 247 I

4  K 4 (S_A -54 N^* -30) I

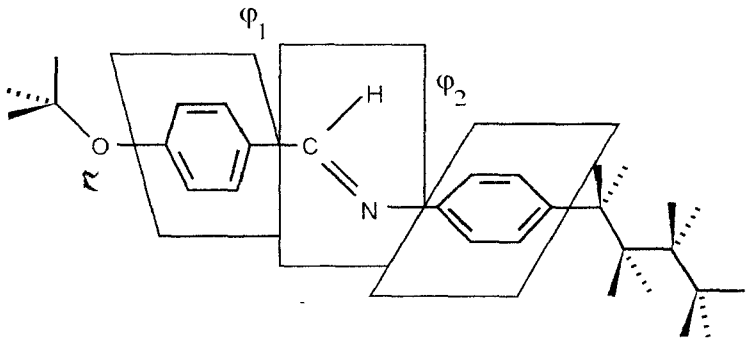
5  K 108 N^* 133 I

6  K 77.8 N_D^* 98.4 I

7  K 192.5 N_D^* 246.5 I



8CB K 20,9 S_A 33,5 N 40,3 I



MBBA K 22 N 47 I

Рис. 1.4. Структурные формулы типичных мезогенных молекул.

плоскости этих колец закручены по правому (левому) винту. Однако низкая величина энергетического барьера, препятствующего переходу между стереоизомерами, соответствующими углам φ и $-\varphi$ для nCB [53] ($\varphi_{1,2}$ и $-\varphi_{1,2}$ для MBBA), приводит к тому, что при температурах, соответствующих мезофазам этих ЖК, последние являются рацемической смесью равного числа стереоизомеров с разными знаками φ ($\varphi_{1,2}$). Приведенный на рис. 1.2 димер молекул nCB образован двумя стереоизомерами разного знака. Появление хирального центра в концевых цепях MBBA и гомологов nCB индуцирует образование хиральной нематической фазы соединений **2**, **4** (см. табл. 1.5).

Жидкокристаллические фазы, образованные стероидными (типа **1**) и нестероидными производными (**2**—**7**), получили соответственно название холестериков (Ch) и хиральных нематиков (N^*, N^*_D). На масштабе порядка поперечника планкообразной молекулы a (диаметра дискообразной молекулы) локальная упорядоченность структуры фаз Ch, N^* (N^*_D) подобна квазинематическому слою с директором $\mathbf{n}$. От слоя к слою направление $\mathbf{n}$ поворачивается, образуя макроскопическую спираль с волновым вектором $\mathbf{q}_0 \parallel X_1$ и шагом $P = 2\pi/|\mathbf{q}_0|$. Из-за эквивалентности направлений $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ пространственный период структуры равен $P/2$. Знак $\mathbf{q}_0$ связан со знаком спирали — левым или правым. Для однокомпонентных фаз Ch, N^*, N^*_D пространственное изменение директора имеет вид [1]

$$n_{X_1} = 0, \quad n_{Y_1} = \cos(q_0 X_1 + \psi), \quad n_{Z_1} = \sin(q_0 X_1 + \psi)$$

с произвольным направлением оси спирали X_1 и произвольной фазой ψ, которые в ограниченных образцах фиксируются граничными условиями. Для нематиков N^*, получаемых добавлением оптически активных примесных молекул к нематикам N, имеет место дополнительная периодическая модуляция n_{X_1} вдоль оси спирали X_1 с волновым вектором $q_1 < q_0$ [55]. Степень оптической активности молекул, структура мезофазы, шаг спирали и знак q_0 существенно зависят от числа и положения хиральных центров в молекуле, размера и физико-химических свойств заместителей Y и Z в хиральном центре, формы и конформации хирального центра, а также его положения относительно молекулярного остова [56].

Для каламитных ЖК при $P \approx 1$ мкм и $a \approx 5 \cdot 10^{-4}$ мкм поворот $\mathbf{n}$ от слоя к слою составляет 0.18° и возмущение локального нематического упорядочения слабое. Однако наличие двух физически выделенных ортогональных направлений $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{n}$ и плоскости $\mathbf{q}_0\mathbf{n}$ обусловливает локальную двуосность холестерической фазы, которая проявляется, в частности, в различии показателей преломления n_X ($X \parallel \mathbf{q}_0$) и n_Y ($Y \parallel [\mathbf{n} \times \mathbf{q}_0]$), подтверждаемом коноскопическими иссследованиями [57]. Вместе с тем локальное двулучепреломление $n_Y - n_X$ термотропных холестерических ЖК пока не измерено [50] и, вероятно, по порядку величины не превышает 10^{-3}. Это оправдывает использование одноосного приближения $n_X = n_Y$ в рефрактометрии [50] и дифракционной оптике [4] холестерических ЖК. Локальная симметрия фаз Ch, N^*, N^*_D в пределах квазинематического слоя соответствует

точечной группе симметрии D_2 с тремя осями симметрии C_2 вдоль X, Y и $Z \parallel \mathbf{n}$. На масштабах $R > P$ макроскопическая симметрия каламитных фаз Ch и N^* (дискоидной фазы N_D^*) соответствует одноосной оптически отрицательной (положительной) среде с усредненной по шагу спирали компонентой $\varepsilon_\perp(\mathrm{Ch}) = (\varepsilon_{YY} + \varepsilon_{ZZ})/2$ тензора диэлектрической проницаемости в оптической области спектра.

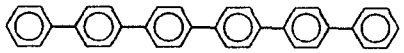
1.1.3. Смектики A

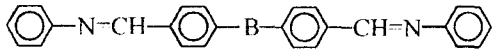
Смектики A представляют собой оптически одноосные слоистые ЖК с дальним ориентационным порядком длинных осей молекул. Направление оптической оси Z однородно ориентированного образца совпадает с директором $\mathbf{n}$ и нормально к плоскости слоев. Отсутствие дальнего позиционного порядка молекул в слое обеспечивает их текучесть в пределах слоя. Корреляция относительного смещения слоев в направлении параллельно слоям отсутствует, и они свободно скользят относительно друг друга, что свидетельствует об отсутствии модуляции толщины слоев и взаимопроникновения слоев, а также затрудненной межслоевой диффузии молекул. Однако в направлении нормали к слоям корреляция относительных смещений слоев сильная, а среднеквадратичное тепловое смещение $\langle u_Z^2 \rangle^{1/2}$ слоя вдоль оси Z значительно меньше толщины слоя даже на макроскопических расстояниях между рассматриваемыми слоями [3, 18]. Это обеспечивает стабильность одномерной периодической структуры смектиков A на макроскопических масштабах. Модуляция плотности вдоль оси Z близка к синусоидальной, и амплитуда изменения плотности в пределах слоя мала в сравнении со средней плотностью.

Смектики A могут состоять из нехиральных или хиральных молекул (табл. 1.6). В качестве структурных единиц смектической A фазы могут выступать отдельные молекулы и их ассоциаты различных размеров и формы. В отличие от нематической фазы, позиционная корреляция молекул в пределах смектического слоя при их ориентационной упорядоченности и тенденция к плотной упаковке существенно усиливают роль тонких особенностей химической структуры молекул в стабилизации надмолекулярных структурных единиц. Появление последних сопровождается возникновением в системе новых характерных параметров взаимодействия и соответствующих им масштабов. Конкуренция взаимодействий различных структурных единиц при их близкодействующем характере обусловливает разнообразие смектических фаз в узком интервале изменения термодинамических параметров системы. По соотношению между слоевым периодом d и молекулярной

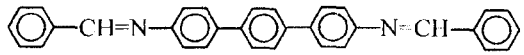
Таблица 1.6

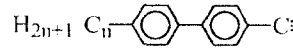
Примеры молекул, образующих нематическую и смектические A фазы [30, 58–62]

1  K 435 S_{A_1} 465 N 565 I

2  K ---- S_{A_1} ---- N ---- I

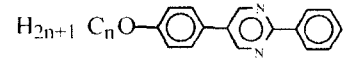
B: N=N, N(O)=N

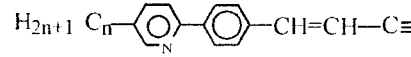
3  K 302 S_{A_1} 315 N 360 I

4 

n = 8, 9 K ---- S_{A_d} ---- N ---- I

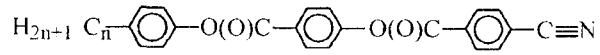
n = 10–12 K ---- S_{A_d} ---- I

5  n = 2–10 K ---- S_{A_d} ---- I

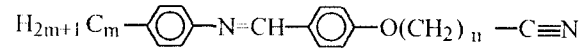
6 

n = 3–5 K ---- S_{A_1} ---- N ---- I

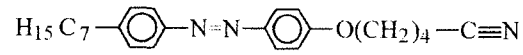
n = 6,7 K ---- S_{A_d} ---- N ---- I

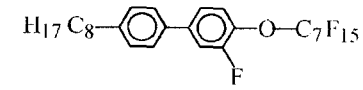
7 

n	K	S_{A_2}	S_{A_d}	N	I
5	• 125	• 139	-	• 256	•
7	• 150	• 168	• 172	• 233	•

8 

m	n	K	S_{B_2}	S_{A_2}	S_{A_1}	N	I
8	4	• 79.5	(• 59.3)	• 85.3	-	-	•
8	6	• 66.3	(• 42.7	• 64)	• 72.9	-	•
4	6	• 63.7	-	-	(• 58	• 61.4)	•

9  K 67.5 $S_{\tilde{A}}$ 77 S_{A_1} 86 I

10  K 53 $S_{\tilde{A}_1}$ 64.2 I

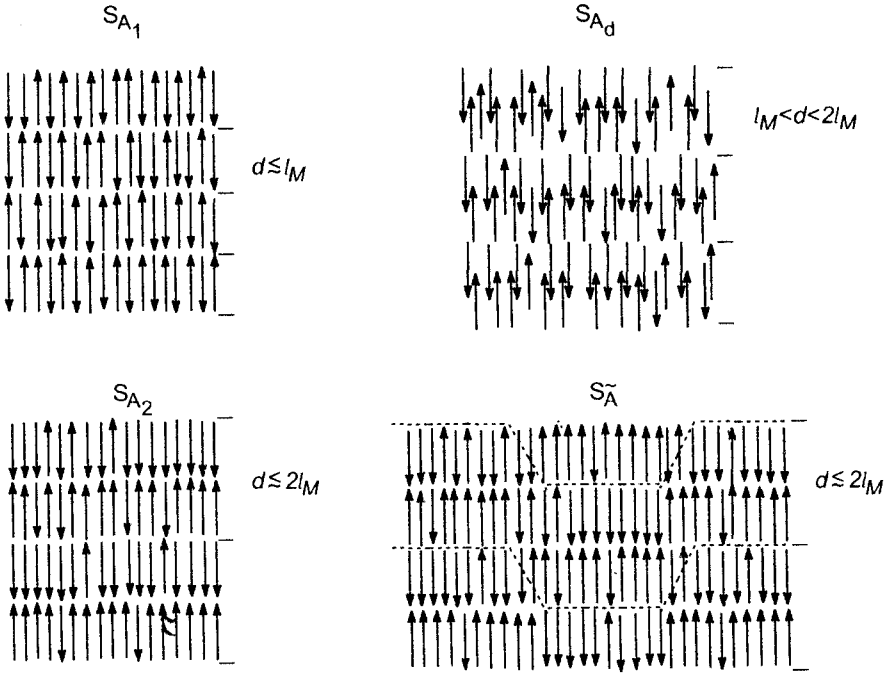


Рис. 1.5. Схематичное представление структуры смектиков A_1, A_d, A_2 и $\tilde{A}$.

длиной l_M смектики А делятся на три типа: S_{A_1}, S_{A_d} и S_{A_2}. Структура этих фаз схематично представлена на рис. 1.5.

В смектиках A_1 период d на несколько процентов меньше, чем l_M из-за несовершенства ориентационной упорядоченности продольных осей молекул и статистического разброса их углов наклона относительно нормали к слою, а также вследствие ориентационной разупорядоченности гибких концевых цепей молекул. Как видно из табл. 1.6 на примере соединений **1**—**3**, фазу A_1 могут образовывать линейные молекулы достаточно анизотропной формы без гибких концевых алифатических цепей. В этом случае смектогенность молекул чрезвычайно чувствительна к тонким особенностям их химической и электронной структуры. Так, последовательное однородное удлинение молекул **1**, **3** (табл. 1.2) и **3** (табл. 1.6) приводит к появлению фазы A_1 у соединений **1**, **3** (табл. 1.6) и исчезновению этой фазы у соединения **4** (табл. 1.2). Сравнение соединений **2** в этих таблицах показывает, что при мостиковом фрагменте N(O) = N замена ориентации мостиков CH = N на противоположную индуцирует появление фазы A_1. Симметричные молекулы **1**, **2** (B : N = N) и **3** табл. 1.6 не имеют продольного дипольного момента, наличие которого, таким образом, не является необходимым условием образования фазы A_1.

Вместе с тем наличие концевых алифатических цепей и особенности полярности ароматического молекулярного остова существенно влияют на стабильность смектических фаз, взаимно усиливая или ослабляя друг друга. Удлинение одной или двух концевых цепей усиливает тенденцию к расслаиванию изотропной или нематической фаз с образованием смектической фазы. Эту общую для ЖК тенденцию видно на примере соединений **1c** (n = 6—17) и **4** табл. 1.5, а также соединений **4**—**7** табл. 1.6. Свободное относительное скольжение смектических слоев свидетельствует об ориентационно-расплавленном состоянии концевых фрагментов цепей. Это также обеспечивает относительно плотное заполнение свободного объема, приходящегося на цепи, и отсутствие взаимопроникновения соседних слоев. При фиксированной толщине слоя d статистический разброс конформаций цепей для разных молекул в слое (длин проекций цепей на нормаль к плоскости слоя) приводит к разбросу центров тяжести молекулярных остовов относительно центра слоя. Следствием является близкий к синусоидальному характер модуляции плотности с малой амплитудой. При наличии в молекуле двух концевых цепей разной длины неравенство $d < l_M$ усиливается по мере увеличения разности длин цепей.

При наличии одного или нескольких параллельных дипольных моментов в молекулярном остове возможно образование ассоциатов с частично перекрытыми остовами. Димеризация основной части молекул ведет к образованию фазы A_d, для которой $l_M < d < 2l_M$. Удлинение концевых цепей стабилизирует образование таких димеров, так как оба фактора способствуют расслаиванию мезофазы [40]. Это видно на примере гомологических рядов **4**—**7** табл. 1.6. В молекулах **5**, в отличие от молекул **9** табл. 1.2, два продольных дипольных момента, обусловленные мезомерным эффектом донорной алкокси-цепи и пиримидиновым кольцом, параллельны друг другу, что способствует образованию димеров с антипараллельными остовами и стабилизации фазы A_d для всех гомологов данного ряда. В молекулах **6** электростатическое отталкивание между неподеленной электронной парой азота в пиридиновом кольце и акцепторным фрагментом C≡N (с избытком электронной плотности) соседней молекулы оказывает дестабилизирующее влияние на образование димеров с антипараллельными частично перекрытыми остовами. При короткой концевой цепи это приводит к образованию фазы A_1. Удлинение цепей усиливает тенденцию к расслаиванию фазы A_1 и приводит к ее замене на фазу A_d [58]. В

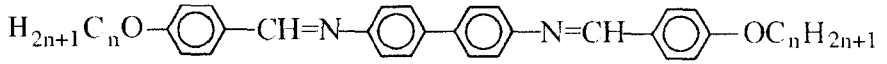
молекулах 7 продольные компоненты дипольных моментов акцепторных мостиковых фрагментов O(O)C и дипольный момент акцепторного концевого фрагмента C ≡ N противоположны друг другу, что затрудняет образование димеров с перекрытыми остовами, которое оказывается возможным только при достаточной длине концевой цепи.

При наличии в молекуле полярного концевого фрагмента (C ≡ N, NO_2) и причин (особенностей полярности, как в молекуле 7, или стерических затруднений), препятствующих частичному перекрытию молекул при образовании димеров, при достаточной длине цепей возможно образование максимально длинных димеров, обусловленных взаимодействием полярных концевых фрагментов соседних молекул. Причем полярный концевой фрагмент может быть связан с остовом или отделен от него насыщенным мостиковым фрагментом, не допускающим π-электронное сопряжение полярного фрагмента с остовом. Наличие таких димеров ведет к образованию фазы A_2, для которой слоевой период d на несколько процентов меньше молекулярной длины. Примеры таких соединений — молекулы 7, 8 табл. 1.6. Дипольный момент $\mathbf{d}$ фрагмента CN в молекуле 8 равен 3.5D. При параллельной ориентации моментов $\mathbf{d}$ соседних молекул и расстоянии между ними r = 3.5 Å, равном ван-дер-ваальсову диаметру связи C ≡ N, верхняя оценка $U = \mathbf{d}^2/r^3$ энергии диполь-дипольного взаимодействия фрагментов CN в димере молекул 8 эквивалентна температуре T = 2077 K. Из-за ориентационной разупорядоченности концевых фрагментов CN в молекулах типа 8, 9 [63] реальное значение U в несколько раз меньше и составляет величину порядка $k_B T$ при температуре существования мезофазы. Укорочение цепи-развязки между концевым фрагментом CN и остовом со снижением подвижности концевых фрагментов CN, а также удлинение концевой алкильной цепи способствуют стабилизации димеров и бислойных смектических фаз A_2 и B_2. Удлинение цепи-развязки и повышение подвижности концевых фрагментов CN ведет к ослаблению взаимодействия этих фрагментов, разрушению димеров и появлению смектической A_1 и нематической фаз. Увеличение различия в длинах концевых цепей молекул 8 усиливает неравенства $d < 2l_M$, как и для фазы A_1. Так, при $m = 8$ и $n = 6{,}4$ и 3 различие d и $2l_M$ составляет соответственно 3,6 и 8 % [60].

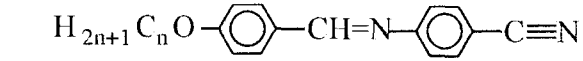
Незначительное изменение молекулярной структуры при переходе от 8 к 9 приводит к образованию бислойной фазы $\tilde{A}$ с дополнительной модуляцией плотности в направлении, нормальном директору $\mathbf{n}$ с волновым вектором $\mathbf{q}_X$. Амплитуда этой модуляции равна $d_X = d/2$, а период в данном ЖК составляет несколько десятков межмолекулярных

расстояний [58]. Для полифильных соединений типа 10 с алкильной и перфторированной цепями система расслаивается с сегрегацией алкильных цепей, ароматических остовов и перфторированных цепей. В отличие от алкильных цепей, гибкость которых позволяет эффективно заполнять приходящийся на них свободный объем, перфторированные цепи жесткие и имеют приходящуюся на них большую площадь поперечного сечения. При монослойной структуре мезофазы это приводит к стерическим затруднениям плотной упаковки молекул в области перфторированных цепей. Подобные затруднения частично снимаются при модуляции плотности в направлении, нормальном оси Z, и возникновении структуры типа $\tilde{A}_1$ [58, 61]. Здесь, в отличие от структуры типа $\tilde{A}$, амплитуда модуляции в слое равна $d_X \approx l_M/2$, а период составляет всего около десятка межмолекулярных расстояний [61, 62]. Последнее соответствует сильно дефектной модулированной структуре. Из-за наличия двух направлений $\mathbf{n}$ и $\mathbf{q}_X$ модуляции плотности в плоскости ZX, структуры $\tilde{A}$ и $\tilde{A}_1$ не являются одноосными и обладают текучестью только вдоль оси Y.

Важным структурным параметром, характеризующим плотность упаковки молекул в смектическом слое, служит площадь σ, приходящаяся на молекулу в сечении, нормальном директору $\mathbf{n}$. Для смектиков A с $\mathbf{n} \parallel Z$ имеем $\sigma = V/(N_A d)$ [64], где $V = M/\rho$ — молярный объем, M — молекулярный вес, ρ — плотность ЖК, N_A — число Авогадро. Для смектиков A_1 ряда

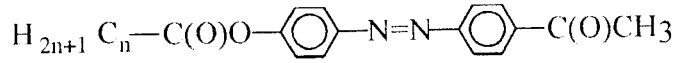


при n = 4÷8 значения $\sigma_M \approx 22 \div 24$ Å^2 [64] близки к величине $\sigma_M \approx 24$ Å^2 [60] для смектической фазы A_1 соединения 8 ($m = 5$, $n = 4$) из табл. 1.6 и типичны для монослойных структур. Для бислойных смектиков типа A_d параметр σ_d заключен в интервале $\sigma_M < \sigma_d < 2\sigma_M$ и является статистической характеристикой как поперечного размера димеров, так и плотности их упаковки в центре бислоя. В смектической фазе A_d гомологов ряда



параметр σ_d = 32—33 Å^2 [65] для димеров с перекрытыми антипараллельными остовами в 1.5 раза больше величины $\sigma_M \approx 21.5$ Å^2, прихо-

дящейся на молекулу в кристаллической фазе тех же гомологов. Для фазы A_d гомологов ряда



параметр $\sigma_d \approx 45$ Å^2 [66] для ароматических остовов димеров почти вдвое превышает значения σ_M для мономеров. При гексагональной упаковке алкильных цепей, находящихся в транс-конформации и свободно вращающихся вокруг их продольных осей, приходящаяся на цепь площадь $\sigma_p = 19 \div 20$ Å^2 близка к σ_M в смектике A_1. Большое различие $\sigma_p < \sigma_d$ ведет к большому свободному объему, приходящемуся на цепи в смектиках A_d. При достаточно высоких температурах и достаточной длине цепей возможно эффективное заполнение этого объема за счет конформационной разупорядоченности цепей, что проявляется в снижении ориентационной упорядоченности концевых фрагментов цепей при фазовом переходе N—S_A [63].

1.1.4. Смектики C и C*

В смектиках C каждый молекулярный слой является двумерной жидкостью с дальним ориентационным порядком длинных осей молекул относительно директора **n**, который составляет угол ϑ с нормалью Z_1 к плоскости слоя. В однородно ориентированном образце с последовательностью плоских слоев направление **n** одинаково для всех слоев и эквивалентно направлению $-$**n**. Единичный вектор **c**, совпадающий по направлению с проекцией вектора **n** на плоскость слоя, называется **c**-директором. Направление **c** характеризует направление наклона **n** и не эквивалентно направлению $-$**c**. Поле векторов **c** в образце обладает дальним порядком. Свободное относительное скольжение слоев смектика C свидетельствует об отсутствии корреляции между ними в направлении, параллельном слоям, и фиксированной толщине слоя $d \approx l \cos\vartheta$, где параметр l близок к эффективной длине структурных единиц (молекул, ассоциатов, димеров), образующих смектическую фазу. Постоянство d и фиксированное значение ϑ при заданной температуре образца ограничивают флуктуации направлений **n** флуктуациями ориентации вектора **c**. Поскольку однородное вращение **c** во всем образце не изменяет энергии системы, тепловые поперечные длинноволновые флуктуации вектора **c** аномально сильны. Это обусловливает локальные флуктуации оптической анизотропии, сильное рассеяние света на них и мутность смектиков C, как и нематиков.

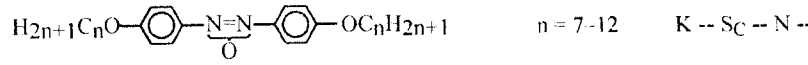
Смектическую фазу C образуют нехиральные молекулы (табл. 1.7). В отличие от смектиков A_1, одно из необходимых условий образования фазы C — наличие дипольного момента, расположенного в молекуле асимметрично центру молекулы и направленного под углом к ее продольной оси. Чаще всего в качестве такого дипольного момента выступает момент неподеленной электронной пары кислорода в концевой алкокси-цепи. Примеры — соединения **1**, **2**, **6** и **7** табл. 1.7, для которых алкил-производные аналоги не имеют фазы C. Асимметричный дипольный момент, индуцирующий появление фазы C, может быть также обусловлен концевым мостиковым фрагментом (C = O в **3**), *орто-* или *мета*-заместителем одного (**4**) или двух (**5**) периферийных фенильных колец в молекулярном остове, а также заместителем асимметрического атома углерода, расположенного в концевой цепи (**8**). Последний пример показывает, что величина дипольного момента, необходимого для индуцирования фазы C, может быть мала и сравнима с моментом связи C—CH_3. При наличии в молекуле только одного асимметричного дипольного момента образование фазы C затруднено. Так, для гомологов ряда **6** с одной алкоксицепью фаза C появляется только при $m \geqslant 9$, а соединение **7** — единственный представитель данного ряда, имеющий фазу C. Как видно на примере соединения **4**, наличие большого поперечного дипольного момента в центре остова симметричной молекулы (x = H, y = z = F) недостаточно для образования фазы C. В качестве структурных единиц смектика C могут выступать молекулы (**1**, **3**, **4**, **6**—**8**) и их ассоциаты (**2**, **5**) с симметричными (**1**—**5**) и асимметричными (**3**, **6**—**8**) по длине концевыми цепями.

Относительно характера изменения угла наклона ϑ от температуры смектики C делятся на два типа. К первому относятся объекты **1**, **2**, **4**, **5** с последовательностью переходов S_C—N—I и S_C—I. Для них угол $\vartheta \approx 30$—50° слабо зависит от температуры. Для объектов второго типа (**3**, **6**—**8**) с переходом S_C—S_A угол ϑ снижается с ростом температуры и обращается в нуль при $T = T_{CA}$. При этом межслоевые расстояния в обеих фазах связаны соотношением $d_C < d_A$ и d_C растет с ростом температуры, достигая значения d_A при $T = T_{CA}$.

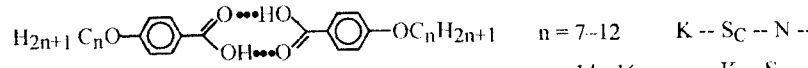
Симметрия смектиков C соответствует точечной группе C_{2h} с осью $C_2 \parallel Y_1 \parallel [\mathbf{c} \times \mathbf{n}]$ и плоскостью симметрии X_1Z_1. Наличие двух выделенных направлений Z_1 и **n** и плоскости Z_1**n** приводит к оптической двуосности смектиков C, причем ось Y_1 совпадает с одной из осей (Y) оптической индикатрисы, а две другие ее оси X и Z лежат в плоскости X_1Z_1. Ось Z близка к направлению **n**, и при переходе S_A – S_C показа-

Таблица 1.7

Примеры молекул, образующих смектические фазы C и C* [29, 30]

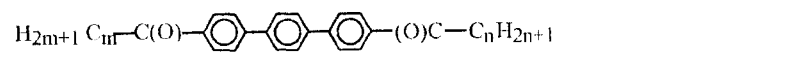
1 

n = 7–12 K -- S_C -- N -- I

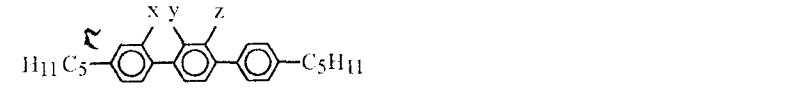
2 

n = 7–12 K -- S_C -- N -- I

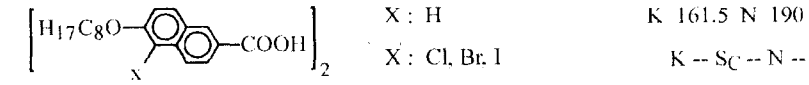
n = 14–16 K -- S_C -- I

3 

m	n	K	S_C	S_A	N	I
1	7	• 230	• 238.2	-	• 250.5	•
3	5	• 231.5	• 244	• 261	-	•
4	4	• 257	• 271	-	-	•

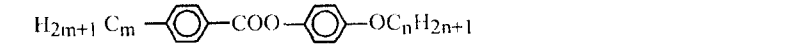
4 

x	y	z	K	S_C	N	I
H	F	F	• 60	-	• 120	•
F	H	H	• 72.5	• 80	• 136	•

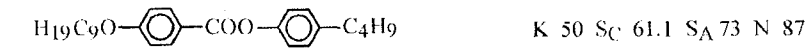
5 

X : H K 161.5 N 190 I

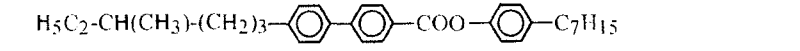
X : Cl, Br, I K -- S_C -- N -- I

6 

m = 10 n = 7-10 K -- S_B -- S_C -- S_A -- N -- I

7 

K 50 S_C 61.1 S_A 73 N 87 I

8 

K 91.5 S_C* 93 S_A 112 N* 131 I

тель преломления $n_\parallel$ непрерывно переходит в n_Z [67]. Сильные флуктуации направления директора c и слабые флуктуации n в плоскости X_1Z_1 приводят к малой двуосности $n_X < n_Y$. Ось Z — биссектриса острого угла между оптическими осями, который зависит от ϑ (T) и вдали от T_{CA} может составлять 5—15° [50]. При переходе S_A—S_C показатель преломления $n_\perp$ фазы A непрерывно переходит в n_Y, и зависимость $n_Y(T)$ в фазе C является продолжением зависимости $n_\perp(T)$ в фазе A [67].

Смектическая фаза C* может быть образована хиральными молекулами либо добавлением хиральных примесных молекул в смектик C. В смектике C* вектор c поворачивается от слоя к слою, образуя пространственную спираль с шагом P. В отличие от холестериков и хиральных нематиков, из-за неэквивалентности направлений c и −c пространственный период структуры смектика C* совпадает с P. Знак волнового вектора q_c спирали связан со знаком спирали — левым или правым. Смектики C* имеют точечную группу симметрии слоя C_2 с полярной осью симметрии $C_2 \parallel Y_1 \parallel Y$. Каждый слой смектика C* полярный, со спонтанной поляризацией $\mathbf{P} \parallel C_2$, направление которой изменяется на противоположное при изменении направления c на −c. Раскрутка геликоида в электрическом поле $\mathbf{E} \perp Z_1$ приводит к монодоменизации сегнетоэлектрического смектика C*. Как и в смектиках C, оптическая двуосность смектиков C* составляет величину $n_Y - n_X \approx$ $\approx (1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ [68, 69] и на два порядка меньше разности $n_Z - n_{X,Y}$.

1.1.5. Дискотики $D_{h(o,\,d)}$

Дискотики D_h представляют собой оптически одноосные ЖК с двумерной гексагональной решеткой молекулярных колонок. Оси колонок совпадают с направлением директора n для нормалей к плоскости остовов дискообразных молекул в колонках. Направления n и −n эквивалентны. Макроскопическая симметрия дискотиков D_h соответствует точечной группе D_{6h}. Корреляция между продольными смещениями колонок отсутствует, и они свободно скользят относительно друг друга. Последнее свидетельствует об отсутствии взаимного проникновения соседних колонок и ориентационно-разупорядоченном состоянии концевых фрагментов гибких периферийных цепей дискогенных молекул (см. табл. 1.3). Расстояние d между центрами колонок в гексагональной решетке меньше молекулярного диаметра $d_M^{(l)}$, соответствую-

и макроскопический (дальний порядок), каждому из которых соответствует свой набор параметров структурной упорядоченности, отражающих симметрию и структуру ЖК и образующих его структурных единиц на данном уровне.

На локальном уровне структурной единицей ЖК является молекула, в которой пространственная координация ее фрагментов определяется валентными атом-атомными взаимодействиями, фиксирующими длины и направления валентных связей и валентных углов. Частоты характеристических деформационных и валентных колебаний таких многоатомных молекул занимают область $\nu_{int} = 300 \div 3600$ см$^{-1}$ [79] и значительно превышают типичные частоты $\nu_{ext} = 10 \div 150$ см$^{-1}$ трансляционных и ориентационных колебаний молекул в молекулярных кристаллах. Следовательно, анизотропные межмолекулярные взаимодействия в ЖК оказывают слабое влияние на изменение длин валентных связей или валентных углов молекулы, обеспечивая анизотропию молекулярной формы. Наличие одинарных химических связей между молекулярными фрагментами (рис. 1.4) приводит к возможности относительных поворотов фрагментов (фенильных колец, мостиковых фрагментов — в молекулярном остове, участков гибких цепей) вокруг этих связей. Для большинства фрагментов, входящих в состав мезогенных молекул, потенциальные барьеры внутреннего вращения $U(\varphi)$ сравнимы с энергией межмолекулярного взаимодействия U_{ext}, так как типичные частоты торсионных колебаний $\nu_\varphi = 0 \div 300$ см$^{-1}$ [79] перекрываются с ν_{ext}. Это обстоятельство, наряду с короткодействующим характером межмолекулярного взаимодействия, является причиной статистического распределения молекулярных конформаций, флуктуирующих вместе с положением, ориентацией и координационным окружением молекул. Таким образом, уже на масштабе L порядка молекулярного размера R_m необходимо введение параметров конформационного состояния молекулярного ансамбля [80—83] для количественной характеристики статистического распределения молекулярных конформаций в конденсированнном состоянии.

Анизотропия молекулярной формы и дисперсионное короткодействующее притяжение молекул приводят к корреляции в ориентациях их длинных осей и формированию локальных направлений директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Мерой локальной ориентационной упорядоченности одноосных молекул на данном надмолекулярном уровне служит микроскопический параметр порядка [84]

$$S(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta_{z\mathbf{n}} - 1\rangle_{V(\mathbf{r})}. \qquad (1.1.1)$$

Здесь $\theta_{z\mathbf{n}}$ — угол между продольной осью молекулы z и $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, а скобки $\langle\ldots\rangle$ означают усреднение по молекулам, заключенным в объеме $V(\mathbf{r}) \approx 4\pi\xi^3/3$, где ξ — радиус корреляции равновесных флуктуаций параметра S. Естественный масштаб расстояний, соответствующих этому надмолекулярному уровню структуры нематических ЖК, ограничен интервалом $R_m < L \leqslant \xi$. В нематической и изотропной фазах величина ξ зависит от степени близости к температуре T_{NI} фазового перехода N—I, но остается конечной при всех температурах. В нематической фазе MBBA $\xi(T_{NI}) \approx 15\xi_0$ и $\xi(T_{NI} - 30°) \approx 2\xi_0$ [85], где $\xi_0 = \xi(T = 0) \approx 6$ Å [12]. При температурах $T = T_{NI}$ и $T_{NI} - 30°$ корреляционный объем $V(\mathbf{r})$ содержит соответственно 7300 и 20 молекул, а среднеквадратичная длинноволновая флуктуация $\langle(\delta S)^2\rangle_V$ в обоих случаях пренебрежимо мала в сравнении с S^2 [85]. Таким образом, тепловые флуктуации ориентации $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ можно считать независимыми от молекулярных флуктуаций относительно $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, а величину $S(\mathbf{r})$ постоянной в пределах корреляционного объема $V(\mathbf{r})$.

Макроскопический тензорный параметр порядка одноосной нематической фазы, учитывающий неоднородные пространственные изменения $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, имеет вид [1]

$$S_{ik}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}S(\mathbf{r})[3n_i(\mathbf{r})n_k(\mathbf{r}) - \delta_{ik}], \qquad (1.1.2)$$

где $n_{i,k}(\mathbf{r})$ — компоненты вектора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ в лабораторной системе координат. Макроскопическое определение [1] параметра порядка $Q_{ik} = 3(\chi_{ik} - \bar{\chi}\delta_{ik})/2$ через анизотропную часть тензора диамагнитной восприимчивости нематика χ_{ik} эквивалентно (1.1.2) в случае одноосных молекул, когда $\Delta\chi = \chi_\parallel - \chi_\perp = S\Delta\chi_{max}$. В однородно ориентированном нематике на макроскопическом масштабе $L >> R_m$ локальные направления $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ скоррелированы относительно макроскопического директора $\mathbf{n}$ слабыми силами упругой деформации поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ с приходящейся на молекулу энергией деформации $U_d \approx U_{ext}(R_m/L)^2$ [1]. При макроскопическом описании точечная группа симметрии ЖК соотвествуст той же для эффективной структурной единицы, например группа $D_{\infty h}$ для одноосных неполярных нематиков и смектиков A. Переход к макроскопическому уровню описания структуры ЖК с повышением группы симметрии структурных единиц от молекулярной C_1 до макроскопической $D_{\infty h}$ сопряжен с потерей информации об особенностях структуры на всех уровнях организации ЖК, предшествующих макро-

скопическому. В результате из рассмотрения выпадают возможные структурные переходы на более низких уровнях организации ЖК, сопровождающиеся изменением соответствующих структурных параметров и симметрии, но оставляющие неизменными симметрию структуры на более высоком уровне организации ЖК.

Среди большого числа взаимно дополнительных параметров упорядоченности на каждом структурном уровне нас будут интересовать только те, которые непосредственно определяют анизотропию оптических и спектральных свойств ЖК, статистический характер молекулярного упорядочения и служат в качестве параметров порядка в рамках феноменологической или молекулярно-статистической теорий при описании термодинамических свойств и фазовых переходов в ЖК.

1.2. Конформационная статистика мезогенных молекул

Многоатомные мезогенные молекулы обычно имеют большое число степеней свободы внутреннего вращения, которые определяют конформацию, а вместе с ней форму и физические свойства молекул. Однако число актуальных степеней свободы внутреннего вращения, существенно влияющих на π-электронное сопряжение молекулярных фрагментов, электронную структуру молекул, анизотропию молекулярной поляризуемости и полярности, обычно невелико. Примерами таких степеней свободы являются изменения углов φ и $\varphi_{1,2}$ в молекулах 8CB и MBBA (см. рис. 1.4). Для конденсированной среды, состоящей из молекул с одной актуальной степенью свободы внутреннего вращения, конформационное состояние ансамбля описывается одночастичной функцией распределения $f(\varphi)$ с нормировкой

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(\varphi)d\varphi = 1. \qquad (1.2.1)$$

Периодическая функция $f(\varphi)$ представима в виде ряда Фурье:

$$f(\varphi) = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{1}{\pi(1 + \delta_{q0})} (f_q \cos q\varphi + f'_q \sin q\varphi), \qquad (1.2.2)$$

коэффициенты которого

$$f_q = \langle \cos q\varphi \rangle = \int \cos q\varphi f(\varphi)d\varphi, \quad f'_q = \langle \sin q\varphi \rangle \qquad (1.2.3)$$

служат количественной характеристикой статистического конформационного распределения молекул в ансамбле или параметрами конформационного порядка ансамбля [82]. Они обращаются в нуль при полном конформационном беспорядке или свободном относительном вращении фрагментов, а при заторможенном вращении фрагментов могут принимать значения в интервале от -1 до 1. Неоднородность конформационного распределения молекул по ансамблю характеризуется дисперсиями

$$\Delta_{qk}(\varphi) = \langle \cos q\varphi \cos k\varphi \rangle - \langle \cos q\varphi \rangle \langle \cos k\varphi \rangle,$$

$$\Delta'_{qk}(\varphi) = \langle \sin q\varphi \sin k\varphi \rangle - \langle \sin q\varphi \rangle \langle \sin k\varphi \rangle. \qquad (1.2.4)$$

При полном конформационном беспорядке $\Delta_{qk} = \Delta'_{qk} = \delta_{qk}/2$, а при полном конформационном порядке угол $\varphi = \varphi_0$ одинаков для всех молекул и все дисперсии (1.2.4) обращаются в нуль.

Макроскопические физические параметры среды, зависящие от конформационного состояния молекул, — средние величины типа

$$A = \int A(\varphi)f(\varphi)d\varphi \qquad (1.2.5)$$

и после подстановки фурье-представления $A(\varphi)$ вида (1.2.2) выражаются рядом

$$A = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{1}{(1 + \delta_{q0})} (A_q f_q + A'_q f'_q) \qquad (1.2.6)$$

по параметрам (1.2.3). Отсюда автоматически следует необходимость использования нескольких параметров f_q и f'_q для адекватного описания структурного конформационного беспорядка и физических свойств молекулярных жидкостей, стекол и аморфных тел [86, 87].

Экспериментальному определению доступен ограниченный набор параметров f_q и f'_q ($q \leqslant N$), которые можно использовать для восстановления функции распределения $f(\varphi)$ (1.2.2) с соответствующей точностью. Недостатки такого представления — медленная сходимость ряда (1.2.2) и появление областей $\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$ с нефизическим поведением $f(\varphi) < 0$, невозможность расчета параметров f_q при $q > N$ и неполное использование информации о системе, заключенной в экспериментальных значениях f_q и f'_q. При известном наборе параметров f_q и f'_q ($q \leqslant N$) и условии (1.2.1) наилучшей аппроксимацией реальной функции распределения $f(\varphi)$ является функция

$$f(\varphi) = \frac{1}{Z}\exp\left[\sum_{q=0}^{N}(\lambda_q \cos q\varphi + \lambda'_q \sin q\varphi)\right], \qquad (1.2.7)$$

$$Z = \int d\varphi \exp\left[\sum_{q=0}^{N}(\lambda_q \cos q\varphi + \lambda'_q \sin q\varphi)\right], \qquad (1.2.8)$$

которая максимизирует функционал информационной энтропии [88]

$$\Xi\,[f(\varphi)] = -\int d\varphi f(\varphi)\ln f(\varphi). \qquad (1.2.9)$$

Множители Лагранжа λ_q и λ'_q — решение системы уравнений

$$f_q = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_q}, \quad f'_q = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda'_q} \quad (q = 1, \ldots, N), \qquad (1.2.10)$$

а дисперсии (1.2.4) выражаются в виде

$$\Delta_{qk} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_q \partial \lambda_k}, \quad \Delta'_{qk} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda'_q \partial \lambda'_k}. \qquad (1.2.11)$$

Преимуществом представления (1.2.7) перед (1.2.2) является положительность $f(\varphi)$ при любых наборах параметров f_q, f'_q и возможность расчета параметров f_q, f'_q с $q > N$. Формальная замена

$$\lambda_q = \frac{-U_q}{RT(1 + \delta_{q0})}, \quad \lambda'_q = \frac{-U'_q}{RT}, \qquad (1.2.12)$$

сводит $f(\varphi)$ (1.2.7) к обычной форме [89]

$$f(\varphi) = \frac{1}{Z}\exp\,[-U(\varphi)/RT], \quad Z = \int d\varphi \exp\,[-U(\varphi)/RT], \qquad (1.2.13)$$

где функция

$$U(\varphi) = \sum_{q=0}^{N}\frac{1}{(1 + \delta_{q0})}(U_q \cos q\varphi + U'_q \sin q\varphi) \qquad (1.2.14)$$

имеет смысл эффективной потенциальной энергии внутреннего вращения, зависящей через коэффициенты U_q и U'_q (1.2.12) от фазового состояния среды. Полученный в рамках данной процедуры эффективный потенциал $U(\varphi)$ автоматически учитывает все внутри- и межмолекулярные взаимодействия, влияющие на конформационное состояние молекул и измеряемые параметры f_q, f'_q.

Симметрия молекул налагает ограничения на вид ненулевых параметров (1.2.3) и значения q. Для молекул с четной функцией $f(\varphi)$ все $f'_q = 0$, и вместо функций $\cos^q\varphi$ и параметров f_q можно использовать эквивалентный набор функций $\cos^q\varphi$ и параметров $Q_q = \langle\cos^q\varphi\rangle$ [80, 81]. При этом мерой неоднородности конформационного распределения молекул по ансамблю будут дисперсии

$$\Delta''_{qk} = \langle\cos^{q+k}\varphi\rangle - \langle\cos^q\varphi\rangle\langle\cos^k\varphi\rangle. \qquad (1.2.15)$$

Для широкого класса фрагментов типа бифенила, стильбена, бензилиденанилина и других, входящих в состав мезогенных молекул, имеет место дополнительная симметрия функции $f(\varphi)$ относительно $\varphi = \pi/2$ и остаются ненулевыми только параметры f_{2q} и Q_{2q}. Предпочтительность использования величин Q_{2q} вместо f_{2q} обусловлена более узким интервалом $0 \leqslant Q_{2q} \leqslant 1$ возможного изменения параметров Q_{2q}, предельные значения которых соответствуют максимальному π-электронному сопряжению фрагментов или отсутствию этого сопряжения. Следствием статистического распределения молекулярных конформаций являются неравенства [90]

$$Q^2_{p+q} \leqslant Q_{2p}Q_{2q}, \quad Q_{2p+2} \leqslant Q_{2p}, \qquad (1.2.16)$$

из которых вытекают более узкие области допустимого изменения параметров Q_4 и Δ''_{22} при варьировании Q_2, чем изменения параметров f_4 и Δ_{22} при варьировании f_2:

$$(2f^2_2 - 1) \leqslant f_4 \leqslant 1, \quad Q^2_2 \leqslant Q_4 \leqslant Q_2, \qquad (1.2.17)$$

$$0 \leqslant \Delta_{22} \leqslant (1 - f^2_2), \quad 0 \leqslant \Delta''_{22} \leqslant Q_2(1 - Q_2). \qquad (1.2.18)$$

Для молекулярного ансамбля, в котором доля C молекул имеет угол φ_1, а другая доля $(1 - C)$ молекул имеет угол φ_2, параметры порядка Q_q и дисперсии (1.2.15) даются выражениями

$$Q_q = C\cos^q\varphi_1 + (1 - C)\cos^q\varphi_2,$$

$$\Delta''_{qk} = C(1 - C)[\cos^q\varphi_1 - \cos^q\varphi_2]\,[\cos^k\varphi_1 - \cos^k\varphi_2].$$

Верхнему пределу в (1.2.17) и (1.2.18) соответствует доля молекул $C = Q_2$ с углом $\varphi_1 = 0$ и остальная доля молекул $1 - Q_2$ с углом $\varphi_2 = 90°$. Максимальная величина $\Delta''_{22}(\max) = 1/4$ соответствует значению $Q_2 = 1/2$, которое совпадает с тем же при полном конформационном беспорядке молекулярного ансамбля. Однако последнему состоянию отвечают параметры $Q_4 = 3/8$ и $\Delta''_{22} = 1/8$.

Для молекул с π-сопряженными фрагментами параметр Q_2 можно определить, например, по интенсивности полос электронного поглощения [91, 92], показателям преломления (экзальтации молекулярной рефракции) [93, 94], данным ЯМР [95—97] и других методов [89], а параметр Q_4 — по интенсивности отдельных полос комбинационного рассеяния света [98—102] и ИК поглощения [103]. Обычно при интерпретации эксперимента конформационная статистика молекул не учитывается и принимается $Q_4 = Q_2^2 = \cos^4\varphi$ [93—102], что справедливо только при полном конформационном порядке ансамбля. В частично упорядоченном состоянии следствием (1.2.17) является различие $\bar{\varphi}_2 > \bar{\varphi}_4$ эффективных значений $\bar{\varphi}_q = \arccos(Q_q)^{1/q}$, что необходимо учитывать при сравнении данных разных методов.

Для молекул с $f(\pm\varphi) = f(\varphi \pm \pi)$ и одним максимумом в интервале $\varphi = 0 - \pi/2$ широко используемой аппроксимацией $f(\varphi)$ является форма (1.2.7) с отличными от нуля параметрами $\lambda_{0,2,4}$ [89, 104—107]. При этом конформационное состояние молекул характеризуется равновесным углом $\varphi_{\min} = (1/2)\arccos(-\lambda_2/4\lambda_4)$, который отвечает минимуму эффективного потенциала $U(\varphi)$ (1.2.14) и максимуму $f(\varphi)$. Однако с точки зрения влияния межмолекулярных взаимодействий и упорядоченности молекул на их конформационное состояние выбор этого параметра не совсем удачный, так как пропорциональное изменение обеих величин $\lambda_{2,4}$ не влияет на $\varphi_{\min}$, но может отражать существенное изменение параметров f_q, Q_q и функции $f(\varphi)$ [108, 109]. Это иллюстрируется данными табл. 1.8. Из нее видно, что величины $f_{2,4}$ и $Q_{2,4}$ служат более чувствительными индикаторами конформационного состояния молекулярной среды. Соотношение углов $\varphi_{\min}$ и $\bar{\varphi}_{2,4}$ зависит от величин и соотношения параметров $\lambda_{2,4}$.

Если в мезогенной молекуле имеется N степеней свободы внутреннего вращения, конформационное состояние молекулярного ансамбля описывается одночастичной функцией распределения $f(\varphi_1, ..., \varphi_N)$ с нормировкой

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_1 \dots \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_N f(\varphi_1, ..., \varphi_N) = 1. \qquad (1.2.19)$$

При отсутствии корреляции в изменении углов $\varphi_1, ..., \varphi_N$ выполняется соотношение

$$f(\varphi_1, ..., \varphi_N) = \prod_{k=1}^{N} f(\varphi_k), \qquad (1.2.20)$$

Таблица 1.8

Параметры $f_q = \langle \cos q\varphi \rangle$, $Q_q = \langle \cos^q\varphi \rangle$, $\bar{\varphi}_q = \arccos(Q_q)^{1/q}$ и $\varphi_{\min} = (1/2)\arccos(-\lambda_2/4\lambda_4)$, рассчитанные с функцией распределения (1.2.7) при $\lambda_{2,4} \neq 0$

λ_2	λ_4/λ_2	f_2	f_4	Q_2	Q_4	$\bar{\varphi}_2$ (°)	$\bar{\varphi}_4$ (°)	$\varphi_{\min}$(°)
1	−1	0.2666	−0.3633	0.6333	0.4629	37.3	34.4	37.8
0.5	−1	0.1859	−0.2148	0.5929	0.4411	39.6	35.4	37.8
2	−1	0.2956	−0.5436	0.6478	0.4548	36.4	34.8	37.8
1	−0.5	0.3527	−0.1398	0.6764	0.5339	34.7	31.3	30.0
1	−2	0.1513	−0.6574	0.5752	0.3680	40.7	38.8	41.4

где $f(\varphi_k)$ имеет вид (1.2.2) и характеризуется своим набором параметров порядка (1.2.3). При наличии корреляции в изменении углов φ_k фурье-представление функции $f(\varphi_1, ..., \varphi_N)$ принимает вид

$$f(\varphi_1, ..., \varphi_N) = \frac{1}{(2\pi)^N} \sum_{q_1=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{q_N=-\infty}^{\infty} C_{q_1 \dots q_N} \exp\left[i \sum_{k=1}^{N} q_k \varphi_k \right], \qquad (1.2.21)$$

где коэффициенты

$$C_{q_1 \dots q_N} = \int d\varphi_1 \dots \int d\varphi_N f(\varphi_1, ..., \varphi_N) \exp\left[-i \sum_{k=1}^{N} q_k \varphi_k \right] \qquad (1.2.22)$$

— линейные комбинации параметров конформационного состояния ансамбля.

Например, в случае двух актуальных степеней свободы, как для ароматического остова молекулы MBBA на рис. 1.4, функция распределения записывается следующим образом:

$$f(\varphi_1, \varphi_2) = \sum_{q_1=0}^{\infty} \sum_{q_2=0}^{\infty} \frac{1}{\pi^2(1 + \delta_{q_1 0})(1 + \delta_{q_2 0})} \times$$

$$\times \left(f^{(1)}_{q_1 q_2} \cos q_1\varphi_1 \cos q_2\varphi_2 + f^{(2)}_{q_1 q_2} \sin q_1\varphi_1 \sin q_2\varphi_2 + \right.$$

$$\left. + f^{(3)}_{q_1 q_2} \cos q_1\varphi_1 \sin q_2\varphi_2 + f^{(4)}_{q_1 q_2} \sin q_1\varphi_1 \cos q_2\varphi_2 \right), \qquad (1.2.23)$$

где коэффициенты $f^{(n)}_{q_1 q_2}$ — параметры конформационного состояния и по аналогии с (1.2.2), (1.2.3) представляют собой стоящие за ними

функции, усредненные с функцией распределения $f(\varphi_1, \varphi_2)$. Симметрия молекул налагает ограничения на вид ненулевых параметров $f^{(n)}_{q_1 q_2}$ и значения $q_{1,2}$. Так, в случае $f(\varphi_1, \varphi_2) = f(-\varphi_1, -\varphi_2)$ или $f(\varphi_1, -\varphi_2) = f(-\varphi_1, \varphi_2)$ имеем $f^{(3,4)}_{q_1 q_2} = 0$. При этом корреляция в изменении φ_1 и φ_2 нарушает четность функции $f(\varphi_1, \varphi_2)$ относительно каждого из углов $\varphi_{1,2}$, если в отсутствие корреляции такое свойство имело место. В молекуле МВВА угол φ_2 весьма чувствителен к донорно-акцепторным электронным свойствам концевых заместителей в N-фенильном кольце [40, 95—97] и значению угла φ между этим кольцом и π-сопряженными с ним плоскими концевыми заместителями [40, 110]. Такое взаимодействие конформационных степеней свободы оказывает существенное влияние на температуры фазовых переходов и термодинамические свойства мезогенных производных азометинов [110]. Для молекул с N скоррелированными между собой степенями свободы внутреннего вращения в общем случае имеется 2^N различных наборов $f^{(n)}_{q_1 \ldots q_N}$ $(n = 1, \ldots, 2^N)$ параметров конформационного состояния ансамбля.

Скалярные величины $f^{(n)}_{q_1 \ldots q_N}$ — некритические параметры конформационного порядка молекулярной среды, изменение которых при фазовых переходах вызывается изменением трансляционной, ориентационной или координационной упорядоченности молекул. Взаимосогласованное изменение конформационного распределения молекул и структуры ЖК на всех уровнях организации (от молекулярного до макроскопического) при фазовых переходах можно описывать в рамках общей теории фазовых переходов Ландау как результат взаимодействия конформационных параметров порядка с соответствующими критическими параметрами трансляционного, ориентационного или координационного порядка молекул, ответственными за фазовый переход [80, 81].

1.3. Ориентационная статистика молекул

Конформационная нежесткость мезогенных молекул не позволяет использовать для них как целого одну систему координат, в которой диагонализовались бы, например, тензор момента инерции или тензор молекулярной поляризуемости, поскольку для разных молекул ансамбля оси этих систем флуктуируют вместе с конформацией. Кроме того, все симметричные тензоры второго ранга $T^{(m)}_{pq}$ (в частности, тензоры электрической и диамагнитной поляризуемости, момента инерции и

др.), характеризующие молекулярные свойства, диагонализуются в одной молекулярной системе координат только для молекул с точечной группой симметрии не ниже D_{2h}, C_{2v} и D_2. Обычно оси молекулярной системы xyz связывают с жесткими фрагментами молекулярного остова так, чтобы в системе диагонализовалась симметричная матрица ориентационного порядка Заупе [1]

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\langle 3\cos\theta_{im}\cos\theta_{jn} - \delta_{ij}\rangle. \qquad (1.3.1)$$

Направление оси z отвечает наибольшему значению S_{ii}, а оси x и y соответствуют неравенству $S_{yy} < S_{xx}$, причем $S_{yy} < 0$, поскольку $SpS = 0$. Для молекул более низкой симметрии тензоры $T^{(m)}_{ij}$ недиагональны в выбранной таким образом молекулярной системе. Например, для молекул симметрии C_{2h}, C_2 или C_s собственные системы тензоров $T^{(m)}_{pq}$ и S_{ij} имеют одну общую ось z, соответственно параллельную оси симметрии C_2 или перпендикулярную плоскости симметрии. Для молекул этих групп симметрии в собственной системе тензора S_{ij} тензоры $T^{(m)}_{ij}$ имеют по одному недиагональному элементу $T^{(m)}_{xy}$. Для сильно вытянутых молекул продольные оси тензоров $\boldsymbol{S}$ и $\boldsymbol{T}^{(m)}$ близки между собой даже для молекул низкой симметрии. Для остова молекулы 8СВ (см. рис. 1.4) оси z и x совпадают соответственно с продольной осью бифенильного фрагмента и биссектрисой острого угла φ между фенильными кольцами. Для молекулы МВВА ось z близка к прямой, проходящей через центры фенильных колец.

1.3.1. Одноосные ЖК с одноосными молекулами

В одноосных неполярных нематических и смектических ЖК функция ориентационного распределения продольных осей z молекул относительно локального директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ может быть представлена в виде [90, 111]

$$f(\theta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{2L+1}{2}\langle P_L(\cos\theta)\rangle P_L(\cos\theta), \qquad (1.3.2)$$

где усредненные по ансамблю четные полиномы Лежандра

$$\langle P_L\rangle = \int_0^{\pi} P_L(\cos\theta) f(\theta)\sin\theta d\theta \qquad (1.3.3)$$

являются параметрами ориентационного порядка молекул; θ — угол между молекулярной осью z и $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Изотропной жидкости и совершенно упорядоченному ЖК соответствуют значения $\langle P_L\rangle = 0$ и 1. Для ЖК с одноосными молекулами параметр $\langle P_2\rangle = S$ [84] определяет анизотропию всех макроскопических материальных тензоров второго ранга и характеризует отличие ЖК от изотропной жидкости. Более высокие моменты $\langle P_L\rangle$ необходимы для описания присущей ЖК статистической природы ориентационного распределения молекул.

Неоднородность ориентационного распределения молекул в образце характеризуется дисперсиями

$$\Delta_{mn} = \langle P_m(\cos\theta)P_n(\cos\theta)\rangle - \langle P_m(\cos\theta)\rangle\langle P_n(\cos\theta)\rangle, \qquad (1.3.4)$$

которые выражаются через параметры порядка $\langle P_L\rangle$ следующим образом [112]:

$$\Delta_{mn} = \sum_{L=|m-n|}^{m+n} [C^{L0}_{m0n0}]^2\langle P_L\rangle - \langle P_m\rangle\langle P_n\rangle. \qquad (1.3.5)$$

Здесь C^{L0}_{m0n0} — коэффициенты Клебша — Гордана [113]. В изотропной фазе $\Delta_{mn} = \delta_{mn}/(2n+1)$. При $\langle P_L\rangle = 1$ все $\Delta_{mn} = 0$.

Параметры $\langle P_{2,4}\rangle$ составляют минимальный набор для количественного описания ориентационной статистики молекул, проверки модельных представлений и предсказаний молекулярно-статистической теории. При заданном значении $S = \langle P_2\rangle$ область возможного изменения $\langle P_4\rangle$ определяется неравенствами [90]

$$\left[\frac{35}{18}\left(S - \frac{1}{7}\right)^2 - \frac{3}{7}\right] \leqslant (\langle P_4\rangle) \leqslant \frac{1}{12}(5S + 7). \qquad (1.3.6)$$

Здесь нижний предел соответствует значению $\Delta_{22} = 0$, при котором все молекулы наклонены к директору $\mathbf{n}$ под углом $\theta_m = \arccos[(2S + 1)/3]^{1/2}$ и $\langle P_4\rangle$ отрицателен при изменении S в интервале $(1 - 3\sqrt{6/5}) < 7S < (1 + 3\sqrt{6/5})$. Верхний предел для $\langle P_4\rangle$ в (1.3.6) соответствует максимальному значению $\Delta_{22}(\max) = (1 - S)(1 + 2S)/2$ при заданном S. Для гипотетического нематика, в котором доля C молекул имеет угол наклона к директору θ_1, а другая доля $(1 - C)$ молекул наклонена к директору под углом θ_2, параметры порядка $\langle P_n\rangle$ и дисперсии (1.3.4) даются выражениями

$$\langle P_n\rangle = CP_n(\cos\theta_1) + (1 - C)P_n(\cos\theta_2),$$

$$\Delta_{mn} = C(1 - C)[P_m(\cos\theta_1) - P_m(\cos\theta_2)][P_n(\cos\theta_1) - P_n(\cos\theta_2)].$$

Верхнему пределу в (1.3.6) соответствует доля молекул $C = (1 + 2S)/3$ с углом наклона $\theta_1 = 0$ и остальная доля молекул $2(1 - S)/3$ с углом наклона $\theta_2 = 90°$. Максимальная величина $\Delta_{22}(\max) = 9/16$ соответствует значениям $S = 1/4$ и $\langle\cos^2\theta\rangle = 1/2$.

Для модели потенциальной ямы [114] с функцией распределения $f(\theta) = \text{Const}$ в интервале $0 \leqslant \theta \leqslant \theta_0$ и $f(\theta) = 0$ при $\theta_0 < \theta \leqslant \pi/2$ справедливо рекуррентное соотношение

$$\langle P_L\rangle = \frac{P_{L+1}(\cos\theta_0) - P_{L-1}(\cos\theta_0)}{(2L + 1)(\cos\theta_0 - 1)},$$

из которого для параметров $\langle P_{2,4}\rangle$ следуют выражения

$$\langle P_2\rangle = \frac{1}{2}\cos\theta_0(1 + \cos\theta_0),$$

$$\langle P_4\rangle = \frac{1}{8}\cos\theta_0(1 + \cos\theta_0)(7\cos^2\theta_0 - 3), \qquad (1.3.7)$$

и параметр $\langle P_4\rangle$ отрицателен в интервале $0 < S < (3 + \sqrt{21})/14$.

Для модели [115] с функцией распределения $f(\theta) = 0$ в интервале $0 < \theta < \theta_0$ и $f(\theta) = \text{Const}$ при $\theta_0 \leqslant \theta \leqslant \pi/2$ для четных L выполняется рекуррентное соотношение

$$\langle P_L\rangle = \frac{P_{L+1}(\cos\theta_0) - P_{L-1}(\cos\theta_0)}{(2L + 1)\cos\theta_0},$$

из которого получаем

$$\langle P_2\rangle = \frac{1}{2}(\cos^2\theta_0 - 1),\ \langle P_4\rangle = \frac{1}{8}(\cos^2\theta_0 - 1)(7\cos^2\theta_0 - 3). \qquad (1.3.8)$$

В рамках данной модели $-0.5 \leqslant S \leqslant 0$ и параметр $\langle P_4\rangle = S(7S + 2)/2$ отрицателен при изменении S в интервале $(-2/7) < S < 0$. Отношения параметров $\langle P_4\rangle/\langle P_2\rangle$ в формулах (1.3.7) и (1.3.8) совпадают, если углы θ_0 в обоих случаях одинаковы. Прямая линия, проходящая в плоскости $\langle P_{2,4}\rangle$ через точку $\langle P_{2,4}\rangle = 0$, соединяет точки зависимостей $\langle P_4\rangle[\langle P_2\rangle]$ (1.3.7) и (1.3.8), соответствующие одинаковым значениям θ_0.

Использование экспериментальных значений $\langle P_L\rangle$ с $L \leqslant N$ позволяет восстановить функцию распределения $f(\theta)$ с соответствующей точностью. Недостатки представления (1.3.2) аналогичны отмеченным

для (1.2.2) [111, 116]. При известных значениях $\langle P_{2,4}\rangle$ наиболее вероятному распределению соответствует функция [115, 117]

$$f(\theta) = \frac{1}{Z(\lambda_2, \lambda_4)} \exp\left[\lambda_2 P_2(\cos\theta) + \lambda_4 P_4(\cos\theta)\right], \qquad (1.3.9)$$

максимизирующая функционал информационной энтропии $\Xi[f(\theta)]$, аналогичный (1.2.9), а параметры λ_n находятся из решения системы уравнений $\langle P_n\rangle = \partial \ln Z/\partial\lambda_n$ ($n = 2,4$). При $\lambda_4 = 0$ функция распределения (1.3.9) соответствует теории Майера — Заупе [1] и средние значения $\langle P_L\rangle$ с четными $L \geqslant 2$ связаны рекуррентным соотношением [118]

$$\langle P_{L+2}\rangle = \frac{(2L+3)(L-1)}{(2L-1)(L+2)}\langle P_{L-2}\rangle + \frac{(2L+1)}{3(L+2)}\left[\frac{3}{2L-1} - \frac{2L+3}{\lambda_2(S)}\right]\langle P_L\rangle. \qquad (1.3.10)$$

В частности, для параметра $\langle P_4\rangle$ имеем

$$\langle P_4\rangle = \frac{1}{12}\left[7 + 5S - \frac{35S}{\lambda_2(S)}\right]. \qquad (1.3.11)$$

Сравнение последнего выражения с (1.3.6) показывает, что верхний предел $\langle P_4\rangle$ при заданном S в теории Майера — Заупе достигается только при $S \to 1$, когда $\lambda_2(S) \to \infty$, и при $S \to -0.5$, когда $\lambda_2(S) \to -\infty$. Разложение экспонент в ряд в подынтегральных выражениях формулы

$$S = \int_0^1 P_2(x)\exp\left[\lambda_2 P_2(x)\right]dx \Big/ \int_0^1 \exp\left[\lambda_2 P_2(x)\right]dx$$

и последующее интегрирование рядов с использованием рекуррентного соотношения

$$\int_0^1 [P_2(x)]^n dx \equiv I_n = \frac{1}{2n+1}(1 - nI_{n-1})$$

дают функцию $S(\lambda_2)$ в виде ряда [119, 120]

$$S = \frac{1}{5}\lambda_2 + \frac{1}{5\cdot 7}\lambda_2^2 - \frac{1}{5^2\cdot 7}\lambda_2^3 - \frac{1}{5\cdot 7\cdot 11}\lambda_2^4 +$$

$$+ \frac{23}{5^3\cdot 7^2\cdot 11\cdot 13}\lambda_2^5 + \frac{23}{5^3\cdot 7\cdot 11\cdot 13}\lambda_2^6 + \ldots.$$

После обращения этого ряда получаем зависимость

$$\lambda_2 = 5S - \frac{25}{7}S^2 + \frac{17\cdot 25}{49}S^3 - \frac{5^4\cdot 83}{7^3\cdot 11}S^4 + \frac{5^3\cdot 41\cdot 277}{7^3\cdot 11\cdot 13}S^5 - \frac{5^5\cdot 19\cdot 29}{7^4\cdot 13}S^6 + \ldots.$$

Подстановка данного ряда в (1.3.10) дает разложение параметров $\langle P_L\rangle$ по степеням S. Это позволяет оценить порядок величин $\langle P_L\rangle$ при заданном S в теории Майера — Заупе. Для параметра $\langle P_4\rangle$ имеем выражение

$$\langle P_4\rangle = \frac{5}{7}S^2 - \frac{200}{539}S^3 + \frac{35650}{49049}S^4 - \ldots, \qquad (1.3.12)$$

которое хорошо аппроксимирует точную зависимость $\langle P_4\rangle$ от S при $S \leqslant 0.9$ [120]. Еще более простое выражение [121]

$$\langle P_4\rangle = S[1 - (1-S)^a]$$

с эмпирически подобранным показателем $a \approx 0.6$ хорошо аппроксимирует зависимость $\langle P_4\rangle$ от S в (1.3.11) во всем интервале изменения S.

При $\lambda_{2,4} \neq 0$ функция распределения (1.3.9) соответствует более общему варианту среднеполевой молекулярно-статистической теории [122]. Знак параметра S совпадает со знаком λ_2. При $\lambda_2 \to -\infty$ и фиксированном λ_4 параметры S и $\langle P_4\rangle$ стремятся соответственно к асимптотическим значениям -0.5 и $3/8$. При варьировании $\lambda_{2,4}$ фиксированным значениям отношения λ_4/λ_2 отвечают зависимости $\langle P_4\rangle$ от S, отражающие основные особенности $f(\theta)$ [115, 117]. При $\lambda_2 > 0$ и $(-3\lambda_2/10) \leqslant \lambda_4 \leqslant 2\lambda_2/5$ функция (1.3.9) в интервале $0 \leqslant \theta \leqslant \pi/2$ имеет один максимум при $\theta = 0$. При $\lambda_4 < (-3\lambda_2/10)$ максимуму $f(\theta)$ соответствует угол $\theta_m = \arccos[(15\lambda_4 - 6\lambda_2)/35\lambda_4]^{1/2}$, а минимумам — углы $\theta = 0$ и $\pi/2$. При $\lambda_4 > 2\lambda_2/5 > 0$ максимумам $f(\theta)$ отвечают углы $\theta = 0$ и $\pi/2$.

Предельный случай $\lambda_2 = 0$ в (1.3.9) аналогичен варианту среднеполевой теории, исследованному в работах [123, 124]. Разложение в ряд подынтегральных экспонент в формулах

$$\langle P_L \rangle = \int_0^1 P_L(x) \exp\left[\lambda_4 P_4(x)\right] dx \Big/ \int_0^1 \exp\left[\lambda_4 P_4(x)\right] dx \qquad (1.3.13)$$

$$(L = 2, 4)$$

дает зависимости параметров $\langle P_{2,4} \rangle$ от λ_4 в виде степенных рядов. Исключение из них λ_4 приводит к зависимости [124]

$$\langle P_4 \rangle = \sqrt{\frac{77}{90}}\, S^{1/2} - \frac{69}{260} S + \frac{7794479}{1007760\sqrt{770}} S^{3/2} + \ldots , \qquad (1.3.14)$$

которая является хорошим приближением к точной зависимости $\langle P_4 \rangle$ от S при $S \leqslant 0.9$ [124]. Смена знака λ_4 приводит к смене знака $\langle P_4 \rangle$, и при $\lambda_4 \to -\infty$ параметры S и $\langle P_4 \rangle$ стремятся соответственно к асимптотическим значениям $1/7$ и $-3/7$, соответствующим минимуму функции, стоящей в левой части неравенств (1.3.6). Во всем интервале изменения S при $\lambda_2 = 0$ и $\lambda_4 > 0$ функция распределения (1.3.9) имеет максимумы при $\theta = 0$ и $\pi/2$. На рис. 1.7 представлены зависимости $\langle P_4 \rangle$ от S для рассмотренных модельных функций распределения $f(\theta)$.

Функция распределения $f(\theta)$, монотонно-возрастающая (убывающая) в интервале $0 \leqslant \theta \leqslant \pi/2$, может иметь только значения $\langle P_{2,4} \rangle$, лежащие в области, ограниченной на рис. 1.7 кривыми *4* и *10* (*3* и *11*). Область, ограниченная кривыми *2*, *3* и *4* (*1*, *10* и *11*), представляет пары величин $\langle P_{2,4} \rangle$, для которых соответствующая функция распределения $f(\theta)$ должна иметь по крайней мере один максимум (минимум) при $\theta \neq 0$, $\pi/2$. Таким образом, по экспериментальным значениям $\langle P_{2,4} \rangle$ и зависимости $\langle P_4 \rangle$ от $\langle P_2 \rangle$ можно судить об особенностях ориентационного распределения молекул в образце и степени применимости различных вариантов молекулярно-статистической теории.

На практике также используются эмпирические функции распределения $f(\theta)$ достаточно простой формы, позволяющие рассчитать моменты $\langle P_n \rangle$ с $n > 2$. Одна из таких зависимостей $f(\theta)$ — однопараметрическая функция распределения [125, 126]

$$f(\theta) = \frac{1}{Z}\left\{\exp\left[-\theta^2/2\sigma^2\right] + \exp\left[-(\theta - \pi)^2/2\sigma^2\right]\right\} , \qquad (1.3.15)$$

монотонно убывающая в интервале $0 \leqslant \theta \leqslant \pi/2$ с максимумом при $\theta = 0$. Отвечающие ей значения $\langle P_4 \rangle$ и S отрицательны соответственно при $\sigma \geqslant 0.9883$ и $\sigma \geqslant 1.4879$ и стремятся к нулю при больших значениях σ. Как видно из рис. 1.8, зависимость $\langle P_4 \rangle$ от S для этой функции распределения несколько отличается от зависимости, соответствующей теории Майера — Заупе. Форма функции распределения (1.3.15) и значения σ, соответствующие известным значениям S, не отвечают принципу максимума информационной энтропии (1.2.9). Однако, как видно из рис. 1.8, уже первые члены рядов (1.3.12) и (1.3.14) являются хорошими приближениями зависимостей $\langle P_4 \rangle$ и S, соответствующих модели (1.3.9) при $\lambda_4 = 0$ и $\lambda_2 = 0$ в типичном интервале значений $S = 0.3 \div 0.7$ для нематических ЖК.

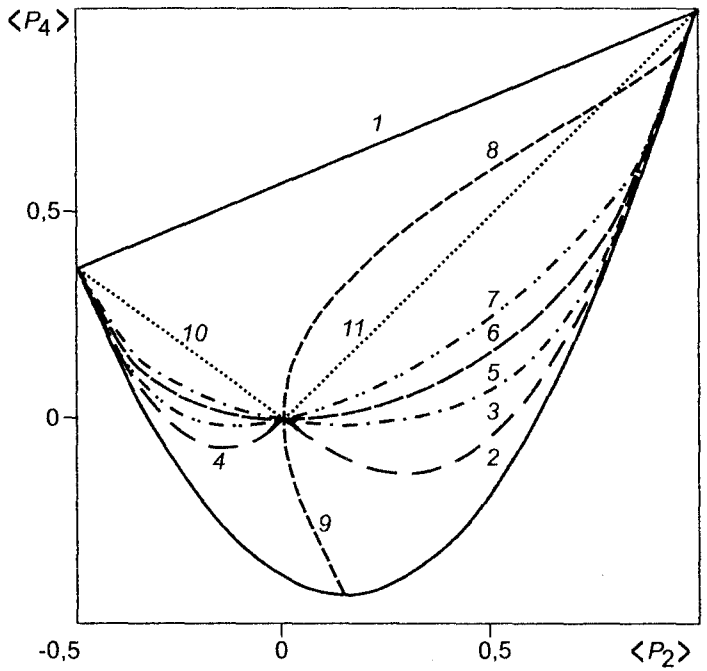


Рис. 1.7. Зависимости $\langle P_4 \rangle$ от $\langle P_2 \rangle = S$, соответствующие верхнему (*1*) и нижнему (*2*) пределам в (1.3.6); формулам (1.3.7) (*3*) и (1.3.8) (*4*); функции распределения (1.3.9) при $\lambda_4 = -3\lambda_2/10$ (*5*), $\lambda_4 = 0$ (*6*), $\lambda_4 = 2\lambda_2/5$ (*7*), $\lambda_2 = 0$ с $\lambda_4 > 0$ (*8*) и $\lambda_4 < 0$ (*9*).

1.3.2. Одноосные ЖК с двуосными молекулами

При неэквивалентности молекулярных осей x и y наличие выделенного направления $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ и плоскости $z\mathbf{n}$ для каждой молекулы приводит к трем возможным типам взаимной ориентации плоскостей $z\mathbf{n}$ и xz. Эти типы локальной ориентационной упорядоченности молекул различаются величиной и знаком параметра порядка

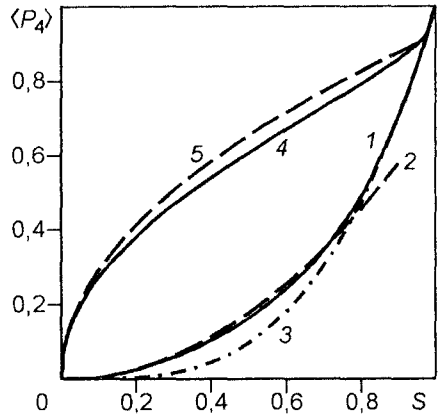


Рис. 1.8. Зависимости $\langle P_4\rangle$ от S, соответствующие функции распределения (1.3.9) при $\lambda_4 = 0$ (*1*), зависимости $\langle P_4\rangle = 5S^2/7$ (*2*), функциям распределения (1.3.15) (*3*), (1.3.13) (*4*) и $\langle P_4\rangle = \sqrt{77S/90}$ (*5*).

$$G = S_{xx} - S_{yy} = \frac{3}{2}\langle \sin^2\theta \cos 2\psi_{\mathbf{n}}\rangle \equiv \langle D(\theta, \psi)\rangle, \qquad (1.3.16)$$

характеризующего двуосность матрицы $\boldsymbol{S}$ (1.3.1). Здесь угол $\psi_{\mathbf{n}}$ между осью x и проекцией $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на плоскость xy определяет вращение молекулы вокруг продольной оси z. Угол $\psi_{\mathbf{n}}$ связан с углом Эйлера ψ соотношением $\psi_{\mathbf{n}} = \pi - \psi$ и их различие в (1.3.16) несущественно. При отсутствии корреляции в изменении углов θ и ψ молекулярной ориентации имеем

$$G = \langle \cos 2\psi\rangle(1 - S). \qquad (1.3.17)$$

Параметр G обращается в нуль при $S = 1$, в случае свободного вращения молекул вокруг своих продольных осей z, когда $\langle \cos 2\psi\rangle = \langle P_2(\cos\theta)\cos 2\psi\rangle = 0$, либо в случае выполнения равенства $\langle \cos 2\psi\rangle = \langle P_2(\cos\theta)\cos 2\psi\rangle$. При $G > 0$ ($G < 0$) молекулярные плоскости xz ориентированы преимущественно параллельно (перпендикулярно) плоскостям $z\mathbf{n}$. Параметр G весьма чувствителен к изменению структуры ближнего координационного окружения молекул. Он не связан с распределением проекций длинных осей молекул в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, и макроскопической группе симметрии $D_{\infty h}$ могут соответствовать два типа структур с $G = 0$ (нематик типа N_{u1}) и $G \neq 0$ (N_{u2}). Они различаются симметрией трехчастичной корреляционной функции $\rho(1, 2|3)$ [127, 128], которая определяет вероятность $\rho(1,2 \mid 3)dV(\mathbf{r}_3)$ найти атом 3 в элементе объема $dV(\mathbf{r}_3)$ при условии, что оба атома 1 и 2 расположены в точках r_1 и r_2 одной молекулы с вектором $\mathbf{r}_{1,2} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, параллельным продольной молекулярной оси. Структурам N_{u1} и N_{u2} соответствуют точечные группы

симметрии $C_{\infty v}$ и C_{2v} корреляционной функции $\rho(1, 2 \mid 3)$. В рамках теории Ландау для одноосных нематиков с двуосными молекулами [127, 128] предсказана возможность существования обоих типов фаз N_{u1} и N_{u2}, отделенных на фазовой диаграмме одна от другой и каждая от изотропной фазы линиями фазовых переходов первого рода.

На плоскости (S; G) с S, $G > 0$ физически допустимые значения G лежат внутри ориентационного треугольника [129—131] с координатами вершин (0; 0), (0.25; 0.75) и (1; 0). Сторона треугольника $G = 3S$ в интервале $0 \leqslant S \leqslant 0.25$ соответствует дискообразным молекулам с $S_{xx} = S_{zz}$, а сторона $G = 1 - S$ в интервале $0.25 \leqslant S \leqslant 1$ соответствует в (1.3.17) значению $\psi = 0$ для всех молекул и $S_{yy} = -1/2$. Неоднородность ориентационного распределения молекул в образце характеризуется дисперсиями [131]

$$\Delta_P \equiv \Delta_{22}, \quad \Delta_{PD} = \langle P_2(\cos\theta)D(\theta, \psi)\rangle - SG,$$
$$\Delta_D = \langle D^2(\theta, \psi)\rangle - G^2. \qquad (1.3.18)$$

При известных из эксперимента значениях S и G можно восстановить функцию распределения

$$f(\theta, \psi) = \frac{1}{Z}\exp[\lambda_2 P_2(\cos\theta) + \lambda_D D(\theta, \psi)], \qquad (1.3.19)$$

которая по форме совпадает с используемой в рамках молекулярно-статистической теории чистых [132] и примесных [133, 134] нематиков с двуосными молекулами симметрии C_{2v}, D_2 или D_{2h}. С использованием этой функции распределения можно выразить параметры S и G в следующем виде:

$$S = \frac{\pi}{Z}\int_0^1 (3x^2 - 1)I_0[3\lambda_1\lambda_P(1 - x^2)/2]\exp(3\lambda_P x^2/2)dx,$$
$$G = \frac{3\pi}{Z}\int_0^1 (1 - x^2)I_1[3\lambda_1\lambda_P(1 - x^2)/2]\exp(3\lambda_P x^2/2)dx, \qquad (1.3.20)$$
$$Z = 2\pi\int_0^1 I_0[3\lambda_1\lambda_P(1 - x^2)/2]\exp(3\lambda_P x^2/2)dx.$$

Здесь $\lambda_1 = \lambda_D/\lambda_P$ и $I_n(z)$ — модифицированные функции Бесселя

$$I_n(z) = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \exp(z\cos\varphi)\cos n\varphi d\varphi,$$

удовлетворяющие соотношению $I_n(-z) = (-1)^n I_n(z)$. Отсюда следует, что знак G совпадает со знаком λ_D, а величина S не зависит от знака λ_D. Исключение параметра λ_P из (1.3.20) дает представление зависимости $G(S)$ в виде ряда [83]

$$G = 3\lambda_1 S(S-1)^2\left[1 + \frac{S}{7}(15\lambda_1^2 - 1) + \frac{S^2}{49}(450\lambda_1^4 - 390\lambda_1^2 + 87) + \ldots\right]. \quad (1.3.21)$$

При $S \leqslant 1$ выполняются асимптотические зависимости [135]

$$G = \frac{\lambda_D}{\lambda_P}(1-S),\quad \Delta_P = \frac{1}{\lambda_P}(1-S),\quad \Delta_{PD} = -\frac{\lambda_D}{\lambda_P}\Delta_P. \quad (1.3.22)$$

Величина Δ_P не зависит от знака λ_D, а знак параметра Δ_{PD} противоположен знаку λ_D. При фиксированном S максимальное значение $G = 1 - S$ соответствует равенству $\lambda_P = \lambda_D$, справедливому и для другой стороны ориентационного треугольника [135]. При этом в интервале $0.25 \leqslant S \leqslant 1$ выполняется соотношение $D(\theta, \psi) = 1 - P_2(\cos\theta)$, подстановка которого в (1.3.18) дает $\Delta_{PD} = -\Delta_P$ и $\Delta_D = \Delta_P$. На рис. 1.9 приведены зависимости $G(S)$, рассчитанные по формулам (1.3.20) — (1.3.22) при различных значениях λ_1. Формула (1.3.21) (1.3.20) — (1.3.22) при различных значениях λ_1. Формула (1.3.21) аппроксимирует зависимости $G(S)$ в широком интервале изменения S при малых значениях λ_1, а первая из формул (1.3.22) хорошо работает при $S > 0.5$ для всех допустимых значений λ_1. Графическое представление областей стабильности нематика с функцией распределения (1.3.19) в пределах ориентационного треугольника дано в работе [136].

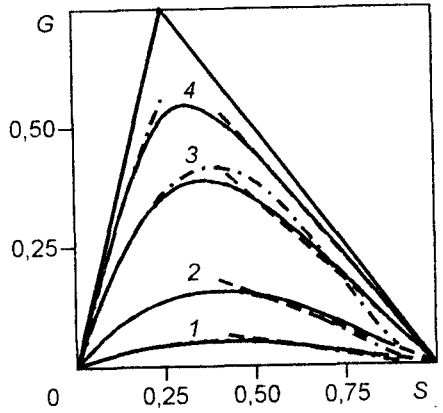


Рис. 1.9. Зависимости $G(S)$, рассчитанные по формулам (1.3.20) (сплошная линия), (1.3.21) (штрихпунктирная) и (1.3.22) (штриховая) при значениях $\lambda_1 = 0.1$ (*1*), 0.3 (*2*), 0.7 (*3*) и 0.9 (*4*).

При $G \neq 0$ для анизотропии $\Delta\chi$ макроскопической диамагнитной или диэлектрической восприимчивости выполняются соотношения [137]

$$\Delta\chi \propto \Delta\gamma(S + \delta G),\quad \delta = (\gamma_{xx} - \gamma_{yy})/2\Delta\gamma, \quad (1.3.23)$$

где γ — тензор молекулярной поляризуемости; $\Delta\gamma = \gamma_{zz} - (\gamma_{xx} + \gamma_{yy})/2$. Как видно из рис. 1.9, при типичных для реальных нематиков значениях $\lambda_1 = 0.1 - 0.3$ [132] и $S > 0.3 - 0.4$ температурная зависимость параметра G противоположна зависимости $S(T)$. В случае диамагнитной восприимчивости поправка к S в (1.3.23) не мала и температурные зависимости S и $\Delta\chi$ заметно различаются в наиболее интересной области температур вблизи T_{NI} [138]. Для оптической восприимчивости $\delta \ll 1$ и с учетом малости $G \ll S$ пропорциональность $\Delta\chi \propto S$ хорошо выполняется.

Если за стабильность нематической фазы ответственны силы анизотропного дисперсионного взаимодействия, связанные с анизотропией молекулярной поляризуемости, то в (1.3.23) параметр δ равен отношению λ_D/λ_P [132—135]. В этом случае может наблюдаться переход $N'_{u2} - N''_{u2}$ между фазами $N'_{u2}(G > 0)$ и $N''_{u2}(G < 0)$ без изменения макроскопической симметрии нематика при одновременном изменении знака параметров $\delta(\lambda_D)$ и G или знака разности $\Delta\gamma' = \gamma_{xx} - \gamma_{yy}$ в результате изменения термодинамических параметров ЖК. Такое изменение $\Delta\gamma'$ может быть связано с изменением конформации молекул с малыми $\Delta\gamma'$. Изменение знака δ не влияет на температурную зависимость параметра порядка S [132, 135]. С учетом этого из (1.3.23) следует, что одновременная смена знаков δ и G в точке перехода $N'_{u2} - N''_{u2}$ первого рода должна проявиться в виде излома на непрерывной зависимости $\Delta\chi$. Поскольку в точке перехода $\delta \ll 1$ и $G \ll S$, наблюдение обсуждаемого перехода по изменению $\Delta\chi$ представляет сложную задачу. Более надежным методом его обнаружения может быть использование двуосных примесных молекул-зондов с большим отношением G/S и высокой чувствительностью молекул к особенностям локального ориентационного упорядочения молекул матрицы [139].

Для описания ориентационной упорядоченности и физических свойств ЖК, состоящих из жестких двуосных молекул, свойства которых характеризуются тензорами произвольного ранга, используется функция ориентационного распределения $f(\Omega)$ общего вида [90, 111]

$$f(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2}\sum_{L=0}^{\infty}\sum_{n,m=-L}^{L}(2L+1)\langle D^{L*}_{nm}(\Omega)\rangle D^{L}_{nm}(\Omega). \quad (1.3.24)$$

Здесь $D^L_{nm}(\Omega) = \exp(-in\phi)d^L_{nm}(\theta)\exp(-im\psi)$ — матрицы Вигнера [113], зависящие от углов Эйлера $\Omega(\phi, \theta, \psi)$, которые задают ориентацию молекулярной системы координат xyz относительно лабораторной XYZ [Прил. 1, 2]. Коэффициенты этого ряда

$$\langle D^{L*}_{nm}\rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} f(\phi, \theta, \psi) D^{L*}_{nm}(\phi, \theta, \psi) d\psi \quad (1.3.25)$$

являются обобщенными параметрами ориентационного порядка ЖК. Число независимых величин $\langle D^{L*}_{nm}(\Omega)\rangle = (-1)^{n-m}\langle D^{L}_{-n-m}(\Omega)\rangle$ в (1.3.24) определяется макроскопической симметрией мезофазы и симметрией составляющих ее молекул [Прил. 3]. В общем случае каждому значению L соответствует $(2L + 1)^2$ действительных независимых параметров порядка. В одноосных ЖК функция $f(\Omega)$ инвариантна относительно изменения угла ϕ и ряд (1.3.24) не содержит членов с $n \neq 0$. Поэтому $\langle D^{L*}_{nm}(\Omega)\rangle = \langle D^{L*}_{0m}(\Omega)\rangle\delta_{n0}$ и для каждого L имеется $2L + 1$ действительных независимых параметров порядка. При этом вместо (1.3.24) имеем

$$f(\theta, \psi) = \frac{1}{4\pi}\sum_{L=0}^{\infty}\sum_{n=-L}^{L}(2L + 1)\langle D^{L*}_{0m}\rangle D^{L}_{0m}(\theta, \psi). \quad (1.3.26)$$

Эквивалентность направлений $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ соответствует условию $f(\theta, \psi) = f(\pi - \theta, \pi + \psi)$, и ряд (1.3.26) не содержит членов с нечетными значениями L. Для жестких молекул произвольной формы при $L = 2$ имеется 5 независимых действительных параметров порядка $\langle D^{L*}_{0m}(\Omega)\rangle$, соответствующих независимым компонентам матрицы Заупе (1.3.1) [Прил. 4]. В частности, параметр G (1.3.16) выражается в виде $G = \sqrt{6}\mathrm{Re}\langle D^2_{02}\rangle = \sqrt{3/2}\,(\langle D^2_{02}\rangle + \langle D^2_{0-2}\rangle)$. Ограничения на индекс m налагаются операциями молекулярной точечной группы симметрии [111, 140, 141]. Например, для молекул с одной осью симметрии $C_2 \parallel z$ условие $f(\theta, \psi) = f(\theta, \psi - \pi)$ оставляет в ряду (1.3.26) только слагаемые с нулевым и четными значениями m, а наличие дополнительной плоскости симметрии, проходящей по оси z, отвечает дополнительному условию $f(\theta, \psi) = f(\theta, \psi + \pi)$ и равенству слагаемых этого ряда с индексами $\pm m$.

1.3.3. Одноосные ЖК с гибкими молекулами

При наличии у молекул внутренних степеней свободы, описываемых совокупностью дискретных или непрерывных переменных $X\{x_k\}$, молекулярные свойства и межмолекулярные взаимодействия — это

функции указанных переменных. Для конформационно-нежестких мезогенных молекул актуальными внутренними переменными является совокупность $\varphi\{\varphi_k\}$ двугранных углов φ_k вращения молекулярных фрагментов вокруг соединяющих их одинарных химических связей, или совокупность функций от этих углов (обобщенных координат), учитывающих свойства симметрии молекулы и потенциалов $U(\varphi_k)$ (1.2.14) внутреннего вращения. В анизотропной среде межмолекулярные взаимодействия зависят от внутренних и внешних переменных, характеризующих относительное пространственное положение и ориентацию молекул.

В нематическом ЖК потенциал среднего поля $U(\varphi, \Omega)$, определяющий анизотропию ориентационного распределения молекул, зависит от конформационного состояния и ориентации молекулы относительно директора. Соответствующая этому потенциалу одночастичная функция распределения молекул имеет вид

$$f(\varphi, \Omega) = \frac{1}{Z}\exp[-U(\varphi, \Omega)/kT],$$

$$Z = \int d\varphi \int d\Omega \exp[-U(\varphi, \Omega)/kT]. \quad (1.3.27)$$

Следуя [142], можно представить потенциал $U(\varphi, \Omega)$ в виде двух слагаемых

$$U(\varphi, \Omega) = U_{\mathrm{int}}(\varphi) + U_{\mathrm{ext}}(\varphi, \Omega), \quad (1.3.28)$$

что соответствует предположению о независимости потенциальной энергии внутренних вращений $U_{\mathrm{int}}(\varphi)$ от молекулярной ориентации. Это, однако, не означает, что распределение молекул по конформациям не зависит от их ориентационного упорядочения. Наличие в (1.3.28) слагаемого, учитывающего корреляцию в изменении переменных φ и Ω, обусловливает взаимную зависимость конформационного и ориентационного распределения молекул в ЖК. Запишем функцию конформационного распределения молекул в ЖК:

$$f(\varphi) = \int f(\varphi, \Omega)d\Omega = \frac{Q(\varphi)}{Z}\exp[-U_{\mathrm{int}}(\varphi)/kT], \quad (1.3.29)$$

$$Q(\varphi) = \int \exp[-U_{\mathrm{ext}}(\varphi, \Omega)/kT]d\Omega. \quad (1.3.30)$$

Функция ориентационного распределения молекул дается выражением

$$f(\Omega) = \int f(\varphi, \Omega)d\varphi. \quad (1.3.31)$$

Форма и свойства молекул — функции их конформационного состояния, поэтому оси молекулярной системы координат $(xyz)_\varphi$ флуктуируют вместе с конформацией. Для ансамбля конформеров определенного типа $\varphi\{\varphi_k\}$ с известной ориентацией осей $(xyz)_\varphi$ можно ввести эффективную матрицу Заупе

$$S_{ij}(\varphi) = \frac{1}{2Q(\varphi)} \int d\Omega\,(3n_i n_j - \delta_{ij}) \exp\,[-U_{\text{ext}}(\varphi, \Omega)/kT\,], \quad (1.3.32)$$

где n_i — компоненты директора в системе $(xyz)_\varphi$. С использованием данной матрицы компонента тензора второго ранга $T_\parallel$, параллельная директору и усредненная по молекулярному ансамблю, выражается следующим образом:

$$T_\parallel = \bar{T}_N + \frac{2}{3}\sum_{ij} \int f(\varphi) S_{ij}(\varphi) T_{ij}(\varphi) d\varphi. \quad (1.3.33)$$

Среднее значение

$$\bar{T}_N = \frac{1}{3}\sum_i \int f(\varphi) T_{ii}(\varphi) d\varphi \quad (1.3.34)$$

в нематической фазе отличается от того же в изотропной жидкости, поскольку функция конформационного распределения $f(\varphi)$ (1.3.29) зависит от фазового состояния среды. В случае дискретного набора молекулярных конформаций выражение (1.3.33) принимает вид [142]

$$T_\parallel = \bar{T}_N + \frac{2}{3}\sum_{ij} \sum_n P_n S_{ij}^{(n)} T_{ij}^{(n)} \quad (1.3.35)$$

с нормировкой $\Sigma_n P_n = 1$ для вероятностей P_n реализации n-го конформера.

Если молекулярный тензор T связан со свойствами отдельного жесткого фрагмента молекулы и не зависит от конформации других фрагментов, то молекулярную систему координат можно связать с данным жестким фрагментом. В этом случае из (1.3.35) следует

$$T_\parallel = \bar{T} + \frac{2}{3}\sum_{ij} S_{ij}^{Loc} T_{ij}. \quad (1.3.36)$$

Здесь использована локальная матрица упорядоченности [143]

$$S_{ij}^{Loc} = \sum_n P_n S_{ij}^{(n)}, \quad (1.3.37)$$

для которой направления осей собственной системы координат зависят от симметрии жесткого фрагмента и конформационного состояния молекулы. В другом предельном случае, когда корреляция между конформационным состоянием и ориентацией молекулы отсутствует и потенциал $U_{\text{ext}}(\Omega)$ в (1.3.28) не зависит от конформации молекул, матрица (1.3.32) не зависит от конформации молекул и вместо (1.3.33) имеем

$$T_\parallel = \bar{T} + \frac{2}{3}\sum_{ij} S_{ij} \int f(\varphi) T_{ij}(\varphi) d\varphi\,, \quad (1.3.38)$$

или в случае дискретного набора конформаций

$$T_\parallel = \bar{T} + \frac{2}{3}\sum_{ij} S_{ij}\,[T_{ij}]\,, \quad (1.3.39)$$

где усредненное по конформационному распределению

$$[T_{ij}] = \sum_n P_n T_{ij}^n. \quad (1.3.40)$$

Функция распределения $f(\varphi)$ в (1.3.38) и параметры P_n в (1.3.40) совпадают с теми же в изотропной жидкости.

Для реальных сильно вытянутых мезогенных молекул, в которых продольная ось z молекулярного остова составляет малые углы с осями внутренних вращений молекулярных фрагментов, флуктуации направлений оси z для разных конформеров незначительны. Кроме этого, для таких молекул с формой, близкой к эффективной цилиндрически-симметричной, ось z остова является общей для систем координат, в которых диагонализуются симметричные тензоры второго ранга различной природы. Для тензора диэлектрической восприимчивости χ в оптической области из (1.3.23) и (1.3.35) получим

$$\Delta\chi \propto \sum_n P_n S_n (\Delta\gamma)_n. \quad (1.3.41)$$

При малом различии параметров $(\Delta\gamma)_n \approx \Delta\gamma$ можно ввести средний параметр порядка $\bar{S} = \Sigma_n P_n S_n$. Этот случай соответствует молекулам с жестким сильно поляризуемым остовом и достаточно короткими концевыми цепями, различные конформации которых незначительно различаются параметрами $(\Delta\gamma)_n$, но существенно влияют на форму молекулы, анизотропию стерических межмолекулярных взаимодействий и значения S_n.

В другом предельном случае, при малом различии величин $S_n \approx S$, можно ввести среднее значение анизотропии молекулярной поляризуемости $\overline{\Delta\gamma} = \Sigma_n P_n (\Delta\gamma)_n$. Данный случай соответствует молекулам, в которых конформационные изменения связаны с внутренними вращениями фрагментов вокруг осей, параллельных продольной оси молекулы. Такие вращения слабо влияют на анизотропию молекулярной формы и параметры S_n, но могут существенно влиять на продольную компоненту $\gamma_{zz}^{(n)}$ и анизотропию $(\Delta\gamma)_n$ поляризуемости конформеров, если при изменении углов φ_k между плоскостями фрагментов изменяется π-электронное сопряжение фрагментов.

1.3.4. Ориентационная статистика фрагментов концевых молекулярных цепей

Конформационная подвижность метиленовых фрагментов CH_2 алкильных цепей молекул приводит к различной степени ориентационной упорядоченности этих фрагментов относительно $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Такую упорядоченность можно характеризовать параметрами порядка $\langle P_L \rangle_k = \langle P_L(\cos\theta_k) \rangle$, где θ_k — угол между выделенной осью k-го фрагмента и $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, а усреднение проводится по ориентациям данного фрагмента во всех молекулах. Для метиленовых фрагментов C_kH_2 в качестве выделенной оси выбирается нормаль к плоскости CH_2. В *транс*-конформации цепи угол между осями соседних фрагментов $\Phi_{k-1,k} = 0$. Внутренние вращения вокруг связей С—С приводят к флуктуациям изгиба цепей с $\langle\langle \sin^2 \Phi \rangle\rangle \neq 0$, где двойные скобки означают конформационное усреднение. Для реальных мезогенных молекул в ЖК $\langle\langle \sin^2\Phi \rangle\rangle \approx \langle\langle \Phi^2 \rangle\rangle = 0.03 \div 0.08$ [144—146], и при достаточно коротких цепях можно считать флуктуации ориентаций осей соседних фрагментов цепи статистически независимыми. Тогда для k-го фрагмента цепи можно записать

$$\langle P_L \rangle_k = \langle P_L \rangle_c \prod_{i=1}^{k} \langle\langle P_L(\cos\Phi_{i-1,i}) \rangle\rangle, \qquad (1.3.42)$$

где $\langle P_L \rangle_c$ — параметры ориентационной упорядоченности молекулярных остовов. При $\langle\langle \Phi^2 \rangle\rangle << 1$ можно в $\langle\langle P_L(\cos\Phi_{i-1,i}) \rangle\rangle$ для $i > 1$ ограничиться учетом линейных по $\langle\langle \Phi^2 \rangle\rangle$ слагаемых и преобразовать (1.3.42) к виду

$$\langle P_L \rangle_k = \langle P_L \rangle_1 \exp\left[-\frac{1}{4} L(L+1) \sum_{i=2}^{k} \langle\langle \Phi_{i-1,i}^2 \rangle\rangle \right], \qquad (1.3.43)$$

откуда следует связь сегментальных параметров упорядоченности разного ранга [147]

$$\langle P_L \rangle_k / \langle P_L \rangle_1 = [\langle P_N \rangle_k / \langle P_N \rangle_1]^{L(L+1)/N(N+1)}, \qquad (1.3.44)$$

не зависящая от характера изменения $\langle\langle \Phi_{i-1,i}^2 \rangle\rangle$ вдоль цепи. При фиксированном S_k формула (1.3.44) даст более низкие значения $\langle P_4 \rangle_k$, чем расчет с функцией распределения $f(\theta_k)$ (1.3.9) при $\lambda_4 = 0$, что качественно согласуется с экспериментом [147, 148]. При удалении метиленовых фрагментов цепи от молекулярного остова их ориентационная упорядоченность быстро снижается, причем скорость изменения $\langle P_L \rangle_k$ возрастает с ростом L, а дисперсия $\Delta_{22}(k)$ (1.3.4) быстро увеличивается и ориентационное распределение фрагментов изотропизуется. При $\Delta_{22}(k) \geqslant \langle P_2 \rangle_k^2$ можно считать соответствующие фрагменты цепи ориентационно-расплавленными. Этим объясняется высокая чувствительность ориентационной упорядоченности концевых фрагментов цепей к характеру и степени упорядоченности молекул, фазовому состоянию ЖК [63, 145, 149—153].

1.4. Смешанные параметры молекулярной упорядоченности

В ортогональных неполярных смектиках с межслоевым периодом d статистические свойства одномерной трансляционной упорядоченности молекул в направлении $Z \parallel \mathbf{n}$ можно было бы характеризовать одночастичной функцией распределения $f(Z)$, аналогичной (1.2.2), с заменой φ на $\varepsilon = 2\pi Z/d$ [154]. Такая форма $f(Z)$ оправданна для мультислойных структур [155, 156] с достаточным числом параметров трансляционной упорядоченности $\tau_k = \langle \cos k\varepsilon \rangle$, измеряемых методами рентгенографии [58, 157]. Однако для подавляющего большинства известных термотропных смектиков А все τ_k с $k > 1$ пренебрежимо малы [157, 158] и для фурье-представления $f(Z)$ характерны те же недостатки, что и отмеченные для (1.2.2). Трансляционная упорядоченность молекул влияет на анизотропные оптические и спектральные свойства ЖК не непосредственно, а через анизотропию межмолекулярных взаимодействий и связь с ориентационным порядком молекул. Последнее обстоятельство учитывается путем введения, помимо τ_1,

смешанных параметров упорядоченности, которые в низшем порядке имеют вид [135, 159, 160]

$$\sigma = \langle P_2(\cos\theta)\cos\varepsilon\rangle, \quad \varkappa = \langle D(\theta, \psi)\cos\varepsilon\rangle. \tag{1.4.1}$$

Статистические свойства пространственной упорядоченности молекул описываются дополнительными к (1.3.18) дисперсиями [135]:

$$\Delta_{P\tau} = \sigma - S\tau, \quad \Delta_{P\sigma} = \langle P_2^2\cos\varepsilon\rangle - S\sigma,$$
$$\Delta_{D\tau} = \varkappa - G\tau, \quad \Delta_{D\sigma} = \langle P_2 D\cos\varepsilon\rangle - G\sigma,$$
$$\Delta_{P\varkappa} = \langle P_2 D\cos\varepsilon\rangle - S\varkappa,$$
$$\Delta_{D\varkappa} = \langle D^2\cos\varepsilon\rangle - G\varkappa. \tag{1.4.2}$$

Трансляционная упорядоченность молекул не влияет на асимптотические соотношения параметров S и G на сторонах рассмотренного выше ориентационного треугольника. При $G = 1 - S$ выполняются предельные соотношения $\varkappa = \tau - \sigma$, $\Delta_{D\tau} = -\Delta_{P\tau}$, $\Delta_{D\sigma} = -\Delta_{P\sigma}$, $\Delta_{P\varkappa} = \Delta_{P\tau} - \Delta_{P\sigma} = -\Delta_{D\varkappa}$ и независимыми дисперсиями являются $\Delta_{P\tau}$ и $\Delta_{P\sigma}$. В отсутствие корреляции между ориентационным и позиционным упорядочением молекул $\Delta_{P\tau} = 0$ и $\Delta_{P\sigma} = \tau\Delta_P$. Для дискообразных примесных молекул в смектической А фазе при $G = 3S$ выполняются асимптотики $\varkappa = 3\sigma$, $\Delta_{D\tau} = 3\Delta_{P\tau}$ и $\Delta_{D\sigma} = \Delta_{P\varkappa}$.

В отличие от параметров S, G и τ, параметры порядка (1.4.1) до сих пор не измерялись экспериментально, хотя играют важную роль в описании термодинамических свойств смектической А фазы и фазового перехода нематик — смектик А (N—S_A) [159—161], а также дают вклад в наблюдаемое смещение спектра примесного поглощения ЖК при этом переходе [135,162]. Максимальному использованию информации, заключенной в известных значениях S, G, τ, σ и $\varkappa$, отвечает функция распределения

$$f(\theta, \psi, Z) = \frac{1}{Z_0}\exp\left(\lambda_P P_2 + \lambda_D D + \right.$$
$$\left. + \lambda_\sigma P_2\cos\varepsilon + \lambda_\varkappa D\cos\varepsilon + \lambda_\tau\cos\varepsilon\right), \tag{1.4.3}$$

которая совпадает по форме с получаемой в рамках среднеполевой молекулярно-статистической теории чистых и примесных смектиков А с двуосными молекулами [135, 161].

Взаимосвязь конформационных, ориентационных и трансляционных степеней свободы молекул в мезофазе проявляется в зависимости

одночастичной функции распределения $f(\varphi_q, \Omega, \mathbf{r})$ от конформационного состояния, ориентации и положения молекул. Для одноосных неполярных смектиков А, состоящих из молекул с одной актуальной степенью свободы внутреннего вращения и $f(\varphi) = f(-\varphi)$, можно записать

$$f(\varphi, \theta, \psi, Z) = \sum_{Lmkq}\frac{2L+1}{2\pi^2 d(1+\delta_{k0})(1+\delta_{q0})} f_{Lmkq} D^L_{0m}(\theta, \psi)\cos k\varepsilon\cos q\varphi, \tag{1.4.4}$$

где $L = 0, 2, 4, \ldots$; $-L \leqslant m \leqslant L$; $k, q = 0, 1, 2, \ldots$. Дополнительные ограничения на индексы m и q налагаются симметрией фрагмента, с которым связана молекулярная система координат, и симметрией потенциала $U(\varphi)$ [82, 163]. Коэффициенты разложения

$$f_{Lmkq} = \langle D^{L*}_{0m}(\theta, \psi)\cos k\varepsilon\cos q\varphi\rangle \tag{1.4.5}$$

представляют собой смешанные параметры молекулярной упорядоченности. При $L = k = 0$, $k = q = 0$ и $L = q = 0$ они являются соответственно чисто конформационными, ориентационными и трансляционными. Параметры порядка с $k = 0$ и $L = 0$ характеризуют корреляцию конформационного состояния молекул с их пространственной ориентацией и положением на оси Z. Ограниченное число известных из эксперимента параметров f_{Lmkq} позволяет восстановить функцию распределения в виде

$$f(\varphi, \theta, \psi, Z) = \frac{1}{Z_0}\exp\left[\sum_{Lmkq}\lambda_{Lmkq} D^L_{0m}(\theta, \psi)\cos k\varepsilon\cos q\varphi\right]. \tag{1.4.6}$$

Частные функции распределения $f(\varphi)$, $f(\theta)$ и $f(Z)$ получаются из $f(\varphi, \theta, \psi, Z)$ интегрированием по остальным переменным аналогично (1.3.29), (1.3.31). Наличие в (1.4.6) слагаемых, перекрестных по разным переменным, приводит к взаимной зависимости параметров порядка f_q, $\langle D^L_{0m}\rangle$ и τ_k, что отражает взаимосогласованный характер молекулярных и структурных превращений в ЖК.

1.5. Флуктуации директора и измеряемые параметры порядка

Длинноволновые поперечные флуктуации локальных направлений $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ относительного среднего направления директора $\mathbf{n}_0$ в однородно ориентированном образце аномально сильны во всей области темпера-

тур нематической фазы и оказывают заметное влияние на измеряемые параметры ориентационной упорядоченности молекул. Во-первых, это проявляется в деполяризации проходящего через нематик света (поглощаемого, излучаемого или рассеиваемого молекулами среды) за счет многократного рассеяния на локальных неоднородностях тензора диэлектрической проницаемости, индуцированных флуктуациями $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ [1]. Экспериментально этот эффект исключается при экстраполяции зависимостей дихроизма $N(d)$ полос поглощения или степеней деполяризации $R_{ik}(d)$ полос комбинационного рассеяния света [111, 116] и флуоресценции [164], измеренных при различных толщинах образца d, к значению $d = 0$. Во-вторых, локальные отклонения $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ от $\mathbf{n}_0$ приводят к различию функций ориентационного распределения молекул $f(\Omega)$ и $F(\Omega)$ относительно $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{n}_0$, а также к различию измеряемых и микроскопических значений $\langle D^L_{0m}(\Omega)\rangle$.

Для одноосных молекул функция $F(\cos\beta)$ ориентационного распределения относительно $\mathbf{n}_0$ связана с функцией $f(\cos\theta)$ соотношением [165]

$$F(\cos\beta) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^1 dn_\perp D(n_\perp) f(\cos\theta), \qquad (1.5.1)$$

$$\cos\theta = \sqrt{1 - n_\perp^2}\cos\beta + n_\perp \sin\beta\cos\alpha. \qquad (1.5.2)$$

Определение входящих сюда углов показано на рис. 1.10, $n_\perp$ — проекция вектора $\mathbf{n}$ на плоскость $xy \perp \mathbf{n}_0$, $n_\perp^2 = n_x^2 + n_y^2$. Функция распределения $D(n_\perp)$ имеет вид

$$D(n_\perp) = n_\perp \exp[-n_\perp^2/2\sigma] \Big/ \int_0^1 dn_\perp n_\perp \exp[-n_\perp^2/2\sigma] \qquad (1.5.3)$$

со среднеквадратичной флуктуацией

$$\sigma = \langle n^2_{x,y}\rangle_{\mathbf{n}} = \frac{k_B T}{2\pi^2 K}(q_{\max} - q_{\min}), \qquad (1.5.4)$$

рассчитанной в рамках континуальной теории нематической фазы в одноконстантном приближении $K \approx (K_1 + K_2 + K_3)/3$ для модулей K_i упругой деформации нематического ЖК. Здесь скобки $\langle\ldots\rangle_{\mathbf{n}}$ означают усреднение по ориентациям $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ относительно $\mathbf{n}_0$. Минимальный волновой вектор $q_{\min} = 2\pi/d$ фурье-компонент $n_i(\mathbf{q})$ ограничен размером образца d, а максимальный $q_{\max} \approx 2\pi/L_{\min}$ — пределом применимости

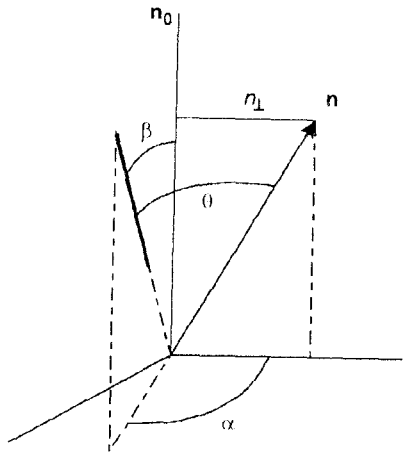


Рис. 1.10. Относительная ориентация векторов $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, $\mathbf{n}_0$ и молекулы.

континуальной теории. Среднеквадратичное отклонение $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ от $\mathbf{n}_0$ характеризуется величиной $\langle\sin^2\delta\rangle_{\mathbf{n}} = 2\sigma$ и существенно зависит от параметра теории $q_{\max}$, величина которого остается дискуссионной [166—168]. Требование $\langle\sin^2\delta\rangle_{\mathbf{n}} << 2/3$, выражающее наличие ориентационной упорядоченности направлений $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ относительно $\mathbf{n}_0$, дает $L_{\min} >> (3k_B T/\pi K)$. Отсюда при $T = 300$ K, $K = 10^{-6}$ дин и $q_{\min} = 0$ получаем $L_{\min} >> 4$ Å $\approx \xi_0$.

С хорошим приближением $K \sim S^2$ [1] и из (1.5.4) следует зависимость

$$\langle\delta^2(T)\rangle_{\mathbf{n}} = \langle\delta^2(T_{NI})\rangle_{\mathbf{n}} \frac{T}{T_{NI}}\left[\frac{S(T_{NI})}{S(T)}\right]^2, \qquad (1.5.5)$$

которая хорошо описывает изменение экспериментальных значений $\langle\delta^2\rangle_{\mathbf{n}}$ в нематической фазе [169]. При известной функциональной зависимости $f(\cos\theta)$ соотношения (1.5.1)—(1.5.5) позволяют выяснить влияние $\langle\delta^2\rangle_{\mathbf{n}}$ на функцию $F(\cos\beta)$ и ее моменты $\langle P_L(\cos\beta)\rangle$. Это было реализовано [111, 165] для функции $f_{MS}(\cos\theta)$ типа (1.3.9) с $\lambda_4 = 0$ и $\lambda_2 = 4.54\, ST_{NI}/T$, которая соответствует теории Майера — Заупе [1]. При $S(T_{NI}) = 0.429$ и соответствующем эксперименту [169] значении $\sqrt{\langle\delta^2(T_{NI})\rangle_{\mathbf{n}}}\,(180^\circ/\pi) = 10^\circ$ параметр теории $\gamma = \pi^2\langle\delta^2(T_{NI})\rangle_{\mathbf{n}} S^2(T_{NI}) = 0.055$ [111, 165]. Данные табл. 1.9 показывают влияние флуктуаций директора на значения параметров $\langle P_{2,4}(\cos\beta)\rangle$.

В обычной экспериментальной ситуации зависимость $f(\cos\theta)$ не известна и при учете цилиндрической симметрии локальных направлений $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ относительно $\mathbf{n}_0$ можно записать

$$\langle P_L(\cos\beta)\rangle = \langle P_L(\cos\theta)\rangle\langle P_L(\cos\delta)\rangle_{\mathbf{n}}. \qquad (1.5.6)$$

Таблица 1.9

Параметры порядка $P_{2,4}(\cos\beta)$, рассчитанные по формулам (1.5.1) — (1.5.5) (*a*) [111, 165] и (1.5.5.) — (1.5.7) (*b*) с функцией распределения $f_{MS}(\cos\theta)$

T/T_{NI}	$\langle P_2(\cos\theta)\rangle_{MS}$ $\gamma = 0$	$\langle P_2(\cos\beta)\rangle$ $\gamma = 0.055$		$\langle P_4(\cos\theta)\rangle_{MS}$ $\gamma = 0$	$\langle P_4(\cos\beta)\rangle$ $\gamma = 0.055$	
		a	*b*		*a*	*b*
0.999	0.433	0.413	0.414	0.122	0.105	0.104
0.990	0.465	0.447	0.447	0.141	0.124	0.123
0.945	0.563	0.549	0.549	0.211	0.194	0.193
0.908	0.615	0.602	0.603	0.256	0.239	0.239

С учетом реальной малости $\langle\delta^2\rangle_{\mathbf{n}} \ll 1$ во всей области нематической фазы [169] можно ограничиться в $\langle P_L(\cos\delta)\rangle_{\mathbf{n}}$ линейными по $\langle\delta^2\rangle_{\mathbf{n}}$ членами, что дает

$$\langle P_L(\cos\beta)\rangle = \langle P_L(\cos\theta)\rangle\left[1 - \frac{1}{4}L(L+1)\langle\delta^2\rangle_{\mathbf{n}}\right]. \qquad (1.5.7)$$

Как видно из табл. 1.9, результаты использования формул (1.5.1) — (1.5.5) [111, 165] и (1.5.5) — (1.5.7) совпадают, однако в последнем случае для оценки поправок к экспериментальным значениям $\langle P_L(\cos\beta)\rangle$ не требуется информация о функции $f(\cos\theta)$. Формула (1.5.7) применима к собственным и примесным молекулам ЖК, причем для последних при низких значениях S поправкой на флуктуации директора можно пренебречь. Для двуосных молекул каждая из компонент $S_{xx}(\theta, \psi)$ и $S_{yy}(\theta, \psi)$ в (1.3.16) перенормируется флуктуациями директора аналогично величине $S_{zz} = S$, поэтому $G^{(\beta)} = G^{(\theta)}(1 - 3\langle\delta^2\rangle_{\mathbf{n}}/2)$.

Отметим нетривиальное влияние флуктуаций директора на измеряемые значения дисперсий $\Delta_{mn}^{(\beta)}$(1.3.4). С учетом (1.5.7) получаем

$$\Delta_{22}^{(\beta)} = \Delta_{22}^{(\theta)} + \frac{3}{7}\langle\delta^2\rangle_{\mathbf{n}}(7S^2 - S - 6\langle P_4\rangle), \qquad (1.5.8)$$

и знак поправки к $\Delta_{22}^{(\theta)}$ зависит от соотношения параметров S и $\langle P_4\rangle$. На нижнем пределе $\langle P_4\rangle$ в (1.3.6) величина

$$\Delta_{22}^{(\beta)} = \langle\delta^2\rangle_{\mathbf{n}}(1 - S)(1 + 2S)$$

отлична от нуля только вследствие флуктуаций директора. На верхнем пределе $\langle P_4\rangle$ в (1.3.6) флуктуации директора снижают величину

$$\Delta_{22}^{(\beta)} = [1 - 3\langle\delta^2\rangle_{\mathbf{n}}](1 - S)(1 + 2S)/2.$$

В рамках теории Майера — Заупе при $S > 0.33$ ($S < 0.33$) выполняется неравенство $\Delta_{22}^{(\beta)} > \Delta_{22}^{(\theta)}$ ($\Delta_{22}^{(\beta)} < \Delta_{22}^{(\theta)}$).

В предельном варианте континуальной теории нематиков с одноосными молекулами [170, 171] предполагается, что $S(\mathbf{r}) = 1$ и направление $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ совпадает с осью молекулы, а причина макроскопической ориентационной разупорядоченности молекул относительно $\mathbf{n}_0$ целиком сводится к тепловым флуктуациям $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Значения $\langle P_L\rangle$ находятся по формуле [170]

$$\langle P_L\rangle = \exp\left[-\frac{1}{4}L(L+1)\frac{k_BT}{\pi^2K}\left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{1/3}\right], \qquad (1.5.9)$$

где эффективный модуль упругости K записывается выражением

$$\frac{2}{K} = \left[\frac{1}{K_2(K_3 - K_2)}\right]^{1/2}\operatorname{arctg}\left(\frac{K_3 - K_2}{K_2}\right)^{1/2} + \left[\frac{1}{K_1(K_3 - K_1)}\right]^{1/2}\operatorname{arctg}\left(\frac{K_3 - K_1}{K_1}\right)^{1/2},$$

N — число молекул в объеме V образца. Для реальных термотропных нематиков это значение K несущественно отличается от фигурирующего в (1.5.4). Для МВВА величина $q_{\max} = (6\pi^2N/V)^{1/3}$ соответствует масштабу $L_{\min} \approx 12\text{Å} = 2\xi_0$, что близко к корреляционному радиусу флуктуаций S вдали от T_{NI} (п. 1.1.6). Естественно, что выражение (1.5.9) дает удовлетворительные оценки S и зависимости $S(T)$ вдали от T_{NI} [170, 171], где корреляционный радиус ξ мал. Значения $\langle P_L\rangle$ можно представить в виде

$$\langle P_L\rangle = S^{L(L+1)/6}, \qquad (1.5.10)$$

удобном для экспериментальной проверки и расчета дисперсий (1.3.5). Определяемая этой формулой зависимость $\langle P_4\rangle$ от S при $S > 0.1$ совпадает с той же для функции распределения (1.3.15) (кривая *3* на рис. 1.8) и для ряда объектов хорошо согласуется с экспериментом во всем интервале мезофазы [172] (см. далее п. 3.9.2). Зависимости $\Delta_{mn}(S)$, полученные в формулах (1.3.5) и (1.5.10), близки к таким же, рассчитанным с функцией распределения (1.3.9) при $\lambda_4 = 0$ [112].

На примере сочетания различных типов ориентационного упорядочения молекул относительно локального и макроскопического директора хорошо видна иерархия уровней структурной организации нематических ЖК. В случае двуосных молекул анизотропная часть

$T_{ij}^{a(m)} = T_{ij} - \overline{T}\delta_{ij}$ молекулярного тензора второго ранга связана с анизотропной частью этого тензора $\langle T_{\alpha\beta}^{a}\rangle_{V(\mathrm{r})}^{\mathbf{n}}$, усредненной по молекулярным ориентациям в пределах корреляционного объема $V(\mathrm{r})$ в системе локального директора $\mathbf{n}(\mathrm{r})$, следующим соотношением [1]:

$$\langle T_{\alpha\beta}^{a}\rangle_{V(\mathrm{r})}^{\mathbf{n}} = \frac{2}{3} S_{\alpha\beta,\,ij}^{\mathbf{n},m} T_{ij}^{a(m)}, \tag{1.5.11}$$

где матрица

$$S_{\alpha\beta,\,ij}^{\mathbf{n},m} = \frac{1}{2}\langle 3R_{\alpha i}^{\mathbf{n},m} R_{\beta j}^{\mathbf{n},m} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}\rangle \tag{1.5.12}$$

выражается через элементы $R_{\alpha i}^{\mathbf{n},m}$ матрицы $\mathbf{R}$, связывающей компоненты вектора A_i в молекулярной системе координат с компонентами A_α этого вектора в системе координат локального директора $\mathbf{n}(\mathrm{r})$: $\mathbf{A}^{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{R}}\mathbf{A}^{(m)}$. Если тензор $\mathbf{T}^{(m)}$ диагонален в молекулярной системе, то (1.5.11) можно переписать в форме

$$\langle T_{\alpha\beta}^{a}\rangle_{V(\mathrm{r})}^{\mathbf{n}} = \frac{2}{3} S_{\alpha\beta,zz}^{\mathbf{n},m}\Delta T + \frac{1}{3}\left(S_{\alpha\beta,xx}^{\mathbf{n},m} - S_{\alpha\beta,yy}^{\mathbf{n},m}\right)\Delta T', \tag{1.5.13}$$

где использованы обозначения:

$$\Delta T = T_{zz} - (T_{xx} + T_{yy})/2, \quad \Delta T' = T_{xx} - T_{yy}. \tag{1.5.14}$$

Для двуосных молекул, образующих локально-одноосный нематик, из (1.5.11) следует

$$\langle \Delta T\rangle_{V(\mathrm{r})}^{\mathbf{n}} = S_{ij}^{m,\mathbf{n}} T_{ij}^{a(m)}, \tag{1.5.15}$$

где матрица

$$S_{ij}^{m,\mathbf{n}} = \frac{1}{2}\langle 3n_i(\mathrm{r})n_j(\mathrm{r}) - \delta_{ij}\rangle_{V(\mathrm{r})} \tag{1.5.16}$$

выражается через компоненты $n_i(\mathrm{r})$ локального директора в молекулярной системе координат. Эта матрица локального ориентационного порядка молекул эквивалентна матрице Заупе (1.3.1). В собственной системе координат матрицы $S_{ij}^{m,\mathbf{n}}$ или тензора $T_{ij}^{a(m)}$ равенство (1.5.15) имеет следующий вид:

$$\langle \Delta T\rangle_{V(\mathrm{r})}^{\mathbf{n}} = S\Delta T + \frac{1}{2} G\Delta T'. \tag{1.5.17}$$

Для одноосных молекул, образующих локально-двуосный нематик типа $\mathrm{N_b}$ (рис. 1.1), из (1.5.13) вытекает

$$\langle T_{\alpha\beta}^{a}\rangle_{V(\mathrm{r})}^{\mathbf{n}} = \frac{2}{3} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{n},m}\Delta T, \tag{1.5.18}$$

где матрица

$$S_{\alpha\beta}^{\mathbf{n},m} \equiv S_{\alpha\beta,\,zz}^{\mathbf{n},m} = \frac{1}{2}\langle 3l_\alpha l_\beta - \delta_{\alpha\beta}\rangle_{V(\mathrm{r})} \tag{1.5.19}$$

выражается через компоненты l_α единичного вектора $\boldsymbol{l}$ оси аксиальной симметрии молекулы в системе директора.

В лабораторной системе координат величина $\langle T_{\alpha\beta}^{a}\rangle_{\mathrm{lab}}$ связана с $T_{ij}^{a(m)}$ следующим образом:

$$\langle T_{\alpha\beta}^{a}\rangle_{\mathrm{lab}} = \frac{2}{3} S_{\alpha\beta,\,ij}^{l,m} T_{ij}^{a(m)} = \frac{4}{9} S_{\alpha\beta,\,\varepsilon\sigma}^{l,\mathbf{n}} S_{\varepsilon\sigma,\,ij}^{\mathbf{n},m} T_{ij}^{a(m)}, \tag{1.5.20}$$

где использовано приближение независимости флуктуаций молекулярной ориентации относительно $\mathbf{n}(\mathrm{r})$ и флуктуаций $\mathbf{n}(\mathrm{r})$ относительно лабораторной системы. Согласно работе [167], отметим некоторые следствия (1.5.20).

1. Макроскопически двуосная фаза с локальным двуосным ориентационным порядком одноосных молекул:

$$\langle T_{\alpha\beta}^{a}\rangle_{\mathrm{lab}} = \frac{4}{9} S_{\alpha\beta,\varepsilon\sigma}^{l,\mathbf{n}} S_{\varepsilon\sigma}^{\mathbf{n},m}\Delta T. \tag{1.5.21}$$

2. Одноосная фаза с локальным двуосным порядком одноосных молекул:

$$\langle \Delta T\rangle_{\mathrm{lab}} = \frac{2}{3} S_{\alpha\beta}^{l,\mathbf{n}} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{n},m}\Delta T, \tag{1.5.22}$$

где матрица

$$S_{\alpha\beta}^{l,\mathbf{n}} = \frac{1}{2}\langle 3n_\alpha(\mathrm{r})n_\beta(\mathrm{r}) - \delta_{\alpha\beta}\rangle \tag{1.5.23}$$

характеризует макроскопическую упорядоченность директора $\mathbf{n}(\mathrm{r})$ в лабораторной системе. Диагональная форма матрицы $S_{\alpha\beta}^{l,\mathbf{n}}$ имеет вид

$$S^{l,\mathbf{n}} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(Q-P) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(Q+P) & 0 \\ 0 & 0 & Q \end{bmatrix}, \qquad (1.5.24)$$

здесь параметры Q и P характеризуют соответственно степень одно- и двуосной упорядоченности директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ в лабораторной системе XYZ и в одноконстантном приближении записываются выражениями:

$$Q = S^{l,\mathbf{n}}_{ZZ} = 1 - \frac{3}{2}\langle n^2_X(\mathbf{r}) + n^2_Y(\mathbf{r})\rangle_{\mathbf{n}} =$$

$$= 1 - \frac{3k_BTq_{\max}}{2\pi^2K}, \qquad (1.5.25)$$

$$P = \frac{3}{2}\langle n^2_X(\mathbf{r}) - n^2_Y(\mathbf{r})\rangle_{\mathbf{n}}. \qquad (1.5.26)$$

3. Двуосная фаза с локальным одноосным порядком двуосных молекул:

$$\langle T^a_{\alpha\beta}\rangle_{\text{lab}} = \frac{2}{3} S^{l,\mathbf{n}}_{\alpha\beta} S^{m,\mathbf{n}}_{ij} T^{a(m)}_{ij}. \qquad (1.5.27)$$

4. Одноосная фаза с локальным одноосным порядком двуосных молекул:

$$\langle \Delta T\rangle_{\text{lab}} = S^{l,\mathbf{n}}_{ZZ} S^{m,\mathbf{n}}_{ij} T^{a(m)}_{ij}. \qquad (1.5.28)$$

Сравнение этого выражения с (1.5.15) и (1.5.17) показывает, что параметры S и G перенормируются одинаково при переходе от локальной к лабораторной системе координат.

5. Одноосная фаза с локальным одноосным порядком одноосных молекул:

$$\langle \Delta T\rangle_{\text{lab}} = S^{l,\mathbf{n}}_{ZZ} S^{\mathbf{n},m}_{zz} \Delta T. \qquad (1.5.29)$$

Это выражение эквивалентно формуле (1.5.6) при $L = 2$.

1.6. Двуосные ЖК

1.6.1. Нематики

Для двуосных нематиков типа N_b и N_{Db} с точечной группой симметрии D_{2h} все симметричные тензоры второго ранга $T_{\alpha\beta}$ диагональны в одной лабораторной системе координат, оси которой X, Y, Z совпадают с ортами $\mathbf{m}$, $\mathbf{l}$, $\mathbf{n}$ (см. рис. 1.1). Для молекул с точечной группой симметрии не ниже D_{2h}, D_2 или C_{2v} матрицы $S_{\alpha\alpha,ij}$ (1.5.12) при всех $\alpha = X, Y, Z$ диагональны в одной молекулярной системе (xyz). В этом случае параметры $\langle D^L_{nm}\rangle$ удовлетворяют соотношениям $\langle D^L_{nm}\rangle = \langle D^L_{-nm}\rangle = \langle D^L_{n-m}\rangle$ с четными L, n и m, так что при $L = 2$ имеется четыре независимых действительных микроскопических параметра порядка [127, 173—175]:

$$S = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle, \quad G = \frac{3}{2}\langle \sin^2\theta\cos 2\psi\rangle,$$

$$R = \frac{3}{2}\langle \sin^2\theta\cos 2\Phi\rangle = \sqrt{3/2}\langle D^2_{20} + D^2_{-20}\rangle, \qquad (1.6.1)$$

$$C = \frac{3}{2}\langle (1+\cos^2\theta)\cos 2\Phi\cos 2\psi - 2\cos\theta\sin 2\Phi\sin 2\psi\rangle =$$

$$= \frac{3}{2}\langle D^2_{22} + D^2_{2-2} + D^2_{-22} + D^2_{-2-2}\rangle.$$

Они связаны с компонентами $S_{\alpha\alpha,ij}$ следующими соотношениями [Прил. 4]:

$$G = S_{ZZ,xx} - S_{ZZ,yy}, \quad R = S_{XX,zz} - S_{YY,zz},$$

$$C = S_{XX,xx} - S_{YY,xx} - S_{XX,yy} + S_{YY,yy}. \qquad (1.6.2)$$

Параметр порядка R описывает двуосность упорядочения проекций продольных осей молекул z на плоскость XY. Поскольку $\Sigma_\alpha S_{\alpha\alpha,zz} = 0$ и направление оси Z соответствует наибольшей из компонент $S_{\alpha\alpha,zz}$, при S, $R > 0$ на плоскости $(S; R)$ физически допустимые значения R лежат внутри ориентационного треугольника с координатами вершин (0; 0), (0.25; 0.75) и (1; 0). Сторона треугольника $R = 3S$ в интервале $0 < S \leqslant 0.25$ соответствует равенству $S_{XX,zz} = S_{ZZ,zz} \equiv S$, а сторона $R = 1 - S$ в интервале $0.25 \leqslant S < 1$ — совпадению плоскостей zZ и XZ.

Одночастичная функция распределения $f(\Phi, \theta)$ двуосного нематика с одноосными молекулами (или при $G = C = 0$) имеет вид (1.3.19) с заменой $D(\theta, \psi)$ и λ_D на $r(\theta, \Phi)$ и λ_r с $R \equiv \langle r(\theta, \Phi)\rangle$. Значения λ_r ограничены интервалом $0 \leqslant \lambda_r \leqslant \lambda_P$, верхний предел которого соответствует сторонам ориентационного треугольника. Формулы (1.3.18)—(1.3.21) остаются верными при замене $D(\theta, \psi)$ и λ_D на $r(\theta, \Phi)$ и λ_r. Известным термотропным двуосным нематикам типа N_b соответствуют низкие значения λ_r/λ_P и параметра порядка R при высоких значениях S [176—178]. Исследование двуосности ориентационного упорядочения нематиков N_b с использованием одноосных примесных молекул затруднительно. При замене $D(\theta, \psi)$ и λ_D на $r(\theta, \Phi)$ и λ_r функция распределения $f(\theta, \Phi, Z)$ (1.4.3) описывает ориентационную упорядоченность молекул в гипотетическом двуосном смектике A_{b1}, состоящем из одноосных структурных единиц [179]. Макроскопическим параметром порядка двуосного нематика с одноосными молекулами является симметричный бесследовой тензор [Прил. 4]

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} S(3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} R(m_\alpha m_\beta - l_\alpha l_\beta), \qquad (1.6.3)$$

выраженный через компоненты единичных векторов $\mathbf{m}$, $\mathbf{l}$, $\mathbf{n}$ (рис. 1.1) в произвольной системе координат.

Параметр порядка C характеризует различие в ориентационной упорядоченности поперечных молекулярных осей x, y относительно осей X, Y и обращается в нуль при свободном вращении молекул вокруг их продольных осей. На плоскости $(S; C)$ при $S, C > 0$ физически допустимые значения C лежат внутри четырехугольника с координатами вершин (0; 0), (0.25; 2.25), (1; 3) и (1; 0). Стороне $G = R = 3S$ ориентационных треугольников для параметров G и R в интервале $0 < S \leqslant 0.25$ соответствует зависимость $C = 9S$. С использованием выражений (П4.12) можно записать

$$C = 2(S_{YY,\,yy} - S_{XX,\,yy}) - R. \qquad (1.6.4)$$

При совпадении молекулярных плоскостей xz с плоскостью XZ, или при $\Phi = \psi = 0$, отсюда следует зависимость $C = S + 2$, которая соответствует зависимостям $G = R = 1 - S$ в интервале $0.25 \leqslant S \leqslant 1$. При $S = 1$ и $G = R = 0$ параметр $C = 3$ имеет максимальное значение. Поскольку при высоких значениях S имеет место неравенство $C >> R$, параметр порядка C является более предпочтительным индикатором двуосности среды, чем отношение $\eta = R/S$, обычно измеряемое методом ЯМР [176, 177]. Надежно фиксируемая по коноскопическим наблюдениям оптическая двуосность фазы N_b соединения 2 (n = 6) из табл. 1.4 [47, 50] соответствует значениям $\eta < 0.1$, выходящим за пределы экспериментальной точности метода ЯМР [176]. При использовании $C \equiv \langle c(\Phi, \theta, \psi)\rangle$ можно представить функцию ориентационного распределения нематика N_b с двуосными молекулами симметрии D_{2h} в следующем виде [173, 175]:

$$f(\Phi, \theta, \psi) = \frac{1}{Z} \exp\{\lambda_P P_2(\cos\theta) + \lambda_D D(\theta, \psi) + \lambda_r r(\theta, \Phi) + \lambda_c c(\Phi, \theta, \psi)\}. \qquad (1.6.5)$$

При наличии молекулярной двуосности в дополнение к (1.6.3) имеется еще один макроскопический параметр порядка

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} G(3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} C(m_\alpha m_\beta - l_\alpha l_\beta). \qquad (1.6.6)$$

В рамках теории Ландау [127, 128], учитывающей полный набор инвариантов матрицы $S_{\alpha\beta, ij}$ или матриц $S_{\alpha\beta}$ и $Q_{\alpha\beta}$, предсказана возможность существования двуосных фаз N_{b1} с $G = C = 0$ и N_{b2} со всеми отличными от нуля параметрами порядка S, G, R и C. Структуры N_{b1} и N_{b2} различаются точечными группами симметрии $C_{\infty v}$ и C_{2v} корреляционной функции $\rho(1, 2 \mid 3)$ [п. 1.3.2]. Теория предсказывает фазовые диаграммы либо с фазами N_{u1} и N_{b1}, либо с фазами N_{u2} и N_{b2}. В обоих случаях фазовые переходы N_{u1} — N_{b1} и N_{u2} — N_{b2} являются переходами второго рода, а изотропная фаза отделена от N_{b1} или N_{b2} линией (а не изолированной критической точкой [3, 12, 18, 173]) переходов первого рода. Это соответствует эксперименту [49]. Рефрактометрия и магнитные измерения не позволяют выяснить, к какому типу (N_{b1} или N_{b2}) относятся известные двуосные нематические фазы в термотропных и лиотропных ЖК [50, 180, 181].

Кроме параметров порядка (1.6.1) молекул как целого, двуосность молекулярного упорядочения относительно лабораторной системы координат можно характеризовать параметрами ориентационной упорядоченности отдельных направлений (валентных связей, межатомных векторов, дипольных моментов переходов в колебательном или электронном спектрах), связанных с молекулярными фрагментами и заданных единичными векторами d_k. По аналогии с (1.5.19) введем матрицу упорядоченности

$$S^{(k)}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\langle 3d^{(k)}_\alpha d^{(k)}_\beta - \delta_{\alpha\beta}\rangle, \qquad (1.6.7)$$

выраженную через компоненты $d_\alpha^{(k)}$ вектора $\boldsymbol{d}_k$ в лабораторной системе. В собственной системе координат каждая матрица $S_{\alpha\beta}^{(k)}$ характеризуется двумя независимыми компонентами:

$$U_k = S_{ZZ}^{(k)} = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\alpha_k - 1\rangle,$$

$$B_k = S_{XX}^{(k)} - S_{YY}^{(k)} = \frac{3}{2}\langle \sin^2\alpha_k \cos 2\gamma_k\rangle, \qquad (1.6.8)$$

где $\alpha_k(\gamma_k)$ — угол между осью Z и $\boldsymbol{d}_k$ (осью X и проекцией вектора $\boldsymbol{d}_k$ на плоскость XZ). Для векторов $\boldsymbol{d}_k$, параллельных оси z молекулярной системы координат, угол γ_k совпадает с углом Эйлера Ф. Для мезофаз с точечной группой симметрии не ниже C_{2v}, D_2, D_{2h} все матрицы $S_{\alpha\beta}^{(k)}$ диагонализуются в одной лабораторной системе координат и параметры (1.6.8) связаны с параметрами (1.6.1) следующими выражениями [Прил. 4]:

$$U = SS_\beta + \frac{1}{3}GG_{\beta\varphi}, \quad B = RS_\beta + \frac{1}{3}CG_{\beta\varphi}. \qquad (1.6.9)$$

Здесь использованы обозначения:

$$S_\beta = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1), \quad G_{\beta\varphi} = \frac{3}{2}\sin^2\beta\cos 2\varphi, \qquad (1.6.10)$$

ориентация вектора $\boldsymbol{d}$ в молекулярной системе задана полярным углом β (азимутальным углом φ) между осью z и $\boldsymbol{d}$ (осью x и проекцией $\boldsymbol{d}$ на плоскость xy).

1.6.2. Холестерики и хиральные нематики

В холестерическом или хиральном нематическом ЖК физически выделенные направления директора $\mathbf{n} \parallel Z$ квазинематического слоя и волнового вектора $\mathbf{q}_0 \parallel X$ спирального закручивания обусловливают локальную фазовую двуосность, которая проявляется, в частности, в двуосности тензора $\varepsilon(\mathbf{r})$ диэлектрической проницаемости и матрицы $S_{\alpha\beta,ij}$ (1.5.12). При точечной группе симметрии D_2 квазинематического слоя все симметричные тензоры второго ранга и матрицы $S_{\alpha\beta,ii}$ диагонализуются в лабораторной системе координат XYZ. Для хиральных молекул с той же группой симметрии матрица $S_{\alpha\beta,ij}$ имеет блочно-диагональную форму $S_{\alpha\alpha,ii}$ и ориентационная упорядоченность молекул в квазинематическом слое характеризуется параметрами (1.6.1).

Фазовая двуосность холестериков была предсказана в рамках молекулярно-статистической [182, 183] и феноменологической [184] теорий, а впервые экспериментально обнаружена при коноскопических исследованиях смеси холестерил-пеларгоната с холестерил-олеатом на хорошо ориентированных образцах [57]. Параметры порядка (1.6.1) в холестерических ЖК непосредственно связаны с характером фазового перехода Ch—I, величиной и температурной зависимостью шага P холестерической спирали [56, 183—193].

Двуосность матрицы $S_{\alpha\beta,ij}$, целиком сводимая к $R \neq 0$ в предположении $G = C = 0$, была обнаружена методом ЯМР [194—197] в хиральной нематической фазе МВВА с примесью оптически активного соединения **2** из табл. 1.5. Параметр $R > 0$ возрастает как по мере приближения к точке T_{ChI} перехода Ch—I, так и с уменьшением шага спирали P. Первое следует также из результатов [57] и рис. 1.9 для зависимости $R(S)$ при $S > S(T_{\mathrm{ChI}}) \approx 0.3 \div 0.4$. В эксперименте отношение $\eta/\eta(T_{\mathrm{ChI}})$, где $\eta = R/S$, является универсальной функцией приведенной температуры T/T_{ChI}. Эти факты хорошо объясняются теорией [190—192], которая предсказывает также отрицательное значение R в механически закрученной нематической фазе [190].

Однако имеются и существенные расхождения между теорией и экспериментом. Последний обнаруживает зависимость $R(P)$ только для холестерических ЖК с большими значениями P и переходом Ch—I. При малых P и наличии перехода Ch—BP в голубую фазу (BP) зависимость $R(P)$ не наблюдается. Большие экспериментальные значения $\eta(T_{\mathrm{ChBP}}) \approx 0.35$ на один-два порядка расходятся с теоретическими оценками [190, 192], основанными на реальных значениях P и упругих модулей холестерического ЖК. Кроме того, такие значения η при $G = C = 0$ трудно согласовать с малой величиной двулучепреломления $n_Y - n_X$. Следует отметить, что неравенства $G \neq 0$ и $C \neq 0$ — такие же необходимые следствия взаимодействия хиральных молекул [182, 183, 186—188], как и $R \neq 0$ [182, 184, 190, 192]. На важную роль молекулярной двуосности известных холестерических ЖК указывает анализ экспериментальных данных [56, 189, 193].

Для света, распространяющегося вдоль оси спирали, круговой дихроизм (КД) и дисперсия оптического вращения (ДОВ) в области собственных или примесных полос поглощения существенно определяются дифракционными эффектами, которые теоретически хорошо изучены [4, 198—200] в приближении локальной одноосности тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\mathbf{r})$ и его действительной ε_R и мнимой ε_I компонент. Такой подход позволяет из экспериментальных зна-

чений КД и ДОВ оценить величину параметра порядка S [199, 201]. Однако сопоставление экспериментальных и рассчитанных в рамках данного приближения спектров КД [199] показывает существенное различие относительных значений КД как для молекулярных колебаний, поляризованных вдоль и перпендикулярно длинной оси молекулы, так и для колебаний $\nu_1 = 830$ см$^{-1}$ и $\nu_2 = 1460$ см$^{-1}$, поляризованных перпендикулярно длинной оси. Расхождение экспериментального значения КД(ν_1)/КД(ν_2) = 6 с теоретическим 1.5 в холестерическом ЖК [199] свидетельствует о заторможенном вращении молекул вокруг их продольных осей ($G \neq 0$) и локальной двуосности тензора $\varepsilon(\mathbf{r})$ ($R \neq 0$, $C \neq 0$).

1.6.3. Смектики C и C*

В смектиках C и C* с точечными группами симметрии C_{2h} и C_2 смектического слоя ось симметрии C_2 лежит в плоскости слоя и совпадает с осью Y_1 лабораторной системы координат. Эта ось общая для собственных систем координат $(XYZ)_T$ всех симметричных тензоров второго ранга $T_{\alpha\beta}$, характеризующих физические свойства данных ЖК. Ось Z_1 нормальна плоскости смектического слоя. В системе $X_1Y_1Z_1$ все симметричные тензоры второго ранга имеют отличные от нуля компоненты:

$$T_{X_1X_1} = T_{XX}\cos^2\vartheta_T + T_{ZZ}\sin^2\vartheta_T,$$

$$T_{X_1Z_1} = T_{Z_1X_1} = (T_{XX} - T_{ZZ})\sin\vartheta_T\cos\vartheta_T,$$

$$T_{Y_1Y_1} = T_{YY}, \quad T_{Z_1Z_1} = T_{XX}\sin^2\vartheta_T + T_{ZZ}\cos^2\vartheta_T, \qquad (1.6.11)$$

где угол ϑ_T характеризует наклон оси Z_T собственной системы тензора $T_{\alpha\beta}$ относительно оси Z_1 и дается выражением

$$\mathrm{tg}2\vartheta_T = \frac{2T_{X_1Z_1}}{T_{X_1X_1} - T_{Z_1Z_1}}. \qquad (1.6.12)$$

По определению [1], модуль параметра порядка смектических фаз C и C* равен $\sin\vartheta$, где ϑ — угол наклона директора $\mathbf{n} \parallel Z$ к оси Z_1 определяется по (1.6.12) компонентами параметра порядка $S_{\alpha\beta}$ (1.6.3) с $\mathbf{m} \parallel X$ и $\mathbf{l} \parallel Y$. В общем случае орты $\mathbf{n}'$, $\mathbf{m}'$ собственной системы тензора $Q_{\alpha\beta}$ (1.6.6) не совпадают с ортами $\mathbf{n}$, $\mathbf{m}$ системы тензора $S_{\alpha\beta}$. Главные оси X, Z тензоров действительной ε_R и мнимой ε_I частей

диэлектрической проницаемости также не совпадают между собой, и это различие зависит от длины световой волны и коэффициента поглощения. Следствием двуосности смектиков C, C* может быть то, что угол ϑ_l, определяемый из рентгеновских измерений слоевого периода $d \approx l\cos\vartheta_l$ и продольного размера молекул l, отличается от угла ϑ_ε наклона оси Z_ε тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\alpha\beta}$ в оптической области, определяемого из коноскопических измерений [202, 203]. В эксперименте наблюдаются оба типа соотношений: $\vartheta_l > \vartheta_\varepsilon$ и $\vartheta_l < \vartheta_\varepsilon$. Молекулярная интерпретация этих фактов как следствия различного наклона продольных осей ароматического остова и концевых цепей относительно оси Z_1 при зигзагообразной конформации молекул явно предполагает однородную ориентацию молекул во всем образце, преимущественное расположение молекул в плоскости X_1Z_1, отсутствие вращения молекул вокруг их продольных осей и жесткость концевых цепей. Строго говоря, ни одно из этих предположений не соответствует действительности, а расположение молекул в плоскости X_1Z_1 противоречит наблюдаемому соотношению $n_Y > n_X$ [67—69, 202]. Отождествление углов ϑ и ϑ_l справедливо только для жестких линейных молекул. В отличие от моноклинных молекулярных кристаллов, для смектиков C и C* разность $n_Y - n_X$ пренебрежимо мала по сравнению с разностью $n_Z - n_{XY}$, и в первом приближении можно принять собственные оси тензоров S, Q, ε_R и ε_I совпадающими.

Заторможенность вращения молекул вокруг их продольных осей и двуосность ориентационной упорядоченности молекулярных осей в системе тензоров S и Q важны для развития микроскопической теории смектиков C и C*, объяснения особенностей температурного поведения шага спирали и спонтанной поляризации смектиков C* в области фазового перехода S_C*—S_A [202, 204, 205]. Это требует учета всех параметров ориентационного порядка, допускаемых симметрией мезофазы и молекул. Для смектиков C точечная группа симметрии мезофазы C_{2h} требует равенства $\langle D^L_{nm}\rangle = \langle D^L_{-nm}\rangle$ с четными значениями L и n. Для смектиков C* должно выполняться равенство $\langle D^L_{nm}\rangle = (-1)^{L-n}\langle D^L_{-nm}\rangle$. Дополнительные ограничения на индексы L и m налагаются симметрией молекул. В частности, в смектике C при $L = 2$ для одноосных молекул имеется два независимых параметра порядка $\langle D^2_{00}\rangle$ и $\langle D^2_{20}\rangle = \langle D^2_{-20}\rangle$, или S и R, а для молекул с симметрией D_2, C_{2v} и D_{2h} полный набор независимых параметров порядка совпадает с (1.6.1). В смектике C* при $L = 2$ для хиральных молекул с сим-

метрией D_2 этот набор дополняется параметром $\langle D^2_{10}\rangle = -\langle D^2_{-10}\rangle = \langle D^{2*}_{10}\rangle$, который соответствует компонентам $T^{2,1}_{\text{lab}}$ и T_{XZ} (см. формулы (П 1.11) и (П 4.1)).

1.7. Релаксация ориентационной упорядоченности молекул

1.7.1. Иерархия времен релаксации

Иерархии характерных энергий взаимодействия в ЖК соответствует иерархия характерных периодов движения структурных единиц или времен релаксации. Электронным возбуждениям молекул отвечают периоды $\tau \approx 10^{-15}$ с, а внутримолекулярным валентным и деформационным колебаниям — $\tau_{\text{int}} \approx 10^{-13} \div 10^{-14}$ с. Торсионные колебания и реориентационные движения молекулярных фрагментов (фенильных колец, фрагментов алкильных цепей) вокруг одинарных химических связей лежат в интервале $\tau_\varphi \approx 10^{-12} \div 10^{-13}$ с.

Приходящаяся на молекулу энергия $\Delta U_{\text{ext}} \approx 0.01$ эВ анизотропного межмолекулярного взаимодействия в нематиках [206], оцененная по скрытой теплоте перехода N—I, соответствует передемпфированным межмолекулярным колебаниям с $\tau_{\text{ext}} \approx 10^{-11} \div 10^{-12}$ с. Корреляционные времена реориентационного движения молекул как целого вокруг их продольной (spinning) и поперечной (tumbling) осей лежат соответственно в областях $\tau_\parallel \approx 10^{-10} \div 10^{-11}$ и $\tau_\perp \approx 10^{-9} \div 10^{-11}$ с [207, 208]. Ориентационная диффузия молекул относительно $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ характеризуется временами релаксации $\tau_{m0} \approx 10^{-9} \div 10^{-10}$ с [209—213].

Время релаксации τ_c равновесных длинноволновых флуктуаций модуля $S(\mathbf{r})$ в пределах корреляционного объема зависит от степени близости к температуре T_{NI} перехода N—I и в изотропной фазе изменяется согласно $\tau_c \sim \eta(T)/(T - T^*)$ [12], где $\eta(T)$ — эффективный коэффициент вязкости, T^* — теоретический предел переохлаждения изотропной фазы. В изотропной фазе MBBA [214] и 8CB [215] параметр $\tau_c(T = T_{\text{NI}}) \approx 10^{-6}$ с снижается до 10^{-8} с вдали от T_{NI}. При температурах $T - T_{\text{NI}}$, соответствующих корреляционному радиусу $\xi \approx 3\xi_0$, в изотропной фазе нематиков релаксация локальных флуктуаций $S(\mathbf{r})$ с универсальным температурным поведением τ_c переходит в температурно-независимую ориентационную динамику неоднородных локальных структур (сиботактических кластеров упорядоченных молекул) с широким спектром характерных периодов $\tau \approx 10^{-9} \div 10^{-11}$ с [216, 217].

Фурье-компоненты поперечных флуктуаций директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ релаксируют с временами $\tau_{\mathbf{n}}(q) = \gamma_1/Kq^2$ [1]. При типичных для MBBA и других нематиков значениях $K = 10^{-6}$ дин и $\gamma_1 = 0.7$ П масштабам $L = (2 - 15)\xi_0$ соответствует интервал $\tau_{\mathbf{n}} \approx 10^{-10} \div 10^{-8}$ с. Поэтому вблизи T_{NI} коротковолновая коллективная динамика $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ граничит с длинноволновой динамикой релаксации флуктуаций $S(\mathbf{r})$, а вдали от T_{NI} — с молекулярной динамикой (вращательной диффузией). Макроскопическому масштабу $L \approx 1$ мкм отвечают значения $\tau_{\mathbf{n}} \approx 10^{-4}$ с.

К настоящему времени хорошо разработаны вопросы коллективной макроскопической динамики ЖК [36], характерные времена которой достаточно отделены от характерных периодов структурных изменений на более низких уровнях организации ЖК. В гораздо меньшей степени изучена динамика ЖК, связанная с анизотропной ориентационной диффузией молекул и ее зависимостью от формы [218], конформационных степеней свободы [219—221] и электронного состояния молекул [164, 222—224]. Перекрытие характерных периодов движений молекулярных фрагментов, молекул как целого и коллективных движений молекулярных групп приводит к взаимосогласованному характеру динамических и релаксационных процессов на разных уровнях структурной организации ЖК, существенно затрудняя их разделение и идентификацию.

1.7.2. Временные ориентационные корреляционные функции

Информация, необходимая для описания ориентационной динамики жестких молекул, заключена в функции распределения $P(\Omega_0; \Omega t)$, которая определяет совместную вероятность того, что молекула имеет ориентацию Ω_0 относительно $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ в момент времени $t = 0$ и ориентацию Ω в момент времени t. Знание функции $P(\Omega_0; \Omega t)$ позволяет ввести временные корреляционные функции

$$\langle \mathbf{A}(0)\mathbf{B}^*(t)\rangle = \int d\Omega_0 \mathbf{A}(\Omega_0) \int d\Omega P(\Omega_0; \Omega t)\mathbf{B}^*(\Omega) \qquad (1.7.1)$$

одночастичных свойств $\mathbf{A}(\Omega)$ и $\mathbf{B}(\Omega)$, зависящих от молекулярной ориентации, которая изменяется во времени. В равновесных условиях при неизменности молекулярных свойств во времени корреляционная функция (1.7.1) инвариантна относительно произвольного сдвига нача-

ла отсчета $t = 0$ на произвольную величину t_0. Для произвольного момента времени t действительная неотрицательная функция $P(\Omega_0; \Omega t)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int d\Omega_0 d\Omega P(\Omega_0; \Omega t) = 1 \qquad (1.7.2)$$

и следующим соотношениям:

$$\int d\Omega_0 P(\Omega_0; \Omega t) = f(\Omega_t), \quad \int d\Omega P(\Omega_0; \Omega t) = f(\Omega_0). \qquad (1.7.3)$$

Функция $P(\Omega_0; \Omega t)$ связана с функцией ориентационного распределения $f(\Omega_0)$ соотношением

$$P(\Omega_0; \Omega t) = f(\Omega_0) P(\Omega_0 \mid \Omega t), \qquad (1.7.4)$$

где $P(\Omega_0 \mid \Omega t)$ определяет вероятность того, что молекула имеет ориентацию Ω относительно $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ в момент времени t при условии ее ориентации Ω_0 при $t = 0$. При $t = 0$ и $t = \infty$ выполняются условия $P(\Omega_0 \mid \Omega t)_{t=0} = \delta(\Omega - \Omega_0)$ и $P(\Omega_0 \mid \Omega t)_{t=\infty} = f(\Omega_\infty)$, причем $f(\Omega_\infty)$ может отличаться от $f(\Omega_t)$ в (1.7.3).

Функцию $P(\Omega_0; \Omega t)$ можно представить в виде разложения по базисным функциям [225, 226]

$$P(\Omega_0; \Omega t) = \sum \frac{(2L+1)(2N+1)}{64\pi^2} \Phi^{LN}_{mn;pq}(t) D^{L*}_{mn}(\Omega_0) D^{N}_{pq}(\Omega). \qquad (1.7.5)$$

Коэффициентами разложения являются ориентационные корреляционные функции

$$\Phi^{LN}_{mn;pq}(t) = \langle D^{L}_{mn}(\Omega_0) D^{N*}_{pq}(\Omega) \rangle, \qquad (1.7.6)$$

через которые выражаются измеряемые корреляционные функции

$$\langle A^{L,m}_{\text{lab}}(0)\, B^{N,p*}_{\text{lab}}(t) \rangle = \sum_{n,q} \langle D^{L*}_{mn}(0) D^{N}_{pq}(t) \rangle A^{L,n}_{mol} B^{N,q*}_{mol} =$$

$$= \sum_{n,q} \Phi^{LN}_{mn;pq}(t) A^{L,n}_{mol} B^{N,q*}_{mol} \qquad (1.7.7)$$

молекулярных тензорных свойств A и B. Здесь $A^{L,n}$ — неприводимые компоненты тензора A ранга L в молекулярной и лабораторной системах координат [Прил. 1].

Действительность функции $P(\Omega_0; \Omega t)$ и следующее свойство матриц вращения Вигнера $D^{L*}_{mn} = (-1)^{m-n} D^{L}_{-m-n}$ дают соотношение

$$\Phi^{LN*}_{mn;pq}(t) = (-1)^{m-n+p-q} \Phi^{LN}_{-m-n;-p-q}(t), \qquad (1.7.8)$$

из которого, в частности, следует действительность функций типа $\Phi^{LN*}_{00;00}(t)$ независимо от симметрии молекул и мезофазы. При смене знака t действительная часть функций $\Phi^{LN}_{mn;pq}(t)$ остается неизменной, а знак их мнимой части меняется на противоположный.

Макроскопическая симметрия мезофазы и симметрия молекул налагают ограничения на число независимых функций (1.7.6) при фиксированных значениях L и N, а также на соотношения между индексами m и p (n и q) и допустимые значения этих индексов [225—228]. В изотропной фазе инвариантность относительно произвольных вращений лабораторной системы координат ограничивает набор корреляционных функций относительными корреляционными функциями типа $\langle D^{L}_{pq}(t) \rangle = \Sigma_m \Phi^{LL}_{mp;mq}(t)$ и связь между молекулярными тензорными свойствами разного ранга отсутствует. Одноосная симметрия мезофазы приводит к равенству $m = p$. Для молекул с симметрией D_{2h} функции $\Phi^{LN}_{mn;mq}(t) \equiv \Phi^{LN}_{mn;q}(t)$ удовлетворяют следующим соотношениям симметрии [227]:

$$\Phi^{LN}_{mn;q}(t) = (-1)^{L+N} \Phi^{LN}_{m,-n;-q}(t) = (-1)^{L+N-n-q} \Phi^{LN}_{-m,n;q}(t) =$$

$$= (-1)^{n+q} \Phi^{LN}_{mn;q}(t). \qquad (1.7.9)$$

При эффективной одноосной симметрии молекул выполняется равенство $n = q$ и функции $\Phi^{LN}_{mn}(t) \equiv \delta_{mp}\delta_{nq}\Phi^{LN}_{mn;pq}(t)$ удовлетворяют соотношениям

$$\Phi^{LN}_{mn}(t) = \Phi^{NL}_{mn}(t) = \Phi^{LN}_{-m-n}(t) = (-1)^{L+N}\Phi^{LN}_{-mn}(t). \qquad (1.7.10)$$

При $t = 0$ функции $\Phi^{LN}_{mn;q}(t)$ можно выразить в виде разложения по параметрам порядка [226]

$$\Phi^{LN}_{mn;q}(0) = (-1)^{m-q} \sum_{J=|L-N|}^{L+N} C^{J\,0}_{LmN-m} C^{J,\,n-q}_{LnN-q} \langle D^{J}_{0,n-q} \rangle =$$

$$= (-1)^{n-q} \Phi^{LN}_{-m-q;-n}(0) = \Phi^{LN}_{-m-n;-q}(0), \qquad (1.7.11)$$

где $C^{J,p+q}_{LpNq}$ — коэффициенты Клебша—Гордана [113]. Действительная часть функций $\Phi^{LN}_{mn;pq}(t)$ ограничена сверху неравенством [226]

$$|\mathrm{Re}\Phi^{LN}_{mn;pq}(t)| \leqslant \frac{1}{2}\left[\Phi^{LL}_{mn;mn}(0) + \Phi^{NN}_{pq;pq}(0)\right], \qquad (1.7.12)$$

откуда, в частности, получаем

$$|\mathrm{Re}\Phi^{LL}_{mn;mn}(t)| \leqslant \Phi^{LL}_{mn;mn}(0). \qquad (1.7.13)$$

В пределе $t = \infty$ при не зависящей от времени функции распределения $f(\Omega)$ имеем

$$\Phi^{LN}_{mn;pq}(\infty) = \langle D^{L}_{mn}\rangle \langle D^{N^*}_{pq}\rangle,$$

откуда для двуосных и одноосных молекул в одноосном ЖК следует соответственно

$$\Phi^{LN}_{mn;q}(\infty) = \langle D^{L}_{0n}\rangle \langle D^{N}_{0q}\rangle \delta_{m0}, \quad \Phi^{LN}_{mn}(\infty) = \langle P_L\rangle\langle P_N\rangle\delta_{m0}\delta_{n0}\,. \qquad (1.7.14)$$

Временная зависимость функций $\Phi^{LN}_{mn;pq}(t)$ может быть рассчитана методами молекулярной динамики [226, 229] в рамках моделей сильных столкновений [225, 230] или вращательной диффузии [175, 218, 225, 231]. В последнем случае молекулярные реориентации рассматриваются как стационарный стохастический марковский процесс в анизотропном молекулярном поле окружающих соседей с потенциалом $U(\Omega)$. Функция $P(\Omega_0 \mid \Omega t)$ — решение диффузионного уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\Omega_0 \mid \Omega t) = -\mathbf{J}\cdot\mathbf{D}^{\mathrm{r}}\left\{\mathbf{J} + \left[\mathbf{J}\frac{U(\Omega)}{k_B T}\right]\right\} P(\Omega_0 \mid \Omega t), \qquad (1.7.15)$$

где $\mathbf{J}$ — безразмерный оператор углового момента в молекулярной системе координат, а $\mathbf{D}^{\mathrm{r}}$ — тензор вращательной диффузии молекулы в той же системе. В общем случае решение уравнения (1.7.15) дает представление функций $P(\Omega_0 \mid \Omega t)$ и $\Phi^{LN}_{mn;pq}(t)$ в виде ряда экспоненциальных слагаемых с различными временами релаксации [175, 218, 225, 231]. Для одноосных молекул при типичных для нематических ЖК значениях $S \leqslant 0.7$ с хорошим приближением можно ограничиться одним слагаемым [225, 232, 233], чему соответствует выражение

$$\Phi^{LN}_{mn}(t) = \Phi^{LN}_{mn}(\infty) + \left[\Phi^{LN}_{mn}(0) - \Phi^{LN}_{mn}(\infty)\right]\exp(-t/\tau^{LN}_{mn}), \qquad (1.7.16)$$

которое является точным в предельных случаях $t = 0$ и $t = \infty$. В модели сильных столкновений при такой же форме зависимости $\Phi^{LN}_{mn}(t)$ эффективное время релаксации $\tau^{LN}_{mn} = \tau_n$ определяется только индексом n. Время релаксации τ^{LN}_{mn} в (1.7.16) можно задать выражением [225, 233]

$$\tau^{LN}_{mn} = \int_0^\infty dt\left[\Phi^{LN}_{mn}(t) - \Phi^{LN}_{mn}(\infty)\right] / \left[\Phi^{LN}_{mn}(0) - \Phi^{LN}_{mn}(\infty)\right] \qquad (1.7.17)$$

либо выражением

$$\tau^{LN}_{mn} = \left[\Phi^{LN}_{mn}(\infty) - \Phi^{LN}_{mn}(0)\right]\left[d\Phi^{LN}_{mn}(t)/dt\right]^{-1}_{t=0}\,. \qquad (1.7.18)$$

Развитый в работах [227, 234, 235] подход к решению уравнения (1.7.15) позволяет выразить производные $[d\Phi^{LN}_{mn}(t)/dt]_{t=0}$ через параметры порядка и компоненты тензора $\mathbf{D}^{\mathrm{r}}$. Например, в важном для спектральных исследований случае $L = N$ выполняется соотношение [235]

$$\left[d\Phi^{LL}_{mn}(t)/dt\right]_{t=0} = -\frac{1}{2} D^{\mathrm{r}}_{\perp}\left[(L^2 - n^2 + L - n)\Phi^{LL}_{mn+1}(0) + (L^2 - n^2 + L + n)\Phi^{LL}_{mn-1}(0)\right] - n^2 D^{\mathrm{r}}_{\parallel}\Phi^{LL}_{mn}(0). \qquad (1.7.19)$$

Вместе с (1.7.11) оно устанавливает связь τ^{LL}_{mn} с параметрами $\langle P_J\rangle$ и $D^{\mathrm{r}}_{\parallel,\perp}$, которую можно проверить экспериментально. Аналогичные выражения для производных $[d\Phi^{LN}_{mn;pq}(t)/dt]_{t=0}$ получены для одноосных и двуосных молекул примеси в двуосных нематических матрицах [175, 231].

В отличие от вращательной диффузии собственных или примесных молекул ЖК в их основном электронном состоянии, изучение возбужденных флуоресцентных примесных молекул в ЖК матрицах дает информацию о двух новых релаксационных процессах на надмолекулярном структурном уровне: релаксации ориентационной упорядоченности примесных молекул за время их жизни в возбужденном состоянии [164, 223, 236] и структурной релаксации окружающих их молекул матрицы [224, 237, 238]. Эти вопросы будут подробно рассмотрены в п. 3.10. Влияние релаксации поперечных флуктуаций директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на измеряемые ориентационные корреляционные функции для примесных молекул исследовано в работах [239—241].

Глава 2

ЛОКАЛЬНОЕ (ЭФФЕКТИВНОЕ) ПОЛЕ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ В ОДНООСНОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

2.1. Микроскопическое, макроскопическое и локальное (эффективное) поля

В оптически плотной конденсированной среде, где расстояния между молекулами сравнимы с размерами самих молекул, положение i-й молекулы характеризуется радиус-вектором

$$\mathbf{r}_i = \frac{1}{V_m}\int_{V_m} \mathbf{r}\, d^3r, \qquad (2.1.1)$$

V_m — молекулярный объем. Полное микроскопическое электрическое поле в точке $\mathbf{r}$ среды

$$E_m(\mathbf{r}) = E^{(i)}_{mol}(\mathbf{r}) + E_{out}(\mathbf{r}) \qquad (2.1.2)$$

содержит вклады от поля $E^{(i)}_{mol}(\mathbf{r})$, создаваемого i-й молекулой в данной точке, и поля $E_{out}(\mathbf{r})$, создаваемого в данной точке всеми остальными молекулами среды и внешними источниками. Действующее на молекулу i электрическое поле определяется выражением

$$E^{loc}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{V_m}\int_{V_m} E_{out}(\mathbf{r})\, d^3r \qquad (2.1.3)$$

и вследствие конечных размеров молекулы не является локальным. Используемое далее название «локальное поле» для поля $E^{loc}(\mathbf{r}_i)$ — следствие исторически сложившейся терминологии. Поле $E^{loc}(\mathbf{r}_i)$ отличается от среднего макроскопического поля в среде

$$E = \frac{1}{V}\int_{V} E_m(\mathbf{r})\, d^3r, \qquad (2.1.4)$$

получаемого в результате усреднения полного микроскопического поля $E_m(\mathbf{r})$ (2.1.2) по достаточно большому объему образца V: для кристалла — по объему элементарной ячейки, для частично упорядоченных сред — по области, минимальные размеры и форма которой соответствуют «элементарной ячейке» рассматриваемой среды. Различие полей $E^{loc}(\mathbf{r}_i)$ и E приводит к так называемым эффектам локального поля,

многие из которых известны и изучаются в кристаллах [242—256], жидкостях и растворах [257—260], жидких кристаллах [21—23, 261].

В молекулярных жидкостях и жидких кристаллах поле $E^{loc}(\mathbf{r}_i)$ является флуктуирующей величиной, зависящей от случайных положений и ориентаций окружающих молекул, которые определяют величину $E_{out}(\mathbf{r})$. Для интерпретации экспериментальных данных обычно требуется информация о тензоре локального поля $\Phi(\mathbf{r}_i)$, который задается соотношением

$$E^{loc}(\mathbf{r}_i) = \Phi(\mathbf{r}_i)E \qquad (2.1.5)$$

и связывает амплитуды локального и макроскопического полей световой волны в среде. Тензор локального поля $\Phi(\mathbf{r}_i)$ — также флуктуирующая величина. Микроскопический расчет тензора $\Phi(\mathbf{r}_i)$ даже в случае молекулярных кристаллов представляет собой сложную задачу, поскольку требует одновременного учета таких факторов, как вклад высших мультиполей в молекулярную поляризацию [246—248], нелокальность молекулярной поляризуемости [249, 252, 262—265], перенормировка эффективной молекулярной поляризуемости за счет взаимодействия с ближним координационным окружением [249, 252, 266]. В ЖК к этим проблемам добавляется необходимость учета смешанных позиционно-ориентационных корреляций молекул, обусловленных стерическими и дисперсионными межмолекулярными взаимодействиями [267—270]. Введение для каждой молекулы ЖК соответствующего ей флуктуирующего тензора $\Phi(\mathbf{r}_i)$ на практике обесценивается трудностями последовательного учета отмеченных факторов и отсутствием априорной информации о межмолекулярных корреляционных функциях ближнего и дальнего порядка.

Вместе с тем поле $E^{loc}(\mathbf{r}_i)$ индуцирует в молекуле случайный дипольный момент

$$\mathbf{p}_{(i)} = \gamma(\Omega_i)E^{loc}(\mathbf{r}_i) = \gamma(\Omega_i)\Phi(\mathbf{r}_i)E\,, \qquad (2.1.6)$$

где $\gamma(\Omega_i)$ — тензор поляризуемости молекулы i, зависящий от ее ориентации Ω_i. Экспериментально измеряемая поляризация среды

$$\mathbf{P} = N\langle \mathbf{p}_{(i)}\rangle = N\langle \gamma(\Omega_i)\Phi(\mathbf{r}_i)\rangle E \neq N\langle \gamma(\Omega_i)\rangle\langle \Phi(\mathbf{r}_i)\rangle E \qquad (2.1.7)$$

зависит от корреляции между тензором локального поля и тензором поляризуемости молекулы и не выражается через среднее значение $\langle\Phi(\mathbf{r}_i)\rangle$. Здесь скобки $\langle\ldots\rangle$ означают статистическое усреднение по молекулярному ансамблю; N — число молекул в единице объема. Значение $\langle\Phi(\mathbf{r}_i)\rangle$ не входит в выражения для средней макроскопической

поляризации среды P, диэлектрической проницаемости и других параметров.

Практический интерес представляет макроскопическое описание локального поля, когда оно выражается через макроскопические измеряемые параметры среды. Требуемое для этого равенство локальных полей на разных молекулах выполняется для молекулярных кристаллов произвольной симметрии с одной молекулой в элементарной ячейке. Поляризация P такого кристалла в дипольном приближении имеет вид

$$\mathbf{P} = N\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{E} = N\boldsymbol{\gamma}(\boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{L}\boldsymbol{P}), \qquad (2.1.8)$$

где $\boldsymbol{L}$ — тензор Лоренца, зависящий от структуры кристаллической решетки; $\boldsymbol{\gamma}$ — тензор эффективной поляризуемости молекул в среде. Для ЖК можно ввести такое эффективное нефлуктуирующее локальное поле $\boldsymbol{E}_{eff}$ и эффективный тензор Лоренца $\boldsymbol{L}_{eff}$, которые позволили бы сохранить и использовать выражения типа (2.1.8) и тем самым описывать оптические свойства жидких и твердых кристаллов на одном общем языке. Следуя работам [268—270], определим поле $\boldsymbol{E}_{eff}$ как нефлуктуирующее электрическое поле, индуцирующее в отдельной молекуле i дипольный момент $\mathbf{p}'(i)$ такой, что его среднее значение равно истинному среднему дипольному моменту $\langle \mathbf{p}_{(i)} \rangle$, индуцированному флуктуирующим локальным полем $\boldsymbol{E}^{loc}(\mathbf{r}_i)$:

$$\langle \mathbf{p}'_{(i)} \rangle = \langle \boldsymbol{\gamma}(\Omega_i) \rangle \boldsymbol{E}_{eff} = \langle p_{(i)} \rangle = \langle \boldsymbol{\gamma}(\Omega_i) \boldsymbol{E}^{loc}(\mathbf{r}_i) \rangle. \qquad (2.1.9)$$

Теперь можно ввести также эффективный тензор Лоренца для ЖК аналогично (2.1.8):

$$\mathbf{P} = N\langle \boldsymbol{\gamma}(\Omega_i) \rangle \boldsymbol{f}\boldsymbol{E} = N\langle \boldsymbol{\gamma}(\Omega_i) \rangle (\boldsymbol{E} + 4\pi \mathbf{L}_{eff} \mathbf{P}) \qquad (2.1.10)$$

и тензор эффективного локального поля $\boldsymbol{f}$, выраженный соотношением

$$\boldsymbol{E}_{eff} = \boldsymbol{f}\boldsymbol{E}. \qquad (2.1.11)$$

Такое определение эффективных величин $\boldsymbol{E}_{eff}$, $\mathbf{L}_{eff}$ и $\boldsymbol{f}$ соответствует феноменологическому подходу [271—277] к определению формы тензора $\boldsymbol{f}$, при котором различие локальных флуктуирующих полей, действующих на разные молекулы, не учитывается.

В соответствии с формулами (2.1.9), (2.1.10) эффективные тензоры $\boldsymbol{f}$ и $\boldsymbol{L}_{eff}$ являются макроскопическими величинами, т.е. представимы в виде среднего по ансамблю от некоторых функций микроскопических переменных. Симметрия таких усредненных величин обусловлена только макроскопической симметрией среды, хотя ближний порядок в

ориентации молекул может иметь более низкую симметрию. Таким образом, в одноосном ЖК тензор $\boldsymbol{f}$ одноосный и имеет компоненты

$$f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1), \quad (j = \parallel, \perp) \qquad (2.1.12)$$

для поляризации световой волны параллельно и перпендикулярно оптической оси. Здесь ε_j — компоненты тензора диэлектрической проницаемости в оптической области частот.

Введение эффективной величины f_j позволяет рассматривать ЖК как ансамбль одинаковых молекул, усредненных по возможному набору ориентаций. Для нематических и одноосных смектических ЖК связь компонент ε_j с компонентами γ_j и f_j имеет вид

$$\varepsilon_j - 1 = 4\pi N f_j \gamma_j, \qquad (2.1.13)$$

$$\gamma_\parallel = \bar{\gamma} + 2S\Delta\gamma/3 + G\Delta\gamma'/3, \; \gamma_\perp = \bar{\gamma} - S\Delta\gamma/3 - G\Delta\gamma'/6, \qquad (2.1.14)$$

где использованы обозначения:

$$\bar{\gamma} = (\gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz})/3, \; \Delta\gamma = \gamma_{zz} - (\gamma_{xx} + \gamma_{yy})/2,$$
$$\Delta\gamma' = \gamma_{xx} - \gamma_{yy} \qquad (2.1.15)$$

для параметров тензора поляризуемости $\boldsymbol{\gamma}$, диагонального в молекулярной системе координат xyz. Сравнение (2.1.7) с (2.1.10) и (2.1.12) дает выражение

$$f_j = \langle \gamma_{jk} \Phi_{kj} \rangle (\gamma_j)^{-1} = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1), \qquad (2.1.16)$$

связывающее компоненты Φ_{kj} с компонентами f_j и L_j. Из него следует, что при $\gamma_{jk}(\Omega_i) = \bar{\gamma}\delta_{jk}$ имеют место соотношения

$$f_j = \langle \Phi_{jj} \rangle, \; L_j = (\langle \Phi_{jj} \rangle - 1)(\varepsilon_j - 1)^{-1}, \qquad (2.1.17)$$

выполнение которых возможно в следующих случаях:

а) для оптически изотропных ориентационно-упорядоченных ЖК, молекулы которых имеют симметрию не ниже тетраэдрической [278];

б) для обычных одноосных каламитных ЖК, состоящих из анизотропных стержнеобразных или планкообразных молекул типа гомологов рядов 4-алкил-циклогексил-4′-циано-циклогексанов [279, 280], эфиров холестерина [281] или алкил-циклогексанкарбоновых кислот [282, 283] с предельно малой анизотропией $\Delta\gamma$ и двулучепреломлением $\Delta n = n_\parallel - n_\perp \approx 0.04$;

в) для дискоидных нематиков N_D и дискотиков $D_{h(o,d)}$, образованных анизотропными по форме молекулами с анизотропно-поляризуемыми фрагментами, относительное пространственное положение кото-

рых может приводить к равенству $\Delta\gamma \approx 0$ [284, 285]. При сохранении анизотропии молекулярной формы и изменении электронной структуры молекул в пределе $\Delta\gamma \to 0$ и $\Delta n \to 0$ свойства компонент $\langle\Phi_{jj}\rangle$ соответствуют свойствам компонент f_j.

В изотропной фазе ЖК или молекулярной жидкости выражение $f_i = \langle\gamma_{ik}\Phi_{ki}\rangle(\bar{\gamma})^{-1}$ сводится к $f_i = \langle\Phi\rangle$ только в рассмотренных случаях молекул с изотропным тензором молекулярной поляризуемости.

При $S = 1$ имеем $\gamma_{zk} = \delta_{zk}\gamma_{kk}$ и дополнительное предположение о независимости тензора γ от относительного положения молекул дает $f_\parallel = f_z = \langle\Phi_{zz}\rangle = \langle\Phi\rangle_\parallel$. При этом для молекул с двуосным тензором γ имеет место соотношение $f_\perp = \langle\gamma_{\perp k}\Phi_{k\perp}\rangle(\gamma_\perp)^{-1}$, где $k = x, y$, а для одноосных молекул с $\gamma_{\perp k} = \delta_{\perp k}\gamma_{kk}$ выполняется $f_\perp = \langle\Phi\rangle_\perp$. При отсутствии ориентационных флуктуаций молекул различие их пространственного положения обусловливает различие компонент $\Phi_{zz}(\mathbf{r}_i)$ и $\Phi_{k\perp}(\mathbf{r}_i)$ для различных молекул. Соответственно и компоненты f_j, L_j чувствительны к характеру трансляционных межмолекулярных корреляций.

Эффективная поляризуемость молекулы $\gamma(\mathbf{r}_i)$ зависит от межмолекулярных взаимодействий и соответственно от относительного положения и ориентаций окружающих молекул [266]. Поэтому компоненты (2.1.15) усредненного тензора γ — функции параметров ориентационного и трансляционного порядка ЖК и плотности. Важность учета последнего обстоятельства при определении компонент f_j, L_j в ЖК будет подробно обсуждаться далее и хорошо видна на примере расчета эффективных величин f и L для кубических молекулярных кристаллов и однокомпонентных простых жидкостей, для которых равенство локальных полей на разных молекулах является достаточно хорошим приближением.

2.2. Оптически изотропная конденсированная среда

Макроскопические выражения для f в этом случае можно получить двумя путями: микроскопическим расчетом в рамках определенной модели [242] либо более общим макроскопическим расчетом в рамках феноменологического подхода [286]. Сопоставление результатов устанавливает дополнительные ограничения на использование выводов микротеории.

2.2.1. Микроскопический подход

В данном случае удобным методическим приемом служит представление о малой, но макроскопической, сферической полости Лорентца, фиктивно вырезанной в однородно поляризованном образце и не искажающей макроскопическое поле $\boldsymbol{E}$ и поляризацию $\mathbf{P}$ вне полости. Эффективное локальное поле $\boldsymbol{E}_{eff}$ в центре полости (месте расположения рассматриваемой молекулы) получается суммированием поля $\boldsymbol{E}$, поля $\boldsymbol{E}_1$, обусловленного диполями, расположенными внутри полости, и поля $\boldsymbol{E}_2$, обусловленного связанными поляризационными зарядами на поверхности однородно поляризованной полости. При кубической симметрии окружения $\boldsymbol{E}_1 = 0$, если все молекулы образуют точечные диполи, моменты которых параллельны друг другу. Поле $\boldsymbol{E}_2 = 4\pi\boldsymbol{P}/3$ зависит лишь от макроскопической поляризации образца и с учетом связи $\mathbf{P} = (\varepsilon - 1)\boldsymbol{E}/4\pi$ следует формула Лорентца

$$f = (\varepsilon + 2)/3. \qquad (2.2.1)$$

Отметим здесь ряд существенных моментов. При выводе (2.2.1) не конкретизируется агрегатное состояние среды — жидкость это или кристалл. Поскольку $\boldsymbol{E}_1 = 0$, то находящиеся внутри полости молекулы влияют на величину $\boldsymbol{E}_{eff}$ только через их вклад в $\boldsymbol{E}$ и $\mathbf{P}$, т.е. при выводе (2.2.1) не учитывается влияние на отдельную молекулу со стороны близко расположенных соседей. Тем самым не учитывается изменение поляризуемости молекулы в среде за счет взаимодействия с окружением и ее зависимость от плотности. Поэтому, в частности, значения молекулярных поляризуемостей, полученных из экспериментальных данных по показателям преломления с использованием выражений для тензора локального поля лоренцева типа, должны отличаться от тех же для молекул в газовой фазе. Это позволяет использовать эффективную поляризуемость молекул в среде как индикатор межмолекулярных взаимодействий.

2.2.2. Макроскопический подход

Этот метод расчета f основан на рассмотрении объемной плотности электрических сил, действующих на молекулу в среде [286]. Плотность электрических сил может быть выражена как через макроскопическое поле, так и через локальное. Для однородного жидкого диэлектрика сравнение двух выражений дает следующую формулу [286]:

$$f = \frac{\rho}{\varepsilon - 1}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T, \qquad (2.2.2)$$

справедливую как для статических электрических полей, так и для амплитуд монохроматических полей в непоглощающем диэлектрике с частотной дисперсией. Выражение (2.2.2) переходит в (2.2.1) при выполнении условия

$$\rho\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T = \frac{1}{3}(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2), \qquad (2.2.3)$$

которое следует из соотношения

$$\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \text{Const}. \qquad (2.2.4)$$

Полученное условие применимости формулы (2.2.1) к жидкостям в неявном виде используется при ее микроскопическом выводе, так как эквивалентно предположению о независимости поляризуемости молекул от плотности. Если ε линейно зависит от плотности, как в молекулярном газе, то из (2.2.2) следует $f = 1$.

Макроскопический вывод (2.2.2) не зависит от каких-либо предположений о форме молекул и может быть применен к изотропной фазе ЖК. Хорошо известно [287—304], что для кристаллической, жидкокристаллической и изотропной фаз мезогенов с высокой точностью выполняются соотношения

$$\left(\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2}\right)_K = \left(\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2}\right)_{LC} = \left(\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2}\right)_{IL} = \text{Const}, \qquad (2.2.5)$$

где для кристаллических и одноосных жидкокристаллических фаз

$$\bar{\varepsilon}_K = \frac{1}{3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad \varepsilon_{LC} = \frac{1}{3}(n_\parallel^2 + 2n_\perp^2),$$

n_k — главные показатели преломления кристалла; $\varepsilon_i = n_i^2$, n_i — показатель преломления изотропно-жидкой фазы. Для последней из эмпирического соотношения (2.2.5) и (2.2.2) следует справедливость формулы (2.2.1) в оптической области.

В однородном изотропном твердом теле тензор ε зависит, помимо плотности, от сдвиговых деформаций. В линейном по деформациям приближении тензор ε имеет вид [305]

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0\delta_{ik} + a_1 u_{ik} + a_2\delta_{ik}\Sigma_i u_{ii},$$

где u_{ik} — тензор деформации; ε_0 — диэлектрическая проницаемость недеформированного твердого тела. Параметр a_1 характеризует изменение диэлектрических свойств твердого тела при сдвиговых деформациях. Величины a_1 и a_2 удовлетворяют равенству

$$\rho\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T = -\frac{1}{3}a_1 - a_2,$$

которое следует из выражения для ε_{ik}, если учесть, что при однородном сжатии

$$u_{ik} = \frac{1}{3}\delta_{ik}\frac{\delta\rho}{\rho}.$$

С учетом этого тензор локального поля дается формулой [286]

$$f = \frac{\rho(\partial\varepsilon/\partial\rho)_T - a_1/6}{\varepsilon - 1}. \qquad (2.2.6)$$

При $a_1 = 0$ формула (2.2.6) переходит в найденную выше для жидкостей (2.2.2). Если представить f в виде (2.1.12), то формуле Лоренца (2.2.1) соответствует значение $L = 1/3$, тогда как формуле (2.2.6) — выражение

$$L = \frac{1}{\varepsilon - 1}\left[\frac{\rho(\partial\varepsilon/\partial\rho)_T - a_1/6}{\varepsilon - 1} - 1\right].$$

Формула Лоренца для изотропного твердого тела справедлива только при выполнении следующей связи между $a_{1,2}$ и ε:

$$a_1 = 6\rho\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T - 2(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2),$$

$$a_2 = -3\rho\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T + \frac{2}{3}(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2).$$

Отсюда видно, что применимость формулы Лоренца в изотропном твердом теле предполагает нарушение условий (2.2.3) и (2.2.4), так как $a_1 \neq 0$. И наоборот, выполнение условия (2.2.4) для изотропного твердого тела означает нарушение условия $L = 1/3$ и справедливости формулы (2.2.1). Аналогично этому для молекулярных кристаллов выполнение (2.2.5) не означает автоматически справедливость формулы [287]

$$f = \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{3}. \qquad (2.2.7)$$

Таким образом, в отличие от микроскопического рассмотрения, условия применимости формулы (2.2.1) к изотропной конденсированной среде различаются для жидкостей и твердых тел. Показанная здесь на простейшем примере связь между зависимостью поляризуемости молекул от плотности и формой тензора локального поля f особенно отчетливо проявляется при анализе различных моделей локального поля в одноосных ЖК (п. 2.5.3).

2.3. Общие свойства эффективного тензора локального поля и тензора Лоренца

На основании выражений (2.1.13) — (2.1.15) можно установить некоторые общие свойства тензора f без конкретизации формы этого тензора и типа одноосного ЖК. Из этих выражений следует связь [306]

$$\frac{f_\perp}{f_\parallel} = \frac{n_\perp^2 - 1}{n_\parallel^2 - 1} \cdot \frac{1 + 2S\Delta\gamma/3\bar{\gamma} + G\Delta\gamma'/3\bar{\gamma}}{1 - S\Delta\gamma/3\bar{\gamma} - G\Delta\gamma'/6\bar{\gamma}} \qquad (2.3.1)$$

отношения компонент f_j с оптической анизотропией ЖК, анизотропными параметрами поляризуемости и параметрами ориентационного порядка молекул. При наличии независимо измеренных параметров, входящих в правую часть формулы (2.3.1), можно оценить величину $f_\perp/f_\parallel$, что для ряда объектов проведено в работах [306—311]. Это важно, поскольку при исследовании ориентационной упорядоченности ЖК методами ИК [22, 271, 304, 306, 309, 312—317] и УФ спектроскопии [23, 116, 139, 162, 271, 273, 274, 283, 318—322], комбинационного рассеяния света [111, 116, 323—334], поляризованной флуоресценции [164, 223, 307, 308], дихроизма двухфотонного поглощения [335] и генерации оптических гармоник [336—343] требуется информация не о самих компонентах f_j, а об их отношении $f_\perp/f_\parallel$. Отметим три следствия формулы (2.3.1).

1. Возможность двух ситуаций $f_\perp > f_\parallel$ и $f_\perp < f_\parallel$, реализация которых при фиксированных значениях S и G, или температуры ЖК зависит от электронной структуры молекул (определяющей тензор γ) и спектральной области из-за дисперсии параметров n_j и γ.

2. Изотропизация тензора f при уменьшении двулучепреломления Δn ЖК и анизотропии молекулярной поляризуемости за счет изменения электронной структуры молекул при сохранении анизотропии их формы и степени ориентационной упорядоченности. Этот новый для оптики анизотропных молекулярных сред эффект, впервые обнаруженный экспериментально в работе [306] и затем подтвержденный на большом числе ЖК различных химических классов с малым Δn [22, 23, 283], подтвердил более ранние предположения о малой анизотропии локального поля в нематических [282, 331] и холестерических ЖК [344—347] с малой оптической анизотропией.

3. В области $f_\parallel \approx f_\perp$ возможна смена знака анизотропии $\Delta f = f_\parallel - f_\perp$ при изменении Δn за счет изменения химической структуры мезогенных молекул. Этот эффект впервые наблюдался в работе [283] как смена знака Δf с отрицательного на положительный при переходе к ЖК с предельно малыми значениями Δn.

Эти следствия (2.3.1) справедливы и для других одноосных ориентационно-упорядоченных молекулярных сред типа растянутых полимерных пленок (что нашло экспериментальное подтверждение в работах [22, 23]), жидкокристаллических полимеров, слоев поверхностно-активных веществ, ориентированных внешним полем молекулярных жидкостей, клеточных мембран.

В одноосном нематике отсутствует дальний позиционный порядок молекулярных центров тяжести и проекции длинных осей молекул на плоскость, перпендикулярную директору, некоррелированы [348]. Однако анизотропная форма молекул при их тенденции к плотной упаковке приводит к тому, что ближнее молекулярное окружение характеризуется анизотропным распределением межмолекулярных векторов, имеющим в среднем цилиндрическую симметрию в области с линейными размерами порядка нескольких межмолекулярных расстояний. Средние значения последних вдоль (c) и перпендикулярно (a) директору различаются ($c > a$). Это приводит к анизотропии эффективного тензора Лоренца $\boldsymbol{L}$ в выражении (2.1.12), которая характеризуется параметром $\tau = (L_\parallel - L_\perp)/3$. При данном типе анизотропии ближнего координационного окружения молекул $\tau < 0$. Если в приближении точечной поляризуемости молекул в кристалле тензор $\boldsymbol{L}$ зависит только от структуры кристалла [247, 248], то при более последовательном учете нелокальности поляризуемости [249, 252] анизотропия тензора $\boldsymbol{L}$ отражает структуру кристаллической решетки и форму молекул. Для ЖК параметр τ зависит от ориентационной упорядоченности молекул, их формы, электронной структуры и особенностей распределения поляризуемости по молекулярному объему. Из (2.1.12) получаем следующие выражения [275, 276]:

$$\bar{f} = 1 + \bar{L}(\bar{\varepsilon} - 1) + \frac{2}{3}\Delta\varepsilon\tau, \qquad (2.3.2)$$

$$\Delta f = \bar{L}\Delta\varepsilon + 3\tau \cdot (\bar{\varepsilon} - 1 + \frac{1}{3}\Delta\varepsilon) \qquad (2.3.3)$$

для среднего значения $\bar{f} = (f_\parallel + 2f_\perp)/3$ и анизотропии $\Delta f = f_\parallel - f_\perp$ тензора f. В среднее значение $\bar{f}$ дают вклад структурная и оптическая анизотропии ЖК, причем этот вклад всегда отрицательный и мал по сравнению с таковым первых двух членов. Величина $\bar{f}$ определяется в основном эффектами ближнего молекулярного порядка в ЖК и слабо зависит от S и фазового состояния ЖК. Величина $\bar{f}$ соответствует тензору $\boldsymbol{K}$, введенному в работе [335] для учета вклада ближнего порядка молекул в эффективное локальное поле.

2.3.1. Изотропное приближение

Величина и знак анизотропии Δf определяются балансом вкладов оптической и структурной анизотропии среды и могут быть как положительными, так и отрицательными. Взаимная компенсация этих вкладов при условии

$$\tau = \tau_k = -\frac{\bar{L}\Delta\varepsilon}{3(\bar{\varepsilon} - 1 + \Delta\varepsilon/3)} \tag{2.3.4}$$

приводит к изотропному тензору f :

$$f_j = \bar{f} = 1 + \bar{L}(\bar{\varepsilon} - 1) - \frac{2\bar{L}(\Delta\varepsilon)^2}{9(\bar{\varepsilon} - 1 + \Delta\varepsilon/3)}. \tag{2.3.5}$$

В рамках обсуждаемого феноменологического подхода вопрос о величине $\bar{L}$ остается открытым. Для выполнения предельного перехода $\bar{f}$ (2.3.2) в (2.2.1) для изотропной фазы следует положить $\bar{L} = 1/3$, что выполняется также в рамках континуальных [276, 349, 350], решеточных [271, 272, 349, 351] и полумикроскопических [276, 277, 352, 353] подходов к расчету эффективного тензора $\boldsymbol{L}$ (2.1.12) в ЖК. В этом случае вместо (2.3.5) получаем формулу [276]

$$f^{(i)} = \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{3} - \frac{2(\Delta\varepsilon)^2}{27(\bar{\varepsilon} - 1 + \Delta\varepsilon/3)}, \tag{2.3.6}$$

которая с точностью до слагаемого второго порядка малости совпадает с эмпирической формулой Вукса (2.2.7) [287, 303], предложенной им для определения компонент молекулярной поляризуемости из показателей преломления молекулярных кристаллов. Она следует также из (2.1.12) при выполнении условия

$$L_j^o = \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{3(\varepsilon_j - 1)}. \tag{2.3.7}$$

Для анизотропии тензора $\boldsymbol{L}^o$, конечно, выполняется условие (2.3.4), а различие выражений (2.2.7) и (2.3.6) вызвано нарушением равенства $L^o = 1/3$ для компонент L_j^o, которые удовлетворяют условию $L_\parallel^o < \bar{L}^o < L_\perp^o$. Сравнение (2.2.7) с (2.3.5) дает

$$\bar{L}^o = \frac{1}{3}\left[1 - \frac{2(\Delta\varepsilon)^2}{9(\bar{\varepsilon} - 1)(\bar{\varepsilon} - 1 + \Delta\varepsilon/3)}\right]^{-1}, \tag{2.3.8}$$

т.е. $\bar{L}^o > 1/3$ и зависит от степени упорядоченности ЖК и длины световой волны из-за дисперсии $\varepsilon(\lambda)$. При типичных значениях $\varepsilon_\parallel = 2.9$ и $\varepsilon_\perp = 2.3$ получаем из (2.3.8) $\mathrm{Sp}\boldsymbol{L}^o = 1.032$, т.е. поправка к $\mathrm{Sp}\boldsymbol{L} = 1$ пренебрежимо мала. Поэтому формула (2.2.7) достаточно обоснована в области применимости изотропного приближения. Начиная с работы [288], формула Вукса широко используется при оценке компонент поляризуемости и параметра порядка S из рефрактометрических данных одноосных ЖК.

Как следует из (2.3.1), изотропное приближение $\Delta f = 0$ справедливо при выполнении соотношения

$$\frac{1}{\bar{\gamma}}\left(S\Delta\gamma + \frac{1}{2}G\Delta\gamma'\right) = \frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\varepsilon} - 1}, \tag{2.3.9}$$

не зависящего от конкретной формы тензора f и величины компонент $f_j = \bar{f}$. Это нетривиальное условие может быть выполнено для мезогенов отдельных химических классов с требуемыми особенностями электронной структуры молекул и соотношением параметров $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ и $\Delta\gamma'$ либо в отдельной спектральной области за счет изменения соотношения последних в результате различия их дисперсии. В частности, с уменьшением $\Delta\gamma$ и Δn точность соотношения (2.3.9) повышается.

Условие применимости (2.3.5) можно получить, исходя из другой формы эффективного тензора f. Подстановка (2.1.13) в (2.1.12) дает выражение

$$f_j = (1 - 4\pi N L_j\gamma_j)^{-1}, \tag{2.3.10}$$

эквивалентное (2.1.13). Условию $\Delta f = 0$ соответствует равенство

$$\frac{L_\perp^{(i)}}{L_\parallel^{(i)}} = \frac{\gamma_\parallel}{\gamma_\perp} = \frac{\varepsilon_\parallel - 1}{\varepsilon_\perp - 1} = \frac{L_\perp^o}{L_\parallel^o}, \tag{2.3.11}$$

или условие

$$\tau = \tau_k' = -\frac{\bar{L}(\gamma_\parallel - \gamma_\perp)}{\gamma_\perp + 2\gamma_\parallel}. \tag{2.3.12}$$

При $\Delta f = 0$ параметр τ_k (2.3.4) совпадает с параметром τ'_k (2.3.12), а при $\Delta f \neq 0$ значения τ_k и τ'_k различаются. Из (2.3.11) следуют соотношения $L_j^{(i)} = L_j^o(\mathrm{SpL}^o)^{-1} < L_j^o$.

2.3.2. Температурная зависимость и дисперсия анизотропии локального поля

Общие свойства тензоров $\boldsymbol{L}$ и f можно выяснить [310, 311] на основании эмпирических фактов, подтверждаемых на большом числе ЖК различных химических классов. Например, для одноосных ЖК хорошо известна пропорциональность $\Delta\varepsilon \sim \rho S$ [15, 354] в оптической области. Пренебрегая слабой двуосностью тензора γ и используя соотношение [276]

$$\Delta\varepsilon = 4\pi N[\bar{\gamma}\Delta f + S\Delta\gamma(\bar{f} + \Delta\bar{f}/3)], \qquad (2.3.13)$$

с учетом неравенства $\Delta f << 3\bar{f}$ получаем

$$\Delta f \sim \Delta\varepsilon \sim S. \qquad (2.3.14)$$

Записывая (2.3.3) с учетом (2.3.4) в виде

$$\Delta f = \bar{L}\Delta\varepsilon(1 - \tau/\tau_k), \qquad (2.3.15)$$

находим из (2.3.14)

$$\bar{L}(1 - \tau/\tau_k) = \mathrm{Const} \qquad (2.3.16)$$

или, пренебрегая возможной слабой зависимостью $\bar{L}(T)$, имеем

$$\tau(S) = \mathrm{Const}\tau_k(S). \qquad (2.3.17)$$

Так как в оптической области обычно $\Delta\varepsilon << 3(\bar{\varepsilon} - 1)$, то с хорошей точностью из (2.3.4) и (2.3.17) получаем

$$\tau \sim \Delta\varepsilon \sim S. \qquad (2.3.18)$$

Вместе с тем из (2.3.10) следует выражение

$$\Delta f = 4\pi N\bar{L}(\gamma_\parallel - \gamma_\perp)f_\parallel f_\perp(1 - \tau/\tau'_k), \qquad (2.3.19)$$

сравнение которого с (2.3.15), (2.3.16) с учетом соотношений $N(\gamma_\parallel - \gamma\perp) \sim \rho S \sim \Delta\varepsilon$ дает

$$f_\parallel f_\perp(1 - \tau/\tau'_k) = \mathrm{Const} \qquad (2.3.20)$$

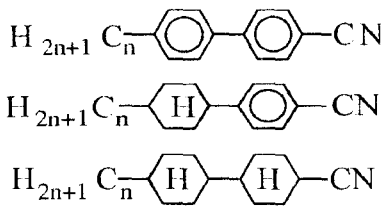
и пропорциональность $\tau(S) \sim \tau'_k(S)$ не выполняется.

Для фиксированного ЖК параметр $\tau(S)$ является только функцией температуры, а $\tau_k(S, \lambda)$ зависит также от длины световой волны λ из-за

дисперсии компонент $\varepsilon_{\parallel,\perp}(\lambda)$. Поэтому при некотором значении $\lambda = \lambda_0$ возможны равенство $\tau_k(\lambda_0) = \tau$ и спектральная изотропизация $\Delta f(\lambda_0) = 0$ эффективного тензора f [275, 310, 311, 355]. Сравнение (2.3.15) и (2.3.17) показывает, что значение λ_0, которому соответствует Const = 1, одинаково для всего температурного интервала мезофазы. При нормальной дисперсии параметров $\Delta\varepsilon$ и $|\tau_k|$ в области $\lambda > \lambda_0$ в (2.3.17) имеют место неравенства Const > 1 и $\Delta f < 0$, а в области $\lambda < \lambda_0$ выполняются неравенства Const < 1 и $\Delta f > 0$. Изотропное приближение (2.3.5) справедливо в окрестности λ_0. При сильной дисперсии $\tau_k(\lambda)$ эта область узка [310, 311], а для ЖК со слабо поляризуемыми молекулами и малым двулучепреломлением приближение $\Delta f = 0$ может быть оправдано в широкой области λ [22, 23, 283, 306].

2.3.3. Изотропизация эффективного тензора Лоренца в ЖК с малым двупреломлением

При фиксированном значении λ, сохранении геометрической анизотропии молекул и степени их упорядоченности замена ненасыщенных циклических фрагментов (например, фенильных колец) насыщенными фрагментами (циклогексановыми или бициклооктановыми кольцами) приводит к существенному снижению величин $\Delta\gamma$ и $\Delta\varepsilon$ (или Δn), а средние величины $\bar{\gamma}$ и $\bar{\varepsilon}$ при этом изменяются мало [306, 356]. Это хорошо видно на примере соединений **1**—**3** с n = 7 при λ = 589 нм и $\Delta T = T_{NI} - T = 10°C$ [357].



$H_{2n+1}C_n$—Ph—Ph—CN	$\Delta\varepsilon = 0.560$	$\bar{\varepsilon} = 2.500$	**1**
$H_{2n+1}C_n$—H—Ph—CN	0.284	2.290	**2**
$H_{2n+1}C_n$—H—H—CN	0.127	2.159	**3**

Здесь последовательная замена каждого фенильного кольца на циклогексановое снижает $\Delta\varepsilon$ в 2 раза, а $\bar{\varepsilon}$ — только на 6—9 %. В соответствии с (2.1.12) и (2.3.1) это должно вести к снижению τ при фиксированном S согласно соотношению

$$\tau = \tau_k\left[1 + \frac{\bar{f}|(A/Q) - 1|}{\bar{L}(\bar{\varepsilon} - 1)(1 + A/3 - 2A/9)}\right], \qquad (2.3.21)$$

где использованы обозначения:

$$A = \frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} S, \quad Q = \frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\varepsilon} - 1}. \tag{2.3.22}$$

С учетом обычного выполнения неравенств $A, Q \ll 1$ и $(A/Q) > 1$ уменьшение дробного слагаемого в квадратных скобках (2.3.21) в ряду соединений **1—3** должно приводить к более быстрому снижению τ при фиксированных λ и S, чем пропорциональность $\tau \sim \tau_k$. Это получило экспериментальное подтверждение (см. [21, 261] и рис. 4.12).

Изотропизация тензора L, обнаруженная в работах [22, 23, 283, 306, 309, 311] разными спектральными и оптическими методами, показывает, что тензор L определяется не только формой молекулы и другими структурными характеристиками ЖК, но зависит также от анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$ и особенностей электронной структуры молекул.

Выше рассматривались свойства одноосных тензоров f и L в системе координат директора. В произвольной системе координат одноосного ЖК компоненты этих тензоров записываются выражениями [358]

$$f_{ij} = \bar{f}\delta_{ij} + \Delta f(n_i n_j - \delta_{ij}/3),$$
$$L_{ij} = \delta_{ij}/3 + 3\tau(n_i n_j - \delta_{ij}/3), \tag{2.3.23}$$

где $n_{i,j}$ — компоненты директора. В молекулярной системе координат, в которой ориентация директора задана углами $\Omega(\theta, \psi_n)$, компоненты f_{ij} и L_{ij} (2.3.23) зависят от Ω. Усреднение этих компонент по молекулярным ориентациям даст

$$\langle f_{ij}(\Omega)\rangle_m = \bar{f}\,\delta_{ij} + \frac{2}{3}\Delta f \cdot S_{ij},$$
$$\langle L_{ij}(\Omega)\rangle_m = \delta_{ij}/3 + 2\tau \cdot S_{ij}, \tag{2.3.24}$$

где S_{ij} — матрица Заупе (1.3.1). Тензоры $\langle f\rangle_m$ и $\langle L\rangle_m$ диагонализуются в той же молекулярной системе координат, что и матрица Заупе, причем их двуосность определяется двуосностью матрицы S_{ij} или параметром порядка G (1.3.16). С учетом $S_{zz} = S$ и формул (2.3.14), (2.3.18) анизотропия тензоров $\langle f\rangle_m$ и $\langle L\rangle_m$ записывается выражениями

$$\langle\Delta f\rangle_m = \langle f_{zz}\rangle - \frac{1}{2}(\langle f_{xx}\rangle + \langle f_{yy}\rangle) = \Delta f_0 S^2,$$
$$\frac{1}{3}\langle\Delta L\rangle_m = \langle\tau\rangle_m = \tau_0 S^2, \tag{2.3.25}$$

где $\Delta f_0 = \Delta f(S = 1)$.

2.3.4. Холестерический ЖК

Оптическая ось планарной текстуры холестерического ЖК нормальна квазинематическим слоям, в пределах которых ориентационный порядок молекул описывается теми же параметрами, что и для нематического ЖК, а компоненты усредненного по ориентациям тензора поляризуемости в системе директора слоя имеют вид (2.1.14). Обычно в эксперименте толщина образца вдоль оптической оси составляет несколько периодов спирали, а угол относительного закручивания соседних слоев мал, порядка 10—20 угловых минут. Макроскопические оптические свойства плоской текстуры в направлениях, перпендикулярном и параллельном оптической оси, определяются усредненными по ориентациям директора в пределах шага спирали компонентами поляризуемости

$$\gamma_{Ch\perp} = (\gamma_\parallel + \gamma_\perp)/2, \ \gamma_{Ch\parallel} = \gamma_\perp, \tag{2.3.26}$$

где величины $\gamma_{\parallel,\perp}$ даются формулами (2.1.14). Подобно нематикам, для холестериков можно ввести эффективный одноосный тензор f_{Ch}, определенный в системе координат оптической оси планарной текстуры. Микроскопический расчет f_{Ch} в периодически неоднородной структуре еще более сложен, чем для нематиков, и до настоящего времени не проводился. Однако некоторые заключения о величине Δf_{Ch} и ее связи с аналогичной величиной Δf_N для квазинематического слоя можно получить [306, 309], сравнивая оптические свойства нематика (холестерика) с оптическими свойствами полученного из него холестерика (нематика) путем добавления оптически активной примеси (раскрутки холестерической спирали в магнитном поле, составления рацемической смеси оптически активных компонентов). Такие эксперименты показывают [4, 301, 359—363], что независимо от величины двулучепреломления и спектральной области с высокой точностью выполняются соотношения

$$n_{Ch\parallel} = n_{N\perp}, \ n^2_{Ch\perp} = (n^2_{N\parallel} + n^2_{N\perp})/2 \tag{2.3.27}$$

между показателями преломления $n_{Ch\parallel,\perp}$ планарной холестерической структуры и показателями преломления $n_{N\parallel,\perp}$ квазинематического слоя или соответствующего нематического аналога.

Записывая первое из этих выражений в виде

$$n^2_{Ch\parallel} - 1 = 4\pi N\gamma_{Ch\parallel} f_{Ch\parallel} = 4\pi N\gamma_{N\perp} f_{N\perp} = n^2_{N\perp} - 1$$

и подставляя сюда второе из соотношений (2.3.26), получаем

$$\gamma_\perp(\bar{f}_{Ch} + 2\Delta f_{Ch}/3) = \gamma_\perp(\bar{f}_N - \Delta f_N/3),$$

откуда с учетом $\bar{f}_{Ch} \approx \bar{f}_N$ имеем

$$\Delta f_{Ch} = -\Delta f_N/2. \qquad (2.3.28)$$

Таким образом, все рассмотренные выше свойства тензора f_N справедливы и для тензора f_{Ch} с учетом знака Δf_{Ch}.

2.4. Континуальные модели локального поля

При определении молекулярных поляризуемостей и параметра порядка S методом рефрактометрии [271, 275, 276, 288—290, 293—295, 298—300, 345—347, 354, 357, 364], положения спектральных полос [39, 247, 248, 257, 261, 271, 365—375], сил осцилляторов переходов [247, 248, 257, 283, 318, 321, 375—377], молекулярных тензоров оптической активности [336], нелинейных восприимчивостей молекул [336—343] и других молекулярных параметров требуется информация о величине самих компонент f_j и их связи со структурой и оптическими свойствами ЖК. Все существующие в литературе подходы приводят к выражениям для эффективного локального поля, которые сводятся к общей формуле (2.1.12), так что эти подходы различаются только методами расчета тензора L.

2.4.1. Модель сферической полости Лорентца

Исторически первой формой учета анизотропии локального поля в ЖК было формальное перенесение формулы Лорентца (2.2.1) на нематическую фазу путем замены ε на ε_j [378, 379]:

$$f_j = \frac{1}{3}(\varepsilon_j + 2), \qquad (2.4.1)$$

чему в (2.1.12) соответствует $L_j = 1/3$. В этом приближении анизотропия $\Delta f = \Delta\varepsilon/3$ всегда положительна, возрастает с уменьшением λ и приближением к длинноволновой полосе электронного поглощения мезогенных молекул, поляризованной, как правило, вдоль их продольной оси из-за наличия цепи π-электронного сопряжения молекулярных фрагментов в указанном направлении. Достаточно обоснованная область применимости формулы (2.4.1) ограничена жидкими кристаллами с малым двулучепреломлением, для которых тензор L близок к изотропному. Вместе с тем формула (2.4.1) иногда используется для не требующих высокой точности оценок относительной оптической анизотропии молекул различной химической природы и тенденции изменения поляризуемости в гомологических рядах [380—382]. Критический анализ применимости (2.4.1) к определению поляризуемости молекул в молекулярных кристаллах дан в работе [287]. Однако неучет перенормировки поляризуемости при изменении фазового состояния среды ограничивает общность анализа любой модели тензора f.

2.4.2. Модель эллипсоидальной полости Лорентца

Естественным обобщением модели сферической полости Лорентца для изотропной молекулярной среды на случай одноосного ЖК является модель эффективной эллипсоидальной полости Лорентца, которая отражает структурную анизотропию ЖК. Возникают вопросы о степени анизотропии полости, зависимости этой анизотропии от температуры и ориентационного порядка молекул, взаимной ориентации осей полости и молекулярных осей. Различные авторы связывают анизотропию полости с анизотропией молекул и степенью их ориентационной упорядоченности [275, 276, 350, 355], только с анизотропией молекул [15, 354], с анизотропией парной корреляционной функции [277, 352, 353] или с оптической анизотропией ЖК [383]. Далее будут подробно рассмотрены основные свойства тензоров локального поля в рамках этих моделей и их экспериментальные следствия.

В соответствие с определением (2.1.10) и макроскопической одноосной симметрией эффективного тензора Лорентца L, в рамках модели [275, 276, 355] предполагается, что усредненная по ориентациям молекула ЖК находится в эффективной сфероидальной полости, ось симметрии которой совпадает с директором, а форма определяется формой молекул и их ориентационной упорядоченностью. При $S = 1$ форма полости соответствует форме молекулярного сфероида, полуоси которого c и a можно найти по молекулярной модели, окаймляя атомы и атомные группировки сферическими областями (модель Стюарта — Бриглеба). Ван-дер-ваальсовы радиусы последних хорошо известны из данных органической кристаллохимии [384, 385]. Такие модели широко используются для определения размеров и формы мезогенных молекул [348, 386], при интерпретации особенностей упаковки молекул в ЖК различного типа по результатам рентгеновского рассеяния [348, 387, 388]. В этом случае тензор f имеет форму (2.1.12) и для каламитных нематиков N при $c > a$ соответствующие компоненты $L^0_{\parallel,\perp}$ ($S = 1$) рассчитываются по формулам (см. [305, 389] и Прил. 5)

$$L^0_\parallel = \frac{1}{m^2 - 1}\left[\frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}}\ln(m + \sqrt{m^2 - 1}) - 1\right],$$

$$L_{\perp}^{0} = \frac{1}{2}(1 - L_{\parallel}^{0}), \qquad (2.4.2)$$

где $m = c/a$. Параметр $\tau_0 = (1/3) - L_{\perp}^{0}$ изменяется в пределах $(-1/6) \leqslant \tau_0 \leqslant 0$ при $0 \leqslant a/c \leqslant 1$. Для дискоидных нематиков N_D при $a > c$ и $S = 1$ компонента $L_{\parallel}^{0}$ дается формулой

$$L_{\parallel}^{0} = \frac{m^2}{m^2 - 1}\left[1 - \frac{1}{\sqrt{m^2 - 1}}\arcsin\left(\frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m}\right)\right], \qquad (2.4.3)$$

где $m = a/c$. Теперь интервалу $0 \leqslant c/a \leqslant 1$ соответствует интервал $1/3 \geqslant \tau_0 \geqslant 0$, вдвое превышающий тот же для каламитных нематиков.

При $S < 1$ форма полости имеет меньшую анизотропию, чем форма молекулы, а температурное изменение $\tau(T_{NI} - T)$ в соответствии с (2.3.17) аппроксимируется выражением $\tau = \tau_k \tau_0 / \tau_{k0}$, где $\tau_{k0} = \tau_k(Q = Q_0)$, или эквивалентной (2.3.17) зависимостью [276]

$$\tau(T_{NI} - T) = \frac{\tau_0}{\Delta n_0}\Delta n(T_{NI} - T) \equiv K\Delta n(\Delta T). \qquad (2.4.4)$$

Двулучепреломление Δn_0 полностью упорядоченного образца определяется по известной температурной зависимости [298, 390]

$$\Delta n = \Delta n_0\left(1 - \frac{T}{T_n}\right)^{\beta_n}, \qquad (2.4.5)$$

где $T_n > T_{NI}$ и β_n — подгоночные параметры. Для фиксированного вещества параметры $T_n - T_{NI}$ и β_n обычно слабо зависят от длины световой волны, на которой проводятся измерения Δn. Следует отметить, что температурная зависимость абсолютных величин S для известных ЖК также хорошо аппроксимируется формулой

$$S = S_0\left(1 - \frac{T}{T_S}\right)^{\beta_S} \qquad (2.4.6)$$

со значениями $T_S - T_{NI}$ и β_S, близкими к тем же, полученным из (2.4.5), однако подгоночный параметр S_0 может отличаться от единицы [300, 306, 309, 391—393]. Поэтому отношение $\Delta n/\Delta n_0$ в (2.4.4) соответствует относительному значению S/S_0.

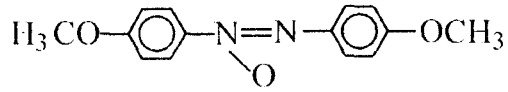
С учетом (2.3.22) можно переписать (2.3.4) в виде

$$\tau_k = \frac{-Q}{9 + 3Q}. \qquad (2.4.7)$$

В нематических [298] и холестерических ЖК [345—347] температурное изменение параметра Q также аппроксимируется зависимостью

$$Q = Q_0\left(1 - \frac{T}{T_Q}\right)^{\beta_Q}, \qquad (2.4.8)$$

которая позволяет определить параметр Q_0, а его подстановкой в (2.4.7) — параметр τ_{k0}. В качестве примера рассмотрим параазоксианизол (ПАА)



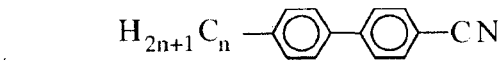
4

Считая молекулу плоской, с учетом известных валентных углов и атомных радиусов находим $c = 8.7$Å, $a_x = 1.8$ Å, $a_y = 3.3$ Å, откуда $a = 2.55$Å. Этому соответствует отношение $m = c/a = 3.4$ и $\tau_0 = -0.12$. Данные по Δn при $\lambda = 589$ нм [394, 395] хорошо аппроксимируются формулой (2.4.5) с параметрами $T_n - T_{NI} = 2.2°$, $\beta_n = 0.19$ и $\Delta n_0 = 0.442$. Отсюда получаем для (2.4.4) $K = -0.272$. При $\Delta T = T_{NI} - T = 12°$ с учетом $\Delta n(\lambda = 589$ нм$) = 0.264$ [394, 395] из (2.4.4) следует $\tau = -0.072$. При тех же условиях $\tau_k = -0.049$, $\tau/\tau_k = 1.469$ и $\Delta f < 0$. Для данного ЖК при $\lambda = 589$ нм значение $Q_0 = 0.981 \div 0.965 = 0.973$ [298], полученное по (2.4.8) и усредненное по разным образцам, при подстановке в формулу (2.4.7) дает $\tau_{k0} = -0.0816$ и то же отношение $\tau_0/\tau_{k0} = 1.469$, которое не зависит от температуры ЖК согласно (2.3.17).

Другой метод оценки молекулярных параметров c и a [15, 354] состоит в том, что величина c находится из молекулярной модели, а величина a выбирается так, чтобы объем молекулярного сфероида $V = 4\pi a^2 c/3$ был равен объему $V' = M/N_A\rho$, приходящемуся на молекулу в мезофазе при $T = T_{NI}$. Здесь M — молекулярный вес, N_A — число Авогадро, ρ — плотность ЖК. Из данных [395] получаем $\rho(T_{NI}) = 1.154$ г/см^3 и $a = 3.2$ Å, чему соответствует $m = 2.72$, $\tau_0 = -0.105$ и $K = -0.210$. Для неассоциированных ЖК при $S \neq 1$ всегда $V' > V$, и рассмотренная процедура приводит к завышенному значению a и заниженному τ_0.

Различие этих двух подходов более явно выступает при анализе ЖК, состоящих из полярных молекул, которые образуют в мезофазе ассоциаты или димеры. Типичным примером таких ЖК являются 4-алкил-4′-цианобифенилы (nCB), мезофаза которых состоит из моно-

меров и димеров (см. рис. 1.2) с перекрытыми остовами и антипараллельной ориентацией дипольных моментов [396—398]:



1-М

В рамках первого подхода для мономеров 5CB имеем c_M = = 9.125 Å [396—398], a_M = 2.5 Å, m_M = 3.65 и τ_0^M = −0.124. Для димеров c_D = 12.5 Å [396—398], a_D = 3.25 Å, m_D = 3.85 и τ_0^D = = −0.127. Таким образом, определяемые по (2.4.4) параметры $\tau_0^M \approx \tau_0^D$ не зависят от учета димеризации молекул в мезофазе. Это объясняет полное согласие значений S для 5CB, найденных по результатам поляризационной ИК спектроскопии в работах [315, 317, 391] с учетом анизотропии локального поля для рассматриваемой модели эффективной полости Лорентца, причем в работе [391] величина τ_0 определялась для модели димеров, а в работах [315, 317] — для мономеров. Это важно также и потому, что соотношение концентраций мономеров и димеров в мезофазе может изменяться с изменением степени упорядоченности и фазового состояния ЖК, хотя в конкретном случае гомологов nCB и nOCB по данным [399] в мезофазе 95 % молекул димеризовано и концентрация димеров очень слабо зависит от температуры и фазового состояния.

В рамках второго подхода [15, 354] для мономеров 5CB имеем c_M = 9.125 Å, $\rho(T_{NI})$ = 1.015 г/см^3 [400], a_M = 3.27 Å, m_M = 2.79 и τ_0^M = −0.107. Приведенное значение a_M соответствует приходящейся на молекулу площади поперечного сечения σ_M = 33.6 Å^2, сравнимой с типичными экспериментальными значениями для димеров (п. 1.1.3). Для димеров c_D = 12.5 Å и из условия

$$\frac{2M}{N_A \rho_{NI}} = \frac{4\pi}{3} a_D^2 c_D \qquad (2.4.9)$$

получаем a_D = 3.95 Å, m_D = 3.17 и τ_0^D = −0.115. В данном случае параметру a_D соответствует значение σ_D = 49 Å^2, более чем вдвое превышающее типичные экспериментальные значения σ_M для отдельных молекул (п. 1.1.3). Расхождение между τ_0^M и τ_0^D здесь больше, чем в рамках первого подхода, причем если величина $2a_M$ близка к диаметру молекулы, свободно вращающейся вокруг своей продольной оси, то значение $2a_D$ значительно превосходит этот диаметр. С учетом тенденции к плотной упаковке мономеров или димеров в мезофазе [348, 387, 388, 396—398, 399] величина a_D является сильно завышенной.

Таблица 2.1

Эффективные размеры молекулярных димеров и параметры локального поля для гомологов ряда 4-n-алкил-4'-цианобифенилов

nCB	$2c_D$, Å [396—398]	$2a_D$, Å	Δn_0 (λ = 589 нм)	$-\tau_0^D$	$-K$(589 нм)
5CB	25.0	6.5	0.333	0.127	0.381
6CB	27.5	—	0.300	0.130	0.433
7CB	30.1	—	0.300	0.134	0.447
8CB	32.5	—	0.316	0.138	0.437

В табл. 2.1 приведены параметры локального поля для гомологов nCB, найденные в рамках первого подхода и использованные при определении абсолютных значений S методом поляризационной ИК спектроскопии [391]. Это впервые позволило получить значения S в полном согласии с результатами независимых рентгеновских [398], радиоспектроскопических [401] и диамагнитных измерений [402], не требующих учета поправок на локальное поле. В рамках данного подхода также оказалось возможным [275, 276] устранить большие расхождения в абсолютных значениях S, найденных из рефрактометрических данных в приближении изотропного локального поля и измеренных методами ЯМР [300] для первых двух гомологов ряда **4**.

2.4.3. Модель эллипсоидальной полости Онзагера

В рамках модели Лорентца радиус сферической полости для изотропной молекулярной среды или полуоси эффективной эллипсоидальной полости для ЖК являются фиктивными параметрами, величина которых может соответствовать расстояниям, на которых дискретность структуры среды может не учитываться, и анизотропия тензора L определяется отношением полуосей полости. В подходе Онзагера размеры полости близки к размерам молекул и учет дискретности среды, в частности различия ориентаций молекул в ЖК, становится важным. В рамках континуального приближения подход Онзагера позволяет получить выражение для тензора $f(\Omega_i)$, зависящего от ориентации молекулы относительно директора ЖК.

Сначала рассмотрим случай S = 1, когда тензоры $f(\Omega_i)$ и f совпадают. Поле $\boldsymbol{E}^{loc}$, действующее на молекулу в полости, записывается в виде [403]

$$\boldsymbol{E}^{loc} = \boldsymbol{C} + \boldsymbol{R}, \qquad (2.4.10)$$

где C — поле внутри пустой полости (поле полости), обусловленное поляризацией окружающего диэлектрика; R — реактивное поле, связанное с дополнительной поляризацией диэлектрика за счет присутствия поляризованной молекулы в полости и описывающее действие молекулы самой на себя через посредство окружающей среды. В приложении к оптической области спектра при расчете полей C и R можно предполагать молекулы диэлектрика неполярными.

Рассмотрим бесконечный однородный диэлектрик с анизотропной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon^{(1)}$, в котором содержится эллипсоидальное тело с анизотропным тензором $\varepsilon^{(2)}$, причем главные оси тензоров $\varepsilon^{(1)}$ и $\varepsilon^{(2)}$ совпадают, а полуоси эллипсоида равны a_x, a_y и a_z. В работе [404] рассчитано поле $E^{(2)}$ внутри эллипсоида, обусловленное каким-либо из двух следующих факторов:

а) внешним источником является макроскопическое поле в диэлектрике, напряженность которого равна E на большом расстоянии от эллипсоида;

б) внутренним источником служит равномерно распределенный по эллипсоиду дипольный момент M, вызванный однородной поляризацией эллипсоида P:

$$M = \frac{4\pi}{3} a_x a_y a_z P . \tag{2.4.11}$$

Компоненты L_j тензора деполяризации эллипсоида с полуосями $a_j (j = x, y, z)$ даются формулой [305]

$$L_j = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(t + a_j^2)\sqrt{(t + a_x^2)(t + a_y^2)(t + a_z^2)}} . \tag{2.4.12}$$

Решение электростатической задачи для поля $E^{(2)}$ находится из следующего выражения [404]:

$$E_j^{(2)} = \frac{\varepsilon_j^{(1)} E_j - 4\pi \cdot L_j' P_j}{\varepsilon_j^{(1)} - L_j' (\varepsilon_j^{(1)} - \varepsilon_j^{(2)})} \qquad (j = x, y, z) \tag{2.4.13}$$

где L_j' — компоненты тензора деполяризации (2.4.12) для эллипсоида с полуосями $a_j/\sqrt{\varepsilon_j^{(1)}}$. Для определения полей C и R обратимся к следствиям формулы (2.4.13).

1. $P = 0$. Поле внутри эллипсоидального тела равно

$$E_j^{(2)} = \frac{\varepsilon_j^{(1)}}{\varepsilon_j^{(1)} - L_j' (\varepsilon_j^{(1)} - \varepsilon_j^{(2)})} E_j . \tag{2.4.14}$$

Отсюда для случая пустой эллипсоидальной полости с $\varepsilon^{(2)} = 1$ в анизотропном диэлектрике следует выражение для поля полости [405]

$$C_j = \frac{\varepsilon_j^{(1)}}{\varepsilon_j^{(1)} - L_j' (\varepsilon_j^{(1)} - 1)} E_j . \tag{2.4.15}$$

2. $E = 0$. Чтобы получить выражение для поля реакции R, положим $E = 0$. Тогда, согласно (2.4.13), поле внутри эллипсоидального тела будет

$$E_j^{(2)} = \frac{-4\pi \cdot L_j'}{\varepsilon_j^{(1)} - L_j' (\varepsilon_j^{(1)} - \varepsilon_j^{(2)})} P_j . \tag{2.4.16}$$

Отсюда для пустого однородно поляризованного эллипсоида в анизотропном диэлектрике получаем

$$E'^{(2)}_j = \frac{-4\pi \cdot L_j'}{\varepsilon_j^{(1)} - L_j' (\varepsilon_j^{(1)} - 1)} P_j . \tag{2.4.17}$$

В случае однородно поляризованного эллипсоида в вакууме $\varepsilon^{(1)} = \varepsilon^{(2)} = 1$ и

$$E''^{(2)}_j = -4\pi \cdot L_j P_j . \tag{2.4.18}$$

Реактивное поле

$$R_j = E'^{(2)}_j - E''^{(2)}_j , \tag{2.4.19}$$

действующее на дипольный момент M_j, обусловлено присутствием диэлектрической окружающей среды. Таким образом, для эллипсоидальной полости в анизотропном диэлектрике

$$R_j = \frac{L_j [\varepsilon_j^{(1)} - L_j' (\varepsilon_j^{(1)} - 1)] - L_j'}{\varepsilon_j^{(1)} - L_j' (\varepsilon_j^{(1)} - 1)} 4\pi \cdot P_j . \tag{2.4.20}$$

Для однокомпонентной молекулярной среды подстановка (2.4.15) и (2.4.20) в (2.4.10) с учетом $P_j = (\varepsilon_j - 1)E_j/4\pi$ дает формулу (2.1.12), т.е. в рамках модели эффективной эллипсоидальной полости, ось которой совпадает с директором ЖК, оба подхода (Лорентца и Онзагера) оказываются эквивалентными. Это было впервые установлено в работе [349].

Нетривиальность данного вывода видна на примере целого ряда работ [357, 365, 367, 372, 373, 383], в которых использовалась модель эффективной онзагеровской полости при интерпретации оптических и спектральных свойств одноосных твердых и жидких кристаллов. Из

(2.4.15) и (2.4.20) следует, что случаю эллипсоидальной полости в изотропном диэлектрике соответствует замена L_j' на L_j и $\varepsilon_j^{(1)}$ на ε, в результате чего с учетом (2.4.11) получаем

$$C_j = \frac{\varepsilon}{\varepsilon - L_j(\varepsilon - 1)} E_j,$$

$$R_j = \frac{L_j(1 - L_j)(\varepsilon - 1)}{\varepsilon - L_j(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{3M_j}{a_x a_y a_z}. \qquad (2.4.21)$$

Это известные формулы Шольте [406, 407]. Их автоматическое перенесение на одноосную среду посредством замены ε на ε_j [365, 367, 372, 373] приводит к ошибочным выражениям для полей полости и реакции. Переход от формул (2.4.21) к случаю одноосной среды посредством замены ε на ε_j и L_j на L_j' [357] дает правильное выражение для поля полости, но ошибочное — для поля реакции.

Выражения для полей $\boldsymbol{C}$ и $\boldsymbol{R}$ в сферической полости в анизотропном диэлектрике получаются из (2.4.15), (2.4.20) заменой L_j на $1/3$, L_j' на L_j'' — тензор деполяризации (2.4.12) эллипсоида с полуосями $a_j = a/\sqrt{\varepsilon_j^{(1)}}$:

$$C_j = \frac{\varepsilon_j^{(1)}}{\varepsilon_j^{(1)} - L_j''(\varepsilon_j^{(1)} - 1)} E_j,$$

$$R_j = \frac{\varepsilon_j^{(1)} - L_j''(\varepsilon_j^{(1)} + 2)}{\varepsilon_j^{(1)} - L_j''(\varepsilon_j^{(1)} - 1)} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot P_j. \qquad (2.4.22)$$

Из (2.4.10) с учетом (2.4.22) следует формула (2.4.1). Модель сферической полости Онзагера применялась к анализу диэлектрических и оптических свойств ЖК в работах [408, 409]. В первой из них вместо (2.4.22) использовалось выражение для R_j, аналогичное (2.4.21) с заменой ε на ε_j и L_j на L_j''. Подробное обсуждение второй работы будет дано в п. 3.6.8.

При $S \neq 1$ главная ось молекулярного эллипсоида ориентирована произвольно относительно оптической оси ЖК. Для такой системы аналитические выражения для локального поля (2.4.10) в полости были получены в работе [350] в рамках модели Онзагера. После усреднения по молекулярным ориентациям для нематической фазы найдены выражения для тензора локального поля и диэлектрической проницаемости, совпадающие с (2.1.12) и (2.1.13), причем анизотропия эффективного тензора Лорентца изменяется согласно $\tau = \tau_0 S$, что совпадает с (2.3.18), (2.4.4). Таким образом, рассматриваемое здесь в рамках континуальных моделей эффективное локальное поле является действующим на молекулу локальным полем, усредненным по возможному набору ее ориентаций. При этом трансляционно-ориентационные корреляции молекул, ограничивающие набор возможных молекулярных ориентаций в мезофазе, эффективно учитываются отличием $L_j \neq L$. Детальный учет межмолекулярных корреляций ближнего порядка возможен только в рамках микроскопической молекулярно-статистической теории. Предельным случаем, сочетающим континуальный подход с предположением о полной корреляции ориентаций соседних молекул между собой и с действующим на них локальным полем, является рассматриваемая ниже модель локального поля.

2.4.4. Модель Де Жё — Бордевийка

Предложенный в работах [15, 354] подход к интерпретации показателей преломления нематических ЖК отличается от рассмотренных тем, что вопрос о локальном поле заменяется представлением о приведенной молекулярной поляризуемости $\boldsymbol{\gamma}^*$, не зависящей от фазового состояния среды. Компоненты γ_j^* в системе директора вводятся, аналогично (2.1.7), выражением

$$\gamma_{\parallel,\perp}^* = \langle \boldsymbol{\gamma K} \rangle_{\parallel,\perp}, \qquad (2.4.23)$$

где $\boldsymbol{K}$ — тензор флуктуирующего локального поля, действующего на молекулу. Тензор $\boldsymbol{K}$ должен удовлетворять эмпирическому соотношению $\Delta\varepsilon \sim \rho S$ или

$$\langle \boldsymbol{\gamma K} \rangle_{\parallel} - \langle \boldsymbol{\gamma K} \rangle_{\perp} \sim S. \qquad (2.4.24)$$

Для аксиально-симметричных молекул из (2.1.14) следует

$$\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = \Delta\gamma S. \qquad (2.4.25)$$

Одним из достаточных, но не необходимым условием одновременного выполнения соотношений (2.4.24) и (2.4.25) является принятая авторами [354] независимость тензора $\boldsymbol{K}$ от диэлектрической анизотропии макроскопического образца и от ориентации молекулы относительно директора. В этом случае, согласно предположению [15, 354], оси тензоров $\boldsymbol{K}$ и $\boldsymbol{\gamma}$ совпадают между собой и выражения для компонент ε_j имеют вид

$$\varepsilon_{\parallel} = 1 + \frac{4\pi \cdot N}{3}[\gamma_l K_l(1 + 2S) + 2\gamma_t K_t(1 - S)],$$

$$\varepsilon_{\perp} = 1 + \frac{4\pi \cdot N}{3}[\gamma_l K_l(1 - S) + \gamma_t K_t(2 + S)], \qquad (2.4.26)$$

где $zz = l$, $xx = yy = t$. Отметим, что формула Вукса (2.2.7) или изотропное приближение (2.3.5) также удовлетворяют требованиям независимости тензора $\boldsymbol{K}$ от анизотропии $\Delta\varepsilon$ и ориентации молекулы и обеспечивают выполнение (2.4.24). Эта общая черта изотропного приближения и модели Де Жё — Бордевийка приводит к идентичности поправок на локальное поле к дихроизму полос поглощения [261], несмотря на различие моделей. Однако в приближении эффективного локального поля тензор f (2.1.12) зависит от диэлектрической анизотропии образца и степени упорядоченности молекул, но тем не менее пропорциональность (2.4.24) выполняется с учетом соотношений (2.3.14), (2.3.18).

Для определения не зависящих от температуры параметров $K_{l,t}$ (2.4.26) в работах [15, 354] используется модель эллипсоидальной полости Лорентца для одноосного твердого кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке и $S = 1$. В этом случае выражения (2.1.13), (2.3.10) имеют тот же вид с $f^0_{\parallel} \equiv K_l$ и $f^0_{\perp} \equiv K_t$, а параметры $L_l \equiv L^0_{\parallel}$ и $L_t \equiv L^0_{\perp}$ записываются формулами (2.4.2). Подстановка $K_{l,t}$ в (2.4.26) дает

$$\varepsilon_{\parallel} = 1 + \frac{4\pi \cdot N}{3}\left[\frac{\gamma_l(1 + 2S)}{1 - 4\pi \cdot N\gamma_l' L_l} + \frac{2\gamma_t(1 - S)}{1 - 4\pi \cdot N\gamma_t' L_t}\right],$$

$$\varepsilon_{\perp} = 1 + \frac{4\pi \cdot N}{3}\left[\frac{\gamma_l(1 - S)}{1 - 4\pi \cdot N\gamma_l' L_l} + \frac{\gamma_t(2 + S)}{1 - 4\pi \cdot N\gamma_t' L_t}\right]. \qquad (2.4.27)$$

При этом различие параметров N в (2.4.26) и (2.4.27) не учитывается. Соответствующее выражение для $\bar{\varepsilon}$ выглядит так:

$$\bar{\varepsilon} = 1 + \frac{4\pi \cdot N}{3}\left[\frac{\gamma_l}{1 - 4\pi \cdot N\gamma_l' L_l} + \frac{2\gamma_t}{1 - 4\pi \cdot N\gamma_t' L_t}\right]. \qquad (2.4.28)$$

В качестве дополнительного к (2.4.24) аргумента в пользу обсуждаемой модели в [15, 354] приводится эмпирический факт независимости отношения $\bar{\varepsilon}/\rho$ (или $\bar{\varepsilon}/N$) от фазового состояния ЖК.

Однако из сравнения (2.4.27) при $S = 0$ и (2.4.28) следует, что равенство $\bar{\varepsilon}_i/N_i = \bar{\varepsilon}/N$ может выполняться при $N_i \neq N$, только если сумма слагаемых в квадратных скобках (2.4.28) зависит от фазового состояния, что противоречит исходным предположениям обсуждаемой модели. Таким образом, эмпирические факты приблизительного постоянства $\bar{\varepsilon}/\rho$ и пропорциональность $\Delta\varepsilon \sim S$ не являются достаточными основаниями модели (2.4.26). На опыте с более высокой точностью выполняются соотношения (2.2.5), которые также противоречат независимости квадратной скобки в (2.4.28) от фазового состояния.

Анализ модели Де Жё — Бордевийка с позиций молекулярно-статистической теории показывает [267], что в основе модели фактически лежит предположение о полной корреляции ориентаций соседних молекул ЖК на больших расстояниях порядка радиуса сходимости дипольных сумм. В действительности даже для нематиков с полярными молекулами такая взаимная корреляция в сиботактических кластерах обычно обрывается на гораздо меньших масштабах порядка нескольких межмолекулярных расстояний. Для того чтобы формально получить результаты [15, 354] в рамках теории [267], необходимо предположить, что ориентации соседних молекул коррелированы, только если их центры масс не находятся одновременно внутри одного молекулярного сфероида. Последнее следует из взаимной непроницаемости молекул, однако в действительности стерическое отталкивание двух анизотропных частиц определяет так называемый исключенный объем, который не равен объему молекул и зависит от их взаимной ориентации. Существенно также, что средняя анизотропия исключенного объема не является постоянной, а приближенно пропорциональна параметру порядка S. Ограниченность рассматриваемой модели будет показана далее при анализе результатов ее использования в интерпретации данных по молекулярной поляризуемости и спектральным свойствам ЖК.

В работах [410, 411] предложена гибридная модель эффективного тензора f в форме (2.1.12) с компонентами $L_j = L^0_j S$, где компоненты L^0_j даются формулами (2.4.2). Для изотропной жидкости при $S = 0$ эта модель даст нефизический результат $f = 1$, а в ЖК ей соответствует $L = S/3$.

Анализ других существующих в литературе моделей локального поля позволяет последовательно проследить влияние на локальное поле в ЖК каждого из таких факторов, как трансляционные, ориентационные и смешанные корреляции молекул, нелокальность молекулярной поляризуемости, вклад стерических и дисперсионных взаимодействий молекул в различные типы корреляций между ними.

2.5. Решеточные модели локального поля

На примере решеточных моделей, дополненных приближениями локальной или нелокальной поляризуемости, хорошо видно сильное влияние трансляционных корреляций молекул, а также их размеров и формы на компоненты тензора L.

2.5.1. Модель Данмура

Простейшей моделью нематического ЖК, отражающей его цилиндрическую симметрию и соотношение средних межмолекулярных расстояний вдоль и перпендикулярно директору, является предложенная в работе [272] простая тетрагональная решетка с одной молекулой в элементарной ячейке и размерами $c > a$. Рентгеновские данные [348, 387, 388] действительно указывают на статистическую упаковку молекул в плоскости, перпендикулярной директору, с наиболее вероятным числом ближайших соседей 4—5. В рамках этой модели в приближении точечных диполей, локализованных в центрах ячеек, компоненты диагонального тензора f имеют вид (2.1.12), а компоненты тензора L ($\mathrm{Sp}L = 1$) зависят от отношения c/a и приведены в табл. 2.2.

Как видно из таблицы, в ориентационно-упорядоченном состоянии $\tau < 0$ и $|\tau|$ быстро возрастает с увеличением отношения c/a. Существенно, что уже при малой анизотропии элементарной ячейки $c/a \approx \approx 1.4$ компонента $L_\parallel$ меняет знак и рентгеновским данным по величине c/a [348, 388] для типичных нематических ЖК в рамках этой модели соответствуют сильно завышенные значения τ [355]. Такая переоценка роли структурной анизотропии ЖК обусловлена неучетом нелокальности молекулярной поляризуемости и статистики распределения молекулярных центров масс.

Аналогичная проблема возникает при микроскопическом расчете локального поля в молекулярных кристаллах, где представление молекул точечными диполями приводит к переоценке анизотропии тензора Лорентца [249, 252, 412, 413]. Развитый в работах [249, 412—419] метод расчета локальных полей в молекулярных кристаллах основан

Таблица 2.2

Компоненты тензора Лорентца для простой тетрагональной решетки точечных диполей с отношением осей элементарной ячейки c/a [272]

c/a	$L_\perp$	$L_\parallel$	c/a	$L_\perp$	$L_\parallel$	c/a	$L_\perp$	$L_\parallel$
1.0	0.333	0.333	1.2	0.423	0.154	1.4	0.500	−0,001
1.1	0.380	0.239	1.3	0.462	0.075	1.5	0.538	−0.075

на представлении больших молекул в виде совокупности более мелких субмолекулярных фрагментов, в предельном случае — атомов [412, 413, 420], для которых тензорные факторы Лорентца рассчитываются в приближении точечных диполей, а тензор Лорентца для молекулы получается в результате усреднения субмолекулярных тензоров и имеет меньшую анизотропию, чем соответствующий приближению локальной молекулярной поляризуемости. Указанный подход корректно учитывает размеры, форму, взаимную ориентацию молекул в элементарной ячейке и приводит к удовлетворительной количественной интерпретации молекулярно-оптических, нелинейных и спектральных свойств молекулярных кристаллов. По аналогии с молекулярными кристаллами улучшение модели Данмура может быть достигнуто путем учета нелокальности молекулярной поляризуемости.

2.5.2. Соответствие решеточной и континуальной моделей

Поскольку для молекулярного кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке форма (2.1.12) тензора f имеет один и тот же вид в рамках решеточной и континуальной моделей, соответствующим выбором осей эффективной эллипсоидальной полости можно добиться совпадения значений компонент L_j в рамках обоих подходов [403]. Вопрос о том, в какой мере форма молекулярного эллипсоида соответствует форме искомой эффективной полости, исследован в работе [349]. Рассматривалась модель кристалла с молекулами сфероцилиндрической формы длиной $l + d$ и диаметром d, плотно упакованными в слоевую одноосную структуру с гексагональной элементарной ячейкой размерами $a = d$ и $c = (d\sqrt{6} + 3l)$. Форма молекулы и соответствующей ей сфероидальной полости определяется отношением $m = (1 + l/d)$. Для учета формы молекулы и нелокальности молекулярной поляризуемости при микроскопическом расчете компонент L_j при целых m молекула моделировалась в виде m фрагментов, равномерно распределенных вдоль ее оси. Результаты расчета продольных компонент $L_\parallel$ в рамках микротеории и континуальной теории [по формуле (2.4.2)] представлены на рис. 2.1.

Для значений $m \leqslant 5$ результаты континуальной и решеточной моделей практически совпадают. Для более анизотропных молекул эффективная эллипсоидальная полость должна иметь более анизотропную форму, чем молекула. Однако соответствие двух моделей может быть улучшено таким образом лишь на узком интервале значений m, поскольку при $m > 8.8$ компонента $L_\parallel$, соответствующая микроскопическому расчету, становится отрицательной. Сравнение с данными

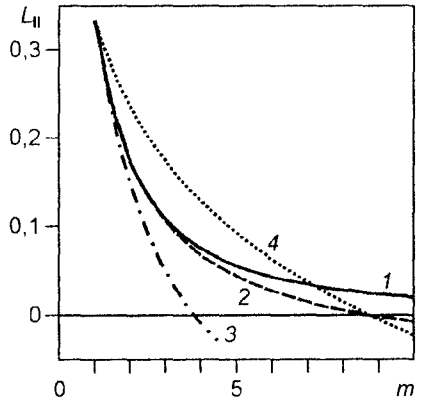


Рис. 2.1. Зависимости компоненты $L_\parallel$ тензора Лоренца от аксиального отношения m размеров молекулы, рассчитанные для кристалла с одной молекулой в гексагональной элементарной ячейке в рамках;
1 — континуальной теории по (2.4.2); *2* — микротеории [349]; для нематического ЖК при $S = 1$: *3* — по формулам (2.6.4), (2.6.7); *4* — по формуле (2.7.4).

табл. 2.2 показывает, что учет нелокальности молекулярной поляризуемости приводит к быстрому увеличению параметра $m_0 = m(L_\parallel = 0)$. При фиксированном m уточнение распределения поляризуемости по молекулярному объему в рамках микротеории посредством увеличения числа субмолекулярных фрагментов приближает результаты микротеории к результатам континуальной модели. Этого и следовало ожидать, так как в рамках последней, в соответствие с определением (2.1.3), поле внутри эллипсоидальной полости, или по всему молекулярному объему, однородно, чего в рамках микротеории можно достичь лишь в пределе бесконечного дробления молекулярного объема на субфрагменты с последующим усреднением по ним при определении тензора L.

Для типичных мезогенных молекул обычно $m < 5$ и соответствие микроскопической и континуальной теорий служит обоснованием использования последней при расчете параметров $L^0_{\parallel,\perp}$ по формулам (2.4.2) при $S = 1$. При $S < 1$ модель эффективной сфероидальной полости адекватна фиксации молекулы в решетке с той же самой пространственной анизотропией. Следовательно, анизотропия полости в ЖК должна отражать анизотропию радиальной функции распределения молекул. При $\tau_0 = -0.13$ и типичных значениях $S = 0.3 - 0.6$ в нематическом ЖК отношение полуосей эффективной сфероидальной полости $m = 1.33 - 1.95$ и анизотропия радиальной функции распределения мала.

2.5.3. Модель Заупе—Майера—Нойгебауэра

Для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке Нойгебауэр получил в приближении точечных диполей связь компонент тензора ε в его главной системе координат с компонентами γ_j эффективной молекулярной поляризуемости в той же системе [351]

$$\frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2} = \frac{4\pi \cdot N}{3}\beta_j, \qquad (2.5.1)$$

где

$$\beta_j = \left(B_j + \frac{\gamma_{kk}\gamma_{ll} - \gamma_{kl}^2}{\| \gamma \|}\right)^{-1}. \qquad (2.5.2)$$

Здесь $\| \gamma \|$ — определитель матрицы, составленной из компонент тензора γ; B_j — сумма по диполям в пределах сферы Лоренца, например

$$B_{XX} = \sum_n \left(\frac{1}{r_n^3} - \frac{3X_n^2}{r_n^5}\right), \qquad (2.5.3)$$

где r_n — радиус-вектор n-й молекулы в полости Лоренца относительно начала координат в центре полости; X_n — координата вектора r_n. Поскольку $\mathrm{Sp}B = 0$, то суммирование (2.5.1) по $j = X, Y, Z$ с учетом (2.5.2) дает так называемое обобщенное уравнение Клаузиуса — Моссотти для анизотропных диэлектриков [351]

$$\sum_j \frac{\varepsilon_j + 2}{\varepsilon_j - 1} = \frac{3}{4\pi \cdot NA}, \qquad (2.5.4)$$

$$A = \| \gamma \| (\gamma_{XX}\gamma_{YY} + \gamma_{XX}\gamma_{ZZ} + \gamma_{YY}\gamma_{ZZ} - \gamma_{XY}^2 - \gamma_{XZ}^2 - \gamma_{YZ}^2)^{-1}.$$

При совпадении главных осей тензоров ε и γ получаем

$$\frac{1}{\beta_j} = B_j + \frac{1}{\gamma_j}, \quad \frac{1}{A} = \sum_j \left(\frac{1}{\gamma_j}\right). \qquad (2.5.5)$$

Подстановка этих выражений в (2.5.1) с заменой

$$B_j = 4\pi \cdot N\left(\frac{1}{3} - L_j\right) \qquad (2.5.6)$$

приводит к соотношениям (2.1.12), (2.1.13).

Перенесение решеточных моделей Данмура и Нойгебауэра на одноосный ЖК оставляет неопределенным выбор типа одноосной "элементарной ячейки" и соотношения ее параметров. Искусственный прием, позволяющий обойти эту трудность, был предложен Заупе и Майером [271]. Он заключается в предположении, что среднее значение поляризуемости $\bar{\gamma}$ не зависит от фазового состояния ЖК и

степени упорядоченности мезофазы, т.е. для определения параметров $L_{\parallel,\perp}$ используется условие $\mathrm{Sp}L = 1$ и соотношение

$$\frac{1}{3\rho}\left[\frac{\varepsilon_{\parallel} - 1}{1 + (1 - 2L_{\perp}^{SMN})(\varepsilon_{\parallel} - 1)} + \frac{2(\varepsilon_{\perp} - 1)}{1 + L_{\perp}^{SMN}(\varepsilon_{\perp} - 1)}\right] = \frac{3}{\rho_i} \cdot \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2}. \tag{2.5.7}$$

Это предположение основано на выполнении формулы Лоренц—Лоренца (L—L)

$$\frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} = \frac{4\pi \cdot N_i}{3}\bar{\gamma}_i \tag{2.5.8}$$

для изотропной фазы.

Выясним основные следствия приближения Заупе—Майера при фиксированном значении длины световой волны λ, следуя работам [261, 355]. Для одноосных ЖК аналогом формулы L—L является соотношение [276]

$$\bar{\varepsilon} - 1 = 4\pi \cdot N\left[\bar{\gamma} \cdot \bar{f} + \frac{2}{9} S\Delta\gamma \cdot \Delta f\right], \tag{2.5.9}$$

которое с учетом (2.3.2) и $\bar{L} = 1/3$ можно переписать так:

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2} = \frac{4\pi \cdot N_A}{3M}\bar{\gamma}\left[1 + \frac{2\Delta\varepsilon \cdot \tau}{\bar{\varepsilon} + 2} + \frac{2S\Delta\gamma \cdot \Delta f}{3\bar{\gamma} \cdot (\bar{\varepsilon} + 2)}\right]. \tag{2.5.10}$$

Отсюда видно, что вследствие температурной зависимости слагаемых, стоящих в квадратных скобках (2.5.10), выполнение (2.2.5) в эксперименте обеспечивается не постоянством $\bar{\gamma}$, а постоянством произведения $\bar{\gamma}[\ldots]$, причем $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}(T, S)$ даже при $\Delta f = 0$. Из (2.5.10) вытекает, что предположение о неизменности $\bar{\gamma}$ вместе с выполнением (2.2.5) справедливо при условии

$$S\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} = -\frac{3\Delta\varepsilon}{\Delta f^{SMN}}\tau^{SMN},$$

или, с учетом (2.3.15), при условии

$$S\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} = \frac{9\tau^{SMN}\tau_k}{\tau^{SMN} - \tau_k}. \tag{2.5.11}$$

Из положительности правой части данного выражения и произведения $\tau^{SMN}\tau_k$ находим, что приближению Заупе—Майера отвечают жесткие ограничения

$$|\tau^{SMN}| < |\tau_k|, \quad \Delta f^{SMN} > 0 \tag{2.5.12}$$

для всех ЖК независимо от электронной структуры их молекул или спектральной области исследования. Из (2.5.12) следует изотропизация тензора L^{SMN} при уменьшении анизотропии поляризуемости и двулучепреломления ЖК. Наконец, преобразуя (2.5.11) к виду

$$\tau^{SMN} = \frac{\tau_k}{1 - 9\tau_k\bar{\gamma}/S\Delta\gamma},$$

и учитывая $\tau_k \sim S$, получаем $\tau^{SMN} \sim \tau_k \sim S$. Эта пропорциональность выполняется на опыте для нематических ЖК [421—427] при температурах, не слишком близких к T_{NI}. В предпереходной области часто наблюдается аномальное изменение компонент L_j. За 2—3° до T_{NI} значения $L_{\parallel}^{SMN}$ ($L_{\perp}^{SMN}$) достигают максимума (минимума) и при дальнейшем повышении T уменьшаются (увеличиваются), тогда как параметр порядка S в этом интервале температур монотонно снижается на 20—30 %. Подобная немонотонность поведения L_j^{SMN} характерна для ЖК различных химических классов [294, 298, 312, 421, 422]. Таким образом, как и в рассмотренном выше случае изотропных сред, априорное предположение Заупе—Майера о независимости $\bar{\gamma}$ от фазового состояния ЖК в модели Нойгебауэра эквивалентно заданию абсолютной величины и температурного поведения компонент L_j^{SMN}, а также величины и знака анизотропии Δf^{SMN}.

Пропорциональность $\tau^{SMN} \sim S$ объясняет наблюдаемую на опыте зависимость $\tau^{SMN}(n)$ от номера гомолога n и альтернацию $\tau^{SMN}(n)$ в пределах гомологического ряда при фиксированном значении $\Delta T = T_{NI} - T$, которые соответствуют изменению $S(n)$ [421, 423, 426]. При фиксированном значении S для разных гомологических рядов с ростом номера гомолога n величина τ^{SMN} может как слабо увеличиваться [425], так и уменьшаться [426]. Возрастание S при последовательных фазовых переходах нематик — смектик A — смектик B сопровождается соответствующим ростом τ^{SMN} [295]. Соотношение (2.5.12) объясняет уменьшение абсолютной величины τ^{SMN} (при неизменных значениях S и анизотропии молекулярной формы) за счет одновременного снижения параметров $\Delta\gamma$ и $\Delta\varepsilon$ при переходе от ал-

кокси-производных ряда **4** к алкильным производным того же ряда [426].

Обычно в уравнении (2.5.7) используются показатели преломления $n_{j,i}$ при одном или нескольких близких значениях длины световой волны λ в области слабой дисперсии $n_{j,i}(\lambda)$, так что зависимость $L_j^{SMN}(\lambda)$ проявляется слабо и не учитывается. В действительности дисперсия $L_j^{SMN}(\lambda)$ является существенной и зависит от соотношения параметров

$$C = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\langle n^2 \rangle - 1}{\langle n^2 \rangle + 2}, \quad C_i = \frac{1}{\rho_i} \cdot \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}, \tag{2.5.13}$$

которое изменяется при изменении λ. Здесь $\langle n^2 \rangle = (n_\parallel^2 + 2n_\perp^2)/3$. Проиллюстрируем это на примере трех ЖК с различным соотношением C и C_i. Для нематической фазы MBBA (см. рис. 1.4) использование рефрактометрических [290, 291] и дилатометрических данных [292] показывает, что в интервале $\lambda = 468 \div 644$ нм при фиксированном значении λ и изменении $\Delta T = T_{NI} - T$ постоянство параметра C и соотношение $C \leqslant C_i$ выполняются с точностью 0.15 %. Однако представленные на рис. 2.2 данные свидетельствуют о заметной дисперсии $L_\perp^{SMN}(\lambda)$, которая усиливается в области низких значений ΔT. При этом соотношения (2.5.12) выполняются во всем интервале нематической фазы и для всей указанной области спектра.

Для нематической фазы 5CB из прецизионных рефрактометрических [428] и дилатометрических данных [400] следует, что при фиксированном значении λ и увеличении ΔT параметр C возрастает в пределах 0.15 %, однако неравенство $C < C_i$ усиливается с ростом λ (рис. 2.3).

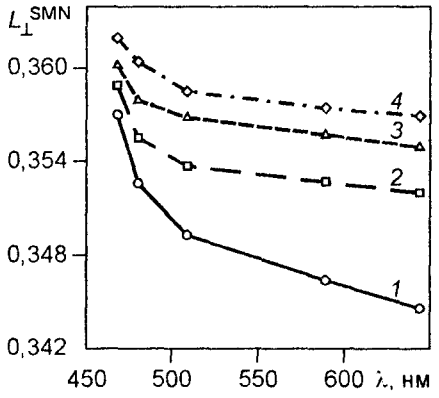


Рис. 2.2. Спектральные зависимости параметров $L_\perp^{SMN}$, удовлетворяющих уравнению (2.5.7), для нематической фазы MBBA при значениях $T_{NI} - T = 3$ (*1*), 7 (*2*) и 13 (*3*) и 22 °C (*4*).

Приведенные на рис. 2.4 данные показывают линейную зависимость параметров $L_\perp^{SMN}(\lambda)$, для 5CB при фиксированном значении ΔT, противоположную той

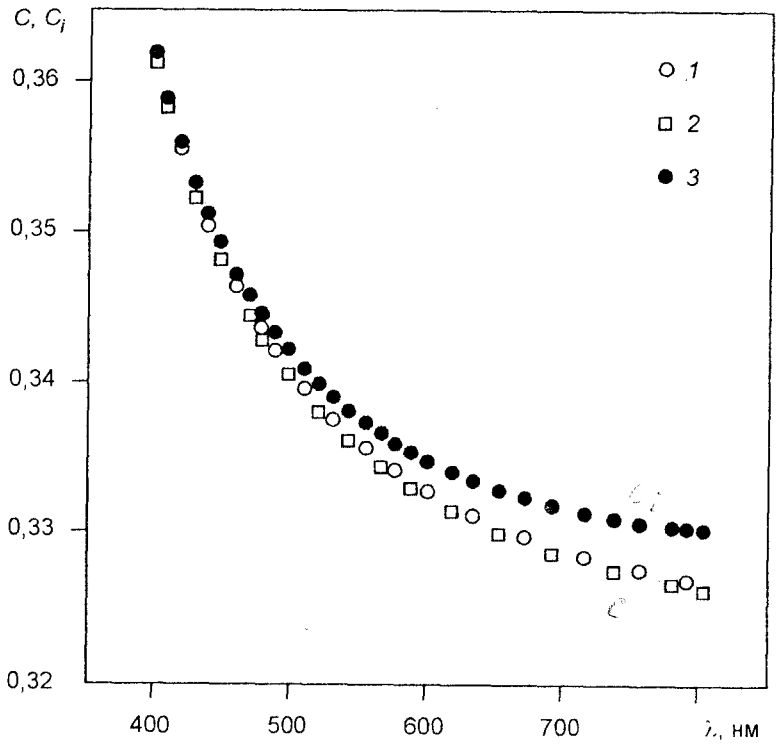
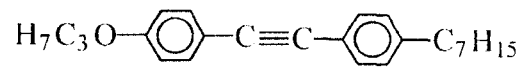


Рис. 2.3. Спектральные зависимости параметров C, C_i (2.5.13) в нематической и изотропной фазах 5CB при $T_{NI} - T = 2.6$ (*1*), 10 (*2*) и -0.9 °C (*3*).

же для MBBA. Каждому значению ΔT соответствует своя спектральная точка $\lambda_0'(\Delta T)$, при которой $\Delta f^{SMN} = 0$. Значениям $\Delta T = 2.6$ и 10 ° отвечают параметры $\lambda_0' = 628$ и 674 нм. Неравенства (2.5.12) выполняются при $\lambda < \lambda_0'$, а в области $\lambda > \lambda_0'$ имеет место $\Delta f^{SMN} < 0$. Дисперсия $\Delta f^{SMN}(\lambda)$ для 5CB аналогична рассмотренной дисперсии $\Delta f(\lambda, \Delta T)$ (2.3.15) при фиксированных L_j, но отличается зависимостью $\lambda_0'(\Delta T)$, тогда как точка λ_0 спектральной изотропизации Δf (2.3.15) не зависит от ΔT.

Для нематической фазы 4-пропилокси-4′-гептилтолана



3O7T

из рефрактометрических и дилатометрических данных [296, 297] следует, что в интервале $\lambda = 436 \div 644$ нм при фиксированном λ и росте

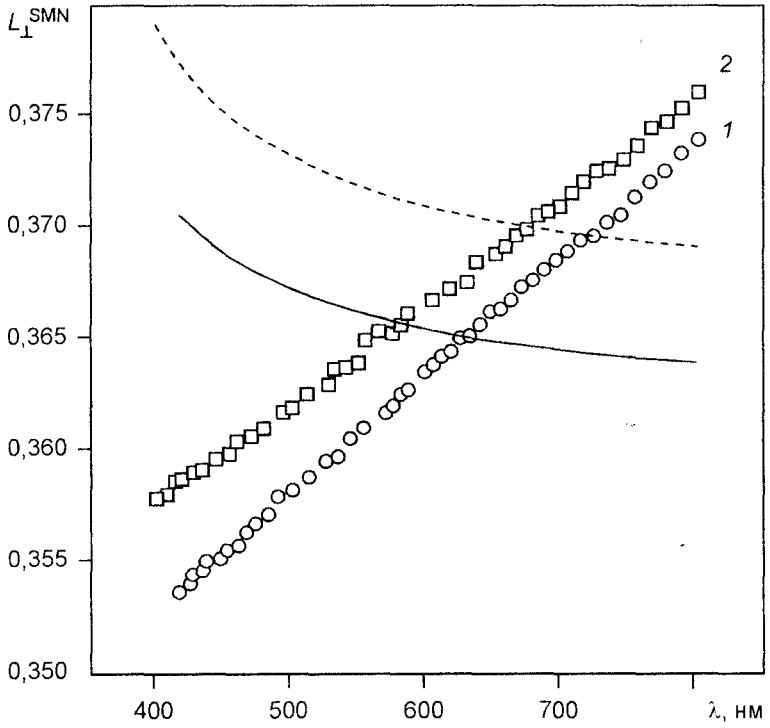
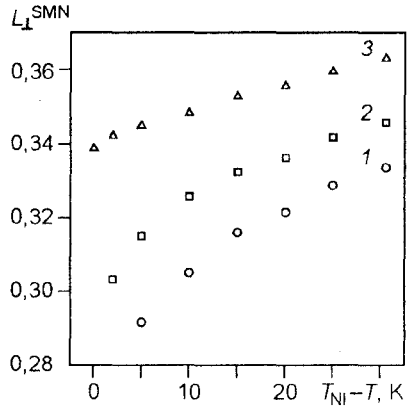


Рис. 2.4. Спектральные зависимости параметров $L_\perp^{SMN}$, удовлетворяющих уравнению (2.5.7), для нематической фазы 5CB при значениях $T_{NI} - T$ = 2.6 (*1*) и 10 °C (*2*).

Сплошная и штриховая линии соответствуют значениям $L_\perp^{(i)}$, удовлетворяющим условию $\Delta f(\lambda, \Delta T) = 0$, при ΔT = 2.6 и 10 °C.

ΔT параметр C снижается в пределах 0.3—0.4 %, а неравенство $C > C_i$ усиливается с уменьшением λ и ΔT. При λ = 436 нм и ΔT = 0 максимальное различие C и C_i достигает 2 %. Как видно из рис. 2.5, для данного ЖК зависимость $L_\perp^{SMN}(\Delta T)$ усиливается по мере снижения λ аналогично рис. 2.4 для 5CB и в противоположность рис. 2.2 для MBBA. Для не представленных на рис. 2.5 параметров $L_\perp^{SMN}(\Delta T)$, соответствующих значению ΔT = 0 при λ = 436 и 546 нм, а также значению $\Delta T = 2^\circ$ при λ = 436 нм, уравнение (2.5.7) не имеет действительных решений $L_\perp^{SMN}$. При λ = 436 нм во всем интервале нематической фазы 3O7T, а при λ = 546 нм для

Рис. 2.5. Температурные зависимости параметров $L_\perp^{SMN}$, удовлетворяющих уравнению (2.5.7), для нематической фазы ЖК 3O7T при λ = = 436 (*1*), 546 (*2*) и 644 нм (*3*).



$\Delta T < 15^\circ$ выполняются соотношения $L_\perp^{SMN}(\Delta T) < 1/3$ и $L_\perp^{SMN} < L_\parallel^{SMN}$, которые противоречат характеру молекулярной упаковки в нематике.

Сравнение приведенных данных для MBBA, 5CB и 3O7T показывает, что характер изменения $L_\perp^{SMN}(\lambda)$ зависит от природы мезогенных молекул, значения ΔT и спектральной области. Причем значения $L_\perp^{SMN}$ и их температурное изменение в мезофазе зависят от спектральной области, в которой изменяются показатели преломления, используемые в уравнении (2.5.7). Сильная дисперсия параметров $L_j^{SMN}(\lambda)$ противоречит их обычной трактовке как величин, характеризующих структурную анизотропию нематических и смектических ЖК [271, 293—295, 421—427], и не позволяет использовать их для интерпретации экспериментов по поглощению, комбинационному рассеянию и люминесценции ЖК.

2.6. Учет межмолекулярных корреляций. Модель Пэлфи—Махорея

Явный учет межмолекулярных корреляций при расчете эффективного локального поля в ЖК с анизотропной парной корреляционной функцией $g_2(\mathbf{r})$ был впервые выполнен в работах [277, 352, 353], сочетающих учет статистики пространственного распределения молекул с подходом Лоренца. Использование приближения точечных диполей не позволило авторам учесть ориентационные флуктуации анизотропной поляризуемости молекул, и все молекулярные параметры рассматривались как заранее усредненные по ориентациям. Анизотропия функции $g_2(\mathbf{r})$ вводилась феноменологически, а для ее вычисления привлекались дополнительные модельные представления об ориентационных и ориентационно-трансляционных корреляциях молекул [353].

В качестве модели ЖК рассматривается ансамбль одинаковых точечных диполей $\boldsymbol{\mu}$, относительное пространственное положение которых описывается функцией $g_2(\mathbf{r})$, нормированной так, что $\lim_{r\to\infty} g_2(\mathbf{r}) = 1$ и $\mathbf{r} = r\mathbf{u}$. Поле $\boldsymbol{E}_1$ в точке $\mathbf{r} = 0$, обусловленное диполями, расположенными внутри замкнутой поверхности $\mathbf{r} = kF(\mathbf{u})$, дается выражением

$$E_{1j} = 4\pi v_{jl} P_l,$$

где $P_l = N\mu_l$ — поляризация,

$$v_{jl} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{kF(\mathbf{u})} \int g_2(r\,\mathbf{u}) \left[\frac{3u_j u_l - \delta_{jl}}{r^3}\right] r^2 dr d\Omega.$$

Можно определить семейство поверхностей Σ_k одинаковой формы, заданных уравнением $\mathbf{r} = kF(\mathbf{u})$, для $k \geqslant k_0$ посредством соотношения

$$\int_0^{kF(\mathbf{u})} \frac{g_2(r\mathbf{u})}{r}\, dr = \ln k. \tag{2.6.1}$$

Параметр k_0 определяется из условия $g_2(r\mathbf{u}) \approx 1$ при всех $r \geqslant k_0 F(\mathbf{u})$, и $F(\mathbf{u})$ не зависит от k. Поскольку значение k не зависит от $\mathbf{u}$,

$$v_{jl} = \frac{\ln k}{4\pi} \int (3u_j u_l - \delta_{jl}) d\Omega = 0$$

и для диполей внутри поверхности Σ_k поле $\boldsymbol{E}_1 = 0$. По аналогии со случаем изотропной среды эту поверхность можно назвать обобщенной лорентцевой полостью для анизотропной среды рассматриваемого типа. Функция $F(\mathbf{u})$, удовлетворяющая уравнению (2.6.1), может быть представлена в виде [352]

$$\ln F(\mathbf{u}) = \ln C - \int_0^C \frac{g_2(r\mathbf{u})}{r}\, dr + \int_c^\infty \frac{|1 - g_2(r\mathbf{u})|}{r}\, dr, \tag{2.6.2}$$

где C — произвольная постоянная, выбираемая так, чтобы упростить оценку интегралов. Функция $F(\mathbf{u})$ не зависит от C, так как $\partial F(\mathbf{u})/\partial C = 0$ для всех C. Если $g_2(r\mathbf{u})$ не зависит от $\mathbf{u}$, то $F(\mathbf{u}) =$ $=$ Const и полость Лорентца переходит в сферу.

Поле $\boldsymbol{E}_2$ в точке $\mathbf{r} = 0$, обусловленное диполями вне поверхности Σ_k, можно найти в континуальном пределе как поле связанных поляризационных зарядов на поверхности Σ_k, поскольку в этой области $g_2(r\mathbf{u}) \approx 1$. Результат такого расчета имеет вид

$$E_{2j} = \frac{4\pi}{3} P_j + 4\pi \cdot \eta_{jl} P_l,$$

где

$$\eta_{jl} = -\frac{1}{4\pi} \int \ln|F(\mathbf{u})|(3u_j u_l - \delta_{jl}) d\Omega\,. \tag{2.6.3}$$

Эффективное локальное поле в точке $\mathbf{r} = 0$ равно $\boldsymbol{E}_{eff} = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{E}_1 + \boldsymbol{E}_2$, и если тензоры ε и η диагонализуются в одной системе координат, то эффективный тензор f имеет вид (2.1.12). Для поверхности Σ_k эллипсоидальной формы компоненты

$$L_j = \frac{1}{3} + \eta_{jj} \tag{2.6.4}$$

даются формулами (2.4.12) [Прил. 5], где параметры a_j теперь имеют смысл полуосей эллипсоида Σ_k. В одноосном ЖК $\eta_\perp = -\tau$.

Отсутствие теоретических и экспериментальных данных о функции $g_2(r\mathbf{u})$ приводит к необходимости привлечения дополнительных модельных представлений для оценки компонент L_j. В работе [353] функция $g_2(r\mathbf{u})$ выбиралась следующим образом:

$$g_2(r\mathbf{u}) = \begin{cases} 0, & r \leqslant d_A(\mathbf{u}), \\ 1, & r > d_A(\mathbf{u}), \end{cases} \tag{2.6.5}$$

где $d_A(\mathbf{u})$ описывает поверхность, соответствующую непроницаемому остову ориентационно-усредненной молекулы нематика и определяемую стерическим межмолекулярным отталкиванием. В случае двуосного нематика с одноосными сфероидными молекулами приближенное уравнение $d_A(\mathbf{u})$ имеет вид [353]

$$d_A(\mathbf{u}) = \frac{2(c + 2a)}{3} \left\{1 + 2\frac{m-1}{m+2}\left[\frac{S}{2}(3\cos^2\theta_{\mathbf{u}} - 1) + \frac{R}{2}\sin^2\theta_{\mathbf{u}}\cos 2\Phi_{\mathbf{u}}\right]\right\}, \tag{2.6.6}$$

где использованы обозначения (1.6.1) для параметров ориентационного порядка S, R длинных осей молекул и их проекций на плоскость, перпендикулярную директору; $\theta_{\mathbf{u}}$ и $\Phi_{\mathbf{u}}$ — полярный и азимутальный углы, задающие ориентацию вектора $\mathbf{u}$ в системе координат директора; c и a — продольная и поперечная полуоси молекулярного сфероида; $m = c/a$. Подстановка (2.6.5) в (2.6.2) дает $F(\mathbf{u}) = d_A(\mathbf{u})$, т.е. при таком выборе $g_2(r\mathbf{u})$ обобщенная лорентцева полость имеет ту же

анизотропию, что и поверхность $d_A(\mathbf{u})$. Подстановка (2.6.6) в (2.6.3) дает с точностью до квадратичных слагаемых [353]

$$\eta_{XX} = \frac{2}{5}A(S - R) - \frac{4}{35}A^2\left(S^2 + 2SR - \frac{R^2}{3}\right),$$

$$\eta_{YY} = \frac{2}{5}A(S + R) - \frac{4}{35}A^2\left(S^2 - 2SR - \frac{R^2}{3}\right), \qquad (2.6.7)$$

$$\eta_{ZZ} = -\frac{4}{5}AS + \frac{8}{35}A^2\left(S^2 - \frac{R^2}{3}\right),$$

где $A = (m - 1)/(m + 2)$. Для молекул с малым аксиальным отношением $m \leqslant 2$ члены первого порядка по S являются определяющими и $\eta_{jj} \sim S$, что согласуется с (2.3.18). При типичных значениях $m = 3 \div 5$ используемые при выводе (2.6.6), (2.6.7) приближения становятся грубыми, а значения анизотропии тензора L (2.6.4) слишком завышенными. Это же относится к большим значениям S. Так, для $S = 1$ ($R = 0$) из (2.6.4), (2.6.7) следует $L_\parallel \leqslant 0$ при $m \geqslant 3.8$. Сравнение данных табл. 2.2 и рис. 2.1 показывает, что рассматриваемая модель занимает промежуточное положение между двумя решеточными моделями, одна из которых учитывает, а другая не учитывает нелокальность молекулярной поляризуемости. При этом учет статистического трансляционного распределения молекул снижает анизотропию тензора L, но в гораздо меньшей степени, чем учет нелокальности поляризуемости.

Использование формул (2.6.7) для определения m по известным значениям $L_{\parallel,\perp}$, приводит, естественно, к заниженным значениям m, особенно если компоненты $L_{\parallel,\perp}$ определяются в рамках приближения (2.5.7), (2.5.12). Это объясняет низкие значения $m = 1.3 \div 1.8$, полученные таким образом в работе [353] для типичных мезогенных молекул, в сравнении с действительными значениями $m = 3 \div 5$.

2.7. Молекулярно-статистическая теория показателей преломления ЖК

Молекулярно-статистическая теория показателей преломления ЖК, учитывающая ориентационно-трансляционные корреляции анизотропных молекул, развивалась в работах [267—270, 429—432] в приближении точечной поляризуемости, сосредоточенной в молекулярном центре масс. В отличие от рассмотренных выше подходов,

явный вид тензора $\Phi(\mathbf{r}_i)$ флуктуирующего локального поля здесь не рассматривался. В то же время преобразование полученных выражений для тензора диэлектрической проницаемости ε к форме (2.1.13), (2.3.10) позволяет найти соотвстствующие эффективные параметры f, L и связать их со свойствами молекул и их ориентационной упорядоченностью, а также выяснить зависимость этих параметров от межмолекулярных корреляций различного типа — ориентационных, трансляционных и смешанных. Кроме того, это дает возможность сравнить значения f и L, полученные в разных подходах, между собой и с найденными из эксперимента.

В работах [267, 429] рассматривалась модель нематика, состоящего из молекул длиной l и диаметром d с анизотропным тензором поляризуемости γ. При учете парных межмолекулярных корреляций, обусловленных короткодействующими силами стерического отталкивания, были получены следующие выражения для компонент диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_j = 1 + 4\pi \cdot N\gamma_j\left[1 - \frac{4\pi}{3}N(\gamma_j - \lambda_j)\right]^{-1}, \qquad (2.7.1)$$

где компоненты γ_j даются формулами (2.1.14) при $G = 0$, а корреляционные параметры имеют вид

$$\lambda_\parallel = 2W[\gamma_l - \gamma_t + S(\gamma_t + 2\gamma_l)],$$

$$\lambda_\perp = W[2(\gamma_l - \gamma_t) - S(\gamma_t + 2\gamma_l)]. \qquad (2.7.2)$$

Форма молекулы характеризуется параметром

$$W = \frac{2}{45}\ln\left[\frac{m(m + 1)}{2}\right], \qquad (2.7.3)$$

где $m = l/d$. Выражение (2.7.1) можно преобразовать к виду (2.1.13), (2.3.10) с эффективными параметрами [430]

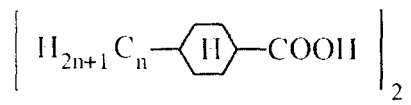
$$L_\parallel = \frac{1}{3} - 2W + 2W(1 - S)\frac{1 - \varkappa}{1 + 2S\varkappa},$$

$$L_\perp = \frac{1}{3} + W - W(1 - S)\frac{1 + 2\varkappa}{1 - S\varkappa}, \qquad (2.7.4)$$

где $\varkappa = \Delta\gamma/(3\bar{\gamma})$. Отсюда видно, что при $S = 0$ имеет место $L_\parallel = L_\perp < 1/3$ и

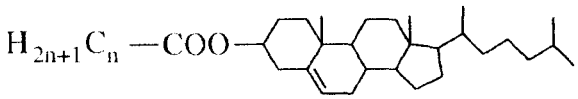
$$\mathrm{Sp}L = 1 - 6\varkappa W. \qquad (2.7.5)$$

Равенство $\mathrm{Sp}L = 1$ выполняется либо для сферически симметричных молекул с $W = 0$, либо для оптически изотропных с $\varkappa = 0$. Первая из этих возможностей для мезогенных молекул нереальна, а ситуация, близкая ко второй, может реализоваться для мезогенных соединений типа 3, 5 [282, 283]



5

или эфиров холестерина 6 [347]



6

с малым двулучепреломлением и параметром $\varkappa$. При типичных для молекул типа 1 значениях $\varkappa \approx 0.25$ [306] и $m \approx 4$ (табл. 2.1) из (2.7.5) получаем $\mathrm{Sp}L = 0.85$. В мезофазе $L_\perp > L_\parallel$ и

$$\tau = -WS\frac{(1-\varkappa)(1+2\varkappa)}{(1-S\varkappa)(1+2S\varkappa)}. \qquad (2.7.6)$$

При типичных значениях $\varkappa \approx 0.3$ с высокой точностью выполняется пропорциональность $\tau \sim S$, аналогичная соотношению (2.3.18).

При $S = 1$ выполняется $\mathrm{Sp}L = 1$ и обсуждаемая модель формально эквивалентна рассмотренным выше моделям эффективного локального поля. В частности, при $m \to \infty$ получаем характерный для приближения точечных диполей результат $|\tau_0| = W \to \infty$. Зависимость $L_\parallel^0(m)$ меняет знак при том же значении $m_0 \approx 8.8$, что и в случае микроскопического расчета $L_\parallel$ в модели молекулярного кристалла [349]. Однако при меньших значениях m, как видно из рис. 2.1, параметры $L_\parallel(S = 1)$ в (2.7.4) заметно отличаются от результатов решеточных и микроскопических моделей, использующих то же приближение точечных диполей.

Принципиально новым результатом является зависимость $L_{\parallel,\perp}(\varkappa)$. При фиксированном S с ростом $\varkappa$ параметр $L_\perp$ возрастает, $L_\parallel$ убывает и анизотропия τ увеличивается. Остается неясным выделенное положение точки $S = 1$, для которой зависимость $L_{\parallel,\perp}(\varkappa)$ исчезает.

Вместе с тем можно формально установить соответствие рассматриваемой модели с моделями эффективного локального поля в предельном случае $S = 0$, если в корреляционных поправках соотношения (2.7.1) разделить эффекты дальнего и ближнего порядка, соответственно зависящие и не зависящие от S [261]. Тогда выражения

(2.7.1) приводятся к виду (2.1.12), (2.1.13) с перенормированными параметрами

$$\gamma_j^* = \gamma_j\left(1 + \frac{8\pi}{3}NW\Delta\gamma\right)^{-1}, \qquad (2.7.7)$$

и эффективными компонентами

$$L_\parallel = \frac{1}{3} - 2WS\frac{1+\varkappa}{1+2S\varkappa}, \quad L_\perp = \frac{1}{3} + WS\frac{1+\varkappa}{1-S\varkappa}. \qquad (2.7.8)$$

Параметр $\varkappa$ не зависит от перенормировки (2.7.7) компонент γ, но учет ближних корреляций молекул уменьшает эффективную анизотропию $\Delta\gamma^*$. Последнее согласуется с теоретическими и экспериментальными фактами снижения $\Delta\gamma$ в локально-анизотропной конденсированной среде по сравнению с величиной $\Delta\alpha$ анизотропии молекулярной поляризуемости в газовой фазе или изотропном растворе [266, 413—420]. При типичных значениях $M = 300$, $\Delta\gamma = 30$ Å^3, $\rho = 1$ г/см^3 и $m = 4$ компоненты $\gamma_{\parallel,\perp}^*$ отличаются от $\gamma_{\parallel,\perp}$ на 5 %, что находится на уровне точности экспериментального определения компонент тензора γ методами молекулярной оптики [303]. Теперь, в отличие от (2.7.5), при $S = 0$ имеем $\mathrm{Sp}L = 1$, но в мезофазе

$$\mathrm{Sp}L = 1 + \frac{6WS^2\varkappa(1+\varkappa)}{(1-S\varkappa)(1+2S\varkappa)}, \qquad (2.7.9)$$

и при $S = 1$ получаем $\mathrm{Sp}L \approx 1 + 6W\varkappa$. При типичных значениях $m = 4$, $\varkappa = 0.25$ и $S = 0.3 \div 0.6$ величина $\mathrm{Sp}L = 1.016 \div 1.062$ слабо отличается от единицы. Сравнение выражения

$$\tau = -WS\frac{1+\varkappa}{(1-S\varkappa)(1+2S\varkappa)} \qquad (2.7.10)$$

с формулой (2.7.6) показывает, что разделение эффектов ближнего и дальнего порядка незначительно увеличивает $|\tau_0|$ и практически не влияет на температурную зависимость τ.

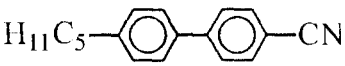
С ростом $\varkappa$ компонента $L_\perp$ возрастает во всей области изменения S, тогда как $L_\parallel$ уменьшается при $0 \leqslant S < 0.5$, увеличивается при $0.5 < S \leqslant 1$ и не зависит от $\varkappa$ при $S = 0.5$. Однако зависимость $L_{\parallel,\perp}(\varkappa)$ слабая.

Из табл. 2.3 видно, что при двукратном уменьшении $\varkappa$, как это происходит при переходе от соединения 7 к 8 [306, 309], предсказываемое изменение параметров $L_{\parallel,\perp}$ во всей области мезофазы незначительно.

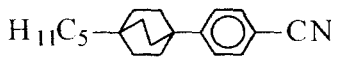
Таблица 2.3

Значения $L_{\parallel,\perp}$ и τ, рассчитанные по формулам (2.7.3.), (2.7.8) при $m = 4$

S	0.3			0.6		
$\varkappa$	0.125	0.250	0.500	0.125	0.250	0.500
$L_\parallel$	0.269	0.267	0.262	0.214	0.216	0.219
$L_\perp$	0.369	0.375	0.387	0.408	0.423	0.464
$-\tau$	0.033	0.036	0.042	0.064	0.069	0.082



$\varkappa(\lambda = 0.589$ нм$) = 0.273$ 7



$\varkappa = 0.145$ 8

Зависимость $\tau(\varkappa)$ (2.7.10) гораздо слабее, чем пропорциональность $\tau \sim \varkappa$, предсказываемая формулой (2.3.21). В то же время для мезогенных молекул максимальное изменение $\varkappa$ за счет дисперсии компонент тензора γ не превышает нескольких десятков процентов, чему соответствует пренебрежимо малое изменение компонентов $L_{\parallel,\perp}$ (2.7.8), и во всей области прозрачности ЖК можно принять $L \neq L(\lambda)$, что, однако, несправедливо в области молекулярных резонансов. Поэтому форму тензора (2.1.12) с компонентами (2.7.8) можно использовать только при интерпретации рефрактометрических данных в области прозрачности ЖК, а теоретические зависимости $L_{\parallel,\perp}(\varkappa, S)$ корректно сравнивать с экспериментальными, полученными методом рефрактометрии [310, 311], но не спектральными методами [273, 309, 312, 313]. В рамках обсуждаемой молекулярно-статистической теории для каждого из резонансных методов (абсорбционная спектроскопия, люминесценция, комбинационное рассеяние света и др.) поправки на локальное поле могут отличаться по величине и форме от тех же, полученных в приближении эффективного локального поля (см. пп. 3.6.6 и 3.6.7).

В серии работ [268—270] развита более строгая теория и в приближении точечных диполей для тензора ε диэлектрической проницаемости нематических и смектических ЖК типа A и C выведены формально точные выражения, которые затем использовались для построения различных приближений в предположении малости корреляционных поправок. В частности, для нематических ЖК получено выражение (2.5.1) с тензором

$$\hat{\beta} = \hat{\gamma} - N \int g_2(\mathbf{r}, \Omega, \Omega')\hat{\gamma}_0(\Omega)\hat{K}(\mathbf{r}, \omega)\hat{\gamma}_0(\Omega')d\Omega d\Omega' d^3\mathbf{r} + \ldots . \quad (2.7.11)$$

Здесь $\hat{K} = (\hat{I} + N\hat{\gamma} \cdot \hat{H})^{-1}\hat{H}$, $\hat{H}$ — оператор диполь-дипольного взаимодействия, $\langle\gamma_0\rangle = \gamma$ — тензор с компонентами (2.1.14). Следующие члены разложения (2.7.11) включают корреляционные функции более высокого порядка. Приведение (2.5.1) к виду (2.1.12), (2.1.13) дает следующие выражения для эффективных тензоров f и L [270]:

$$f_j = \frac{\beta_j}{\gamma_j}\left(1 - \frac{4\pi}{3}N\beta_j\right)^{-1}, \quad L_j = \frac{1}{3} + \frac{\beta_j - \gamma_j}{4\pi \cdot N\beta_j\gamma_j}. \quad (2.7.12)$$

Эффективный тензор L является изотропным с $\mathrm{Sp}L = 1$, если второе и последующие слагаемые в правой части (2.7.11) обращаются в нуль и $\beta_j = \gamma_j$. Это соответствует пренебрежению корреляциями флуктуаций различных молекул, когда $g_2(\mathbf{r}, \Omega, \Omega')$ и все последующие корреляционные функции обращаются в нуль. Однако, как показано в работе [268], второе слагаемое в (2.7.11) обращается в нуль и при отсутствии корреляции между ориентацией и положением молекул, т.е. в случае $g_2(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') = \varphi_2(\mathbf{r})\psi(\Omega, \Omega')$. Анизотропия эффективного тензора Лоренца отражает степень корреляции между ориентационными и трансляционными степенями свободы молекул в ЖК.

Поскольку входящие в (2.7.12) корреляционные функции неизвестны и не могут быть достаточно корректно вычислены в рамках существующей молекулярно-статистической теории ЖК, выражения (2.7.12) не позволяют сделать каких-либо предсказаний (например, о величине, знаке и дисперсии Δf), которые можно было бы сравнить с экспериментальными данными. По той же причине в рамках обсуждаемой теории остается открытым вопрос о величине $\mathrm{Sp}L$, так как в (2.7.12) поправка к $1/3$ выражается в виде частного от деления бесконечных рядов слагаемых (2.7.11), которые в случае нематических ЖК не являются малыми [268]. Улучшение теории может быть достигнуто ее переформулированием таким образом, чтобы в качестве нулевого приближения фигурировало не приближение $L_{\parallel,\perp} = 1/3$, а приближение эффективного локального поля со значениями $L_{\parallel,\perp} \neq 1/3$, учитывающими усредненные корреляции молекул в ЖК. Например, с точки зрения интерпретации эксперимента естественным нулевым приближением является изотропное приближение $\Delta f = 0$, которому соответствуют неравенства $L_\parallel < \bar{L} < L_\perp$.

Интересно отметить, что использование соотношений (2.1.13), (2.4.1) [67, 378—382, 433—435] фактически соответствует определению компонент $\beta_{\parallel,\perp}$ (2.7.11), для которых приближенно выполняется пропорциональность $\Delta\beta \sim S$, а среднее значение $\bar{\beta}$ слабо зависит от температуры мезофазы [270].

2.8. Примесные жидкие кристаллы

Жидкокристаллические смеси и примесные ЖК широко используются в технической электрооптике в устройствах записи, отображения и обработки информации [2, 15, 16; 19]. Изменение их состава позволяет варьировать в широких пределах такие важные в практическом отношении характеристики материалов, как положение и ширину температурного интервала мезофазы, величину и знак диэлектрической анизотропии, степень упорядоченности и оптическую анизотропию. На изменении последней под влиянием внешних воздействий основано большинство практических применений ЖК. Установление связи анизотропных оптических свойств жидкокристаллической смеси со структурной упорядоченностью и молекулярными свойствами компонентов позволяет прогнозировать оптические характеристики материалов. С другой стороны, оно важно с точки зрения распространения концепции аддитивности, хорошо разработанной для изотропных сред [436], на ЖК как модельную анизотропную среду.

Теория оптических свойств жидкокристаллических смесей и примесных ЖК развивалась в работах [261, 437—441], однако в [437, 439, 440] использовалось изотропное приближение (2.2.7) для молекул матрицы и примеси, а в [437], кроме того, параметр порядка S_p примесных немезогенных молекул в нематической матрице полагался равным нулю. Поскольку вопрос о степени упорядоченности примеси является одним из центральных при теоретическом и экспериментальном исследовании локального поля в примесных ЖК, остановимся на нем подробнее.

2.8.1. Связь параметров порядка матрицы и примеси в нематических ЖК

В отмеченных выше приложениях важны такие характеристики, как абсолютная величина S_p (контраст эффекта «гость—хозяин»), производная $\partial S_p/\partial T$ (эффективность термооптической записи и обработки информации на примесной подсистеме) либо оба эти параметра и их связь с аналогичными параметрами ЖК матрицы (управление частотой и порогом лазерной генерации на примесной подсистеме [336, 341]). Примесные нематики с двуосными молекулами матрицы и примеси характеризуются двумя тензорными параметрами ориентационного порядка, относящимися к молекулам матрицы (S) и примеси (S_p). Ориентационная упорядоченность примесной подсистемы является следствием упорядоченности матрицы, что выражается функциональной зависимостью $S_p(\Delta T) = F[S(\Delta T)]$, где $\Delta T = T_1 - T$, T_1 — температура предельного перегрева примесного нематика. В общем случае тензоров S и S_p характер их взаимосвязи еще не установлен. Однако взаимосвязь наибольших компонент этих тензоров $S_{zz} \equiv S$ и $S_{pzz} \equiv S_p$, описывающих ориентационную упорядоченность продольных осей молекул матрицы и примеси относительно директора, достаточно хорошо изучена экспериментально и теоретически. Соотношение параметров S_p и S зависит от многих факторов и может изменяться в широких пределах как для отдельной примеси в разных матрицах, так и для разных примесей в одной матрице [442]. Типы зависимостей $S_p(\Delta T)$ также обнаруживают большое разнообразие. С ростом ΔT разность $\Delta S = S - S_p$ может быть разного знака и оставаться постоянной $\Delta S \approx \text{Const}$ [116, 273, 442], уменьшаться [151, 443], увеличиваться [283, 444] или менять знак [445].

Тем не менее при малой концентрации примесных молекул между S_p и S во всем интервале нематической фазы выполняется универсальная связь [261, 446, 447]

$$S_p(\Delta T) = AS(\Delta T) + B, \qquad (2.8.1)$$

полученная и подтвержденная для десятков примесных систем на основе нематических и холестерических ЖК различных химических классов с широким набором одноосных и двуосных молекул примеси. При этом для разных систем область нематической фазы изменяется от десятка до нескольких десятков градусов, значения S_p и S перекрывают интервал $0.14 \div 0.92$, а отношение S/S_p изменяется в пределах $1 \div 3.6$. При наличии специфических взаимодействий между молекулами матрицы и примеси типа комплексообразования, димеризации или возникновения водородных связей можно ожидать нарушения зависимости (2.8.1). В то же время для ионного красителя



9

в нематической матрице 5CB (7) зависимость (2.8.1) хорошо выполняется [448]. В работах [449, 450] зависимость (2.8.1) была установлена для гибких производных n-декана и других цепных молекул в нематических матрицах.

В формуле (2.8.1) $B = S_{1p} - AS_1$, $S_{1p} = S_p(T_1)$. Наличие $B \neq 0$ связано с тем, что переход нематик — изотропная жидкость является фазовым переходом первого рода и параметры S_1, S_{1p} отличны от нуля. Обращение параметра B в нуль возможно только при случайном

выполнении $A = S_{1p}/S_1$, что в редких случаях наблюдается в эксперименте [445—447]. При $T < T_1$ зависимости $S(\Delta T)$ и $S_p(\Delta T)$ можно представить в виде

$$S = S_1 + F(\Delta T), \quad S_p = S_{1p} + F_p(\Delta T), \tag{2.8.2}$$

где $F(x)$ — однородная функция $\sim x^\beta$ с эффективным степенным показателем β. Отсюда с учетом (2.8.1) следует

$$F_p(\Delta T) = AF(\Delta T) = F(A^{1/\beta}\Delta T), \tag{2.8.3}$$

т.е. функция $F_p(\Delta T)$ тоже является однородной во всей области нематической фазы и получается из $F(\Delta T)$ путем масштабного преобразования шкалы приведенных температур. Зависимость (2.8.1) получила обоснование в рамках молекулярно-статистической теории для обобщенной ван-дер-ваальсовой модели бинарной нематической смеси [451, 452].

Для примесных молекул сорта i и j в одной и той же матрице следствием выполнения (2.8.1) для каждой из примесных подсистем служит связь [261, 446]

$$S_{pi} = A_{ij} S_{pj} + B_{ij}, \tag{2.8.4}$$

где $A_{ij} = A_i/A_j$, $B_{ij} = B_i - A_{ij} B_j$. Для ряда примесных нематических ЖК эта зависимость подтверждена в работе [445] с наблюдением всех отмеченных типов изменения разности $\Delta S_{ij} = S_{pi} - S_{pj}$ с изменением ΔT. Следствием (2.8.1)—(2.8.4) являются соотношения

$$F_{pi}(\Delta T) = F(A_i^{1/\beta}\Delta T) = F_{pj}(A_{ij}^{1/\beta}\Delta T), \tag{2.8.5}$$

т.е. функции $F_{pi}(\Delta T)$ для разных примесных подсистем в одной матрице связаны между собой масштабным преобразованием шкалы приведенных температур.

2.8.2. Континуальные модели локального поля и аддитивные оптические свойства жидкокристаллических смесей

В одноосной жидкокристаллической смеси, молекулы которой не образуют между собой ассоциатов или сиботактических групп, различие эффективных локальных полей, действующих на молекулы разных компонентов, учитывается различием эффективных тензоров Лоренца, а эффективный тензор f_α для молекул сорта α имеет вид [438]

$$f_{\alpha j} = 1 + L_{\alpha j}(\varepsilon_j - 1). \tag{2.8.6}$$

Здесь ε — тензор диэлектрической проницаемости смеси, описываемый выражением

$$\varepsilon_j - 1 = 4\pi \cdot N \sum_\alpha x_\alpha \gamma_{\alpha j} f_{\alpha j}, \tag{2.8.7}$$

$x_\alpha = N_\alpha/N$ — молярная концентрация молекул сорта α; компоненты $\gamma_{\alpha j}$ даются формулами (2.1.14).

Тензор $\boldsymbol{L}_\alpha$ зависит не только от геометрических, физических свойств и упорядоченности молекул сорта α, но также от свойств других компонентов смеси, причем в случае малой концентрации примеси последний фактор — определяющий [22, 23, 283]. В рамках модели эффективной лоренцевой полости компоненты $L^0_{\alpha\parallel,\perp}$ рассчитываются по формулам (2.4.2), но параметры a_α, c_α и $\tau_{0\alpha}$ остаются неопределенными, так как даже в случае сферических молекул сорта α содержащая их эффективная полость в одноосном ЖК является анизотропной и вытянутой вдоль директора. Отметим, что в примесном ЖК соотношение $\tau_p \sim S_p$ не выполняется, поскольку вследствие (2.8.1) это привело бы в общем случае к $\tau_p(S = 0) \neq 0$, а для сферической примеси с $S_p = 0$ — к равенству $L_{\parallel,\perp} = 1/3$ или формуле (2.4.1), что противоречит эксперименту [273].

В рамках модели эффективной эллипсоидальной полости Онзагера при $S = 1$ выражение для f_α не сводится к лоренцевой форме (2.8.6), так как в формуле (2.4.20) теперь

$$P_{\alpha j} = M_{\alpha j}/V_\alpha = \gamma_{\alpha j} E^{loc}_{\alpha j}/V_\alpha, \tag{2.8.8}$$

где $V_\alpha = 4\pi\alpha_\alpha^2 c_\alpha/3$ — объем эффективной онзагеровой полости. В результате из (2.4.10), (2.4.15), (2.4.20) и (2.8.8) получаем [261]

$$f_{\alpha j} = \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_j - L'_{\alpha j}(\varepsilon_j - 1)}\left\{1 - \left(\frac{4\pi \cdot \gamma_{\alpha j}}{V_\alpha}\right)\frac{L_{\alpha j}[\varepsilon_j - L'_{\alpha j}(\varepsilon_j - 1)] - L'_{\alpha j}}{\varepsilon_j - L'_{\alpha j}(\varepsilon_j - 1)}\right\}^{-1}, \tag{2.8.9}$$

где $L_{\alpha j}$ — компоненты тензора деполяризации (2.4.12) эллипсоида с полуосями $a_{\alpha j}$; $L'_{\alpha j}$ — компоненты аналогичного тензора для эллипсоида с полуосями $a_{\alpha j}/(\varepsilon_j)^{1/2}$. Сложная зависимость $f_{\alpha j}(\varepsilon_j)$ и неопределенность параметра V_α, не равного объему, приходящемуся на молеку-

лу сорта α, осложняет использование соотношения (2.8.9) для интерпретации оптических и спектральных свойств примесных ЖК. В случае малой концентрации примеси для молекул матрицы различием $P_j = (\varepsilon_j - 1)E_j/4\pi$ и (2.8.8) можно пренебречь, и выражение (2.8.9) сводится к (2.8.6).

В рамках рефрактометрии критерием применимости приближения (2.8.6) является степень соответствия теоретических соотношений аддитивности различного типа [438] с установленными на опыте [288, 394, 453—456]. При фиксированном значении $\Delta T = T_{NI} - T$ изменение состава смеси приводит к изменению параметра порядка S_α компонентов и перенормировке поляризуемости γ_α, наиболее сильно влияющей на анизотропию $\Delta\gamma_\alpha$. Если при фиксированном ΔT параметры S_α, $\Delta\gamma_\alpha$ в смеси слабо отличаются от соответствующих им величин S'_α, $\Delta\gamma'_\alpha$ в чистом компоненте, то изменением компонент $\gamma_{\alpha j}$ можно пренебречь. Тогда подстановка $\gamma_{\alpha j} = (\chi_j/Nf_j)_\alpha$ в (2.8.7) дает

$$\frac{\overline{M}}{\rho}(\varepsilon_j - 1) = \sum_\alpha x_\alpha \left[\frac{M}{\rho}(\varepsilon_j - 1)\frac{f_\perp}{f_j}\right]_\alpha, \qquad (2.8.10)$$

где $M = \Sigma_\alpha x_\alpha M_\alpha$ — молекулярный вес смеси. Здесь и далее все штрихованные величины относятся к чистому компоненту, а левые и правые части соотношений соответствуют одинаковым значениям ΔT. В обозначениях (2.6.4) можно переписать (2.8.6) в виде

$$f_{\alpha j} = \frac{\varepsilon_j + 2}{3}(1 + 3\eta_{\alpha j} A_j), \quad A_j = \frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2}.$$

Подстановка этих соотношений в (2.8.10) дает

$$\frac{\overline{M}}{\rho}\cdot\frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2} = \sum_\alpha x_\alpha \left(\frac{M}{\rho}\cdot\frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2}\right)_\alpha B_{\alpha j},$$

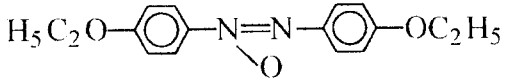
$$B_{\alpha j} = \frac{1 + 3\eta_{\alpha j} A_j}{1 + 3\eta'_{\alpha j} A_{\alpha j}}. \qquad (2.8.11)$$

Если размеры и форма молекул у смешиваемых компонентов близки, то $\eta_{\alpha j} \approx \eta'_{\alpha j}$, а параметр $B_{\alpha j} \approx 1$ и слабо зависит от различия величин $\varepsilon_{\alpha j}$. Например, при значениях $L_\parallel = 0.2$, $n_\parallel = 1.85$ и $n_{\alpha\parallel} = 1.6$ получаем $B_{\alpha\parallel} = 1.035$, т.е. при выполнении отмеченных ранее условий

соотношение (2.8.11) в приближении $B_{\alpha j} = 1$ может выполняться в эксперименте с точностью нескольких процентов. Поскольку $|2\eta_\perp| = |\eta_\parallel|$ и $A_\perp < A_\parallel$, точность (2.8.11) должна быть выше для компонент $\varepsilon_\perp$. При равных или близких значениях M_α и $B_{\alpha j} = 1$ формула (2.8.11) переходит в эмпирическое соотношение

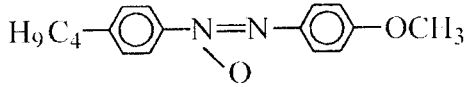
$$\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2} = \sum_\alpha x_\alpha \left(\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2}\right)_\alpha, \qquad (2.8.12)$$

установленное в работе [394] для смесей компонент **4** и **10**:



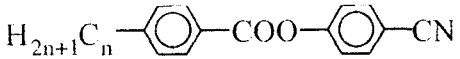
10

Справедливость (2.8.12) отмечалась также на нескольких длинах световой волны видимого диапазона для бинарных смесей соединения **11**



11

с эфиронитрилами ряда **12**



12

причем компоненты смесей заметно отличались показателями преломления [2, 453]. Выполнение (2.8.12) во всех этих случаях объясняется близостью значений M_α для компонентов исследованных смесей. Представляет интерес проверка (2.8.11) в смесях, компоненты которых заметно отличаются молекулярным весом.

Для получения более точных соотношений аддитивности [438] обратимся к соотношениям

$$\overline{\chi} = N\sum_\alpha x_\alpha \left(\overline{\gamma}\cdot\overline{f} + \frac{2}{9}\Delta f\Delta\gamma\cdot S\right)_\alpha, \qquad (2.8.13)$$

$$\Delta\chi = N\sum_\alpha x_\alpha \left[\overline{\gamma}\cdot\Delta f + S\Delta\gamma\cdot\left(\overline{f} + \frac{1}{3}\Delta f\right)\right]_\alpha, \qquad (2.8.14)$$

из которых первое является аналогом известного соотношения, выражающего правило аддитивности рефракций для изотропно-жидких

смесей [436], и переходит в него при $S_\alpha = 0$. Поскольку при переходе от чистого компонента α к смеси изменением $\bar{\gamma}_\alpha$ можно пренебречь, с учетом возможного изменения величин $\Delta\gamma_\alpha$ и S_α воспользуемся выражением (2.5.9)

$$\bar{\gamma}_\alpha = \left(\frac{\bar{\chi} \cdot M}{N_A \rho \cdot \bar{f}'} - \frac{2}{9} \Delta\gamma' \cdot S' \frac{\Delta f'}{\bar{f}'} \right)_\alpha ,$$

подстановка которого в (2.8.13) дает

$$\frac{\bar{\chi} \cdot \bar{M}}{N_A \rho} = \sum_\alpha x_\alpha \left(\frac{\bar{\chi} \cdot M}{N_A \rho} \cdot \frac{\bar{f}}{\bar{f}'} - \frac{2}{9} \Delta\gamma' \cdot S' \Delta f' \frac{\bar{f}}{\bar{f}'} + \frac{2}{9} \Delta\gamma \cdot S \Delta f \right)_\alpha .$$

Здесь второе и третье слагаемые в скобках имеют второй порядок малости по сравнению с первым и взаимно компенсируются. В результате с высокой точностью должно выполняться подобное (2.8.10) соотношение

$$\frac{\bar{M}}{\rho} (\bar{\varepsilon} - 1) = \sum_\alpha x_\alpha \left[\frac{M}{\rho} (\bar{\varepsilon} - 1) \frac{\bar{f}}{\bar{f}'} \right]_\alpha . \qquad (2.8.15)$$

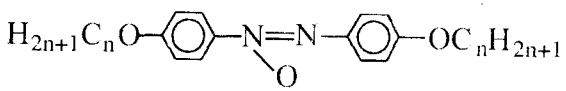
Если далее учесть, что с точностью до второго порядка малости величина $\bar{f}$ совпадает с формулой (2.2.7), то из (2.8.15) получаем правило аддитивности рефракций для смешанного ЖК

$$\frac{\bar{M}}{\rho} \cdot \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2} = \sum_\alpha x_\alpha \left(\frac{M}{\rho} \cdot \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2} \right)_\alpha . \qquad (2.8.16)$$

При равных или близких значениях M_α оно переходит в эмпирическое соотношение

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2} = \sum_\alpha x_\alpha \left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2} \right)_\alpha , \qquad (2.8.17)$$

впервые установленное в работе [288] для смесей ЖК **4** и **10**. Затем это соотношение подтверждалось для бинарных смесей между другими гомологами ряда **13**



13

с n = 1 и n = 5 [454], n = 2 и n = 3 ÷ 6 [455], а также для смесей гомолога с n = 6, m = 1 и гомолога с n = 8, m = 1 ряда **14** [456]:



14

Поскольку для чистых компонентов с высокой точностью выполняется соотношение (2.2.5), правые и левые части формул (2.8.16), (2.8.17) не зависят от фазового состояния и степени упорядоченности жидкокристаллической смеси. Следовательно, соотношение (2.8.16) можно использовать для оценки $\bar{\varepsilon}$ в ЖК смеси неизвестного состава, образованной немезогенными компонентами, если известны значения $\varepsilon_{\alpha i}$, измеренные в изотропной фазе этих компонентов.

Таким образом, формула (2.8.6) эффективного тензора f_α позволяет объяснить установленные на опыте соотношения аддитивности для оптических свойств ЖК смесей и указать условия их применимости, соответствующие действительным условиям проведенных экспериментов.

2.8.3. Средний параметр порядка жидкокристаллической смеси

Из соотношений (2.8.1), (2.8.14) видно, что анизотропно-поляризуемые молекулы, ориентированные жидкокристаллической матрицей, дают вклад в двулучепреломление смеси, неучет которого [437] может привести к изменению величины и концентрационной зависимости параметра порядка $\bar{S}$. Последний можно ввести двумя способами, так как соотношение молярных концентраций компонентов может отличаться от соотношения их объемных концентраций. Поскольку $\Delta f_\alpha \ll 3\bar{f}$ и $\Delta\gamma_\alpha < 3\bar{\gamma}$, при определении $\bar{S}$ в области прозрачности ЖК можно пренебречь как соответствующими слагаемыми в уравнениях (2.8.13), (2.8.14), так и различием компонент $f_{\alpha j}$ для молекул разного сорта. В результате получаем с учетом (2.3.15) следующее соотношение:

$$\frac{1}{\bar{\gamma}} \sum_\alpha x_\alpha (S\Delta\gamma)_\alpha = \frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\varepsilon} - 1} (1 + \sigma_0), \qquad (2.8.18)$$

где $\bar{\gamma} = \Sigma_\alpha (x_\alpha \bar{\gamma}_\alpha)$, а параметр

$$\sigma_0 = \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{3\bar{f}} \left(\frac{\tau}{\tau_k} - 1 \right) \qquad (2.8.19)$$

имеет смысл поправки на анизотропию локального поля. Из (2.8.18) видно, что среднее значение $\bar{S}$ для смеси естественно определить формулой [438]

$$\bar{S} = \sum_\alpha x_\alpha (S\Delta\gamma)_\alpha \left(\sum_\alpha x_\alpha \Delta\gamma_\alpha \right)^{-1}. \qquad (2.8.20)$$

Если смешиваемые компоненты имеют близкие значения $\Delta\gamma_\alpha$, как в случае близких гомологов одного ряда, то

$$\bar{S} = \sum_\alpha x_\alpha S_\alpha. \qquad (2.8.21)$$

Подобное этому соотношение было впервые эмпирически установлено для смеси соседних гомологов **4** и **10** [288], причем вместо S_α были взяты значения S'_α для чистых компонентов. В данном случае различие S_α и S'_α несущественно, о чем свидетельствует выполнимость соотношений (2.8.11) и (2.8.12) для тех же смесей [394]. Аддитивность величин S'_α была подтверждена также для бинарных смесей гомологов в рядах **13** [454, 455], **14** [457] и **15** [458]:



15

В формуле (2.8.18) можно перейти от молярных концентраций x_α компонентов к объемным

$$y_\alpha = V_\alpha N_\alpha = N V_\alpha x_\alpha,$$

где V_α — объем, приходящийся на молекулу сорта α в смеси. В результате получаем соотношение [261]

$$\left[\sum_\alpha y_\alpha \left(\frac{\bar{\gamma}}{V} \right)_\alpha \right]^{-1} \sum_\alpha y_\alpha \left(\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} S \right)_\alpha \left(\frac{\bar{\gamma}}{V} \right)_\alpha = \frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\varepsilon} - 1} (1 + \sigma_0), \qquad (2.8.22)$$

которое в изотропном приближении $\sigma_0 = 0$ с дополнительным предположением $(\bar{\gamma}/V)_\alpha = \mathrm{Const}$ сводится к использованному в работах [439, 440]

$$\sum_\alpha y_\alpha \left(\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} S \right)_\alpha = \frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\varepsilon} - 1}. \qquad (2.8.23)$$

В данном случае можно определить $\bar{S}$ формулой [440]

$$\bar{S} = \sum_\alpha y_\alpha \left(\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} S \right)_\alpha \left[\sum_\alpha y_\alpha \left(\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} \right)_\alpha \right]^{-1}, \qquad (2.8.24)$$

которая при одинаковых или близких значениях отношения $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})_\alpha$ для компонентов смеси дает

$$\bar{S} = \sum_\alpha y_\alpha S_\alpha. \qquad (2.8.25)$$

Для смесей близких гомологов одного ряда имеем $V_\alpha \approx V = 1/N$, $x_\alpha \approx y_\alpha$ и формулы (2.8.21), (2.8.25) дают близкие значения $\bar{S}$.

Рассмотренные в последних двух разделах соотношения аддитивности дополняют друг друга в разных областях практического применения ЖК. Соотношения (2.8.10), (2.8.11) полезны для прогнозирования оптической анизотропии смесей, используемых в устройствах с преобразованием фазовой задержки, а соотношения (2.8.19), (2.8.21) и (2.8.25) — для оценки степени упорядоченности композиций в устройствах с использованием эффекта «гость—хозяин» на примесных молекулах красителей.

2.8.4. Молекулярно-статистическая теория диэлектрической проницаемости жидкокристаллических смесей

В работе [441] в приближении точечных диполей развита молекулярно-статистическая теория диэлектрической проницаемости многокомпонентных ЖК, состоящих из молекул длиной l_α и диаметром d_α с анизотропной поляризуемостью γ_α, сосредоточенной в молекулярном центре масс. По аналогии с однокомпонентными ЖК [270] выражения для тензора ε смеси приводятся к виду (2.5.1), где теперь [441]

$$\beta_j = \sum_\alpha x_\alpha \gamma_{\alpha j} - N \sum_{\alpha,\delta} x_\alpha x_\delta \lambda_{\alpha\delta j} + \ldots, \qquad (2.8.26)$$

$$\lambda_{\alpha\delta j} = \int g_{2\alpha\delta}(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') \hat{\gamma}_{0\alpha}(\Omega) \hat{K}(\mathbf{r}, \omega) \hat{\gamma}_{0\delta}(\Omega') d\Omega d\Omega' d^3\mathbf{r}.$$

Здесь $\langle \hat{\gamma}_{0\alpha} \rangle = \hat{\gamma}_\alpha$ — тензор с компонентами (2.1.14),

$$\hat{K} = \left(\hat{I} + N\hat{H} \sum_\alpha x_\alpha \hat{\gamma}_\alpha \right)^{-1} \hat{H},$$

$\hat{H}$ — оператор диполь-дипольного взаимодействия. Приведение (2.5.1), (2.8.26) к виду (2.8.6), (2.8.7) позволяет получить в приближении парных корреляций следующие выражения для эффективных тензоров f_α и L_α [441]:

$$f_{\alpha j} = \frac{\varepsilon_j + 2}{3}\left[1 - N\sum_{\delta} x_\delta \lambda_{\alpha\delta j}\,(\gamma_{\alpha j})^{-1}\right], \qquad (2.8.27)$$

$$L_{\alpha j} = \frac{1}{3} - N\sum_{\delta} x_\delta \lambda_{\alpha\delta j}\,(4\pi\gamma_{\alpha j}\beta_j)^{-1}. \qquad (2.8.28)$$

Как и в случае однокомпонентных ЖК, вопрос о величине $\mathrm{Sp}L_\alpha$ остается открытым из-за невозможности вычисления бесконечной суммы слагаемых (2.8.26), зависящих от неизвестных корреляционных функций все более высокого порядка.

При малой концентрации примеси локальное поле, действующее на молекулы примеси, определяется корреляциями между молекулами примеси и матрицы ЖК, а поле, действующее на молекулы матрицы, — корреляциями только между молекулами матрицы. Из (2.8.27) в этом случае имеем

$$f_{mj} = \frac{\varepsilon_j + 2}{3}\left(1 - N\frac{\lambda_{mmj}}{\gamma_{mj}}\right), \quad f_{pj} = \frac{\varepsilon_j + 2}{3}\left(1 - N\frac{\lambda_{mpj}}{\gamma_{pj}}\right). \qquad (2.8.29)$$

Отсюда следует, что локальные поля для молекул примеси и матрицы отличаются между собой как корреляционными функциями матрица—матрица и примесь—матрица, так и тензорами поляризуемости матрицы и примеси. Нетривиальная роль вкладов стерических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий в парную корреляционную функцию и локальное поле хорошо видна на примере анализа эффективного локального поля для примеси сферической формы в одноосной нематической матрице. Для сферической примеси диаметром d_p с $S_p = 0$ и $\gamma_{pj} = \gamma_p$ соответствующие корреляционные поправки оценены в работе [441] и компоненты f_{pj} записываются так:

$$f_{p\parallel} = \frac{\varepsilon_\parallel + 2}{3}\left\{1 + 2NC\left[S\bar{\gamma}_m + \frac{1}{3}(S+1)\Delta\gamma_m\right]\right\},$$

$$f_{p\perp} = \frac{\varepsilon_\perp + 2}{3}\left\{1 - NC\left[S\bar{\gamma}_m - \frac{1}{3}(2-S)\Delta\gamma_m\right]\right\}, \qquad (2.8.30)$$

где использовано обозначение

$$C = \frac{16\pi}{15}\left[\ln\frac{l_m + d_p}{d_m + d_p} - G\right]. \qquad (2.8.31)$$

Первое слагаемое в C характеризует корреляции, связанные с короткодействующим отталкиванием молекул матрицы и примеси. Величина G, которую нельзя оценить в рамках обсуждаемой теории, определяется видом корреляционной функции не касающихся друг друга молекул и поэтому существенно зависит от энергии дисперсионного притяжения. В изотропной фазе ЖК тензор локального поля на сферической примеси имеет вид

$$f_p = \frac{\varepsilon_i + 2}{3}\left(1 + \frac{2}{3}NC\Delta\gamma_m\right).$$

В мезофазе тензор f_α анизотропен и соотношение его компонент зависит, в частности, от величины и знака C. Квадратная скобка в правой части (2.8.30) положительна при $S \geqslant 2\varkappa_m/(1+\varkappa_m)$, т.е. во всем интервале мезофазы при типичных значениях $\varkappa_m \leqslant 0.25$. Отсюда при $C \geqslant 0$ анизотропия $\Delta f_p > 0$, а в случае $C \approx 0$ тензор f_p совпадает с (2.4.1). При $C < 0$ корреляционные эффекты снижают анизотропию тензора f_p и возможна изотропизация $\Delta f_p = 0$. Интересно отметить, что соотношение вкладов притяжения и отталкивания в корреляционный параметр C зависит от соотношения молекулярных размеров l_m, d_m и d_p. Поэтому для сферических примесных молекул разного диаметра в одной и той же матрице могут наблюдаться различные соотношения компонент тензора f_p.

Из-за отмеченных трудностей получения количественных оценок корреляционных эффектов и неучета распределения поляризуемости по молекулярному объему ряд вопросов о локальном поле в примесных ЖК в рамках существующих теорий остается открытым. К ним относятся: зависимость эффективных тензоров Лоренца и локального поля от формы примеси (стержень, глобула, диск), характера и степени ее упорядоченности; от свойств матрицы, в частности, ее структурной и оптической анизотропии; соотношение локальных полей на молекулах матрицы и примеси. Эти вопросы получили экспериментальное решение в работах [22, 23, 63, 283, 313] и будут подробно обсуждаться далее.

2.9. Двуосные нематики

Рассмотрим однокомпонентный нематик с точечной группой симметрии C_{2v}, D_2 или D_{2h}, состоящий из молекул с такой же или более высокой симметрией. В лабораторной системе координат XYZ с ортами

координатных осей m, l, n (см. рис. 1.1) эффективный тензор Лоренца $\boldsymbol{L}$ диагонален и имеет неприводимые компоненты [Прил. 1]:

$$L_0^0 = -\sqrt{3}\,\bar{L},\ L_2^0 = \frac{2}{\sqrt{6}}\left[L_{ZZ} - (L_{XX} + L_{YY})/2\right] \equiv \frac{2}{\sqrt{6}}\Delta L,$$

$$L_2^2 = \frac{1}{2}(L_{XX} - L_{YY}) \equiv \frac{1}{2}\Delta L'. \qquad (2.9.1)$$

В рамках модели эффективной эллипсоидальной полости Лоренца соотношению ее полуосей $a_X < a_Y < a_Z$ соответствует соотношение $L_X > L_Y > L_Z$. Анизотропия полости Лоренца зависит от анизотропии молекулярной формы и параметров ориентационного порядка (1.6.1).

В простейшем случае двуосного нематика, состоящего из одноосных молекул с аксиальным отношением $m > 1$, неравенству $R > 0$ соответствуют неравенства $a_X > a_Y$ и $L_X < L_Y$, как это следует из (2.6.7). При этом продольная анизотропия ΔL дается выражением

$$\Delta L = -\frac{6}{5}AS + \frac{12}{35}A^2(S^2 - R^2/3) + \ldots \qquad (2.9.2)$$

и слабо зависит от двуосного параметра порядка R. В линейном приближении $\Delta L \sim S$, как и для одноосного нематика. Поперечная анизотропия

$$\Delta L' = -\frac{4}{5}AR\left(1 + \frac{4}{7}AS\right) + \ldots \qquad (2.9.3)$$

в основном определяется параметром R и в линейном приближении $\Delta L' \sim R$. Стороне ориентационного треугольника с $R = 3S$ отвечает соотношение $\Delta L' = 2\Delta L$. Поскольку реальные двуосные нематики образуются плоскими молекулами с большой анизотропией формы в сечении, нормальном их продольной оси (табл. 1.4), можно предполагать, что параметры ΔL и $\Delta L'$ для них обусловлены в основном характером упаковки молекул и существенно зависят от параметров порядка G и C (1.6.1).

Использование формул разд. 2.3 Приложения 2 для эффективного тензора локального поля $\hat{f} = \hat{I} + \hat{L}(\hat{\varepsilon} - \hat{I})$ и переход к обозначениям (2.9.1) дает следующие выражения:

$$\hat{f} = \frac{1}{3}(\bar{\varepsilon} + 2) + \frac{2}{9}\Delta L\Delta\varepsilon + \frac{1}{6}\Delta L'\Delta\varepsilon', \qquad (2.9.4)$$

$$\Delta f = \frac{1}{3}\Delta\varepsilon + \Delta L\left(\bar{\varepsilon} - 1 + \frac{1}{3}\Delta\varepsilon\right) - \frac{1}{4}\Delta L'\Delta\varepsilon', \qquad (2.9.5)$$

$$\Delta f' = \Delta L'(\varepsilon_\perp - 1) + L_\perp\Delta\varepsilon', \qquad (2.9.6)$$

связывающие анизотропные свойства тензора f с анизотропными свойствами тензоров диэлектрической проницаемости ε и $\boldsymbol{L}$. Здесь принято $\bar{L} = 1/3$, $L_\perp = (L_X + L_Y)/2 = (1 - \Delta L)/3$ и $\varepsilon_\perp = (\varepsilon_{XX} + \varepsilon_{YY})/2$. Анизотропия $\Delta f'$ состоит из слагаемых противоположного знака, обусловленных структурной и оптической анизотропией среды. Для ЖК, в котором молекулярные плоскости xz ориентированы преимущественно параллельно плоскости XZ и $\gamma_{xx} > \gamma_{yy}$, будут справедливы неравенства $\Delta L' < 0$ и $\Delta\varepsilon' > 0$. Для двуосного нематика с одноосными молекулами стороне ориентационного треугольника с $R = 3S$ соответствует равенство $\Delta L' = -6L_\perp$ и $\Delta f' \approx \Delta L'(\varepsilon_\perp - 1)$. Для реальных двуосных нематиков взаимная компенсация слагаемых может привести к малости $\Delta f'$. В приближении одноосности ($\Delta f' = 0$) тензора $f = f_u$ из (2.9.6) следует

$$\Delta L' = -\frac{(1 - \Delta L)\Delta\varepsilon'}{3(\varepsilon_\perp - 1)}. \qquad (2.9.7)$$

После подстановки этого выражения в (2.9.4) и (2.9.5) получаем

$$\bar{f}_u = \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{3} - \frac{(\Delta\varepsilon')^2}{18(\varepsilon_\perp - 1)} + \frac{2\Delta L}{9}\left[\Delta\varepsilon + \frac{(\Delta\varepsilon')^2}{4(\varepsilon_\perp - 1)}\right], \qquad (2.9.8)$$

$$\Delta f_u = \frac{\Delta\varepsilon}{3} + \frac{(\Delta\varepsilon')^2}{12(\varepsilon_\perp - 1)} + \Delta L\left[\bar{\varepsilon} - 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{3} - \frac{(\Delta\varepsilon')^2}{12(\varepsilon_\perp - 1)}\right]. \qquad (2.9.9)$$

Отметим, что в сравнении с формулами (2.3.2) и (2.3.3) для одноосных ЖК вклад анизотропии $\Delta\varepsilon'$ в $\bar{f}_u$ и Δf_u пренебрежимо мал и не зависит от знака $\Delta\varepsilon'$. Как и для одноосных ЖК, взаимная компенсация слагаемых в (2.9.9) может привести к обращению Δf_u в нуль при условии

$$\Delta L = \Delta L_k = -\frac{1}{3}\left[\Delta\varepsilon + \frac{(\Delta\varepsilon')^2}{4(\varepsilon_\perp - 1)}\right] \times$$

$$\times \left[\bar{\varepsilon} - 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{3} - \frac{(\Delta\varepsilon')^2}{12(\varepsilon_\perp - 1)}\right]^{-1}. \qquad (2.9.10)$$

Сравнение с (2.3.4) показывает, что значение $|\Delta L_k|$ несколько выше такового $|3\tau_k|$. Изотропному приближению $\Delta f = \Delta f' = 0$ соответствует выражение

$$f_{(i)} = \frac{\bar{\varepsilon}+2}{3} - \frac{(\Delta\varepsilon')^2}{18(\varepsilon_\perp - 1)} - \frac{2}{27}\left[\Delta\varepsilon + \frac{(\Delta\varepsilon')^2}{4(\varepsilon_\perp - 1)}\right]^2 \times$$

$$\times \left[\bar{\varepsilon} - 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{3} - \frac{(\Delta\varepsilon')^2}{12(\varepsilon_\perp - 1)}\right]^{-1}, \qquad (2.9.11)$$

которое незначительно отличается от (2.3.6). Если длинноволновый электронный переход молекулы поляризован вдоль ее длинной оси, то дисперсия $\Delta\varepsilon'(\lambda)$ в видимой области спектра пренебрежимо мала, а дисперсия $\Delta\varepsilon(\lambda)$ сильная и возможна спектральная изотропизация тензора f.

Для двуосного нематика справедлива формула (2.1.13) с компонентами поляризуемости [формулы (П4.17) Прил. 4]

$$\gamma_{XX} = \bar{\gamma} - \frac{1}{3}\Delta\gamma(S - R) - \frac{1}{6}\Delta\gamma'(G - C),$$

$$\gamma_{YY} = \bar{\gamma} - \frac{1}{3}\Delta\gamma(S + R) - \frac{1}{6}\Delta\gamma'(G + C), \qquad (2.9.12)$$

$$\gamma_{ZZ} = \bar{\gamma} + \frac{2}{3}\Delta\gamma S + \frac{1}{3}\Delta\gamma' G,$$

с учетом чего получаем отношение

$$\frac{f_X}{f_Y} = \frac{\varepsilon_X - 1}{\varepsilon_Y - 1} \cdot \frac{1 - \Delta\gamma(S+R)/3\bar{\gamma} - \Delta\gamma'(G+C)/6\bar{\gamma}}{1 - \Delta\gamma(S-R)/3\bar{\gamma} - \Delta\gamma'(G-C)/6\bar{\gamma}}, \qquad (2.9.13)$$

не зависящее от конкретной формы тензора f. Условие $f_X = f_Y$ реализуется при выполнении

$$\frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon_\perp - 1} = \frac{2}{3\gamma_\perp}\left(\Delta\gamma R + \frac{1}{2}\Delta\gamma' C\right), \qquad (2.9.14)$$

где $\gamma_\perp = (\gamma_{XX} + \gamma_{YY})/2$ дается выражением (2.1.14). При $\Delta\varepsilon' > 0$ это условие может выполняться для двуосного нематика с одноосными молекулами при $\Delta\gamma R > 0$ или с двуосными молекулами даже при $R \approx 0$ и $\Delta\gamma' C > 0$.

2.10. Критерии адекватности моделей локального поля

Из-за отсутствия перекрытия волновых функций соседних молекул при их ван-дер-ваальсовом взаимодействии в ЖК оптические и спектральные свойства последних определяются индивидуальными свойствами молекул (перенормированными статическими межмолекулярными взаимодействиями), структурной упорядоченностью молекул и резонансными (индуктивно-резонансными) межмолекулярными взаимодействиями. В результате макроскопической анизотропии ЖК данные поляризационных измерений методами линейной и нелинейной молекулярной оптики и спектроскопии содержат информацию об анизотропных свойствах молекул и их структурной упорядоченности. Однако извлечение этой количественной информации из экспериментальных данных сопряжено с необходимостью учета поправок на локальное поле световой волны, величина и вид которых зависят от конкретной модели тензора локального поля, используемой при интерпретации эксперимента. Поскольку световое поле в среде является зондирующим объектом и не вызывает изменения свойств молекул или их структурной упорядоченности, адекватная модель тензора локального поля с точки зрения ее практического использования должна удовлетворять, по крайней мере, следующим требованиям [261]:

1) форма тензора эффективного локального поля f должна быть одинакова для всех методов молекулярной оптики и спектроскопии и не зависеть от спектральной области;

2) результаты определения характеристик структурной упорядоченности молекул во всей области мезофазы разными оптическими и спектральными методами с корректным учетом поправок на локальное поле должны согласовываться между собой и с результатами независимых физических измерений (ЯМР, рентгенография, магнитометрия и др.), не требующих учета поправок на локальное поле;

3) результаты определения молекулярных параметров должны согласовываться с пространственной, химической и электронной структурой молекул в различных спектральных областях.

Первое из этих требований предполагает наличие дисперсии $f(\lambda)$, второе — зависимость $f(S)$, третье — зависимость $f(\gamma)$ от химической и электронной структуры молекул наряду с дисперсией $f(\lambda)$. Как показывает проведенный анализ, в рамках континуальных, решеточных и молекулярно-статистических подходов (с разделением эффектов ближнего и дальнего порядка) форма тензора f для одноосного ЖК приводится к виду (2.1.12), который удовлетворяет требованию

$f = f(\lambda, S, \gamma)$, причем $L \neq L(\lambda)$, $L \neq L(\gamma)$ и $\mathrm{Sp}L = 1$. Таким образом, проблема адекватного учета эффектов локального поля в ЖК сводится к следующим задачам:

а) установление связи измеряемых оптических и спектральных параметров ЖК с анизотропией тензора f (2.1.12); б) теоретическое или экспериментальное получение компонент эффективного тензора L; в) определение структурных и молекулярных параметров ЖК из данных оптических измерений с проверкой выполнения требований 2,3.

Реализация данной программы [261] позволила перейти от констатации многообразия моделей локального поля в ЖК и трудностей количественной интерпретации оптических экспериментов к объективному анализу степени адекватности этих моделей, объяснению соответствующих им эффектов и развитию методов экспериментального решения проблемы локального поля в ЖК.

Глава 3

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Анизотропия Δf (2.3.14) пропорциональна параметру дальнего ориентационного порядка ЖК, в результате чего дает вклад в анизотропию всех оптических свойств ЖК, причем этот вклад в качестве ведущего содержит слагаемое, линейное по Δf. Отсюда поправки на анизотропию локального поля к определяемым из эксперимента молекулярным и структурным параметрам ЖК также начинаются с линейных по Δf членов, и о степени применимости той или иной модели расчета L можно судить уже по знаку Δf в модели, приняв в качестве нулевого приближения $\Delta f = 0$ и сравнивая соответствующие ему значения структурных и молекулярных параметров с измеренными независимыми методами. Под эффектами локального поля здесь понимается влияние величины и анизотропии тензора f на оптические характеристики ЖК и получаемые из них молекулярные и структурные параметры.

3.1. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия нематических и одноосных смектических ЖК

Основные соотношения молекулярной кристаллооптики одноосных ЖК, устанавливающие связь макроскопических оптических характеристик образца со свойствами молекул и их структурной упорядоченностью, имеют вид [276]

$$\bar{\varepsilon} = 1 + 4\pi N\left[\bar{\gamma}\bar{f} + 2S\Delta\gamma\Delta f/9\right], \qquad (3.1.1)$$

$$\Delta\varepsilon = 4\pi N\left[\bar{\gamma}\Delta f + S\Delta\gamma(\bar{f} + \Delta f/3)\right]. \qquad (3.1.2)$$

Оптические свойства ЖК как макроскопической системы определяются изотропным ($\bar{\varepsilon}$) и анизотропным ($\Delta\varepsilon$) вкладами, каждый из которых зависит от анизотропных свойств (S и Δf) расположения молекул и свойств ($\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma$) самих молекул. Соотношения (3.1.1) и (3.1.2), вид которых не зависит от конкретной формы тензора f, показывают

относительный вклад структуры и структурных единиц в макроскопические свойства ансамбля.

В этих феноменологических уравнениях фигурирует эффективная молекулярная поляризуемость γ, перенормированная межмолекулярными взаимодействиями с ближним координационным окружением [266] и отличная от поляризуемости α тех же молекул в газовой фазе или изотропном растворе. Таким образом, поляризуемость γ является индикатором межмолекулярных взаимодействий, приводящих к статическому смещению уровней внутримолекулярных электронных (колебательных) переходов и изменению соотношения компонент γ по сравнению с α [266, 304]; индикатором конформационных изменений молекулярных ароматических остовов [364, 459] и гибких цепей [284, 285, 460] за счет изменения ориентационной упорядоченности мезофазы, анизотропии ближнего координационного окружения молекул или фазового состояния ЖК. Перенормировка компонент тензора γ в каждой температурной точке мезофазы за счет конформационных изменений, приводящая в свою очередь к изменению энергии межмолекулярного взаимодействия, происходит взаимосогласованно с изменением величины и температурной зависимости параметра порядка S [80, 81, 110, 283, 318, 460, 461]. Поэтому задача одновременного определения абсолютных величин S и γ, связанных соотношениями (3.1.1) и (3.1.2), не может быть решена в рамках одного метода рефрактометрии и требует привлечения данных независимых спектральных или неоптических измерений [364, 459].

При учете двуосности мезогенных молекул в формулах (3.1.1) и (3.1.2) произведение $S\Delta\gamma$ следует заменить на $(S\Delta\gamma + G\Delta\gamma'/2)$ [137]. При одинаковом знаке величин G и $\Delta\gamma'$ учет двуосности γ должен приводить к уменьшению определяемых из (3.1.2) значений S. Для типичных мезогенных молекул в красной области видимого диапазона спектра $\Delta\gamma \approx 30$ Å^3 при максимальном значении $\Delta\gamma' \approx 15$Å^3 [462]. Максимальное значение отношения $G/S \approx 0.15$ [137, 401] достигается при $S \approx 0.4$ вблизи T_{NI} (см. [463] и рис. 1.9), поэтому максимальная поправка к произведению $S\Delta\gamma$ составляет ≈ 4 % и уменьшается как с ростом S, так и в более коротковолновой области спектра за счет снижения отношения $\Delta\gamma'/\Delta\gamma$. Следовательно, при интерпретации рефрактометрических данных двуосность молекулярных тензоров γ и S можно не учитывать. Использование этого приближения при интерпретации результатов измерений диамагнитной восприимчивости ЖК может приводить к заметным ошибкам в определении S и $\Delta\gamma_m$ [138].

3.1.1. Аналог формулы Лоренц—Лорентца и модели тензора локального поля

Для изотропной жидкости с изотропными молекулами справедливо уравнение Лоренц — Лорентца (L—L)

$$\frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} = \frac{4\pi \cdot N}{3}\bar{\gamma}_i. \qquad (3.1.3)$$

Для анизотропных молекул учет межмолекулярных корреляций приводит к появлению в правой части (3.1.3) корреляционных поправок, зависящих от анизотропии тензора молекулярной формы L (2.4.12) и анизотропии поляризуемости γ [258, 259, 267, 464—466]. Кроме того, к изменению вида правой части (3.1.3) приводит учет поправок на локальное поле в рамках моделей эллипсоидальной полости Лорентца—Рамана—Кришнана (LRK), сферической полости Онзагера—Бетчера или эллипсоидальной полости Онзагера—Шольте [258]. Можно установить взаимно однозначное соответствие корреляционных поправок с аналогичными поправками в модели LRK [464]. Хотя формально учет корреляционных поправок необходим, экспериментальная проверка показывает (табл. III.5 в [258]), что формула (3.1.3) выполняется с высокой точностью как для изотропных, так и для сильно анизотропных молекул стержнеобразной (CS_2, с точностью 1 %) и дискообразной формы (C_6H_6, 0.7 %; C_5H_5N, 0.25 %). В сравнении с отмеченными здесь континуальными моделями локального поля формула (3.1.3) дает наилучшее согласие с экспериментом. Это указывает на реальную малость корреляционных поправок и может служить эмпирическим обоснованием применения (3.1.3) к изотропным жидкостям, состоящим из анизотропных молекул. Переоценка роли корреляционных поправок к (3.1.3) в теории может быть связана с приближениями при их вычислении, ограниченными учетом первых слагаемых бесконечных знакопеременных рядов, а также с неучетом нелокальности поляризуемости и перенормировки поляризуемости за счет взаимодействия молекул с ближним координационным окружением. Вместе с тем к кажущемуся экспериментальному несоответствию (3.1.3) в ряде случаев может привести сравнение $\bar{\gamma}$ с величиной $\bar{\alpha}$, измеренной в газовой фазе.

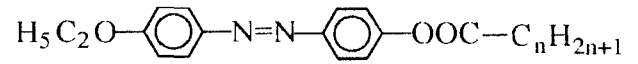
Аналогом формулы L—L для одноосных нематиков и смектиков является соотношение [276, 355]

$$\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2} = \frac{4\pi \cdot N_A}{3M}\bar{\gamma}\left[1 + \frac{2\Delta\varepsilon \cdot \tau}{\bar{\varepsilon} + 2} + \frac{2S\Delta\gamma \cdot \Delta f}{3\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)}\right], \qquad (3.1.4)$$

сравнение которого с (2.2.5) и (2.3.18) показывает, что при $\Delta f \leqslant 0$ фазовый переход изотропная жидкость — нематик и возрастание S сопровождаются увеличением $\bar{\gamma}$. Это согласуется с теоретическим и экспериментальными фактами роста $\bar{\gamma}$ за счет перенормировки поляризуемости, обусловленной межмолекулярным взаимодействием [242, 249, 252, 258, 266, 412, 414, 415, 419, 420, 436]. Приближение $\Delta f = 0$ с формулой (2.2.7) для f приводит с учетом (2.2.5) к неизменности $\bar{\gamma}$ в разных фазовых состояниях, тогда как из (2.2.5) и (3.1.4) следует, что приближению $\Delta f = 0$ соответствует рост $\bar{\gamma}$ с ростом S и параметров $\Delta\varepsilon$, $|\tau|$. Данное несоответствие отличает формулу (2.2.7) от точного выражения (2.3.6), соответствующего условию $\Delta f = 0$.

Для модели (2.4.1) с параметром $\tau = 0$ выполняется неравенство $\Delta f > 0$, и во всей области прозрачности ЖК из (2.2.5) и (3.1.4) следует снижение $\bar{\gamma}$ с ростом S, причем с уменьшением λ такая тенденция усиливается. Это следствие модели (2.4.1) не зависит от химической природы молекул и справедливо для ЖК с большим и малым двулучепреломлением, что объясняет качественную идентичность результатов использования модели (2.4.1) при исследовании зависимости $\bar{\gamma}(\Delta T)$ для ЖК в гомологических рядах **1—4** и **15** [434, 435]. Таким образом, анализ следствий уравнения (3.1.1) позволяет судить о степени применимости формул (2.4.1), (2.5.7) к анализу зависимости молекулярной поляризуемости $\bar{\gamma}$ от фазового состояния ЖК.

Соотношение (2.2.5) можно использовать для оценки показателя преломления $n_\parallel$ по известным значениям n_i и $n_\perp$, измеренным на рефрактометре, если известно отношение ρ/ρ_i [301, 303], или для оценки отношения ρ/ρ_i по известным $n_{j,i}$ [309, 313]. Формула (2.2.5) применяется также для оценки коэффициента теплового расширения $\beta = (dV/dT)/V$ и скачка молярного объема $V = M/N_A\rho$ в точке перехода T_{NI} [290, 300, 421, 467, 468]. Для некоторых соединений, например, MBBA [290, 467] и двух первых гомологов ряда **13** [300], такая процедура приводит к удовлетворительному согласию с данными прямых измерений плотности. Однако для гомологов ряда



16

с $n = 6 - 15$ значения $\Delta V/V = 1 - V_i/V_N$, рассчитанные по (2.2.5), существенно отличаются от измеренных по величине, а для отдельных гомологов — и по знаку [421]. Изложенное свидетельствует о нарушении (2.2.5) и сильной зависимости соотношения параметров C и C_i в (2.5.13) от номера гомолога.

3.1.2. Анизотропия локального поля и поляризуемость молекул

Комбинация формул (2.1.12)—(2.1.14) для одноосных молекул дает общее выражение

$$\frac{\varepsilon_j - 1}{4\pi \cdot Nf_j} \equiv \frac{\varepsilon_j - 1}{4\pi \cdot N[1 + L_j(\varepsilon_j - 1)]} = \gamma_j \equiv \bar{\gamma} + C_j S\Delta\gamma,$$

$$C_\parallel = \frac{2}{3},\ C_\perp = -\frac{1}{3}, \tag{3.1.5}$$

позволяющее установить универсальные соотношения между компонентами поляризуемости γ для различных моделей локального поля на основании соответствующих этим моделям соотношений между компонентами тензора L при фиксированных значениях ε_j. В области прозрачности ЖК и вдали от точки λ_0 спектральной изотропизации тензора f проведенный анализ моделей локального поля даст следующие неравенства:

$$L_\parallel^{SLC} = \frac{1}{3} > L_\parallel^{SMN} > L_\parallel^{I} > L_\parallel^{ELC} > L_{0\parallel}^{JB}, \tag{3.1.6}$$

$$L_\perp^{SLC} = \frac{1}{3} < L_\perp^{SMN} < L_\perp^{I} < L_\perp^{ELC} < L_{0\perp}^{JB} \tag{3.1.7}$$

для компонент L_j в моделях сферической полости Лоренца (SLC) (2.4.1); Заупе—Майера—Нойгебауэра (SMN) (2.5.7), (2.5.12); изотропном приближении $\Delta f = 0$ (I) (2.3.4) или (2.3.7); модели эллипсоидальной полости Лоренца (ELC) (2.4.2), (2.4.4), (2.4.5); модели Де Жё—Бордевийка (JB) (2.4.27) при $S = 1$. Из этих неравенств и (3.1.5) для каждой температурной точки мезофазы следуют неравенства [261]

$$f_\parallel^{SLC} > f_\parallel^{SMN} > f_\parallel^{I} > f_\parallel^{ELC} > f_{0\parallel}^{JB}, \tag{3.1.8}$$

$$f_\perp^{SLC} < f_\perp^{SMN} < f_\perp^{I} < f_\perp^{ELC} < f_{0\perp}^{JB}, \tag{3.1.9}$$

$$\Delta f^{SLC} > \Delta f^{SMN} > \Delta f^{I} = 0 > \Delta f^{ELC} > \Delta f_0^{JB}, \tag{3.1.10}$$

$$\gamma_\parallel^{SLC} < \gamma_\parallel^{SMN} < \gamma_\parallel^{I} < \gamma_\parallel^{ELC}, \tag{3.1.11}$$

$$\gamma_\perp^{SLC} > \gamma_\perp^{SMN} > \gamma_\perp^{I} > \gamma_\perp^{ELC}, \tag{3.1.12}$$

$$(S\Delta\gamma)^{SLC} < (S\Delta\gamma)^{SMN} < (S\Delta\gamma)^{I} < (S\Delta\gamma)^{ELC}. \qquad (3.1.13)$$

Поскольку во всех рассматриваемых моделях значения $\bar{\gamma}$ совпадают или различаются незначительно, при фиксированном значении S, являющемся структурной характеристикой ЖК и не зависящем от локального поля световой волны, из (3.1.13) получаем [261]

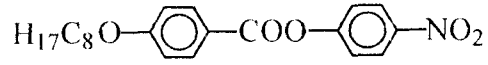
$$(\Delta\gamma)^{SLC} < (\Delta\gamma)^{SMN} < (\Delta\gamma)^{I} < (\Delta\gamma)^{ELC} < (\Delta\gamma)^{JB}, \qquad (3.1.14)$$

$$\gamma_l^{SLC} < \gamma_l^{SMN} < \gamma_l^{I} < \gamma_l^{ELC} < \gamma_l^{JB}, \qquad (3.1.15)$$

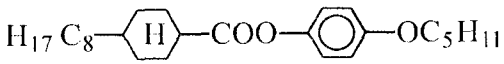
$$\gamma_t^{SLC} > \gamma_t^{SMN} > \gamma_t^{I} > \gamma_t^{ELC} > \gamma_t^{JB}. \qquad (3.1.16)$$

Данные неравенства не зависят от свойств конкретных объектов и подтверждаются всеми известными результатами исследования нематических, одноосных смектических и холестерических ЖК методом рефрактометрии в видимой области спектра.

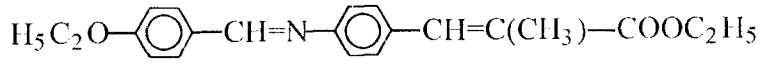
Проведенный анализ неприменим к тензору f (3.1.5) с компонентами (2.7.4) из-за зависимости $L_j(\varkappa)$, и для сравнения с (3.1.15), (3.1.16) необходимо использовать соотношения (2.7.1). Параметры m в (2.7.3) можно определить по той же процедуре, что и в модели Де Жё—Бордевийка [15, 354] (п. 2.4.2). В табл. 3.1 представлены компоненты тензора γ для соединений **17—19**, найденные в рамках обсуждаемых моделей локального поля и молекулярно-статистических подходов по известным значениям показателей преломления $n_{\parallel,\perp}$ (λ = 589 нм) и абсолютным значениям S, измеренным методом ЯМР [383]:



17



18



19

Указанные соединения имеют близкие значения m, но существенно различаются по величине Δn при фиксированном S, что свидетельствует о заметном различии их параметров $\Delta\gamma$. Замена фенильного кольца на циклогексановое при переходе от **17** к **18** нарушает π-электронное сопряжение акцепторной мостиковой группы COO с донорной алкильной цепью, что должно вести к снижению $\Delta\gamma$. Обусловленное

Таблица 3.1

Молекулярная поляризуемость ЖК 17—19 (Å^3, λ = 589 нм) [383, 430]

ЖК фаза	S	Δn	Модели локального поля							
			SMN (2.5.7)		V (2.2.7)		JB (2.4.27)		KOE (2.7.1)	
			γ_l	γ_t	γ_l	γ_t	γ_l	γ_t	γ_l	γ_t
17	0.270	0.069	52.6	37.0	58.5	34.1	74.7	32.8	80.7	27.7
N	0.310	0.080	56.4	35.1	58.7	33.9	75.0	32.7	78.7	28.3
	0.405	0.100	55.5	35.5	57.8	34.3	74.0	33.0	76.5	29.5
	0.515	0.123	54.5	36.0	57.2	34.7	73.4	33.2	74.4	30.7
S_A	0.540	0.126	55.0	35.8	57.3	34.5	73.5	33.1	—	—
	0.577	0.138	55.6	35.5	57.1	34.5	73.4	33.1	—	—
	0.605	0.147	55.7	35.4	57.1	34.4	73.9	32.9	—	—
	0.620	0.153	55.6	35.1	57.0	34.2	73.6	32.7	—	—
18	0.240	0.033	54.1	45.1	59.2	42.7	76.6	39.8	84.6	33.9
N	0.265	0.039	53.3	45.5	60.0	42.3	77.6	39.5	83.5	34.6
	0.450	0.057	53.0	45.4	58.2	43.0	75.6	39.9	78.3	37.1
	0.475	0.059	53.3	45.3	57.9	43.0	75.4	39.9	76.9	37.2
19	0.325	0.148	67.7	32.9	71.8	30.6	86.9	31.4	93.6	26.4
N	0.400	0.170	67.4	34.4	70.1	31.6	85.4	32.1	90.0	27.9
	0.580	0.250	64.4	34.4	70.3	31.5	85.9	32.0	89.4	29.3
	0.760	0.321	64.4	34.6	79.4	32.0	85.5	32.3	87.0	30.3

этим снижение продольной компоненты поляризуемости γ_l частично компенсируется более длинной цепью в эфирном фенильном кольце **18**, одновременно увеличивающей поперечную компоненту поляризуемости γ_t. Таким образом, исходя из химической и электронной структуры молекул, при переходе от **17** к **18** следует ожидать снижения $\Delta\gamma$, слабого изменения γ_l и увеличения γ_t [40]. В молекуле **19**, в отличие от **17** и **18**, имеет место полярное сопряжение акцепторной группы COO с донорной алкоксигруппой через все фрагменты молекулярного остова. Последнее должно приводить к заметному увеличению параметров $\Delta\gamma$ и γ_l в **19** по отношению к **17** и **18** [40].

Анализ данных табл. 3.1 подтверждает справедливость общих соотношений (3.1.14)—(3.1.16) и показывает, что моделям Де Жё—Бордевийка (JB) и Климонтовича—Осипова—Эгибяна (KOE) [267, 429] соответствует эффективная величина $\Delta f < 0$. Все представленные модели дают ожидаемое снижение $\Delta\gamma$ при переходе от **17** к **18**, однако относительные величины этих изменений в различных моделях существенно разнятся. Если в моделях Нойгебауэра и Вукса величина $\Delta\gamma$

уменьшается в среднем в 1.8—1.6 раз, то в двух других моделях — только на 17—6 %. Поскольку относительные изменения Δn и $\Delta\gamma$ при фиксированном S должны быть одного порядка [306, 309], табличные данные по Δn свидетельствуют о заниженном изменении $\Delta\gamma$ в двух последних моделях. Далее следует отметить большое различие величин $\Delta\gamma$, даваемых разными моделями для каждого фиксированного объекта, причем такое различие быстро увеличивается при уменьшении молекулярно-оптической анизотропии ЖК в ряду **19—17—18**. Если соотношение параметров $\Delta\gamma$ для моделей Вукса и Нойгебауэра меняется слабо, то значения $\Delta\gamma$ в двух других моделях превышают их в среднем в 1.5—2 (**19**), 2—2.5 (**17**) и 3—4 раза (**18**). Последнее служит подтверждением эффективного увеличения анизотропии локального поля в рамках моделей (2.4.27), (2.7.1) с уменьшением молекулярно-оптической анизотропии ЖК, что противоречит соотношению (2.3.1) и экспериментальному факту [22, 23, 283, 306, 309] изотропизации тензора f в ЖК с малым Δn. Таким образом, переоценка роли стерических межмолекулярных корреляций в рамках моделей (2.4.27), (2.7.1) и неучет корреляций, обусловленных дисперсионным взаимодействием молекул и зависящих от химической и электронной структуры последних, приводит к нарушению требования 3 (п. 2.10).

Проведенный анализ зависимости $\bar{\gamma}$ от фазового состояния ЖК и табличные данные показывают, что корректная модель локального поля должна занимать промежуточное положение между изотропным приближением и моделью Де Жё—Бордевийка и удовлетворять всем трем указанным требованиям п. 2.10. Такое исследование было выполнено в работе [304] для соединения **17**, являющегося объектом международного комплексного изучения разными методами. Для определения компонент $L_{\parallel,\perp}$ в (3.1.5) для **17** использовалась модель эффективной эллипсоидальной полости Лорентца и соотношения (2.4.2), (2.4.4), (2.4.5). Для молекулы **17** имеем $2c = 26$ Å, $2a = 7$ Å [469] и $\tau_0 = -0.125$. Рефрактометрические данные **17** [470] в нематической фазе при разных длинах волн λ хорошо аппроксимируются зависимостью (2.4.5), где параметры $T_n - T_{NI} = 1°$ и $\beta_n = 0.28$ практически не зависят от λ. При $\lambda = 589$ нм значение $\Delta n_0 = 0.350$ близко к измеренному для кристалла $\Delta n = 0.320$ [471], и формулу (2.4.4) можно использовать для расчета компонент $L_{\parallel,\perp}$ и в смектической А фазе **17**. Анизотропия Δf в **17** мала: для $\lambda = 589$ нм отношение $(\Delta f/\bar{f}) = -0.025$ ($T_{NI} - T = 0°$) и -0.057 (10.5°). Это объясняет хорошее согласие результатов определения S в нематической фазе **17** методом оптического зондирования в области $\lambda \approx 500$ нм [472], где Δf еще

более уменьшается, с данными ЯМР. Значения S для **17**, найденные с помощью приведенных компонент $L_{\parallel,\perp}$ из дихроизма полосы ИК поглощения $\nu = 1603$ см$^{-1}$ [304], представлены на рис. 3.1. Они хорошо согласуются с данными независимых измерений в нематической и смектической А фазах, что свидетельствует о корректности поправок на локальное поле.

Там же приведены значения компонент $\gamma_{l,t}$, полученных из (3.1.5) и следующих выражений:

$$\gamma_l = \bar{\gamma} + \frac{2}{3S}(\gamma_\parallel - \gamma_\perp), \quad \gamma_t = \bar{\gamma} - \frac{1}{3S}(\gamma_\parallel - \gamma_\perp), \qquad (3.1.17)$$

где $\bar{\gamma} = (\gamma_\parallel + 2\gamma_\perp)/3$. В расчете использовались рефрактометрические ($\lambda = 589$ нм) [470], дилатометрические [473] и приведенные на рис. 3.1 структурные данные. Величина $\bar{\gamma}$ при переходе I—N и N—S_A ($T_{NI} - T = 6°$) скачком увеличивается, в нематической фазе возрастает с ростом S, а в смектической фазе изменяется незначительно вследствие слабого изменения S. Изменение параметров $\gamma_{l,t}$, $\Delta\gamma$ имеет место лишь в нематической фазе, где S заметно возрастает. Тот же самый характер температурных зависимостей этих величин просматривается в табл. 3.1 для **17** и других ЖК. Эти особенности изменения поляризуемости не зависят от модели локального поля, а являются следствием перенормировки поляризуемости за счет изменения межмолекулярных взаимодействий при изменении ориентационного порядка ЖК. Поведение всех параметров $\bar{\gamma}$, $\gamma_{l,t}$ и $\Delta\gamma$ качественно соответствует предсказанному ранее [266] для индукционного механизма изменения поляризуемости ориентационно-упорядоченных молекул.

Дополнительный вклад в изменение параметров $\gamma_{l,t}$ в мезофазе может вносить искажение конформации ароматического остова молекул **17** [469], связанное с изменением двугранного угла φ между плоскостями группы NO_2 и фенильного кольца. Это влияет на π-электронное сопряжение фрагментов и силу осциллятора

$$F(\varphi) = F_0 + F_2 \cos^2\varphi \qquad (3.1.18)$$

длинноволнового электронного перехода в **17**. Согласно [40, 80, 474], в данном случае усредненные по молекулярному ансамблю параметры поляризуемости имеют вид

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_0 + \frac{\delta}{3}\langle\cos^2\varphi\rangle, \quad \Delta\gamma = \Delta\gamma_0 + \delta \cdot S_\beta\langle\cos^2\varphi\rangle, \qquad (3.1.19)$$

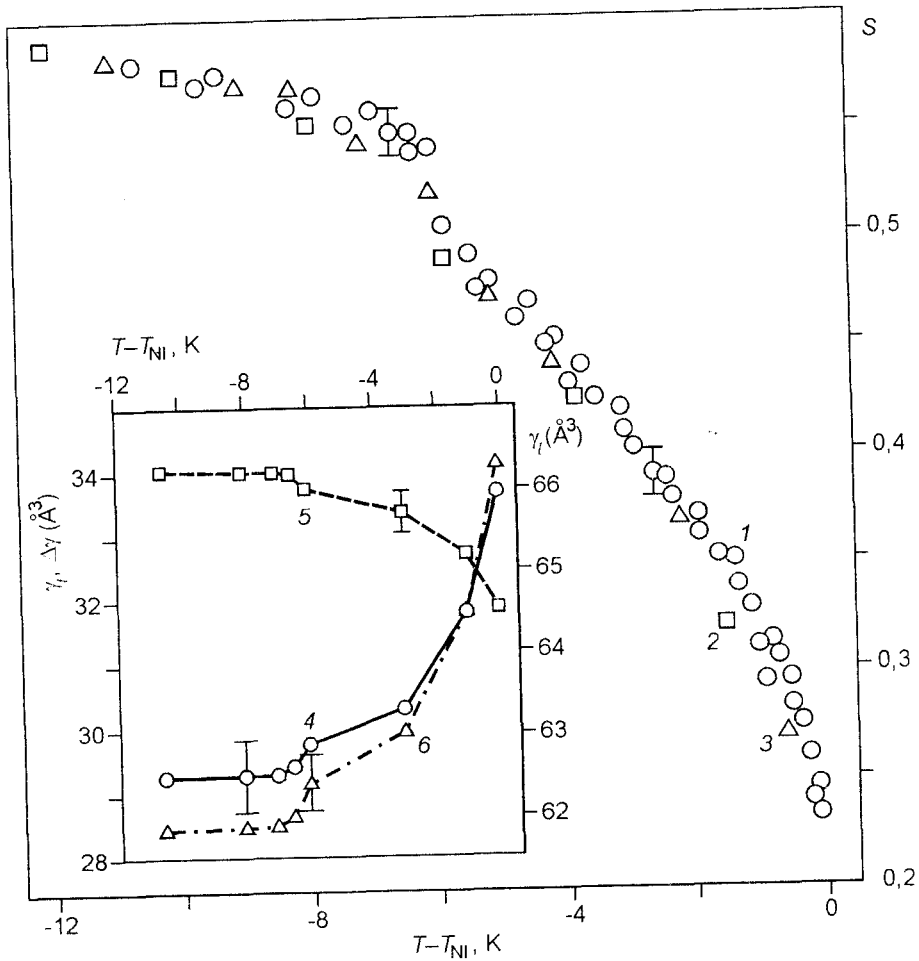


Рис. 3.1. Температурные зависимости параметра порядка S и компонент $\gamma_{l,t}$ молекулярной поляризуемости в мезофазе ЖК 17.
1 — результаты ИК спектроскопии [304]; *2* и *3* — данные метода ЯМР [471, 472]; *4* — γ_l; *5* — γ_t; *6* — $\Delta\gamma$.

где $\bar{\gamma}_0$ и $\Delta\gamma_0$ — вклады в поляризуемость, не зависящие от изменения конформации; $\delta \sim F_2$; β — угол между осью сопряжения фрагментов и длинной осью молекулы; $\langle\cos^2\varphi\rangle$ — параметр конформационного состояния ЖК. Для **17** $\beta \approx 10^\circ$ и уменьшение $\langle\cos^2\varphi\rangle$ с ростом ориентационного порядка молекул [469] может частично компенсировать увеличение $\bar{\gamma}$ и γ_t за счет индукционного механизма и усиливать

снижение γ_l и $\Delta\gamma$, что коррелирует с заметным температурным изменением двух последних параметров. Сравнение данных табл. 3.1 и рис. 3.1 показывает, что по соотношению компонент $\gamma_{l,t}$ рассматриваемая модель занимает промежуточное положение между моделью Вукса и Де Жё—Бордевийка и удовлетворяет требованиям 1—3 разд. 2.10.

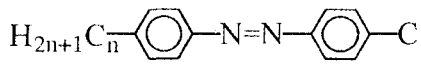
Если перенормировка γ в мезофазе слабая, то определенные заключения о степени применимости какой-либо модели локального поля можно сделать на основе сравнения значений $\Delta\gamma$ с теми же измеренными независимыми методами в изотропной фазе ЖК или изотропном растворе. Например, для 5CB значение $\Delta\gamma = 26.5$ Å^3 ($\lambda = 589$ нм), полученное экстраполяцией температурной зависимости $\Delta\gamma(\Delta T)$ в нематической фазе [364] к $T = T_{NI}$, хорошо согласуется с величиной $\Delta\gamma = 27$ Å^3, найденной в той же спектральной области из данных по оптическому эффекту Керра в изотропной фазе 5CB [475]. Это подтверждает корректность модели (2.4.2)—(2.4.5) с данными табл. 2.1, использованными в работе [364] для определения L и f в 5CB. Близость величины $\Delta\gamma = 23.6$ Å^3 ($\lambda = 633$ нм), найденной для MBBA по (3.1.5) в приближении $\Delta f = 0$ [273], с измеренной методом светорассеяния в изотропном растворе $\Delta\gamma = 25.4$ Å^3 [462, 476] свидетельствует о малой анизотропии $\Delta f < 0$ для MBBA в этой спектральной области, что также подтверждается расчетом по (2.3.1) [310] и экспериментом [311].

Сравнение компонент $\gamma_{l,t}$, рассчитанных в рамках схем аддитивности поляризуемостей связей, с найденными для различных моделей локального поля может служить критерием применимости последних только для мезогенных молекул с насыщенными фрагментами, так как при наличии сопряжения фрагментов аддитивные схемы всегда дают заниженные значения параметров $\bar{\gamma}$, γ_l и $\Delta\gamma$ [294, 383].

При известных абсолютных значениях S учет анизотропии локального поля в (3.1.5) не изменяет качественного поведения $\Delta\gamma(n)$ в пределах гомологического ряда. На основании неравенств (3.1.13) и (3.1.14) можно записать следующие соотношения между средними по цепи приращениями $\delta(\Delta\gamma)$, приходящимися на CH_2-группу:

$$\delta(\Delta\gamma)^{SLC} < \delta(\Delta\gamma)^{SMN} < \delta(\Delta\gamma)^{I} < \delta(\Delta\gamma)^{ELC} < \delta(\Delta\gamma)^{JB}. \quad (3.1.20)$$

Представляет интерес зависимость $\Delta\gamma(n)$ в рамках модели (2.4.27), формально не сводимой к модели эффективного локального поля. Результаты расчета зависимостей $\gamma_{l,t}(n)$ при $T = T_{NI}$ для гомологических рядов **13** и **20** представлены в табл. 3.2.



20

Таблица 3.2

Изменение молекулярных параметров в гомологических рядах 13 и 20 согласно модели (2.4.27) [354]

Ряд	n	2c, Å	2a, Å	γ_l	γ_t	$\Delta\gamma$	γ_l	γ_t	$\Delta\gamma$
				Å^3, λ = 546 нм			Å^3, λ = 633 нм		
13	1	17.4	6.40	67	22	44	61	22	39
	2	19.9	6.54	77	25	52	72	25	47
	3	22.2	6.52	81	29	52	75	29	46
	4	24.6	6.57	90	31	59	85	32	53
	5	27.2	6.54	98	35	63	88	35	53
	6	29.7	6.57	106	37	68	99	38	61
	7	32.3	6.56	111	41	70	103	41	62
	8	34.7	6.57	119	43	76	112	43	69
20	3	19.5	6.67	69	28	41	66	28	38
	4	21.7	6.60	76	32	45	74	31	43
	5	24.3	6.70	86	34	52	81	34	47
	6	26.8	6.65	91	37	54	87	37	50
	7	29.2	6.69	101	40	61	94	40	54
	8	31.7	6.67	104	44	60	97	44	54

Инкремент δl = 1.25 Å длины молекулярного сфероида, приходящийся на CH_2-группу, не изменяется вдоль всего ряда и равен проекции связи C—C на продольную ось алкильной цепи в *транс*-конформации. Для всех гомологов поперечный размер молекулярного сфероида близок к эффективному поперечнику жесткого ароматического остова (~ 6.6 Å) при свободном вращении молекул вокруг продольной оси, т.е. при определении параметра l предполагается соосность продольной оси остова и цепи в *транс*-конформации. Для обоих рядов наблюдается альтернирующая зависимость $\Delta\gamma(n)$, причем изменение $\Delta\gamma$ при переходе от нечетного к четному (от четного к нечетному) гомологу для ряда **13** (**20**) значительно больше. Это качественно согласуется с пространственной структурой молекулы, но противоречит исходному предположению о соосности остова и цепей. В последнем случае зависимость $\Delta\gamma(n)$ должна быть линейной. Отметим также сильное расхождение среднего в пределах каждого ряда инкремента $\delta(\Delta\gamma) \approx 2$ Å^3 (546 нм), приходящегося на CH_2-группу, с аналогичной величиной (≈ 0.5 Å^3) для нормальных парафинов, полученной из данных [476] по светорассеянию в газовой фазе. Наконец, из табл. 3.2 следует отсутствие дисперсии компонент γ_t в обоих гомологических

рядах. Более тщательное исследование гомологов n = 1,2 ряда **13** в кристаллической фазе [354] и гомолога n = 7 ряда **20** в мезофазе [477] показывает наличие слабой нормальной дисперсии компоненты γ_t в видимой области.

3.1.3. Поправки на анизотропию локального поля к параметру порядка

При известном из независимых измерений значении $\Delta\gamma$ выражения (3.1.1) и (3.1.2) можно использовать для определения абсолютных значений S из рефрактометрических данных. Подстановка (3.1.2) в (3.1.1) дает точное выражение

$$S\Delta\gamma = \frac{\Lambda\varepsilon(1 + \sigma_0)}{4\pi \cdot N\bar{f}(1 - \varkappa_f)(1 + 2\varkappa_f)}, \qquad (3.1.21)$$

где $\bar{f}$ и σ_0 даются формулами (2.3.6) и (2.8.19), а $\varkappa_f = \Delta f/(3\bar{f})$. Поскольку даже в ЖК с большой анизотропией локального поля $\varkappa_f \approx -0.03$, а $\sigma_0 \approx 0.2$ [276, 312], при анализе эффектов локального поля можно в (3.1.21) пренебречь членами второго порядка $\sim \varkappa_f\sigma_0$, $\varkappa_f^2$ и более высокого порядка малости, переписав (3.1.21) в виде

$$S\Delta\gamma = \frac{\Lambda\varepsilon}{4\pi \cdot N\bar{f}}\left[1 + \frac{1}{3\bar{f}}\left(\bar{\varepsilon} - 1 + \frac{\Lambda\varepsilon}{3}\right)\left(\frac{\tau}{\tau_k} - 1\right)\right] \equiv$$

$$\equiv \frac{\Lambda\varepsilon}{4\pi \cdot N\bar{f}}[1 + \sigma]. \qquad (3.1.22)$$

Сравнение формул (2.2.5), (2.3.6), (2.3.17), (2.8.19) и (3.1.22) показывает, что поправка $\sigma = \sigma_0 - \varkappa_f$ на анизотропию локального поля содержит вклады слагаемого $\varkappa_f \sim S$ и практически не зависящего от S слагаемого σ_0, причем вклад последнего является определяющим. Это объясняет тот экспериментальный факт, что температурные зависимости $S(\Delta T)$ для разных моделей локального поля, нормированные на фиксированное значение S при определенной величине ΔT, хорошо согласуются между собой и с данными неоптических измерений во всем интервале мезофазы [111, 300, 302, 340, 458, 478, 479]. Часто это обстоятельство приводится в качестве аргумента корректности определенной модели локального поля в рефрактометрии. В действительности различные модели отличаются знаком, величиной и дисперсией параметра σ. Пропорциональность $S \sim \Delta\varepsilon/(\bar{\varepsilon} - 1)$ (3.1.22) также подтвер-

ждается методом компьютерного моделирования нематического ЖК, состоящего из неполярных поляризуемых молекул [480].

Как видно из (3.1.22), знак параметра σ противоположен знаку анизотропии Δf. Для всех исследованных к настоящему времени нематических и одноосных смектических ЖК с заметным двулучепреломлением, для которых имеются экспериментальные значения параметров L_j [63, 273, 306, 309, 310, 312, 313, 315, 459], в видимой и инфракрасной области спектра выполняются неравенства $|\tau| > |\tau_k|$, $\Delta f < 0$ и $\sigma > 0$. Поэтому при фиксированном значении $\Delta\gamma$ с учетом (3.1.10), (3.1.13) и (3.1.22) получаем для данной области спектра общие соотношения

$$\sigma^{\mathrm{SLC}} < \sigma^{\mathrm{SMN}} < \sigma^{\mathrm{I}} = 0 < \sigma^{\mathrm{ELC}}, \tag{3.1.23}$$

$$S^{\mathrm{SLC}} < S^{\mathrm{SMN}} < S_i < S^{\mathrm{ELC}}, \tag{3.1.24}$$

где $S_i = S(\Delta f = 0)$. Эти неравенства объясняют известные расхождения абсолютных значений S, даваемых моделями Вукса и SMN, с результатами независимых неоптических измерений S [276, 294, 300]. Следует отметить, что различие в (3.1.14) величин $\Delta\gamma^V$ и $\Delta\gamma^{\mathrm{SMN}}$, найденных для этих двух моделей из показателей преломления монокристаллов мезогенных соединений (в предположении $S = 1$), после подстановки их в (3.1.22) компенсируется различием значений S в мезофазе и неравенство (3.1.24) между $S^V \approx S_i$ и S^{SMN} переходит в приближенное равенство.

3.1.3.1. Макроскопические параметры порядка

Для одноосного нематика в качестве макроскопического параметра порядка обычно принимается анизотропия тензоров диамагнитной $\Delta\chi_M$ или диэлектрической проницаемости образца $\Delta\varepsilon$ [1]. Обе эти величины не связаны непосредственно с параметром порядка молекул S. Строгая пропорциональность $\Delta\varepsilon \sim S$ нарушается из-за двуосности тензоров S и γ (2.1.14) (особенно для $\Delta\chi_M$ [138]), конформационной подвижности молекулярных фрагментов [63, 460] и анизотропии локального поля. Для цилиндрически симметричных молекул подстановка (2.1.14) в (2.3.10) приводит к следующим выражениям:

$$\varepsilon_\parallel = 1 + \frac{a(1 + b_\parallel S)}{1 + d_\parallel S + e_\parallel S^2}, \quad \varepsilon_\perp = 1 + \frac{a(1 + b_\perp S)}{1 + d_\perp S + e_\perp S^2}, \tag{3.1.25}$$

где коэффициенты

$$a = 4\pi \cdot N\bar{\gamma}\left(1 - \frac{4\pi}{3}N\bar{\gamma}\right)^{-1}, \quad b_\parallel = \frac{2\Delta\gamma}{3\bar{\gamma}}, \quad d_\parallel = 2a\left(|\tau_0| - \frac{b_\parallel}{6}\right),$$

$$e_\parallel = 2ab_\parallel|\tau_0|, \quad b_\perp = -b_\parallel/2, \quad d_\perp = -d_\parallel/2, \quad e_\perp = e_\parallel/4$$

зависят только от молекулярных свойств. Если пренебречь различием плотности и $\bar{\gamma}$ в изотропной и нематической фазах, то $a = (\varepsilon_i - 1)$ и соотношения (3.1.25) становятся тождественными приведенным в работе [481]. Из (3.1.25) видно, что даже при отсутствии зависимости молекулярных свойств от ориентационного порядка компоненты ε_j и анизотропию $\Delta\varepsilon$ можно представить в виде степенных рядов по параметру порядка S. Однако при $\Delta f \ll f$, что выполняется для известных ЖК, нелинейные по S поправки к $\Delta\varepsilon$ малы и становятся заметными при высоких значениях S вдали от T_{NI}.

В качестве другого макроскопического параметра порядка иногда используется двулучепреломление $\Delta n = n_\parallel - n_\perp$ образца [50, 300, 482, 483]. В работах [20, 484, 485] было установлено эмпирическое соотношение

$$\frac{\langle n^2\rangle + 2}{n_\parallel + n_\perp} = 1.40, \tag{3.1.26}$$

которое выполняется с точностью 2 % при изменении показателей преломления в интервалах $1.4 < n_\perp < 1.6$, $1.4 < n_\parallel < 2.0$ для широкого круга ЖК различных химических классов в пределах нематической фазы в видимой и ИК областях спектра. Это соотношение получило теоретическое обоснование в работе [486]. Подстановка (3.1.26) в (3.1.22) с учетом (2.3.6) показывает, что пропорциональность $\Delta n \sim S$ должна выполняться с точностью в несколько процентов, что соответствует данным [300, 317]. Относительные значения $S_n = \Delta n/\Delta n_0$ и $S_\varepsilon = \Delta\varepsilon/\Delta\varepsilon_0$ могут различаться между собой на несколько процентов [482, 483].

3.1.3.2. Определение компонент поляризуемости из показателей преломления монокристаллов

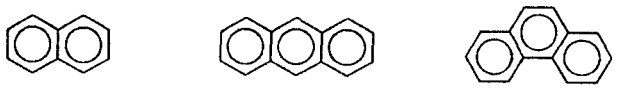
Одним из методов определения компонент поляризуемости $\gamma_{l,t}$ мезогенных молекул является использование эмпирических соотношений Вукса [287, 303]

$$\frac{n_j^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi}{3} N\gamma_j \quad (j = 1, 2, 3), \tag{3.1.27}$$

связывающих главные показатели преломления монокристалла с компонентами γ_j поляризуемости в системе координат эллипсоида рефракции. Последующий пересчет γ_j к собственным осям тензора γ дает значения компонент $\gamma_{l,t}$. Соотношения (3.1.27) основаны на предположениях о справедливости формулы

$$\frac{\langle n^2 \rangle - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi}{3} N\bar{\gamma} \tag{3.1.28}$$

для кристаллической фазы с несколькими молекулами в элементарной ячейке, о независимости $\bar{\gamma}$ от фазового состояния, о совпадении осей тензора γ в газовой фазе и кристалле, об изотропности тензора f (2.2.7) и его одинаковости для трансляционно-неэквивалентных молекул в ячейке. Хотя ни одно из этих предположений с формальной точки зрения не обосновано, применение (3.1.27) к определению среднего значения $\bar{\gamma}$ и компонент γ_{kk} для сильно оптически анизотропных кристаллов с жесткими молекулами типа нафталина, антрацена и фенантрена



21

дает удовлетворительное согласие с параметрами $\bar{\gamma}$, найденными по формуле (3.1.3), и с результатами измерения параметра анизотропии

$$\Gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(\gamma_{zz} - \gamma_{xx})^2 + (\gamma_{zz} - \gamma_{yy})^2 + (\gamma_{yy} - \gamma_{xx})^2\right] =$$

$$= (\Delta\gamma)^2 + \frac{3}{4}(\Delta\gamma')^2 \tag{3.1.29}$$

этих молекул в газовой фазе или растворе. Параметр Γ является интегральной характеристикой и перенормировка компонент γ_{kk} ($k = x, y, z$) при переходах газ—раствор—кристалл может слабо проявиться в изменении Γ. Тем не менее интересно проанализировать характер имеющегося несоответствия параметров $\bar{\gamma}$ и Γ. Сравнение (2.2.5), (2.5.8), (2.5.10) и (3.1.28) показывает, что при Δf, $\tau < 0$ величина $\bar{\gamma}$, найденная из (3.1.28), должна быть ниже, чем даваемая формулой (2.5.8). Это подтверждается для молекулярных кристаллов [303]. Далее из (3.1.14) следует, что формула (3.1.27) должна давать

заниженные значения $\Delta\gamma$ и Γ в сравнении с измеренными в газе или растворе, что также подтверждается данными [303] для всех обсуждаемых здесь молекул. Таким образом, для рассматриваемых молекулярных кристаллов эффективный тензор f анизотропен, причем $f_3 < f_{1,2}$, где ось 3 соответствует наибольшему значению n_j. Однако малое различие найденных с использованием (3.1.27) параметров $\Delta\gamma$ и Γ от измеренных в растворе свидетельствует о малой анизотропии $\Delta f = f_3 - (f_1 + f_2)/2$ для этих конкретных объектов.

Экспериментальное определение параметров $\bar{\gamma}$ по (3.1.3) и Γ (3.1.29) дает два уравнения для трех неизвестных γ_{kk} ($k = x, y, z$) и требует дополнительных предположений для расчета трех компонент γ_{kk} [303, 462, 476]. Например, компоненты $\gamma_{kk}(\omega = 0)$ статической поляризуемости нафталина в основном электронном состоянии, полученные из экспериментальных данных по штарковскому смещению и расщеплению вращательных полос поглощения молекул в молекулярных пучках [487], согласуются с найденными из (3.1.27) [287] при дополнительном условии равенства средних значений $\bar{\gamma}$ статической и оптической поляризуемости [487], что не учитывает дисперсию $\gamma_{kk}(\omega)$ и известное различие $\bar{\gamma}(\omega)$ и $\bar{\gamma}(0)$ для неполярных молекул.

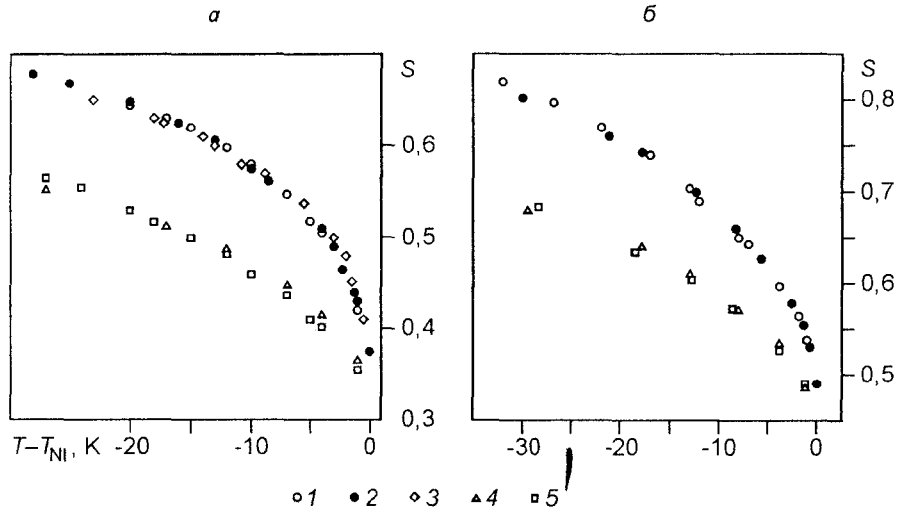


Рис. 3.2. Температурные зависимости параметра порядка S параазоксианизола **4** (*а*) и параазоксифенетола **10** (*б*).

1 — расчет по формулам (2.4.43) и (3.1.22); *2* — данные метода ЯМР на ^{13}C [300]; *3* — данные ЯМР на протонах фенильных колец [492]; *4* — расчет по формулам (2.2.7) и (3.1.22) при $\sigma = 0$ [288]; *5* — расчет по модели SMN [293].

Следуя [276], проверим применимость формул (3.1.22), (3.1.27) к ЖК **4** и **10**, наиболее полно изученным разными методами. Рефрактометрические данные при $\lambda = 589$ нм и плотности взяты из работ [394, 395]. Параметры $\Delta\gamma = 34.7$ Å^3 для **4** и $\Delta\gamma = 35.1$ Å^3 для **10** при том же значении λ найдены с помощью (3.1.27) по рефрактометрическим [488, 489] и структурным данным [490, 491] монокристаллических образцов. Значения параметра K в (2.4.4) для **4** и **10** равны соответственно -0.272 и-0.243 [276]. Сравнение температурных зависимостей S для **4** и **10**, полученных из данных рефрактометрии и независимых измерений, показано на рис. 3.2.

Учет анизотропии Δf в рамках модели эффективной эллипсоидальной лорентцевой полости устраняет расхождение данных рефрактометрии [288, 293] и ЯМР на ^{13}C [300] и протонах фенильных колец [492].

3.1.4. Дисперсия тензоров локального поля и молекулярной поляризуемости

Выше рассматривались эффекты локального поля, связанные со знаком и величиной Δf. В рефрактометрии ЖК важную роль играет учет дисперсии $\Delta f(\lambda)$, особенно при исследовании дисперсионных зависимостей компонент $\gamma_{l,t}(\lambda)$. На тесную связь дисперсии $\gamma_t(\lambda)$ с особенностями локального поля указывали результаты работ [75, 294, 354, 493], где для целого ряда ЖК отмечалось, но не находило объяснения, наличие нефизической области аномальной дисперсии $\gamma_t(\lambda)$ в видимом спектральном диапазоне при определении γ_t в изотропном приближении по формулам (2.2.7) и (3.1.22) при $\sigma = 0$. Вопрос о взаимосвязи особенностей локального поля с величиной и дисперсией компонент $\gamma_{l,t}(\lambda)$ подробно исследован в работах [261, 310, 311].

Подстановка левой части (3.1.22) в (3.1.17) и использование обозначения

$$\gamma_t^{(i)} = \bar{\gamma} - \frac{\Delta\varepsilon}{12\pi \cdot NS\bar{f}} = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1 + \Delta\varepsilon/3S)}{4\pi \cdot N(\bar{\varepsilon} + 2 + 2\tau_k \Delta\varepsilon)} \qquad (3.1.30)$$

дает связь

$$\gamma_t^{(i)} = \gamma_t + \frac{(\bar{\varepsilon} - 1 + \Delta\varepsilon/3)^2}{4\pi \cdot NS\bar{f}^2}(\tau_k - \tau) \qquad (3.1.31)$$

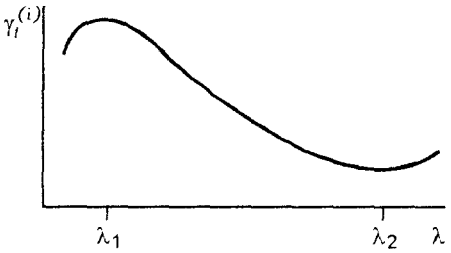


Рис. 3.3. Качественный вид дисперсионной зависимости компоненты $\gamma_t^{(i)}$ молекулярной поляризуемости при спектральной инверсии знака Δf.

компоненты $\gamma_t^{(i)}$, соответствующей изотропному приближению $\Delta f = \sigma = 0$, с истинным значением γ_t, соответствующим корректному учету анизотропии Δf. Отсюда видно, что при $\lambda > \lambda_0$ и $(\tau_k - \tau) > 0$ имеет место неравенство $\gamma_t^{(i)} > \gamma_t$ согласно (3.1.16). Если в видимой области спектра для конкретного ЖК истинное значение $\Delta f < 0$, то с ростом λ изотропное приближение приводит к все большему завышению значений $\gamma_t^{(i)}$ в сравнении с действительными γ_t и возможна смена нормальной дисперсии $\gamma_t^{(i)}(\lambda)$ на аномальную при $\lambda = \lambda_2$ (рис. 3.3), что и наблюдалось в работах [15, 294, 354, 493].

Из-за слабой дисперсии $\gamma_t(\lambda)$ в этой области положение точки λ_2 весьма чувствительно к величине S. Использование более высоких (низких) абсолютных значений S вместо относительных снижает (повышает) коэффициент при $(\tau_k - \tau)$ в (3.1.31) и может сместить точку λ_2 в более длинноволновую (коротковолновую) область спектра. Первая из возможностей реализуется в 5CB, где использование абсолютных значений S [364, 391] вместо относительных [310, 493] смещает точку λ_2 из видимой области спектра в ИК диапазон.

Поскольку значение λ_0, при котором $\Delta f = 0$, одинаково для всех температурных точек мезофазы, при не зависящей от фазового состояния компоненте $\gamma_t(\lambda)$ все графики $\gamma_t^{(i)}(\lambda)$, соответствующие различным значениям температуры мезофазы, должны пересекаться в одной точке $\lambda = \lambda_0$, где значения $\tau_k(\lambda_0, S)$ совпадают с истинными значениями $\tau(S)$. Таким образом можно было бы найти компоненты L_j и f_j при различных температурах в одноосных нематических и смектических ЖК. В действительности же вследствие (2.3.17) и (2.3.18) добавка к $\gamma_t(\lambda)$ в (3.1.31) слабо зависит от температуры мезофазы. Поэтому из-за слабой дисперсии $\gamma_t(\lambda)$, возможной зависимости γ от фазового состояния или недостаточной точности измерения параметров ε_j и S пересечение графиков $\gamma_t^{(i)}(\lambda, T_j)$ в одной точке может не наблюдаться.

При $\lambda < \lambda_0$ добавка к $\gamma_t(\lambda)$ в (3.1.31) становится отрицательной и быстро возрастает с уменьшением λ. Это может привести к появлению

еще одной области аномальной дисперсии $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ при $\lambda < \lambda_1$ в области прозрачности ЖК (см. рис. 3.3), что было предсказано и подтверждено в работе [310]. Во всей области прозрачности ЖК резонансная зависимость $\gamma_l(\lambda)$ должна быть выпуклой вниз. Тогда дисперсионная зависимость $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ при $\lambda < \lambda_3$, где λ_3 — точка перегиба графика $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$, является нефизической. Представив (3.1.31) в виде

$$\gamma_l^{(i)}(\lambda) = \gamma_l(\lambda) + b(\lambda)[\tau_k(\lambda) - \tau], \qquad (3.1.32)$$

получаем для первой и второй производной по λ выражения

$$(\gamma_l^{(i)})' = \gamma_l' + b'(\tau_k - \tau) + b\tau_k',$$

$$(\gamma_l^{(i)})'' = \gamma_l'' + b''(\tau_k - \tau) + 2b'\tau_k' + b\tau_k'',$$

где во всей области прозрачности ЖК выполняются неравенства

$$\gamma_l' < 0,\ b' < 0,\ \tau_k' > 0,\ \gamma_l'' > 0,\ b'' > 0,\ \tau''_k < 0,$$

которые усиливаются с уменьшением λ. Отсюда при $\lambda = \lambda_0$ и $\tau_k(\lambda_0) = \tau$ для конкретных ЖК могут реализоваться ситуации с $(\gamma_l^{(i)})'_{\lambda o} > 0$ при $\lambda_0 < \lambda_1$, $(\gamma_l^{(i)})'_{\lambda o} < 0$ при $\lambda_0 > \lambda_1$ или когда $(\gamma_l^{(i)})'_{\lambda 2} = 0$ и $\lambda_3 = \lambda_0$ [310]. В последнем случае слагаемое $b''(\tau_k - \tau)$ усиливает неравенство $(\gamma_l^{(i)})'' > 0$ при $\lambda > \lambda_0 = \lambda_3$ и неравенство $(\gamma_l^{(i)})'' < 0$ при $\lambda < \lambda_0 = \lambda_3$. Если для конкретного объекта $\lambda_0 < \lambda_3$ и условие $(\gamma_l^{(i)})'' \approx \approx 0$ выполняется в области $\delta\lambda$, то при $\lambda < \lambda_0$ имеет место неравенство $b''(\tau_k - \tau) < 0$ и быстрый рост этого члена делает перегиб зависимости $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ более явным. Для конкретных объектов наблюдение явной точки перегиба λ_3 графика $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ свидетельствует о близости окрестности $\lambda < \lambda_3$ к λ_0, а появление максимума λ_1 и области аномальной дисперсии $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ при $\lambda < \lambda_1$ позволяет для оценки L_j принять $\tau(\Delta T) \approx \tau_k(\lambda_1, \Delta T)$. Экспериментальная проверка для ряда ЖК различных химических классов [311] показала достаточную обоснованность такого приближения.

Связь продольных компонент $\gamma_l^{(i)}$ и γ_l имеет вид

$$\gamma_l^{(i)} = \gamma_l - \frac{(\bar{\varepsilon} - 1 + \Delta\varepsilon/3)^2}{2\pi \cdot NSf^2}(\tau_k - \tau), \qquad (3.1.33)$$

а при $\lambda > \lambda_0$ и $\lambda < \lambda_0$ отмечаются соответственно неравенства $\gamma_l^{(i)} < \gamma_l$ и $\gamma_l^{(i)} > \gamma_l$. Во всей области прозрачности ЖК дисперсия $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ нормальная и более сильная, чем дисперсия истинной величины $\gamma_l(\lambda)$.

В модели SMN выполняется (2.5.12), чему в (3.1.22) соответствует $\sigma^{SMN} < 0$, причем с уменьшением λ величина $|\sigma^{SMN}|$ быстро возрастает, а неравенства (3.1.16) усиливаются. Следовательно, в модели SMN дисперсия $\gamma_l^{SMN}(\lambda)$ нормальная во всей области прозрачности ЖК и более сильная, чем дисперсия истинной компоненты $\gamma_l(\lambda)$, соответствующей действительной величине $\Delta f < 0$. Это не зависящее от конкретного объекта следствие подтверждается для всех изученных до настоящего времени ЖК. Дисперсия компоненты $\gamma_l^{SMN}(\lambda)$ слабее, чем дисперсия истинной компоненты $\gamma_l(\lambda)$, и это различие усиливается с уменьшением λ, что может привести к перегибу графика $\gamma_l^{SMN}(\lambda)$ или даже появлению области аномальной дисперсии $\gamma_l^{SMN}(\lambda)$, хотя последнее маловероятно из-за сильной дисперсии компоненты $\gamma_l(\lambda)$. Вопрос о дисперсии $\gamma_l^{SMN}(\lambda)$ для широкой области спектра, включающей коротковолновую область прозрачности ЖК, пока не исследован.

Таким образом, учет знака, величины и дисперсии Δf объясняет соотношение компонент $\gamma_{l,t}$ и особенности их дисперсии, соответствующие различным моделям локального поля, а наблюдение нефизических областей аномальной дисперсии $\gamma_l^i(\lambda)$ позволяет использовать их для оценки истинных параметров локального поля L и f из рефрактометрических данных [261, 310, 311].

3.1.5. Взаимосогласованное определение молекулярных и структурных параметров из рефрактометрических данных

Проведенный анализ эффектов локального поля предполагал известными значения S или $\Delta\gamma$, полученные из независимых измерений. Однако для большинства существующих и вновь синтезируемых ЖК информация об абсолютных значениях S и $\Delta\gamma$ отсутствует. В литературе широко распространены методы одновременного взаимосогласованного определения параметров S и $\Delta\gamma$ из рефрактометрических данных мезофазы без привлечения другой необходимой информации, отсутствие которой компенсируется дополнительными предположениями различного характера. Перейдем к рассмотрению возможных и наблюдаемых следствий этих предположений.

3.1.5.1. Экстраполяционная процедура Халлера

Отсутствие рентгеновских данных о структуре кристаллов большинства мезогенных соединений не позволяет использовать соотношения (3.1.27) для оценки $\Delta\gamma$ даже при наличии показателей преломл-

ления n_j монокристаллов. Предположение $S = 1$ для монокристалла [494] может привести к большим неконтролируемым ошибкам в определении $\Delta\gamma$ и затем S в мезофазе, так как длинные оси мезогенных молекул в кристалле-предшественнике смектической A или нематической фаз могут составлять большие углы с длинной осью эллипсоида рефракции [495, 496], а также вследствие полиморфизма твердокристаллических фаз мезогенов. Для экспресс-анализа мезогенов удобна эмпирическая экстраполяционная процедура Халлера [298], которая состоит в следующем. Для одноосных молекул в изотропном приближении $\Delta f = 0$ из (2.3.9) следует соотношение

$$S\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} = \frac{n_\parallel^2 - n_\perp^2}{\langle n^2\rangle - 1} \equiv Q, \qquad (3.1.34)$$

не зависящее от конкретной формы f. Эмпирически установлено, что для всех исследованных нематических ЖК температурная зависимость Q в мезофазе с высокой точностью аппроксимируется выражением

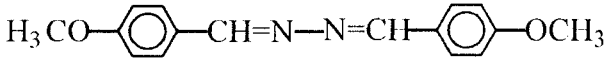
$$Q = Q_0\left(1 - \frac{T}{T_Q}\right)^{\beta_Q}, \qquad (3.1.35)$$

где T_Q, $Q_0 = Q(T = 0)$ и β_Q — подгоночные параметры, являющиеся характеристиками каждого конкретного объекта, причем $T_Q > T_{NI}$. Отметим, что зависимость (3.1.35) наблюдалась для ЖК с интервалом нематической фазы от нескольких единиц до сотни градусов. Экстраполяция линейной зависимости $\lg Q$ от $\lg(1-T/T_Q)$ к $T = 0$ дает отношение $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})_E$, если предположить его неизменность с температурой и $S_0 = S(T = 0) = 1$. Затем по формулам (3.1.3) и (3.1.28) находятся значения $\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma_E$.

Часто для определения $\Delta\gamma_E$ в экстраполяционной процедуре используется выражение

$$S\Delta\gamma = \frac{n_\parallel^2 - n_\perp^2}{4\pi \cdot Nf} \qquad (3.1.36)$$

с формулой Вукса (2.2.7). При этом получаемые значения $\Delta\gamma_E$ оказываются заниженными на несколько процентов в сравнении с найденными по (3.1.27) из данных для монокристаллов [299, 458]. Использование в экстраполяционной процедуре полной формулы (2.3.6) улучшает согласие этих величин. Например, для анизальдазина



22

значение $\Delta\gamma_E = 39.8$ Å^3 ($\lambda = 589$ нм), полученное с помощью (2.3.6), совпадает со значением $\Delta\gamma = 39.7$ Å^3, найденным по (3.1.27) [289], в отличие от $\Delta\gamma_E = 37.3$ Å^3, полученного с помощью (2.2.7) [458]. Для ЖК **4** значение $\Delta\gamma_E = 32.2$ Å^3 ($\lambda = 589$ нм), найденное с формулой (2.3.6), лучше согласуется с приведенным выше $\Delta\gamma = 34.7$ Å^3, чем со значением $\Delta\gamma_E = 31.4$ Å^3 [299], полученным с формулой (2.2.7). Отметим, что использование в (3.1.35) значения T_{NI} вместо $T_Q > T_{NI}$ позволяет аппроксимировать экспериментальную зависимость $Q(\Delta T)$ выражением (3.1.35) только вдали от T_{NI}, а получаемые значения $Q_0 = Q(T = 0)$, β_Q и $\Delta\gamma_E$ не удовлетворяют экспериментальным данным по $Q(\Delta T)$ и $S(\Delta T)$ вблизи T_{NI}.

Экстраполяционная процедура дает относительную величину $S = Q/Q_0$, температурная зависимость которой в ограниченном интервале мезофазы незначительно отличается от зависимости абсолютной величины S в формуле

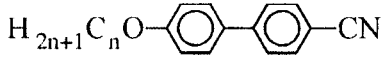
$$S\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} = Q(1 + \sigma) \qquad (3.1.37)$$

из-за слабой температурной зависимости параметра σ.

Соотношение параметров $\Delta\gamma_E$ с истинными значениями $\Delta\gamma$ определяется не только величиной $\sigma(T = 0)$, но и абсолютной величиной $S_0 = S(T = 0)$. Как показывает опыт, во всей области мезофазы температурная зависимость абсолютных значений S также хорошо аппроксимируется эмпирической формулой

$$S = S_0\left(1 - \frac{T}{T_S}\right)^{\beta_S}, \qquad (3.1.38)$$

где подгоночные параметры $T_S > T_{NI}$ и β_S могут несколько отличаться от фигурирующих в (3.1.35). Для исследованных к настоящему времени ЖК входящие в (3.1.38) параметры изменяются в пределах $T_S - T_{NI} = 0.2 \div 4.2$ °C, $\beta_S = 0.14 \div 0.25$, $S_0 = 0.9 \div 1.4$, причем значение S_0 изменяется в пределах гомологического ряда, обнаруживая четно-нечетную альтернацию. В табл. 3.3 представлены входящие в (3.1.38) параметры для гомологических рядов **1** [391], **8** [306], **13** [300] и **23** [392]:



23

Для рядов **13** и **23** наблюдается увеличение S с ростом номера гомологов одинаковой четности, причем значения S_0 для четных гомо-

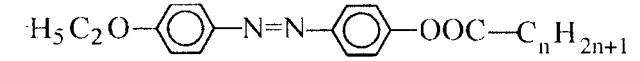
Таблица 3.3

Параметры аппроксимации (3.1.38) для некоторых гомологических рядов ЖК

Ряд	n	S_0	β_S	$T_S - T_{NI}$, °C
1	5	1.13±0.03	0.19±0.01	0.9±0.1
	6	1.19	0.22	0.5
	7	1.00	0.15	0.3
	8	1.07	0.16	0.4
8	5	0.89	0.14	0.8
13	1	1.13	0.19	1.8
	2	1.27	0.18	3.3
	3	1.11	0.16	0.5
	4	1.32	0.19	2.0
	5	1.24	0.18	0.4
	6	1.34	0.19	1.1
	7	1.4	0.19	0.8
23	5	0.90	0.17	0.6
	6	1.03	0.18	0.3
	7	0.99	0.17	0.4
	8	1.11	0.17	0.4

логов больше, чем для нечетных. Указанные тенденции соответствуют увеличению длины молекулы $l(n)$ и ее альтернации с ростом n для *транс*-конформации цепи, что свидетельствует об относительной жесткости алкокси-цепи в мезофазе рассматриваемых соединений. Последнее подтверждается также практически неизменным значением β в пределах каждого из этих гомологических рядов и тем, что аналогичная изменению $S_0(n)$ альтернация отмечается для абсолютных значений $S_{NI}(n)$ при $T = T_{NI}$ для ряда **13** и других алкокси-производных мезогенов [497—501]. Поскольку для близких гомологов параметры $\sigma(n)$ в (3.1.37) различаются незначительно, а характер альтернации длины молекулы $l(n)$ и $\Delta\gamma(n)$ одинаков, в рассматриваемом случае при совпадении зависимостей $l(n)$ и $S_0(n)$ предположение $S_0(n) = 1$ искусственно переносит альтернацию $S_0(n)$ на альтернацию определяемых экстраполяцией значений $\Delta\gamma_E(n)$, увеличивая амплитуду изменения последних.

Для ряда **1**, в отличие от **13** и **23**, наблюдается уменьшение S_0 с ростом номера гомологов одинаковой четности и различный характер изменения $l(n)$ и $S_0(n)$, что указывает на заметную конформационную подвижность концевых цепей у молекул данных соединений в мезофазе. Об этом свидетельствует и большое различие значений $\beta(n)$, которые связаны с характером температурного изменения параметра порядка и фазового перехода N—I [33, 502]. Взаимодействие S с конформационными степенями свободы цепей обусловливает зависимость жесткости цепей в мезофазе от S и изменение температурной зависимости S и параметра β [80, 81, 460]. В данном случае предположение $S_0(n) = 1$ может привести к ослаблению амплитуды альтернации $\Delta\gamma_E(n)$, нерегулярной альтернации $\Delta\gamma_E(n)$ или (при большой амплитуде альтернации $S_0(n)$) к нефизическому противоположному характеру альтернации параметров $l(n)$ и $\Delta\gamma_E(n)$. Эти особенности описаны в работе [421] для гомологов ряда **16**



16

Сравнение (3.1.22) и (3.1.36) показывает, что

$$\Delta\gamma_E = \frac{\Delta\gamma \cdot S_0}{(1 + \sigma)_0} \qquad (3.1.39)$$

и значение $\Delta\gamma_E$ совпадает с истинным $\Delta\gamma$ только при случайном равенстве $S_0 = (1 + \sigma)_0$.

3.1.5.2. Экстраполяционные процедуры в модели Нойгебауэра

В рамках этой модели предлагаются два эквивалентных способа определения параметров $\gamma_{\parallel,\perp}$. Первый из них заключается в использовании уравнений (2.5.7) и $\mathrm{Sp}\boldsymbol{L}=1$ для получения компонент $L_{\parallel,\perp}$, и учете их затем в (2.1.12), (2.1.13) для определения компонент $\gamma_{\parallel,\perp}$. Второй способ, предложенный в работе [293], основан на применении уравнения (2.5.4) в форме

$$\frac{n_\parallel^2 + 2}{n_\parallel^2 - 1} + 2\frac{n_\perp^2 + 2}{n_\perp^2 - 1} = \frac{3}{4\pi \cdot N}\left(\frac{1}{\gamma_\parallel} + \frac{2}{\gamma_\perp}\right) \qquad (3.1.40)$$

и уравнения (3.1.3) или (3.1.28). При известных значениях $\gamma_{l,t}$ параметр порядка S находится по формуле (2.4.25). Оба способа базируются на одних и тех же уравнениях (2.1.12) или (2.3.10), (2.1.13) и (3.1.3), поэтому полностью эквивалентны. Преимуществом второго является исключение необходимости определения параметров $L_{\parallel,\perp}$, однако это не влияет на неравенства (3.1.11)—(3.1.16), (3.1.20), (3.1.23) и (3.1.24).

В кристаллической фазе компоненты L_{1-3} различны и для их определения, даже при совпадении осей тензоров $\boldsymbol{\gamma}$ и $\boldsymbol{\varepsilon}$, двух уравнений (2.5.4) и (2.5.8) или (2.5.7) и $\mathrm{Sp}\boldsymbol{L}=1$ оказывается недостаточно. Предположения $L_1 = L_2$ [271, 293] или $\gamma_1 = \gamma_2$ [294, 494] годятся лишь при малом различии $n_{1,2}$, поэтому для рассматриваемой модели при опреде-

лении компонент $\gamma_{l,t}$ обычно используются экстраполяционные процедуры двух типов. Экстраполяционная процедура Субрамханяма [294] основана на расчете компонент $\gamma_{\parallel,\perp}$ по формулам (3.1.3), (3.1.40) и эмпирической интерполяции величины $\lg(\gamma_\parallel/\gamma_\perp)$ в мезофазе линейной зависимостью от $\lg(T_1 - T)$ [294, 458] путем подбора параметра $T_1 > T_{NI}$. Экстраполяция этой зависимости к $T = 0$ в предположении $S_0 = 1$ дает отношение γ_l/γ_t, с учетом которого из (3.1.3) можно определить сами компоненты $\gamma_{l,t}$. Для ЖК **4**, **10** и **22** такая процедура приводит к согласию с результатами расчета $\gamma_{l,t}$ из рефрактометрических данных монокристаллов в приближении $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_t$ и $S = 1$ [294].

Другая экстраполяционная процедура, предложенная Хорном [493], заключается в следующем. Подстановка выражений (2.1.14) с $G = 0$ в (3.1.40) приводит к квадратному уравнению относительно $S\Delta\gamma/\bar{\gamma}$, положительное решение которого имеет вид

$$S\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} = \frac{3(B-3)}{4B}\left[1 + \left(\frac{9B-3}{B-3}\right)^{1/2}\right], \qquad (3.1.41)$$

где

$$B = \frac{4\pi \cdot N\bar{\gamma}}{3}\left(\frac{n_\parallel^2 + 2}{n_\parallel^2 - 1} + 2\frac{n_\perp^2 + 2}{n_\perp^2 - 1}\right). \qquad (3.1.42)$$

Далее для $\bar{\gamma}$ используется формула (3.1.3) [493] или (3.1.28) [503]. В последнем случае параметр B и правая часть (3.1.41) зависят только от $n_{\parallel,\perp}$. Эмпирически установлено, что логарифм правой части (3.1.41) изменяется линейно с изменением $\lg(T_2 - T)$ во всем интервале мезофазы, при подборе подгоночного параметра $T_2 > T_{NI}$. Экстраполяция к $T = 0$ в предположении $S_0 = 1$ дает отношение $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})_E$. Хотя экстраполяционные процедуры Субрамханяма и Хорна основаны на модификации одного и того же уравнения (3.1.40), применяются они к разным величинам ($\gamma_\parallel/\gamma_\perp$ и $S\Delta\gamma/\bar{\gamma}$), поэтому даваемые ими значения $\gamma_{l,t}$ различаются. Действительно, полагая $\varkappa = (\Delta\gamma/3 \cdot \bar{\gamma})$ и учитывая неравенства $0 < \varkappa < 1$, можно записать $\ln(\gamma_\parallel/\gamma_\perp) = \ln(1 + 2\varkappa S) - \ln(1 - \varkappa S)$ в виде ряда

$$\ln\left(\frac{\gamma_\parallel}{\gamma_\perp}\right) = 3\varkappa S\left[1 - \frac{1}{2}\varkappa S + (\varkappa S)^2 - \frac{5}{4}(\varkappa S)^3 + \frac{11}{5}(\varkappa S)^4 - \ldots\right].$$

Для ЖК с $\varkappa S \ll 1/2$ выполняется равенство $\ln(\gamma_\parallel/\gamma_\perp) \approx 3\varkappa S$ и левая часть экспериментальной зависимости Субрамханяма

$$S\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} \approx \ln\left(\frac{\gamma_\parallel}{\gamma_\perp}\right) = A_1 + C_1\ln\left(1 - \frac{T}{T_1}\right)$$

существенно отличается от той же в зависимости Хорна

$$\ln\left(S\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}}\right) = A_2 + C_2\ln\left(1 - \frac{T}{T_2}\right).$$

В отличие от экстраполяционных процедур Халлера и Хорна, основанных на зависимости (3.1.38), имеющей теоретическое обоснование [33, 392, 502], экстраполяционная процедура Субрамханяма является чисто эмпирической. Часто вместо подгоночного параметра $T_1 > T_{NI}$, обеспечивающего линейность зависимости $\ln(\gamma_\parallel/\gamma_\perp) \sim \ln(1 - T/T_1)$ во всем интервале мезофазы, используется значение $T_1 = T_{NI}$ [294], при котором эта зависимость линейна только вдали от T_{NI} и получаемое экстраполяцией к $T = 0$ значение $(\gamma_l/\gamma_t)_E$ не соответствует всему интервалу мезофазы.

Для сравнения экстраполяционных процедур Халлера и Хорна заметим, что формула (3.1.41) справедлива для любой модели эффективного локального поля с тензором f вида (2.1.12) при $\mathrm{Sp}L=1$. Действительно, подстановка (2.1.12) в (2.1.13) дает

$$L_j = \frac{1}{4\pi \cdot N\gamma_j} - \frac{1}{\varepsilon_j - 1}. \qquad (3.1.43)$$

Полагая $\mathrm{Sp}L = 1 + \delta$, получаем покомпонентным суммированием формулу

$$3\delta + \frac{n_\parallel^2 + 2}{n_\parallel^2 - 1} + 2\frac{n_\perp^2 + 2}{n_\perp^2 - 1} = \frac{3}{4\pi \cdot N}\left(\frac{1}{\gamma_\parallel} + \frac{2}{\gamma_\perp}\right), \qquad (3.1.44)$$

которая переходит в (3.1.40) при $\delta = 0$. Из сравнения (3.1.41) с (3.1.37) следует точное выражение для поправки на анизотропию локального поля

$$\sigma = \frac{3(\langle n^2\rangle - 1)(B-3)}{4(n_\parallel^2 - n_\perp^2)B}\left[1 + \left(\frac{9B-3}{B-3}\right)^{1/2}\right] - 1 \qquad (3.1.45)$$

через показатели преломления $n_{\parallel,\perp}$ и среднее значение поляризуемости $\bar{\gamma}$ в мезофазе. Отсюда видна уже отмечавшаяся непосредственная связь величины и знака параметров σ и Δf с характером изменения $\bar{\gamma}$ в

мезофазе. Подстановка $\bar{\gamma}$ из (3.1.3) или (3.1.2?) в (3.1.45) дает выражение для $\sigma^{SMN} < 0$, соответствующее неравенствам (2.5.12) и (3.1.23). Поэтому значения $\Delta\gamma_E$, полученные экстраполяционной процедурой Хорна, занижены в сравнении с теми же, полученными экстраполяционной процедурой Халлера в изотропном приближении $\sigma = 0$. Поскольку обе экстраполяционные процедуры дают относительную величину параметра порядка $S(S_0 = 1)$, его значения в мезофазе должны совпадать между собой для обеих моделей. Это подтверждается наиболее тщательными исследованиями ЖК различных химических классов [493, 503—506]. Согласие относительных значений S, найденных обсуждаемыми методами, с результатами независимых измерений еще не может служить критерием правильности соответствующих моделей локального поля или значений $\Delta\gamma_E$, так как эти характеристики в рамках экстраполяционных процедур являются взаймообусловленными. Отсюда также следует, что характер изменения $\Delta\gamma_E(n)$ в гомологических рядах должен быть одинаков для моделей локального поля Вукса и SMN, что подтверждается данными [506] для гомологических рядов **1** и **2**.

3.1.5.3. Нюансы практического применения моделей Вукса и Нойгебауэра

Обратимся к некоторым практическим аспектам использования обсуждаемых методов с их приложением к смектическим A и B фазам ЖК [295, 422, 507, 508]. Метод Заупе—Майера—Нойгебауэра очень чувствителен к точности измерения плотности. Для иллюстрации этого обратимся к параазоксианизолу **4**. В нематической фазе при $T_{NI} - T = 42^\circ$ имеем $\rho = 1.1868$ г/см^3, $n_\parallel = 1.894$, $n_\perp = 1.558$ при $\lambda = 589$ нм [394, 395]. В изотропной фазе при $T = T_{NI} + 1^\circ$ $\rho_i = 1.143$ г/см^3 и $n_i = 1.642$. Для этого набора параметров модель Нойгебауэра дает $S\Delta\gamma = 15.4$ Å^3. Если ρ увеличить на 1 %, то произведение $S\Delta\gamma$ и значение S (при фиксированном $\Delta\gamma$) возрастут на 11.5 %. Однако из (3.1.36) следует, что в рамках модели Вукса такое изменение плотности привело бы к уменьшению S на 1 %. Поэтому, если точность определения плотности невелика, более точные относительные значения S дает модель Вукса.

К большим экспериментальным ошибкам может привести несовершенство ориентации образцов. Предположим, что в планарно-ориентированном слое ЖК директор не параллелен поверхности подложки, а наклонен к ней под углом 10°. Тогда эффективное значение $n_\parallel$ в **4** снижается до 1.88, а $n_\perp$ остается неизменным. Модель Нойгебауэра дает в этом случае $S\Delta\gamma = 15.92$ Å^3 или нефизическое эффективное увеличение S на 3.4 % в сравнении с образцом совершенной ориентации. В то же время использование модели Вукса приводит к эффективному снижению S на 4 %, чего и следовало ожидать. Влияние несовершенства ориентации образца на результаты определения S становятся особенно существенным при исследовании смектических фаз, для которых трудно получить совершенную планарную ориентацию. Как возможное следствие этого, значения S в смектических A и B фазах ЖК, исследованных в работе [422] в рамках модели Нойгебауэра, оказались заметно выше, чем в рамках модели Вукса, хотя в нематической фазе объектов наблюдалось хорошее согласие результатов данных моделей.

3.1.6. Двуосные нематики

Для орторомбических нематиков и смектиков A аналоги формул (3.1.1) и (3.1.2) можно получить с использованием формул разд. 2.3 Приложения 2 и обозначений (2.9.1), полагая $T = (\varepsilon - I)/4\pi N$, $u = f$, $\nu = \gamma$ и используя следующие выражения для неприводимых компонент $\gamma_2^{(2,0)}$ поляризуемости в лабораторной системе координат:

$$\gamma_2^0(Lab) = \frac{2}{\sqrt{6}}(S\Delta\gamma + G\Delta\gamma'/2),$$

$$\gamma_2^2(Lab) = \frac{1}{3}(R\Delta\gamma + C\Delta\gamma'/2). \qquad (3.1.46)$$

В результате имеем

$$\bar{\varepsilon} = 1 + 4\pi N\left[\bar{\gamma}\cdot\bar{f} + \frac{2}{9}\Delta f\left(S\Delta\gamma + \frac{1}{2}G\Delta\gamma'\right) + \frac{1}{9}\Delta f'\left(R\Delta\gamma + \frac{1}{2}C\Delta\gamma'\right)\right], \qquad (3.1.47)$$

$$\Delta\varepsilon = 4\pi N\left[\bar{\gamma}\Delta f + \left(S\Delta\gamma + \frac{1}{2}G\Delta\gamma'\right)(\bar{f} + \Delta f/3) - \frac{1}{6}\Delta f'\left(R\Delta\gamma + \frac{1}{2}C\Delta\gamma'\right)\right], \qquad (3.1.48)$$

$$\Delta\varepsilon' = 4\pi N\left[\gamma_\perp\Delta f' + \frac{2}{3}f_\perp\left(R\Delta\gamma + \frac{1}{2}C\Delta\gamma'\right)\right], \qquad (3.1.49)$$

где $\gamma_\perp$ дается формулой (2.1.14), а $f_\perp = (f_{XX} + f_{YY})/2 = \bar{f} - \Delta f/3$. Отметим, что параметры S, G (R, C) дают вклад в $\bar{\varepsilon}$ только при отличной от нуля анизотропии Δf ($\Delta f'$). Вклад параметров S, G (R, C) в анизотропию $\Delta\varepsilon'$ ($\Delta\varepsilon$) определяется отличием от нуля анизотропии $\Delta f'$. В формулах (3.1.47) и (3.1.48) слагаемые, пропорциональные $\Delta f'$, пренебрежимо малы в сравнении со слагаемыми, пропорциональными Δf, так что эти формулы несущественно отличаются от (3.1.1) и (3.1.2). Подстановка (2.9.6) в (3.1.49) с учетом представления (2.3.10) для $f_\perp$ дает

$$\Delta\varepsilon' = (\varepsilon_\perp - 1)\left[(\varepsilon_\perp - 1)\Delta L' + \frac{2f_\perp}{3\gamma_\perp}(R\Delta\gamma + C\Delta\gamma'/2)\right]. \quad (3.1.50)$$

В одноосном приближении $\Delta f' = 0$ с учетом (2.9.7) эта формула переходит в (2.9.14). Сравнение (3.1.50) с (2.9.3) показывает, что поправка на анизотропию $\Delta L'$ снижает величину $|\Delta\varepsilon'|$, которая в основном определяется анизотропией поляризуемости молекул и параметрами R, C их двуосной ориентационной упорядоченности.

Для грубой оценки относительной величины последних можно пренебречь вкладом анизотропии тензора $\hat{f}$ в анизотропию тензора $\hat{\varepsilon}$ и записать

$$\varkappa = \frac{\Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon} = \frac{2(R + \delta C)}{3(S + \delta G)}. \quad (3.1.51)$$

Здесь параметр $\delta = (\gamma_{xx} - \gamma_{yy})/(2\gamma_{zz} - \gamma_{xx} - \gamma_{yy})$ характеризует двуосность молекулярной поляризуемости и ограничен интервалом $0 \leqslant \delta \leqslant 1$. Значение $\delta = 1/3$ разделяет молекулы с вытянутым ($\delta < 1/3$) и сплюснутым ($\delta > 1/3$) тензором поляризуемости и близко к реальному для молекул в нематиках N_b. С учетом неравенства $S >> G$ это позволяют пренебречь слагаемым δG в знаменателе (3.1.51). Для известных нематиков N_b выполняется $\varepsilon_X \approx \varepsilon_Y = \varepsilon_\perp$ и угол α между оптическими осями связан с компонентами ε_j и $\varkappa$ соотношением

$$\sin^2\alpha = \frac{4\varepsilon_X\varepsilon_Z(\varepsilon_Z - \varepsilon_Y)(\varepsilon_Y - \varepsilon_X)}{\varepsilon_Y^2(\varepsilon_Z - \varepsilon_X)^2} \approx -4\varkappa\frac{\varepsilon_Z}{\varepsilon_\perp}. \quad (3.1.52)$$

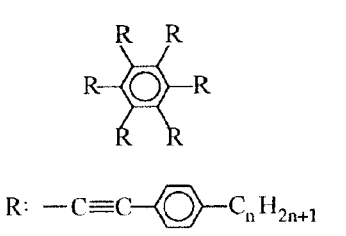
При типичных для нематиков N_b значениях $4\varepsilon_Z/\varepsilon_\perp \approx 5$ и углах $\alpha = 5 \div 10°$ [50] отсюда получаем $\varkappa = (1.5 \div 6) \cdot 10^{-3}$, чему в (3.1.51) соответствует $(R + \delta C)/S = 0.002 \div 0.01$. Это на один-два порядка ниже экспериментального предела чувствительности метода

ЯМР [176, 177] при определении отношения $|\eta| = (U/B)^{-1}$ параметров (1.6.9) в случае оптимальной (для исследования двуосности среды) ориентации связи C—D в молекулярной системе координат под углом $\beta = 0$ ($\eta = R/S$) или $\beta = \varphi = \pi/2$ [$\eta = (R + C)/(S + G)$].

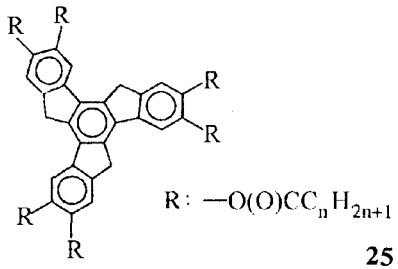
Аномально малые значения параметров R и C в термотропных нематиках N_b объясняют расхождения данных оптики [17, 47—52] и ЯМР [176] по исследованию двуосности этих объектов, но пока не находят объяснения в рамках молекулярно-статистической теории или компьютерного моделирования [173, 175, 178]. Причина малости R и C может быть связана с изменением формы молекул при их двуосном ориентационном упорядочении. Действительно, двуосность формы молекул в известных нематиках N_b (табл. 1.4, соединения **1**, **2**) обусловлена длинными гибкими боковыми цепями, которые для подобных молекул в одноосных нематиках N изменяют свою конформацию в анизотропном молекулярном поле и ориентируются вдоль длинной молекулярной оси [32]. Аналогичное снижение двуосности молекулярной формы и поляризуемости при фазовом переходе I—N_b и ее изменение в мезофазе должно приводить к снижению параметров порядка R, C и изменению характера этого перехода. Известные молекулярные теории термотропных нематиков N_b не учитывают изменение формы и поляризуемости молекул при их ориентационном упорядочении.

3.2. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия дискоидных нематиков

В одноосном неполярном однородно ориентированном дискоидном нематике N_D с молекулами, подобными представленным ниже,



24



25

оси симметрии $\mathbf{I} \parallel C_n$ ($n \geqslant 3$) нормальны молекулярным плоскостям и ориентированы вдоль директора $\mathbf{n}$. Если в каламитных нематиках вектор $\mathbf{n}$ перпендикулярен направлению минимального межмолекуляр-

ного расстояния, сравнимого с поперечным размером вытянутых молекул, то в N_D-фазе направление **n** совпадает с направлением минимального межмолекулярного расстояния, сравнимого с толщиной сплюснутой молекулы. Кроме того, молекулы, образующие N-фазы, обладают двуосностью формы и тензора поляризуемости γ, тогда как рассматриваемые дискоидные молекулы одноосны и анизотропия тензора диэлектрической проницаемости ε нематика N_D определяется только значением S.

Введем параметры $\gamma_a = \gamma_t - \gamma_l$, $A = \gamma_a/\bar{\gamma}$ и $Q = \varepsilon_a/(\bar{\varepsilon} - 1)$, где $\varepsilon_a = \varepsilon_\perp - \varepsilon_\parallel$. С учетом (3.1.1) и (3.1.2) получаем

$$SA = Q\frac{1 + (\bar{\varepsilon} - 1)(P - 1)/3\bar{f}}{1 + \varepsilon_a(P - 1)(1 + 2Q/3)/9\bar{f}} \equiv Q(1 + \sigma), \qquad (3.2.1)$$

где $P = \tau/\tau_k = \text{Const}$,

$$\tau_k = \frac{Q}{9 - 3Q}, \quad \bar{f} = \frac{1}{3}(\bar{\varepsilon} - 2\varepsilon_a\tau + 2). \qquad (3.2.2)$$

При учете неравенств $2Q \ll 3$ и $\varepsilon_a \ll 9\bar{f}$ в линейном по ε_a приближении выражение для σ сводится к следующему:

$$\sigma = \frac{(\bar{\varepsilon} - 1)}{3\bar{f}}\left(1 - \frac{Q}{3}\right)\left(\frac{\tau}{\tau_k} - 1\right). \qquad (3.2.3)$$

При $P > 1$ повышение $Q > 0$ с ростом S в N_D-фазе сопровождается слабым снижением σ, в отличие от роста σ в N-фазе с $Q < 0$. Однако для обеих фаз это изменение σ слабое, так как обычно $Q \ll 3$ и $(\bar{\varepsilon} - 1)/\bar{f} \approx \text{Const}$.

В отношении учета поправки на анизотропию локального поля ЖК **24** и **25** существенно различаются. Молекулы **24** имеют сильно поляризуемый ароматический остов и высокие значения двулучепреломления. Для каламитных нематиков с подобными молекулами компоненты L_j, полученные из экспериментальных данных, хорошо согласуются с рассчитанными в рамках модели эффективной сфероидальной полости Лорентца (п. 2.4.2). Для реальных дискогенных молекул пространственно-разветвленное положение их фрагментов и существенно нелокальный характер молекулярной поляризуемости должны приводить к снижению τ. Для дискоидных нематиков отмеченную модель и формулы (2.4.3) можно использовать лишь для получения верхних оценок для τ, σ и интервала изменения $\sigma(T)$ в пределах N_D-фазы. В

качестве примера рассмотрим гомолог ряда **24** с энантиотропной нематической фазой N_D и следующими температурами переходов (°C):

$$\text{K} \xrightarrow{78} \text{N}_D \xleftarrow{99.5} \text{I} \qquad (\text{n} = 8). \qquad \textbf{24}$$

Используем в (2.4.3) значения $c = \frac{d_\parallel}{2} = 2.25$ Å, $a = \left[\frac{3M}{(4\pi\rho N_A c)}\right]^{1/2} =$ $= 15.43$ Å, где $d_\parallel = 4.5$ Å — среднее значение типичных межмолекулярных расстояний вдоль **n** для дискообразных молекул, подобных **24**, в одноосных N_D-фазах и двуосных N_b-фазах по данным рентгеновского рассеяния [47, 509]; M — молекулярный вес; N_A — число Авогадро; $\rho \approx 1$ г/см^3 — плотность ЖК. Подстановка этих параметров в (2.4.3) дает $\tau_0 = 0.235$ [33, 502], что вдвое превышает типичные значения $|\tau_0|$ для гомологов ряда nCB **1** (табл. 2.1). Температурная зависимость $Q(\Delta T)$ в N_D-фазе **24** (рис. 3.4) хорошо описывается формулой (3.1.35)

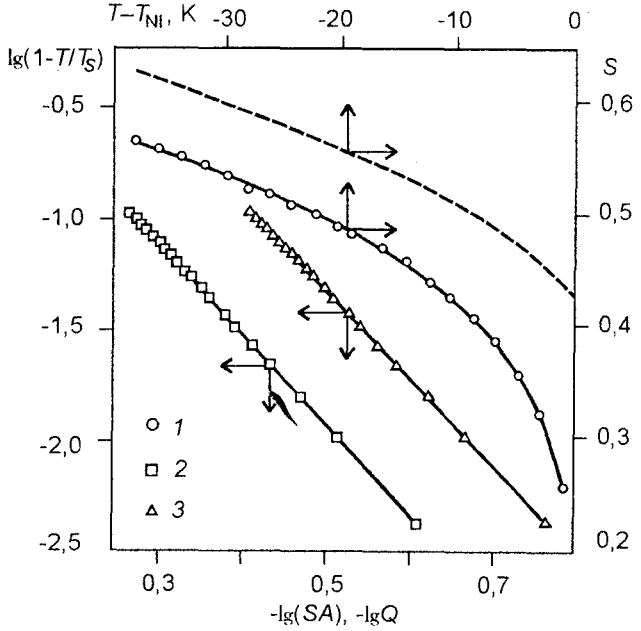


Рис. 3.4. Температурные зависимости параметров S (*1*), SA (*2*) и Q (*3*) в нематической фазе N_D ЖК **24** ($n = 8$) [33, 502].

Сплошные линии — интерполяция, штриховая — зависимость $S(T)$ по теории Майера — Заупе [1, 6].

с параметрами $Q_0 = 0.687$ ($\lambda = 589$ нм), $T_Q = T_{NI} + 0.7°$ и $\beta_Q = 0.255$ [33, 502]. Подстановка Q_0 в (3.2.2) дает $\tau_{k0} = 0.099$ и $P = \tau_0/\tau_{k0} = 2.374$. При $\tau = P\tau_k$ в (3.2.2) параметр σ изменяется от 0.44 вблизи T_{NI} до 0.39 при $\Delta T = T_{NI} - T = 40°$. Как видно из рисунка, зависимость $AS(T)$ в (3.2.1) хорошо аппроксимируется формулой (3.1.38) с параметрами $AS_0 = 0.943$, $T_S = T_{NI} + 0.7°$ и $\beta_S = 0.247$. При $S_0 = 1$ учет анизотропии локального поля проявляется в существенном увеличении $A = 0.943$ по сравнению с $A = Q_0$ в изотропном приближении, но слабо влияет на параметры β_Q, $T_Q - T_{NI}$ в (3.1.35) и относительные значения $S(T)$ в N_D-фазе из-за слабого изменения множителя $(1 + \sigma)$ в (3.2.1). Для молекул **24** с сильнополяризуемым остовом вклад анизотропии поляризуемости гибких концевых цепей C_8H_{17} в параметры ε_a, γ_a пренебрежимо мал и полученные значения S характеризуют ориентационную упорядоченность молекулярных остовов. Приведенное на рис. 3.4 значение $S = 0.46$ при $\Delta T = 15°$ согласуется с величиной 0.42 ± 0.02, полученной для гомолога ряда **24** с n = 7 при том же значении ΔT по данным анизотропного рентгеновского рассеяния [43], которое содержит вклад от атомов ориентационно-разупорядоченных концевых цепей.

В работах [33, 78, 284, 285] были исследованы ориентационная упорядоченность и поляризуемость молекул следующих гомологов ряда **25**:

n = 9 $\quad K \xrightarrow{67} N_{DR} \xrightarrow{84.3} D_{rd} \xrightarrow{138} D_{hd} \xrightarrow{293} I,$ **25a**

n = 13 $\quad K \xrightarrow{60} (D_{hd} \xrightarrow{57}) N_{DR} \xrightarrow{84} D_{rd} \xrightarrow{112} D_{hd} \xrightarrow{235} I,$ **25b**

n = 17 $\quad K \xrightarrow{58} D_{hd} \xrightarrow{67} N_D \xrightarrow{82} I \xrightarrow{89} D_{hd} \xrightarrow{183} I.$ **25c**

в возвратной нематической фазе N_{DR}. Для этих ЖК характерны отсутствие π-электронного сопряжения фрагментов R и молекулярного остова, малое двулучепреломление и более рыхлая, чем для **24**, молекулярная структура. Следовательно, для них можно ожидать малую анизотропию локального поля [21]. Как видно из рис. 3.5, в N_D-фазе ЖК **25c** зависимость $Q(T)$ ($\lambda = 589$ нм) хорошо аппроксимируется формулой (3.1.35) с параметрами $Q_0 = 0.215$, $T_Q = T_{NI} + 2.5°$ и $\beta_Q =$

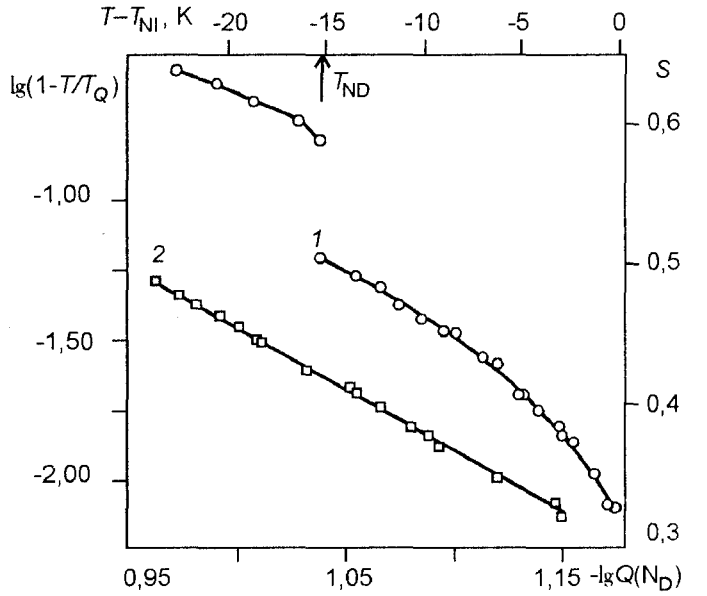
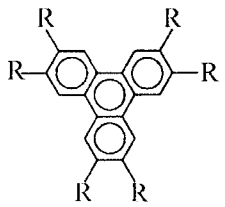


Рис. 3.5. Температурные зависимости параметров $S = Q/Q_0(N_D)$ (*1*) и $Q(N_D)$ (*2*) в нематической фазе N_D и дискотической фазе D_{hd} ЖК **25c**. Фазовый переход N_D—D_{hd} происходит при температуре $T_{ND} = T_{NI} - 15.1$ K. Сплошные линии — интерполяция по формуле (3.1.35).

$= 0.228$. Величина $\tau_{k0} = 0.026$ для данного ЖК в 4 раза меньше, чем для ЖК **24**. Поскольку при фиксированных S и λ с уменьшением ε_a за счет изменения химической и электронной структуры молекул параметр τ уменьшается быстрее, чем ε_a и τ_k [21], то σ(ЖК **25**) $\ll$ σ(ЖК **24**) и поправкой на локальное поле в (3.2.1) для ЖК **25** можно пренебречь. Для молекул ЖК **25** со слабополяризуемым остовом длинные концевые цепи могли бы давать заметный вклад в параметры ε_a, γ_a при их жесткой *транс*-конформации и радиальной ориентации в плоскости остова. Однако равновесная конформация молекул ЖК **25** при *транс*-конформации цепей соответствует их выходу из плоскости остова [74], а удлинение цепей в молекулах **25** быстро увеличивает приходящийся на них свободный объем в нематической фазе, что сопровождается ориентационной разупорядоченностью их фрагментов и снижением вклада анизотропии поляризуемости цепей в параметры A и Q. Таким образом, можно предполагать слабую зависимость $A(T)$ в относительно узком интервале N_D-фазы ЖК **25**.

3.2.1. Нематическая фаза и переход N_D—I

Как видно из рис. 3.4 и 3.5, значения $S(\Delta T)$ для дискоидных нематиков близки к тем же для каламитных нематиков и ниже предсказываемых молекулярно-статистической теорией Майера—Заупе, особенно вблизи T_{NI}. В работе [789*a*] для нематической смеси **26** двух производных трифенилена с разными концевыми фрагментами R



R —O(O)C—C_7H_{15} **HET7**

R —O(O)C— (с CH_3) —$OC_{10}H_{21}$ **DB126**

26

с использованием рефрактометрических данных (λ = 589 нм) и экстраполяционной процедуры Халлера в изотропном приближении получены значения $S(\Delta T)$, практически совпадающие с теми же для ЖК **25***c* и описываемые формулой (3.1.35) с параметрами $A_i = Q_0 = 0.270$ и $\beta_Q = 0.225$. Отметим близкие значения $\beta = 0.23$—0.25 для обсуждаемых ЖК с разной химической структурой молекул и величиной параметра A, характеризующего анизотропию дисперсионных межмолекулярных взаимодействий. Это подтверждает важную роль стерического межмолекулярного отталкивания в формировании ориентационной упорядоченности N_D-фаз, как и для каламитных нематиков.

Молекулярно-динамическое моделирование системы эллипсоидальных частиц [790] предсказывает последовательность переходов I—N_D—D_{hd} со значением $S_{NI} = S(T_{NI}) = 0.5$—0.7 и высокими значениями $S = 0.7$—0.95 в N_D-фазе, что существенно расходится с экспериментом. Та же последовательность переходов получена методом Монте-Карло для атермической системы дискообразных частиц (обрезанных сфер диаметром D и толщиной L) при значениях $L/D < 0.14$ [791*a*]. Фазовый переход в такой системе является слабым переходом первого рода с $S_{NI} = 0.3$—0.4. Для системы дисков с $L = 0$ и эффективной плотностью $\rho = ND^3/V$ [791*b*] точке перехода I—N_D при $\rho = \rho_{NI}$ соответствует значение $S_{NI} \approx 0.37$ и зависимость $S(\rho)$ в N_D-фазе хорошо аппроксимируется выражением $S \sim (\rho - \rho_1)^\beta$ с $\beta = 0.23 \pm 0.03$. Здесь величина ρ_1 аналогична величине T_S в формуле (3.1.38). Хорошее согласие значения β с экспериментальным подтверждает роль стерических межмолекулярных взаимодействий в упорядоченности N_D-фазы, однако остается заметное расхождение в значениях S_{NI}.

Наличие данных о S_{NI} и энтальпии $\Delta H = aS_{NI}^2 T_{NI}/2$ перехода N—I позволяет определить параметр a, который является коэффициентом перед S^2 в разложении термодинамического потенциала нематической фазы по степеням S [1, 12]. Аномально низкие значения $\Delta H = 20 \div 300$ Дж/моль для перехода N_D—I [43, 45, 789] по сравнению с переходом N—I [10, 12] свидетельствуют о малости параметра a в дискоидных нематиках. Например, для гомолога n = 7 ряда **24** параметр a в 15 раз меньше типичных значений для гомологов ряда nCB [43]. Для ЖК **25***c* верхняя оценка $\Delta H = 200$ Дж/моль [45], значения $S_{NI} = 0.322$ (рис. 3.5) и $\rho \approx 0.8$ г/см^3 [792*a*] дают верхнюю оценку $a = 4.27 \cdot 10^{-3}$ Дж/(см$^3 \cdot$K), которая в 22 раза меньше, чем для MBBA [12] с таким же значением S_{NI}, и сравнима с типичной величиной a для мицеллярной дискоидной нематической фазы [180, 181]. Малость a соответствует высоким значениям нематической восприимчивости $\chi_i = 1/a(T - T^*)$ в изотропной фазе и χ — в нематической фазе. Здесь T^* — фиктивная температура предельного переохлаждения изотропной фазы при переходе I—N_D. Это объясняет аномально высокое двулучепреломление $\Delta n \sim \chi_i$ изотропной фазы в сдвиговом потоке для дискоидного нематика с аномально малым значением $\Delta H = 20 \pm 10$ Дж/моль [789*c*], а также высокие значения константы Керра $B \sim \chi_i$ для электрического двулучепреломления Δn_E изотропной фазы вблизи T_{NI} и большое время релаксации $\tau \sim \chi_i$ величины Δn_E для седьмого гомолога ряда **24** [43].

Малость параметра a свидетельствует также о большой величине прямой корреляционной длины ξ_0 равновесных флуктуаций параметра порядка S, которая для изотропной фазы дается выражением $\xi_{0i} = \sqrt{L_1/aT^*}$. Здесь в одноконстантном приближении параметр L_1 связан с модулем упругой деформации K нематика выражением $K = 2S^2L_1$. Поскольку упругие модули для термотропных каламитных и дискоидных нематиков (в частности, для ЖК **25***c* и членов его гомологического ряда) имеют близкие значения [45, 792], как и значения S, то для ЖК **25***c* параметр ξ_{0i} должен быть по крайней мере в $\sqrt{22} \approx 5$ раз больше, чем $\xi_{0i} \approx 6$ Å для MBBA [12], т.е. ξ_{0i} (**25***c*) $\geqslant$30 Å. Эта величина сравнима с диаметром $2a_l \approx 42$ Å молекулы **25***c*, моделируемой сфероидом с $a_l = 2.25$ Å при $\rho \approx 0.8$ г/см^3 [792*a*]. С одной

стороны, отметим сравнимость ζ_{0i} с молекулярным размером в направлении, перпендикулярном директору **n**, для термотропных фаз N и N_D с различной локальной симметрией, и фаз N_D с одинаковой локальной симметрией в термотропных и лиотропных ЖК — с другой. Это устанавливает связь величины ζ_{0i} с локальной симметрией нематической фазы. Структурным следствием соотношения $\zeta_{0i} \gg d_\parallel$ в дискоидных нематиках является наличие сиботактических молекулярных кластеров в изотропной и нематической фазах с сильной корреляцией нескольких молекул в направлении директора **n**, что подтверждается данными рентгеновского рассеяния для дискоидных ЖК с полярными и неполярными молекулами [43, 509]. По значениям параметров ΔH, a и ζ_{0i} термотропные дискоидные нематики представляют собой мост между термотропными каламитными и мицеллярными дискоидными нематиками. Величина ζ_{0i}, рассчитанная в рамках атермической системы бесконечно тонких дисков [791*b*] в изотопной фазе вдали от перехода I—N_D, оказалась малой в сравнении с диаметром диска, что расходится с экспериментом для реальных ЖК.

Температурные зависимости $S(\Delta T)$ в возвратной нематической фазе N_{DR} гомологов **25*a,b*** приведены на рис. 3.6. Для молекул **25*b*** с более длинными цепями R зависимость $S(\Delta T)$ более сильная, а значения $S(T_{ND})$ ниже, чем для ЖК **25*a***, что обычно характерно для более высоких гомологов одного ряда в каламитных ЖК при фазовом переходе N—I [391]. Значения S в фазе N_{DR} выше, чем в фазе N_D, что аналогично тому же для фаз N_R и N в каламитных ЖК.

Существенным отличием структуры каламитных и дискоидных нематиков является то, что в последних удлинение периферийных цепей приводит к повышению приходящегося на них свободного объема. Это должно проявиться в изменении конформационной подвижности цепей. Дискогенную молекулу с точечной группой симметрии C_{nh} ($n \geqslant 3$) можно разбить на n идентичных фрагментов с тензорами поляризуемости $\gamma^{(F)}$. Положим для простоты, что ось x собственной системы координат тензора $\gamma^{(F)}$ параллельна оси C_n, а оси y и z перпендикулярны оси C_n. В общем случае ось z, выбор которой соответствует неравенству $\gamma_{zz}^{(F)} > \gamma_{yy}^{(F)}$, может не пересекать оси C_n, как это имеет место для ЖК **25**. Из очевидных соотношений

$$\bar{\gamma} = n\bar{\gamma}^{(F)}, \quad \gamma_l = n\gamma_{xx}^{(F)} \tag{3.2.4}$$

получаем

$$\gamma_t = n\left[\gamma_{zz}^{(F)} + \gamma_{yy}^{(F)}\right]/2, \quad \gamma_a = 3n\left[\bar{\gamma}^{(F)} - \gamma_{xx}^{(F)}\right]/2. \tag{3.2.5}$$

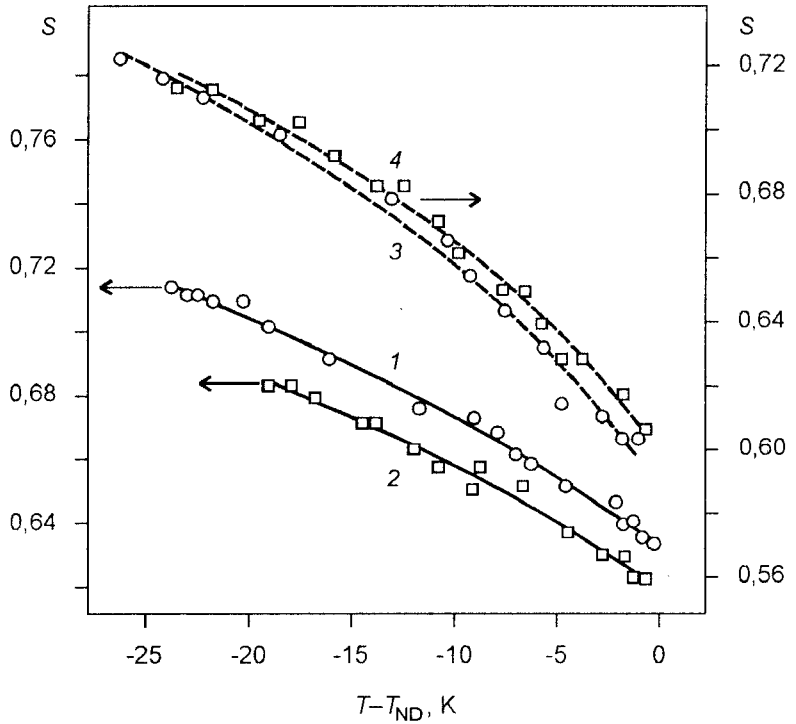


Рис. 3.6. Температурные зависимости параметра порядка молекул S в нематической фазе N_{DR} ЖК **25*a*** (1, 2) и **25*b*** (3, 4) [284, 285] для первой (*1*, *3*) и второй (*2*, *4*) пар образцов.

Штриховые линии — интерполяция зависимостей $S(T) = Q(T)/Q_0$ формулой (3.1.35). T_{ND} — температура перехода N_{DR}—D_{rd}.

Отношение $(\gamma_a/\bar{\gamma})$ не зависит от n и может изменяться в интервале $0 \leqslant (\gamma_a/\bar{\gamma}) < 3/2$, где нижний предел соответствует равенству $\gamma_{xx}^{(F)} = \bar{\gamma}^{(F)}$, или $2\gamma_{xx}^{(F)} = \gamma_{yy}^{(F)} + \gamma_{zz}^{(F)}$, а верхний предел — неравенству $\bar{\gamma}^{(F)} \gg \gamma_{xx}^{(F)}$, или $[\gamma_{yy}^{(F)} + \gamma_{zz}^{(F)}] \gg 2\gamma_{xx}^{(F)}$. Параметр γ_a можно представить в виде

$$\gamma_a = \frac{3}{4} n\left[\gamma_{zz}^{(F)} - \bar{\gamma}^{(F)}\right]\left[1 + \frac{\gamma_{yy}^{(F)} - \gamma_{xx}^{(F)}}{\gamma_{zz}^{(F)} - \bar{\gamma}^{(F)}}\right], \tag{3.2.6}$$

откуда следует, что двуосность $\Delta\gamma_1^{(F)} = \gamma_{yy}^{(F)} - \gamma_{xx}^{(F)}$ тензора $\gamma^{(F)}$ вносит существенный вклад в анизотропию γ_a и двулучепреломление Δn дискотических ЖК. Анизометричная дискогенная молекула, состоящая

из фрагментов с компонентами поляризуемости $\gamma_{zz}^{(F)} > \gamma_{xx}^{(F)} = \bar{\gamma}^{(F)} > \gamma_{yy}^{(F)}$ будет иметь изотропный тензор γ.

Из (3.2.5) вытекает, что характер изменения γ_a в гомологическом ряду зависит от соотношения средних приращений $\delta_1(\bar{\gamma}^{(F)})$ и $\delta_2(\gamma_{xx}^{(F)})$, приходящихся на CH_2-группу. При $\delta_1 > \delta_2$ возрастанию γ_a с ростом длины цепей R соответствует преимущественная ориентация концевых фрагментов цепей в плоскости молекулярного остова. При $\delta_1 = \delta_2$ постоянство γ_a соответствует ориентационно-разупорядоченному состоянию концевых фрагментов цепей, при $\delta_1 < \delta_2$ снижение γ_a по мере удлинения цепей соответствует преимущественной ориентации концевых фрагментов цепей нормально плоскости молекулы. Величина δ_1 не зависит от длины и конформации цепи, тогда как параметр δ_2 весьма чувствителен к конформации цепей и изменению подвижности их фрагментов по мере удаления от остова. Значит, в пределах одного гомологического ряда соотношение параметров $\delta_{1,2}$ может изменяться по мере удлинения цепей и служить чувствительным индикатором конформационного состояния концевых участков цепей.

Результаты аппроксимации (3.1.35) для дискотических ЖК полезны при исследовании конформационного состояния молекулярных цепей в мезофазе [284, 285]. Из (3.2.4) и (3.2.5) получаем

$$\gamma_{xx}^{(F)} = \frac{\bar{\gamma}}{n}\left(1 - \frac{2\gamma_a}{3\bar{\gamma}}\right) = \frac{\bar{\gamma}}{n}\left(1 - \frac{2}{3}Q_0\right). \qquad (3.2.7)$$

Для соединений **25*a,b*** в нематической фазе N_{DR} с ростом n наблюдается снижение анизотропии поляризуемости γ_a и выполнение неравенства $\delta_1 < \delta_2$ [284, 285], что соответствует возрастанию конформационной разупорядоченности цепей и снижению анизотропии молекулярной формы. Это изменение γ_a не связано с четно-нечетным эффектом, так как оба ЖК — гомологи одинаковой четности. Тем не менее при фиксированной длине цепей возрастание приходящегося на них свободного объема может иметь место при переходах из изотропной или нематической фаз в колоночную дискотическую фазу. В дискотических ЖК конформационное состояние молекулярных цепей зависит от их длины, типа и степени пространственного упорядочения молекул в гораздо большей степени, чем для каламитных ЖК, а изменение конформационного состояния цепей при фазовых переходах оказывает существенное влияние на характер этих переходов [33, 78, 284, 285].

3.2.2. Дискотическая фаза и переходы $N_D(N_{DR})$—D_{hd}

При фазовом переходе N_D—D_{hd} в соединении **25*c*** параметр порядка ароматических молекулярных остовов S изменяется от 0.5 до 0.6, а в фазе N_{DR} соединений **25*a,b*** значение S изменяется в пределах 0.60—0.72, что существенно ниже типичных значений $S \approx 0.85$—0.95 для дискотической фазы D_{ho} [17, 76, 793]. Это свидетельствует о сильной связи ориентационного упорядочения молекул в колонках с их одномерным трансляционным упорядочением в колонках и двумерным трансляционным упорядочением самих колонок. Для ЖК **25*b,c*** вблизи перехода N_{DR}—D_{nd} отсутствует аномальное возрастание S, характерное для переходов N—S_A первого рода, близких к трикритической точке [12]. Переходы N_{DR}—$D_{h(d,o)}$ характеризуются большим изменением $\Delta S \approx 0.1$—0.2, не сопровождаются сильными предпереходными флуктуациями локального дискотического упорядочения молекул в нематической фазе (хотя в нематической и изотропной фазах присутствуют кластеры молекул с колоночным упорядочением) и являются сильными переходами первого рода. Это объясняет отсутствие флуктуационного роста модуля упругости K_{11} нематической фазы вблизи температуры T_{ND} перехода N_{DR}—$D_{h(d,o)}$ для обсуждаемых ЖК [45, 792], чего следовало бы ожидать при близости данного перехода к переходу второго рода [794—797].

Большая величина $\Delta S(T_{ND})$ качественно согласуется с результатами теории [790*c*, 791*a*, 795, 798]. Для перехода N_D—$D_{h(o,d)}$ параметр порядка S некритический и изменение $\Delta S(T_{ND})$ обусловлено его взаимодействием с критическим параметром порядка — многокомпонентным вектором ψ, фиксирующим двумерную решетку колонок [17, 794, 795]. Инвариант низшего порядка, учитывающий это взаимодействие в термодинамическом потенциале D_h-фазы, имеет вид $\Delta\Phi_1(S_{ij}, \psi) = -\lambda_1 S|\psi|^2$ [795, 799], где $|\psi|$ — модуль вектора ψ, $\lambda_1 = \text{Const} > 0$. Поэтому в D_h-фазе

$$S = S_N + \lambda_1\chi|\psi|^2 \qquad (3.2.8)$$

и большая величина ΔS при большом значении $T_{NI} - T_{ND}$ для ЖК **25*c*** [33] свидетельствует о высоком значении λ_1. Это качественно отличает переход N_D—$D_{h(o,d)}$ от переходов N—S_A первого рода, для которых аналогичная константа связи λ_1 нематического и одномерного смектического упорядочения молекул мала [12] и высокие значения ΔS реализуются только в окрестности перехода N—I при низких S_N,

сильной зависимости $S_N(T)$ и большой восприимчивости χ [85]. Подстановка S (3.2.8) в $\Delta\Phi_1(S_{ij}, \psi)$ показывает, что связь S и ψ приводит к смещению T_{ND}, перенормировке коэффициента разложения у инварианта $\sim|\psi|^4$ в однопараметрическом потенциале $\Phi(P, T, |\psi|)$, изменению равновесного значения и температурной зависимости $|\psi|$, но не влияет на род перехода N_D—D_h. В D_{hd}-фазе ЖК **25***c* зависимость $S(T)$ является продолжением зависимости $S_N(T)$, сдвинутой вверх на постоянную величину $\Delta S(T_{ND})$. С учетом (3.2.8) это говорит о слабом изменении $|\psi(T)|$, близкой к насыщению величине $|\psi(T_{ND})|$ и сильном переходе N_D—D_{hd} первого рода.

Кроме того, калориметрические данные для ЖК **25***c* [45] свидетельствуют о малой величине энтальпии перехода $\Delta H(T_{ND})$ и близости перехода N_D—D_{hd} к переходу второго рода. Кажущееся противоречие со структурными данными устраняется, если учесть, что $\Delta H(T_{ND}) = a_D|\psi(T_{ND})|^2 T_{ND}/2$ и малость ΔH может быть связана с малостью коэффициента a_D перед $|\psi|^2$ в разложении термодинамического потенциала $\Phi(P, T, |\psi|)$ по степеням модуля $|\psi|$. Изменение энтропии ЖК при переходе N_D—D_{hd} равно

$$\Delta\Xi(T_{ND}) = \Xi_N - \Xi_D = a_D|\psi(T_{ND})|^2/2. \qquad (3.2.9)$$

Микроскопическая причина малости $\Delta\Xi$ и a_D состоит в следующем. Переход N_D—D_h характеризуется расслаиванием нематической фазы с сегрегацией молекулярных ароматических остовов и алифатических цепей. При этом увеличение $\Delta S(T_{ND})$ для остовов из-за существенного ограничения свободы ориентационных флуктуаций молекулярных осей I относительно оси колонки понижает энтропию Ξ_D дискотической фазы в дополнение к ее снижению, обусловленному трансляционным упорядочением молекул в колонках и упорядочением самих колонок. Однако в силу присущей дискогенным молекулам рыхлости их колоночное упорядочение существенно увеличивает свободный объем, приходящийся на периферийные цепи, по сравнению с нематической фазой. Это снимает стерические ограничения на спектр возможных конформационных состояний цепей и объясняет их высокую конформационную подвижность и ориентационно-расплавленное состояние в дискотических фазах [17, 70, 793], в том числе для обсуждаемых гомологов ряда **25** [509, 800]. Отметим аналогию между ориентационным плавлением периферийных фрагментов у молекулярных цепей при переходах N—S_A [63] и N_D—$D_{h(o,d)}$. Поскольку D_h-фазы образуются молекулами с достаточно длинными цепями [17] и

большим набором возможных конформационных состояний в отсутствие стерических ограничений, конформационная разупорядоченность цепей при переходе N_D—D_{hd} повышает энтропию Ξ_D и снижает скачок $\Delta\Xi(T_{ND})$ (3.2.9), приводя к низким значениям $\Delta H(T_{ND})$.

Таким образом, в отличие от структурных фазовых переходов в системах жестких частиц, где малость ΔH и $\Delta\Xi$ связана с малостью скачка параметра порядка, для фазовых переходов первого рода в ЖК их близость к переходам второго рода в термодинамическом смысле (малость ΔH и $\Delta\Xi$) не всегда соответствует слабым структурным изменениям — малости скачка соответствующего критического параметра порядка и взаимодействующих с ним некритических параметров порядка [179].

Высокое значение константы λ_1 в (3.2.8) также связано с наличием периферийных цепей молекул. Действительно, тенденция к расслаиванию N_D-фазы усиливается с ростом длины цепей, что сопровождается сужением области существования этой фазы [17]. Последнее соответствует росту λ_1 [795] или отношения d/d_0 диаметра колонки d к диаметру d_0 молекулярного остова. При достаточно длинных цепях [17], высоком λ_1 [795] или параметре $\alpha = 2\exp[-(2\pi d_0/\sqrt{3}d)^2] > 0.64$ [798] D_h-фаза возникает непосредственно из изотропной жидкости, как это имеет место для ЖК **25***a*—**25***c*.

Природа возвратного полиморфизма дискотиков может быть связана с зависимостью конформационного состояния периферийных цепей молекул от температуры и фазового состояния. Можно показать аналогично [63, 81], что противоположное влияние нематического и колоночного упорядочения молекул на ориентационную упорядоченность (конформационное состояние) молекулярных цепей приводит к уменьшению константы взаимодействия λ_1 и появлению в термодинамическом потенциале D-фазы дополнительного инварианта $\Delta\Phi_2(S, \psi) = \lambda_2 S^2|\psi|^2$, где $\lambda_2 > 0$. При соответствующем соотношении параметров λ_1 и λ_2 это обеспечивает возможность перехода D—N_{DR} в возвратную нематическую фазу с понижением температуры аналогично переходу S_A—N_R в каламитных ЖК [12]. Если температура дискотической фазы становится ниже значения $T_l \approx 373$ K, которое соответствует предельной температуре перехода N—I при ее изменении в гомологических рядах [801]

$$T_{NI}(n) = T_l\frac{a + n}{b + n} \qquad (3.2.10)$$

и близко к температуре ориентационного плавления концевых цепей, то повышение жесткости цепей препятствует эффективному заполнению свободного объема, приходящегося на цепи в дискотической фазе. Кроме того, повышение жесткости цепей при $T < T_l$ препятствует плотной упаковке молекул в колонках, что приводит к модуляции плотности [77] и возрастанию дефектности одномерного позиционного упорядочения молекулярных остовов (см. рис. 1.6). Это дестабилизирует колоночную фазу и может вызвать ее переход в возвратную нематическую или изотропную фазы с понижением температуры, что и наблюдается для ЖК **25***a*—**25***c*. Для гомологов с существенно разной длиной цепей отмечается одинаковое значение температуры переходов $D_{(r,h)d}$—$N_{DR}(I)$, близкое к T_l. Последнее указывает на конформационное состояние периферийных цепей как наиболее вероятный фактор, определяющий особенности возвратного полиморфизма дискотических ЖК.

3.3. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия холестерических ЖК

Для планарной текстуры холестерического ЖК, состоящего из одноосных молекул, или свободно вращающихся вокруг их продольных осей двуосных молекул, аналогами уравнений (3.1.1) и (3.1.2) являются следующие соотношения [345, 510]:

$$\bar{\varepsilon}_{Ch} - 1 = 4\pi \cdot N\left[\bar{\gamma}\bar{f} - \frac{1}{9} S\Delta\gamma \cdot \Delta f\right]_{Ch}, \qquad (3.3.1)$$

$$\Delta\varepsilon_{Ch} = 4\pi \cdot N\left[\bar{\gamma}\cdot\Delta f - \frac{1}{2} S\Delta\gamma\left(\bar{f} + \frac{1}{3}\Delta f\right)\right]_{Ch}, \qquad (3.3.2)$$

где параметры $\bar{f}$ и Δf даются соответственно формулами (2.3.6) и (2.3.28). Если учесть, что $\Delta\varepsilon_{Ch} = -\Delta\varepsilon_N/2$ (2.3.27), и пренебречь малым различием $\bar{f}_N$ и $\bar{f}_{Ch}$, то уравнения (3.1.1) и (3.3.1) полностью эквивалентны, а уравнения (3.1.2) и (3.3.2) совпадают с точностью до слагаемого $(\Delta f/\bar{f}) \ll 1$. Поэтому относительный вклад анизотропии Δf_{Ch} в двулучепреломление планарной текстуры по величине и знаку такой же, как и относительный вклад Δf_N в двулучепреломление квазинематического слоя.

Обычно двулучепреломление стероидных производных мало, и на основании (2.3.1), (2.3.25) можно при их анализе ограничиться изотропным приближением, которому соответствует выражение

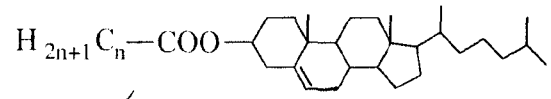
$$S\Delta\gamma = \frac{n_\perp^2 - n_\parallel^2}{2\pi \cdot Nf}, \qquad (3.3.3)$$

где $n_{\parallel,\perp}$ — показатели преломления планарной текстуры. Существенное отличие формулы (3.3.3) от аналогичной (3.1.36) — для нематиков и смектиков А — отражено множителем 2π в знаменателе вместо 4π. В работах [511—516] для определения S в ряде холестерических ЖК использовалась формула (3.1.36) и значения S получались заниженными в 2 раза. Это повлекло за собой принципиальный вывод о резко выраженном переходе первого рода между холестерической и смектической А фазами исследованных соединений со скачком $\Delta S \approx 0.3$. Исправление ошибки показывает, что на самом деле такой переход сопровождается незначительным изменением S [345—347, 510].

В том же изотропном приближении из (3.3.1) и (3.3.2) следует выражение

$$S\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = 2\frac{n_\perp^2 - n_\parallel^2}{\langle n^2\rangle - 1}. \qquad (3.3.4)$$

Опыт показывает [193, 345—347, 510, 517—524], что для холестерических ЖК во всей области мезофазы логарифм правой части соотношений (3.3.3) и (3.3.4) линейно зависит от $\lg(T_1 - T)$ при подборе параметра $T_1 > T_{ChI}$. На рис. 3.7 представлены эти зависимости, рассчитанные по (3.3.3) для эфиров холестерина



6

пропионата ($n = 2$), бутирата (3), пеларгоната (8) и каприната (9).

Линейность графиков означает, что в холестерических ЖК, как и в нематических, температурная зависимость S хорошо аппроксимируется формулой (3.1.38). Значения параметров β и $T_1 - T_{ChI}$ практически не за-

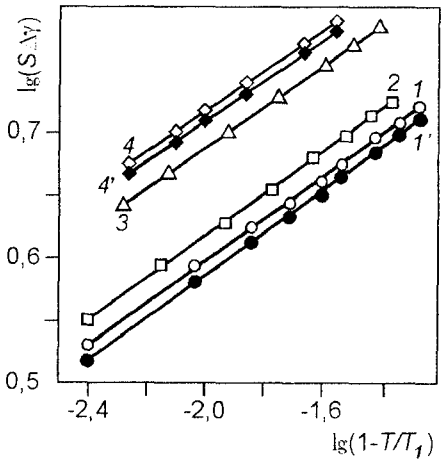


Рис. 3.7. Зависимость $\lg(S\Delta\gamma)$ от $\lg(1 - T/T_1)$ для эфиров холестерина **6** при разных длинах волн λ [347]. Пропионат — *1* (λ = 500 нм), *1'* (700 нм); бутират — *2* (500 нм); пеларгонат — *3* (700 нм); капринат — *4* (500 нм); *4'* (700 нм).

Таблица 3.4

Параметры аппроксимации (3.1.38) и компоненты поляризуемости ($Å^3$) эфиров холестерина 6 [347]

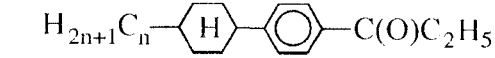
n	$\bar{\gamma}$	γ_l	γ_t	$\Delta\gamma$	$T_1 - T_{Ch}$, °C	β
			λ = 500 нм			
2	52.92	58.59	50.09	8.50	0.5	0.166
3	54.74	60.64	51.79	8.85	0.5	0.167
8	63.64	70.71	60.11	10.60	0.4	0.165
9	65.43	72.72	61.78	10.94	1.0	0.161
			λ = 700 нм			
2	52.09	57.68	49.30	8.38	0.5	0.167
3	53.86	59.67	50.95	8.72	0.5	0.166
8	62.63	69.58	59.16	10.42	0.4	0.164
9	64.42	71.60	60.83	10.77	1.0	0.162

висят от длины световой волны λ, на которой измерены значения $n_{\parallel,\perp}$. Экстраполяция графиков к $T = 0$ и предположение $S_0 = 1$ дают значения $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ при разных λ, которые затем используются в (3.3.3) для определения S. Полученные таким образом значения $\Delta\gamma_E$ и рассчитанные по (2.3.6) и (3.1.1) величины $\bar{\gamma}$ для обсуждаемых объектов приведены в табл. 3.4.

Данные табл. 3.4 показывают, что для эфиров **6** средняя поляризуемость $\bar{\gamma}$ линейно возрастает с ростом длины цепи. Инкремент $\delta(\bar{\gamma})$ на метиленовую группу составляет 1.79 (λ = 500 нм) и 1.76 $Å^3$ (700 нм), что хорошо согласуется с аналогичными данными для других холестерических [519] и нематических ЖК [525]. Табличные значения $\bar{\gamma}$ для пеларгоната и каприната на 2 % выше тех же, найденных в работе [526] из рефрактометрических данных монокристалла по формуле (3.1.28) и соответственно заниженных.

Зависимость $\Delta\gamma(n)$ также имеет линейный характер, причем инкремент $\delta(\Delta\gamma)$, приходящийся на CH_2-группу, составляет в среднем 0.36 (λ = 500 нм) и 0.34 $Å^3$ (700 нм). Линейная зависимость $\Delta\gamma(n)$ для обсуждаемых объектов была установлена также в работе [513] при расчете $\Delta\gamma$ по формулам (2.2.7), (3.1.36) из рефрактометрических данных монокристаллических образцов в предположении S = 1. Полученные величины $\Delta\gamma$ несколько ниже приведенных в табл. 3.4 из-за несовпадения длинных осей молекул в кристалле с длинной осью эллипсоида рефракции. Линейный рост $\Delta\gamma(n)$ для рассматриваемых

гомологов свидетельствует об относительной жесткости их алкильных цепей в мезофазе, а отсутствие четно-нечетной альтернации в изменении $\Delta\gamma(n)$ согласуется с малостью угла (≈5°) между продольной осью стероидного остова и осью цепи в *транс*-конформации [527]. Та же величина инкремента $\delta(\Delta\gamma)$ = 0.35 $Å^3$ на CH_2-группу при λ = 589 нм была получена в приближении $\Delta f = 0$ для нематических гомологов ряда



с относительно низким двупреломлением при n = 3, 5, 7 [528]. Для этих соединений ось алкильной цепи в *транс*-конформации составляет малый угол с продольной осью молекулярного остова, как это видно из наиболее устойчивой конформации молекулы седьмого гомолога



Малые значения анизотропии $\Delta\gamma$ и отношения $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ связаны с отсутствием ненасыщенных ароматических фрагментов в молекулярном остове **6** и сопряжения между ними. Это приводит к удаленности длинноволновых электронных переходов в **6**, лежащих в области 200 нм [344], и слабой дисперсии $\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma$. Нормальная дисперсия компоненты γ_l в видимой области также говорит о корректности приближения $\Delta f = 0$ для данных объектов, удовлетворяющего требованиям п. 2.10. Отношение $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ для эфиров слабо возрастает с ростом n, так как относительное приращение $\Delta\gamma$ на метиленовую группу больше, чем таковое для $\bar{\gamma}$. Для всех обсуждаемых гомологов ряда **6** выполняется неравенство $\Delta\gamma \ll \bar{\gamma}$ и эллипсоид молекулярной поляризуемости γ близок к сфере. Ориентационная упорядоченность этих молекул в мезофазе определяется анизотропией молекулярной формы и стерическими межмолекулярными взаимодействиями.

На рис. 3.8 представлены температурные зависимости S в холестерической фазе эфиров **6**, полученные обсуждаемым здесь методом рефрактометрии и методом ЯКР на селективно дейтерированных стероидных остовах молекул эфиров **6** [529]. Для пеларгоната наблюдается полное совпадение результатов независимых методов во всем интервале мезофазы, что свидетельствует о корректности принятого приближения изотропности f_{Ch}. Для холестерических ЖК с большим двулучепреломлением неучет анизотропии f_{Ch} в рамках метода рефрактометрии должен приводить к заниженным значениям $S^{(i)}$ по срав-

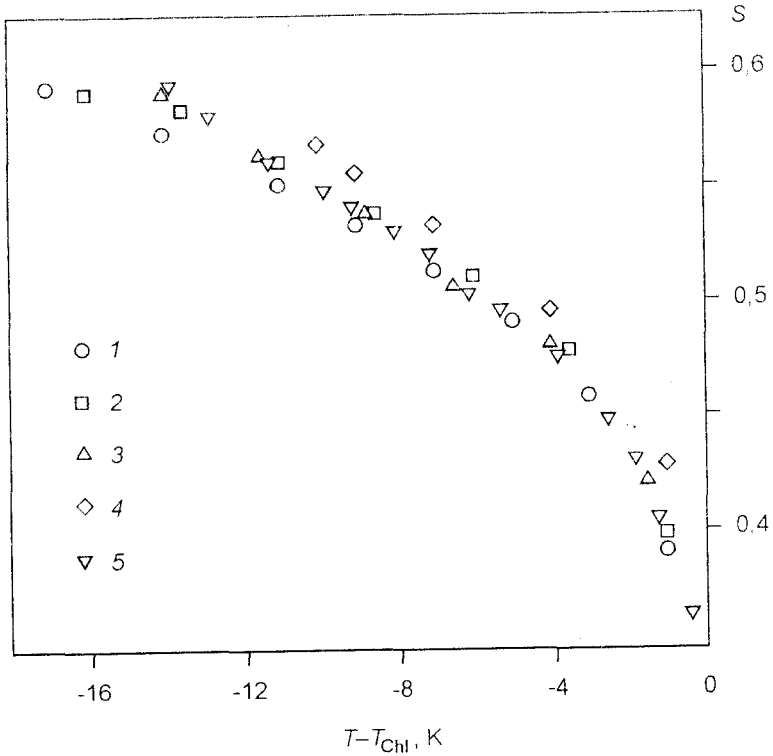
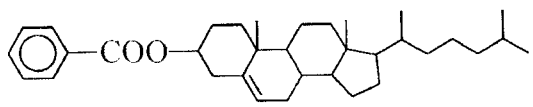


Рис. 3.8. Температурные зависимости параметра порядка S в квазинематических слоях эфиров холестерина **6** по данным методов рефрактометрии — [347] *1—4* и ЯКР [529] — *5*.

1 — пропионат; *2* — бутират; *3* и *5* — пеларгонат; *4* — каприпат.

нению с данными ЯМР, что подтверждается результатами исследования холестерил-бензоата



27

этими методами [530]. Здесь сопряжение акцепторного фрагмента COO с донорным фенильным кольцом увеличивает продольную компоненту γ_p, анизотропию $\Delta\gamma$ поляризуемости и двулучепреломление Δn образца по сравнению с короткоцепочечными эфирами **6**. Как и в случае нематических ЖК (рис. 3.2 и 3.3), для бензоата **27** различие $S^{(i)}$ и S увеличивается с ростом приведенной температуры ΔT [530].

Для эфиров **6** при фиксированном значении ΔT наблюдается возрастание S с ростом длины эфирной цепи и соответственно анизотропии молекулы. Это может быть обусловлено как сужением интервала холестерической фазы и возрастанием S за счет роста амплитуды смектических флуктуаций и взаимодействия их с ориентационным упорядочением молекул [391], так и относительной жесткостью алкильной цепи эфиров при температурах, не слишком близких к T_{ChI}. Последнее согласуется с отмеченным выше линейным ростом $\Delta\gamma(n)$, а также с распределением интенсивности в полосах ИК спектра крутильных и веерных колебаний CH_2-групп в алкильной цепи эфиров, которое хорошо описывается моделью связанных гармонических осцилляторов с фиксированными концами [10]. Слабое различие в значениях S для гомологов ряда **6** свидетельствует об определяющей роли взаимодействия молекулярных остовов в упорядочении холестерической мезофазы.

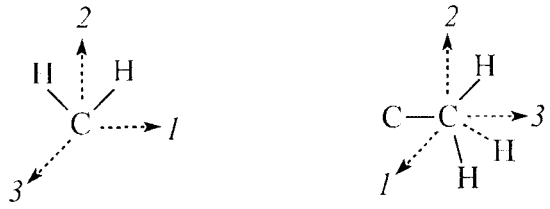
Следует подчеркнуть, что для соединений с длинными алкильными цепями и малой анизотропией поляризуемости жесткого молекулярного остова даже в случае малых Δn и Δf возможны большие расхождения между значениями S, измеренными методом рефрактометрии и ЯМР [460, 531, 532]. Этот эффект наблюдался, в частности, в работе [530] для эфира **6** лаурата (n = 11) с малой анизотропией локального поля. При низких температурах мезофазы значения S, полученные для этого объекта из рефрактометрии и ЯМР, практически совпадают, но с приближением к T_{ChI} расхождение увеличивается, а не уменьшается, как в случае пренебрежения анизотропией локального поля. Это указывает на иной механизм, приводящий к расхождению данных двух методов, который будет подробно рассмотрен в разд. 3.5.

В работах [193, 517—523] рефрактометрический метод применялся к исследованию зависимости S и $\Delta\gamma$ производных холестерина от тонких особенностей химической и электронной структуры молекул. В отличие от нематических ЖК, связь молекулярной структуры и мезоморфных свойств холестерических ЖК изучена пока недостаточно, несмотря на широкую область практического применения этих объектов.

Среди других методов изучения ориентационного порядка в холестерических ЖК интенсивно развиваются радиоспектроскопические методы ЭПР [444], ЯКР [529] и ЯМР [533—538]. Универсальная зависимость (3.1.38), впервые установленная для холестерических ЖК методом рефрактометрии [345, 510], позднее подтверждена исследованиями ЯМР [535]. Параметр порядка S можно оценить также по изменению характеристик света, взаимодействующего с геликоидальной холестерической структурой [4, 539—542].

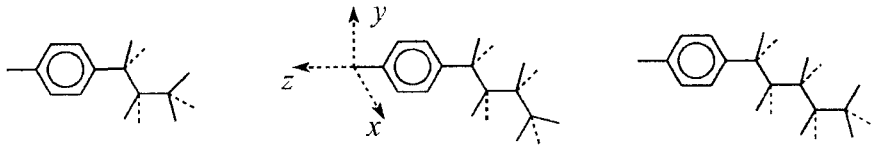
3.4. Изменение поляризуемости в гомологических рядах

Этот вопрос заслуживает подробного анализа [261], так как характер изменения анизотропии $\Delta\gamma$ или отношения $(\Delta\gamma/\overline{\gamma})$ в гомологических рядах мезогенов часто связывается с характером конформационной подвижности алифатических цепей. При известной фиксированной конформации компоненты поляризуемости цепи γ_{ij} в заданной системе координат можно рассчитать в рамках различных схем аддитивности поляризуемости связей или более крупных фрагментов [543, 544]. Существует несколько типов аддитивных схем, из которых физически наиболее последовательной является схема Вукса [476]. В табл. 3.5 приведены исходные компоненты поляризуемости связей С—С и фрагментов CH_2 и CH_3 (λ = 589 нм) в указанных ниже системах координат:



Здесь на левом рисунке ось *3* нормальна плоскости HCH, а ось *2* является биссектрисой угла HCH. На правом рисунке ось *3* совпадает с осью С—С, а плоскость *23* — с плоскостью CCH.

Рассмотрим алкильную цепь с жесткой *транс*-конформацией в системе координат молекулярного остова, когда атомы углерода лежат в плоскости *yz*, а ∠CCC = 112°. Ось *z'*, нормальная плоскостям CH_2-групп, составляет с осью *z* угол β = 34°.



A **B** **C**

В этой системе координат для CH_2-группы $\gamma_{xx} = \gamma_{11}$, а компоненты γ_{yy} и γ_{zz} равны соответственно 1.25 и 1.19 Å^3. Отсюда $\Delta\gamma_{CH_2}$ = = −0.17 Å^3. При переходе от нечетного (odd) гомолога **A** к четному (even) **B** изменение $\Delta\gamma$ для молекулы равно

$$\delta(\Delta\gamma)_{OE} = \Delta\gamma_{C-CH_3}(3\cos^2 2\beta - 1)/2 + \Delta\gamma_{CH_2} +$$

$$+ \Delta\gamma_{C-C} - \Delta\gamma_{C-CH_3} = -0.39\ \text{Å}^3.$$

При переходе от четного гомолога **B** к нечетному **C** изменение $\Delta\gamma$ для молекулы составит

$$\delta(\Delta\gamma)_{EO} = \Delta\gamma_{C-CH_3} + \Delta\gamma_{CH_2} +$$

$$+ \Delta\gamma_{C-C}(3\cos^2 2\beta - 1)/2 - \Delta\gamma_{C-CH_3}(3\cos^2 2\beta - 1)/2 = 1.07\ \text{Å}^3.$$

Среднее приращение $\Delta\gamma$ на CH_2-группу для гомологов одинаковой четности равно 0.34 Å^3. Отметим, что полученные разными авторами значения δ_{OE} и δ_{EO} существенно различаются между собой из-за использования в расчете различных значений поляризуемостей связей С—С и С—Н, а также часто принимаемых приближений изотропности поляризуемостей связей С—Н и равенства углов CCC и HCH тетраэдрическому [15, 506]. Например, $\delta_{OE} = -0.25$ и $\delta_{EO} = 0.75$ Å^3 [15, 506], $\delta_{OE} = -0.1$ и $\delta_{EO} = 0.27$ Å^3 [545].

При жесткой *транс*-конформации цепи вращение молекулы вокруг оси *z* не влияет на четно-нечетную альтернацию в изменении $\Delta\gamma(n)$ и величину инкрементов $\delta_{OE}(\Delta\gamma)$ и $\delta_{EO}(\Delta\gamma)$. При уменьшении угла β параметры δ_{OE} и δ_{EO} уменьшаются по абсолютной величине, причем первый меняет знак, а при малых β альтернация исчезает и зависимость $\Delta\gamma(n)$ становится близкой к линейной, как в эфирах холестерина **6**. В действительности же с ростом длины цепей из-за стерических межмолекулярных взаимодействий в мезофазе угол β уменьшается, а подвижность концевых фрагментов увеличивается благодаря эффективному накоплению их ориентационной разупорядоченности (п. 1.3.4). Это должно приводить к уменьшению амплитуды

Таблица 3.5

Компоненты тензоров поляризуемости некоторых фрагментов Å^3 [476]

Фрагмент	γ_{11}	γ_{22}	γ_{33}	$\Delta\gamma$	Фрагмент	γ_{11}	γ_{22}	γ_{33}	$\Delta\gamma$
CH_2	1.46	1.30	1.14	−0.24	С—С (середина цепи)	0.06	0.06	1.49	1.43
$C—CH_3$ (конец цепи)	2.10	2.10	3.38	1.28					

альтернации $\Delta\gamma(n)$ с ростом n и насыщению зависимости $\Delta\gamma(n)$, что и наблюдалось, например, для гомологов ряда **13** [300].

Менее проста связь изменения отношения $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ в гомологическом ряду с конформационной подвижностью цепи. Рассмотрим молекулу, состоящую из остова и алкильной цепи в *транс*-конформации. Используя обозначения $\bar{\gamma}_c$ и $\Delta\gamma_c$ для параметров поляризуемости остова, отношение $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ можно представить в виде

$$\frac{\Delta\gamma}{\bar{\gamma}} = \frac{\Delta\gamma_c + n\delta(\Delta\gamma)}{\bar{\gamma}_c + n\delta(\bar{\gamma})} = C\frac{a + n}{b + n}, \qquad (3.4.1)$$

где $\delta(\Delta\gamma) = (\delta_{OE} + \delta_{EO})/2$, а параметр $\delta(\bar{\gamma})$ не зависит от альтернации. Для четных n выражение (3.4.1) является точным, а для нечетных n его точность определяется отношением $\delta(\Delta\gamma)/\Delta\gamma$ и повышается с ростом n. Коэффициенты имеют вид

$$a = \frac{\Delta\gamma_c}{\delta(\Delta\gamma)}, \quad b = \frac{\bar{\gamma}_c}{\delta(\bar{\gamma})}, \quad C = \frac{\delta(\Delta\gamma)}{\delta(\bar{\gamma})}, \qquad (3.4.2)$$

причем последний из них зависит только от угла β. Поскольку $a, b > 1$, то с ростом n отношение $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ возрастает при $b > a$, или

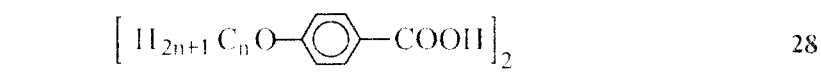
$$C > \frac{\Delta\gamma_c}{\bar{\gamma}_c}, \qquad (3.4.3)$$

и убывает при $b < a$, или

$$C < \frac{\Delta\gamma_c}{\bar{\gamma}_c}. \qquad (3.4.4)$$

При одинаковом значении β параметр C универсален для всех ЖК и характеризует относительную анизотропию поляризуемости метиленового фрагмента в системе координат остова. Правая часть неравенства (3.4.3) определяет относительную анизотропию поляризуемости остова и существенно зависит от его химической и электронной структуры. Даже при жестких цепях характер изменения $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ в гомологических рядах ЖК различных химических классов может быть различным. В частности, из-за сильной дисперсии $\Delta\gamma_c$ и пренебрежимо слабой дисперсии параметра C изменение отношения $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ в одном и том же гомологическом ряду может различаться в различных спектральных областях. Отметим также, что неравенства (3.4.3) и (3.4.4) не зависят от модели локального поля, используемой для определения $\Delta\gamma$.

Из данных табл. 3.4 можно получить $\Delta\gamma_c = 8$ Å^3, $\bar{\gamma}_c = 49$ Å^3 и $(\Delta\gamma_c/\bar{\gamma}_c) = 0.16$. Для эфиров **6** в видимой области $C = 0.194$ и выполняется неравенство (3.4.3), в соответствии с которым отношение $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ увеличивается с ростом n [347]. Для холестерил-алкилкарбонатов [519, 546] параметр C имеет то же значение, что и для эфиров **6**, однако $\Delta\gamma_c = 9.5$ Å^3, $\bar{\gamma}_c = 50$ Å^3 и $(\Delta\gamma_c/\bar{\gamma}_c) = 0.19$, т.е. неравенство (3.4.3) обращается в равенство, в связи с чем отношение $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ практически не изменяется с ростом n. Неравенство (3.4.4) должно выполняться для мезогенных молекул, в ароматическом остове которых имеется продольная цепь сопряжения фрагментов. Действительно, для рядов **1** [506], **12** [381, 503], **13** [300, 547], **28** [525, 548] и **29** [549]



28



29

различные модели локального поля дают одинаковое закономерное снижение отношения $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ с ростом n. Поскольку $C = C(\beta)$, различие конформаций молекул разных химических классов приводит к некоторому различию для них параметра C.

Возрастание конформационной подвижности фрагментов цепи при ее удлинении, особенно в дискотических ЖК, приводит к уменьшению $C(\beta)$, что должно сопровождаться насыщением возрастающих зависимостей $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ и затем их убыванием с ростом n. Такое немонотонное изменение $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$ для нескольких гомологических рядов нематических каламитных ЖК наблюдалось в работе [503], причем характер зависимостей одинаков в рамках моделей локального поля Вукса и Нойгебауэра.

3.5. Структурная и оптическая анизотропия ЖК с гибкими молекулами

Для реальных мезогенных молекул конформация алкильных цепей в мезофазе не является жесткой и зависит от температуры, характера и степени упорядоченности молекул, фазового состояния ЖК. Тепловая подвижность метиленовых фрагментов возрастает по мере их удаления от молекулярного остова. Это приводит к различию параметров ориентационного порядка метиленовых фрагментов $\langle P_n(\cos\theta_k)\rangle$, где P_n — полином Лежандра, а θ_k — угол между директором ЖК и выделенной осью k-го фрагмента, которую удобно опре-

делить как нормаль к плоскости C_kH_2 соответствующего фрагмента (п. 1.3.4). Для интерпретации двулучепреломления ЖК необходимы только параметры порядка $S_k = \langle P_2(\cos\theta_k)\rangle = \langle 3\cos^2\theta_k - 1\rangle/2$.

В полностью вытянутой *транс*(t)-конформации угол между осями соседних метиленовых фрагментов $\Phi_t = 0$. При *транс-гош*($g\pm$)-переходе за счет поворота связи C—C k-го фрагмента вокруг связи C—C ($k-1$)-го угол между их осями становится равным $\Phi_g = 60^\circ$. Отношение априорных вероятностей $g\pm$ и t-состояний k-го фрагмента относительно предыдущего равно $P_g/P_t = \exp(-\varepsilon_k)$, где $\varepsilon_k = E_{gt}(k)/RT$, E_{gt} — эффективная разность энергий $g\pm$ и t-состояний, $P_t + 2P_g = 1$. В мезофазе эффективная величина ε_k является характеристикой внутри- и межмолекулярных взаимодействий, зависит от характера молекулярной упаковки и отличается от значения ε_{ki} в изотропной жидкости. В обычном нематическом ЖК из-за отсутствия корреляции молекулярных центров тяжести вдоль директора при фиксированном значении ΔT можно в первом приближении считать величину ε_k не зависящей от k.

Следуя работе [460], будем описывать степень ориентации оси данного метиленового фрагмента относительно оси предыдущего параметром $q = [3\langle\cos^2\Phi\rangle - 1]/2$, где $\langle\cos^2\Phi\rangle = P_t\cos^2\Phi_t + 2P_g\cos^2\Phi_g$. При фиксированной ориентации оси первого фрагмента цепи относительно молекулярного остова и учете только корреляции в ориентации соседних фрагментов параметр ориентационного порядка k-х фрагментов цепей молекул по отношению к директору ЖК равен $S_k = S_c S_\beta q^{k-1}$, где S_c — параметр порядка молекулярных остовов, $S_\beta = (3\cos^2\beta - 1)/2$, β — угол между продольными осями остова и цепи в t-конформации. В рамках поворотно-изомерной схемы Волькенштейна—Флори можно учесть корреляцию ориентации данного фрагмента цепи с ориентацией более удаленных соседей. Однако при типичных для нематических ЖК значениях $\varepsilon_k = 2$—3 [152, 550], относительно коротких цепях и стерических ограничениях, препятствующих свертыванию цепей, такая корреляция несущественна. Например, для полиметиленовой цепи при $\varepsilon = 2.58$ принятая здесь модель дает $q = 0.853$, что практически совпадает со значениями $q(2) = 0.861$ и $q(4) = 0.860$ [550], рассчитанными для поворотно-изомерной схемы при учете корреляции ориентаций соответственно двух и четырех ближайших фрагментов цепи в обоих направлениях от рассматриваемого фрагмента. В рамках рассматриваемой модели можно удовлетворительно аппроксимировать изменение вдоль цепи относительных значений $S_k^* = S_k/S_1$, зависящих от конформационной подвижности цепи в мезофазе (рис. 3.9). Для 5CB значение $\varepsilon_N = 2.0$, соответствующее минимальному среднеквадратичному отклонению экспериментальных и рассчитанных величин S_k^* при $T_{NI} - T = 0.5^\circ$, дает $\langle\sin^2\Phi\rangle = 0.16$ в хорошем согласии с данными независимых измерений [151].

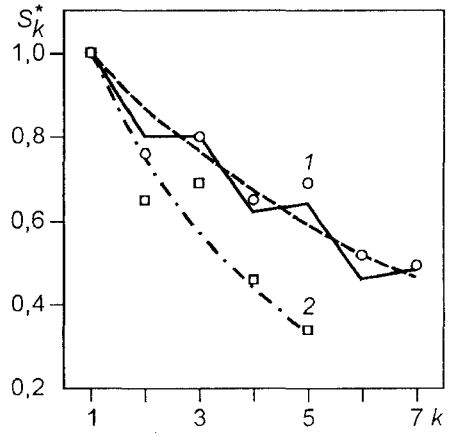


Рис. 3.9. Измеренные методом ЯМР [152, 401] и теоретические зависимости $S_k^* = S_k/S_1$ для гибких цепей молекул в нематической фазе 8CB (1, $T_{NI} - T = 6\ ^\circ$C) [152] и 5CB (2, $\Delta T = 0.5^\circ$) [401].

Ломаная линия — расчет в рамках поворотно-изомерной схемы при $\varepsilon_N = 2.8$ [152], штриховая и штрихпунктирная — расчет по приведенным в тексте формулам соответственно при $\varepsilon_N = 2.8$ и 2.0.

В нематической фазе с ростом q_N увеличивается анизотропия молекул и их взаимодействия, понижающего энергию мезофазы. Поэтому имеется взаимодействие параметра порядка S ЖК с q_N, и оптимальное значение последнего в мезофазе больше равновесного значения q_i в изотропной жидкости. Они связаны соотношением [80, 460]

$$q_N = q_i + AS^2, \tag{3.5.1}$$

где коэффициент A слабо зависит от температуры. Эта зависимость хорошо описывает возрастание эффективной жесткости цепей, индуцированное ориентационным упорядочением молекул, для целого ряда нематических ЖК [460]. Отсюда следует

$$\langle\sin^2\Phi\rangle_N = \langle\sin^2\Phi\rangle_i - \frac{2}{3}AS^2 \tag{3.5.2}$$

и с учетом (3.1.38) эффективная флуктуация изгиба цепей $\langle\sin^2\Phi\rangle_N \approx \langle\Phi^2\rangle$ квазикритически возрастает с приближением к T_{NI} снизу. Впервые это было обнаружено в работе [151]. При переходе I—N эффективная вероятность $P_g = (2/3)\langle\sin^2\Phi\rangle$ изменяется скачком и снижается с ростом S, что соответствует увеличению относительного приращения $\Delta l/l$ длины молекулы, приходящейся на метиленовый

фрагмент, и полной длины цепей. Все эти следствия формул (3.5.1), (3.5.2) подтверждены результатами компьютерного моделирования [551—553].

Следуя работам [261, 460], рассмотрим влияние конформационной подвижности гибких цепей молекул на двулучепреломление ЖК и значения параметра порядка, измеряемого рефрактометрическим методом. В рамках модели эффективной лоренцевой полости и в соответствии с экспериментом [63] в нематическом ЖК анизотропия эффективного тензора f для различных фрагментов молекулы одинакова. Для одноосных нематических и холестерических ЖК с гибкими молекулами аналоги уравнений (3.1.1) и (3.1.2) имеют вид [531, 532]

$$\bar{\varepsilon} - 1 = 4\pi \cdot N\left[\bar{\gamma}\cdot\bar{f} + \frac{2}{9}\Delta f\sum_k S_k\Delta\gamma_k\right], \qquad (3.5.3)$$

$$\Delta\varepsilon = 4\pi \cdot N\left[\bar{\gamma}\cdot\Delta f + \left(\bar{f} + \frac{1}{3}\Delta f\right)\sum_k S_k\Delta\gamma_k\right], \qquad (3.5.4)$$

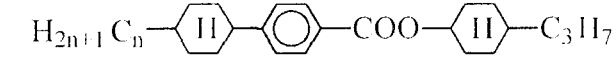
где $\bar{\gamma} = \Sigma_k(\bar{\gamma}_k)$ — средняя поляризуемость молекулы, не зависящая от относительной ориентации ее отдельных фрагментов, если это не вызывает изменения их сопряжения, что справедливо для метиленовых фрагментов гибких цепей. S_k — параметры ориентационного порядка отдельных фрагментов, $\Delta\gamma_k$ — анизотропия поляризуемости фрагмента в его собственной системе координат, ось z_k которой совпадает с выделенной осью данного фрагмента. Теперь вместо (3.1.22) имеем

$$\sum_k S_k\Delta\gamma_k = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi\cdot Nf}(1 + \sigma), \qquad (3.5.5)$$

т.е. определяемый из экстраполяционной процедуры макроскопический параметр порядка $S' = \Delta\varepsilon/\Delta\varepsilon_0$, где $\Delta\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon(S = 1)$, несет информацию об ориентационной упорядоченности и конформационной подвижности молекулярных фрагментов в мезофазе.

В работе [540] для высших гомологов ряда **6** было обнаружено, что вблизи T_{ChI} с ростом длины гибкой эфирной цепи наблюдается заметное снижение S' при фиксированном значении ΔT, а также расширение температурного интервала аномального изменения S'. Этот эффект был интерпретирован как снижение параметра ориентационного порядка молекул с ростом длины гибких цепей. Аналогичный эффект наблюдался для эфира **6** лаурата в работе [530]. Однако наиболее сильный эффект такого типа среди ЖК данного ряда обнаружен в работе [554] для олеата (n = 17) с наиболее длинной цепью. Он

проявляется в быстром уменьшении двулучепреломления образца с приближением к T_{ChI} и практически его исчезновением за несколько градусов до T_{ChI}. Для нематических ЖК ряда **30** [555]



30

с температурами $T_{NI} \approx 155\,^{\circ}C$, превышающими температуру $T = 140\,^{\circ}C$ плавления полиэтилена, приближение к T_{NI} сопровождается монотонным снижением S' относительно значения S_c, измеренного для молекулярных остовов методом ЯМР, даже при n = 3 и 5. Указанные эффекты обусловлены конформационной подвижностью гибких цепей молекул и ее температурной зависимостью.

Рассмотрим молекулы, состоящие из остова и одной цепи с n метиленовыми фрагментами. С учетом приведенного выше выражения для S_k можно преобразовать левую часть (3.5.5) к виду

$$\sum_{k=0}^{n} S_k\Delta\gamma_k = S_c\Delta\gamma_m(1 - a),\ a = \frac{n\delta(\Delta\gamma)}{\Delta\gamma_m}\left[1 - \frac{1 - q^n}{n(1 - q)}\right], \qquad (3.5.6)$$

где $\Delta\gamma_m = [\Delta\gamma_c + n\delta(\Delta\gamma)]$ — анизотропия молекулярной поляризуемости в системе координат остова; $\delta(\Delta\gamma) = S_\beta\Delta\gamma_k$ — анизотропия поляризуемости метиленового фрагмента в системе координат остова. При жесткой *транс*-конформации цепи $q = 1$ и $a = 0$. При типичных для сопряженных мезогенных молекул параметрах $\Delta\gamma_c = 25\ Å^3$, $\varepsilon_N = 2.0$ и $\delta(\Delta\gamma) = 0.35\ Å^3$ интервалу значений n = 4 ÷ 16 соответствует $a = 0.02 \div 0.14$ и эффект конформационной подвижности цепи мал. Для молекул с остовом, содержащим насыщенные циклические фрагменты, эффект заметно возрастает. Для эфиров холестерина **6** при $\Delta\gamma_c = 8\ Å^3$ и тех же значениях ε_N и n параметр a в (3.5.6) теперь изменяется в интервале $0.05 \div 0.31$.

Интересно сравнить два типа молекул с одинаковым остовом, но различающихся наличием одной или двух концевых цепей. При одинаковой полной длине цепей и прочих равных условиях параметр a в (3.5.6) для молекул первого типа больше, чем для второго. Отсюда эфиры **6** с малой анизотропией $\Delta\gamma_c$ и одной длинной эфирной цепью являются идеальными объектами для сильного проявления конформационной подвижности цепей в оптических свойствах мезофазы, что и подтверждается экспериментальными данными [530, 540, 554].

Из первого соотношения (3.5.6) видно, что проявление подвижности цепей можно интерпретировать как эффективное уменьшение

анизотропии $\Delta\gamma_m(1 - a)$ молекулярной поляризуемости в системе координат остова либо как эффективное уменьшение усредненного по всем фрагментам молекулы параметра порядка $S' = S_c(1 - a)$. Последний вариант интерпретации соответствует принятому в работах [530, 540, 554]. Зная параметры S' и S_c из независимых экспериментальных данных, можно по формуле (3.5.6) оценить параметры q и ε_N, характеризующие конформационную подвижность цепей на микроскопическом уровне [460, 531]. Так, для миристата **6** с n = 13 из данных оптики $S' = 0.32$ [540] и ЯКР $S_c = 0.4$ [529] при $\Delta T = 1^\circ$ получаем $\varepsilon_N = 2.58$, что близко к типичным значениям ε_N для нематических ЖК [152, 401, 550] (см. рис. 3.9). При $\Delta T = 4^\circ$ соответствующие значения $S' = 0.45$ и $S_c = 0.5$ дают $\varepsilon_N = 3.7$, т.е. при удалении от T_{ChI} конформационная подвижность эфирной цепи молекул **6** быстро уменьшается в соответствии с зависимостью (3.5.2) и линейной зависимостью $\Delta\gamma(n)$. Для низших гомологов ряда **6** эффект конформационной подвижности цепей мал и результаты оптических методов [347, 540] и ЯКР [529] хорошо согласуются между собой (рис. 3.8). При фиксированном S параметры q и ε_N уменьшаются с ростом T, поэтому для высокотемпературных ЖК типа **30** дополнительное снижение q (3.5.1) приводит к заметному проявлению ориентационного плавления цепей вблизи T_{NI} даже при их относительно малой длине.

Подводя итог обсуждению эффектов локального поля в рефрактометрии ЖК, отметим, что вследствие неоднородности распределения поляризуемости по молекулярному объему (ароматический остов и алифатические цепи) и конформационной подвижности молекулярных фрагментов в оптической анизотропии ЖК проявляется влияние эффективного локального поля, усредненного по всем молекулярным фрагментам. Последнее автоматически учитывается в модели эффективной лорентцевой полости и неявно предполагается в моделях Вукса и Нойгебауэра. Хорошее соответствие оптических и независимых экспериментальных данных по S наблюдается для однородно поляризуемых молекул типа первых гомологов ряда **4** с короткими концевыми цепями и большой анизотропией $\Delta\gamma_c$, а также для неоднородно поляризуемых эфиров **6** с длинными цепями и малой анизотропией $\Delta\gamma_c$. Это указывает на слабое различие тензора f для разных молекулярных фрагментов и реальную малость корреляционных поправок к среднеполевому поведению тензора L (2.3.18).

3.6. Эффекты локального поля в абсорбционной спектроскопии ЖК

Поляризованные спектры ЖК включают полосы поглощения, обусловленные электронными и колебательными возбуждениями молекул. Электронные возбуждения могут охватывать электронную систему всего ароматического молекулярного остова, связанного π-электронным сопряжением, или его отдельных фрагментов. Колебательный спектр несет информацию о различных нормальных колебаниях молекулы от ее трансляционных и ориентационных движений как целого до колебаний молекулярных фрагментов и связей. При корректном учете анизотропии локального поля это позволяет исследовать тонкие особенности ориентационной упорядоченности молекул как целого [22, 23, 139, 162, 271, 273, 319, 322] и их отдельных фрагментов в различных фазовых состояниях ЖК [63, 556—560], ориентацию моментов электронных и колебательных переходов [283, 315, 320, 321, 561], взаимосогласованное изменение структурных и молекулярных параметров ЖК при фазовых переходах [63, 103, 283, 318, 321, 364, 376, 459, 562, 563].

В дополнение к рефрактометрии при сопоставлении данных ИК и УФ спектроскопии между собой и с результатами независимых измерений можно детально исследовать анизотропию эффективного тензора f (2.1.12) для различных молекулярных фрагментов и ее дисперсию в широкой спектральной области. Степень соответствия модели Де Жё — Бордевийка и молекулярно-статистической теории [267, 429] эксперименту можно выяснить при анализе их спектральных следствий с проверкой требования 3 (п. 2.10).

3.6.1. Поправки на локальное поле к спектральному положению полос поглощения

Рассмотрим однородно ориентированный одноосный ЖК, состоящий из планкообразных или дискообразных молекул. Для планкообразных двуосных молекул тензор ориентационной упорядоченности S имеет компоненты

$$S_{kk} = \langle 3\cos^2\theta_{kn} - 1\rangle/2 \quad (k = x, y, z), \tag{3.6.1}$$

характеризующие степень упорядоченности осей x, y, z молекулярной системы координат, в которой тензор S диагонален; θ_{kn} — угол между k-й осью и директором **n** ЖК, скобки $\langle\ldots\rangle$ означают усреднение по

ориентационному распределению молекул. Тензор $\boldsymbol{S}$ характеризуется двумя параметрами

$$S \equiv S_{zz} = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta_{zn} - 1\rangle,$$

$$G = S_{xx} - S_{yy} = \frac{3}{2}\langle \sin^2\theta\cos 2\psi\rangle, \qquad (3.6.2)$$

где θ и ψ — углы Эйлера, задающие ориентацию молекулярной оси z относительно директора и вращение молекулы вокруг этой оси. Для сильно анизотропных планкообразных молекул ось z совпадает с продольной осью молекулы, а для одноосных дискообразных молекул она нормальна плоскости ароматического молекулярного остова и $G = 0$.

В спектре изолированной молекулы выделим одиночный невырожденный переход с частотой ω_0. Направление дипольного момента перехода $\mathbf{d}$ в молекулярной системе координат задано полярным углом β между осью z и $\mathbf{d}$ и азимутальным углом φ между осью x и проекцией $\mathbf{d}$ на плоскость xy. Перенормировка молекулярного спектра за счет статического взаимодействия молекул с окружением приводит к отличию частоты ω_1 рассматриваемого перехода от ω_0 и зависимости $\omega_1(\Omega)$ от ориентации Ω молекулы относительно директора ЖК [131, 135, 139, 564—567]. Дополнительный разброс значений $\omega_1(\Phi)$ может быть обусловлен неоднородностью конформационного распределения молекул в ансамбле, связанной с различием их локального окружения и ориентации относительно директора $\mathbf{n}$ [318, 474]. Зависимость $\omega_1(\Omega, \Phi)$ приводит к спектральной неоднородности молекулярного ансамбля и необходимости анализа квазирезонансных диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий в этом ансамбле при анализе собственного поглощения ЖК. Зависимость $\omega_1(\Omega, \Phi)$ важна для электронных полос поглощения молекул с внутренним вращением фрагментов, влияющим на их π-электронное сопряжение. Однако широкие полосы собственного поляризованного электронного поглощения ЖК обычно характеризуются размытой неразрешенной вибронной структурой и малоинформативны для исследования структурной упорядоченности ЖК и межмолекулярных взаимодействий. Более перспективны для этих целей узкие характеристические полосы поляризованного ИК поглощения ЖК, гораздо менее чувствительные к зависимости $\omega_1(\Omega, \Phi)$, чем полосы электронного поглощения [257]. Далее зависимость $\omega_1(\Omega, \Phi)$ учитываться не будет. Влияние резонансного диполь-дипольного взаимодействия молекул на спектральные свойства ЖК рассматривалось методом локального поля в работах [21, 261, 271, 366, 368], причем, как и в случае молекулярных кристаллов [247, 248], результаты анализа компонент $\varepsilon_j(\omega)$ согласуются с полученными в рамках экситонной теории [369—371, 374].

В окрестности рассматриваемого перехода компоненты поляризуемости γ_j (2.1.14) можно представить как

$$\gamma_j(\omega) = \gamma_{bj} + \frac{e^2 F_j/m}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \qquad (3.6.3)$$

где использованы обозначения

$$F_\parallel = \frac{F}{3}\left(1 + 2SS_\beta + \frac{2}{3}GG_{\beta\varphi}\right),$$

$$F_\perp = \frac{F}{3}\left(1 - SS_\beta - \frac{1}{3}GG_{\beta\varphi}\right), \qquad (3.6.4)$$

$$S_\beta = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1), \quad G_{\beta\varphi} = \frac{3}{2}\sin^2\beta\cos 2\varphi. \qquad (3.6.5)$$

Силу осциллятора F, которая здесь принимается не зависящей от фазового состояния среды, для электронного перехода 0—1 можно выразить в виде

$$F = \frac{2m\omega_1}{\hbar e^2}|\boldsymbol{d}_{01}|^2 \qquad (3.6.6)$$

через квадрат $|\mathbf{d}_{01}|^2$ матричного элемента дипольного момента перехода, перенормированного статическим межмолекулярным взаимодействием, а для колебательного перехода — в виде

$$F = \frac{m}{e^2}\left(\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial q_1}\right)_0^2 \qquad (3.6.7)$$

через производную дипольного момента молекулы $\boldsymbol{\mu}$ по соответствующей нормальной координате. Для ЖК параметры $\boldsymbol{\mu}$ и q_1 могут отличаться от тех же в изолированной молекуле. Фоновые компоненты γ_{bj} слабо зависят от ω в окрестности ω_1 и обусловлены всеми другими молекулярными резонансами за исключением рассматриваемого. Подстановка выражений типа (2.1.12), (2.1.13) для $\gamma_j(\omega)$ и γ_{bj} в (3.6.3) дает

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{\omega_p^2 F_j f_{0j}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \qquad (3.6.8)$$

$$\omega_j^2 = \omega_1^2 - \omega_p^2 F_j L_j f_{bj}, \qquad (3.6.9)$$

где $\omega_p = (4\pi Ne^2/m)^{1/2}$ — плазменная частота. Отсюда видно, что в ЖК перенормировка силы осциллятора рассматриваемого перехода формально сводится к замене матричного элемента $|\mathbf{d}_{01}|$ дипольного момента перехода на новое эффективное значение $|\mathbf{d}_{01}|f_{bj}$. Представляя комплексный показатель преломления $\hat{n}_j(\omega)$ в форме $\hat{n}_j(\omega) = n_j(\omega) - i\varkappa_j(\omega)$, где $\varkappa_j(\omega)$ — показатель поглощения, получаем из (3.6.8) для действительной $\varepsilon_j'(\omega)$ и мнимой $\varepsilon_j''(\omega)$ частей компонент $\varepsilon_j(\omega) = \hat{n}_j^2(\omega)$ следующие выражения:

$$\varepsilon_j'(\omega) = n_j^2(\omega) - \varkappa_j^2(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{\omega_p^2 F_j f_{bj}^2(\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}, \qquad (3.6.10)$$

$$\varepsilon_j''(\omega) = 2n_j(\omega)\varkappa_j(\omega) = \frac{\omega_p^2 F_j f_{bj}^2 \Gamma\omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}. \qquad (3.6.11)$$

Отсюда следует

$$n_j(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varepsilon_j' + \left[(\varepsilon_j')^2 + (\varepsilon_j'')^2\right]^{1/2}\right]^{1/2}, \qquad (3.6.12)$$

$$\varkappa_j(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left[(\varepsilon_j')^2 + (\varepsilon_j'')^2\right]^{1/2} - \varepsilon_j'\right]^{1/2}. \qquad (3.6.13)$$

Интенсивность света в поглощающей среде уменьшается по закону $I_j(z) = I_{0j}\exp(-\alpha_j z)$, где $\alpha_j(\omega)$ — коэффициент поглощения, связанный с показателем поглощения $\varkappa_j$ соотношением

$$\alpha_j(\omega) = \frac{2\omega}{c}\varkappa_j(\omega). \qquad (3.6.14)$$

С учетом выражения для $\varkappa_j(\omega)$ (3.6.13) получаем

$$\alpha_j(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c}\left[\left[(\varepsilon_j')^2 + (\varepsilon_j'')^2\right]^{1/2} - \varepsilon_j'\right]^{1/2}. \qquad (3.6.15)$$

Для упрощения анализа зависимости $\alpha_j(\omega)$ учтем, что для внутримолекулярных переходов выполняются неравенства $\omega_1 \gg (\omega_1 - \omega_j)$, $\omega_1 \gg \Gamma$. С использованием обозначений

$$x = \frac{2(\omega - \omega_j)}{\Gamma}, \quad a_j = \frac{\omega_p^2 F_j f_{bj}^2}{4\Gamma\omega_j\varepsilon_{bj}} \qquad (3.6.16)$$

преобразуем выражения (3.6.10), (3.6.11) к виду

$$\varepsilon_j' = \varepsilon_{bj} - x\varepsilon_j'', \quad \varepsilon_j'' = \frac{4a_j\varepsilon_{bj}}{1 + x^2}. \qquad (3.6.17)$$

При нахождении максимума ω_{Mj} полосы $\alpha_j(\omega)$ можно пренебречь слабым различием зависимостей $\alpha_j(\omega)$ и $\varkappa_j(\omega)$. Действительно, разлагая левую часть уравнения

$$\alpha_j'(\omega) = \varkappa_j(\omega) + \omega\varkappa_j'(\omega) = 0$$

в окрестности максимума ω_{mj} полосы $\varkappa_j(\omega)$ в ряд по $\omega - \omega_{mj}$ и ограничиваясь квадратичным приближением, получаем

$$\omega_{Mj} = \omega_{mj}\left[1 + \frac{\varkappa_j(\omega_{mj})}{\omega_{mj}^2|\varkappa_j''(\omega_{mj})|}\right].$$

Здесь в случае лоренцевой или гауссовой формы линии $\varkappa_j(\omega)$ с полушириной γ при значениях $\gamma/\omega_{mj} = 10^{-2}$, типичных для ИК полос поглощения, дробное слагаемое в скобках равно $\gamma^2/(8\omega_{mj}^2) = 10^{-5}$. С учетом (3.6.17) уравнение $d\varkappa_j(\omega)/d\omega = 0$ сводится к следующему:

$$x^3 - 3a_j x^2 - x + a_j = 0. \qquad (3.6.18)$$

Зависимость физического решения этого уравнения $x_j = 2(\omega_{mj} - \omega_j)/\Gamma$ от параметра a_j представлена на рис. 3.10. Как видно из (3.6.18), для очень интенсивных и узких полос поглощения при $a_j \gg 1$ величина x_j стремится к асимптотическому значению $1/\sqrt{3}$, а положение максимума ω_{mj} дается выражением

$$\omega_{mj}^{(S)} \approx \omega_j + \frac{\Gamma}{2\sqrt{3}} = \omega_1 - \frac{\omega_p^2 F_j L_j f_{bj}}{2\omega_1} + \frac{\Gamma}{2\sqrt{3}}. \qquad (3.6.19)$$

Разность частот $\omega_{mj}^{(S)}$ совпадает с разностью частот ω_j, и применимость результатов работ [271, 366, 368, 369—371] к резонансному расщеплению полос $\alpha_j(\omega)$ ограничивается случаем

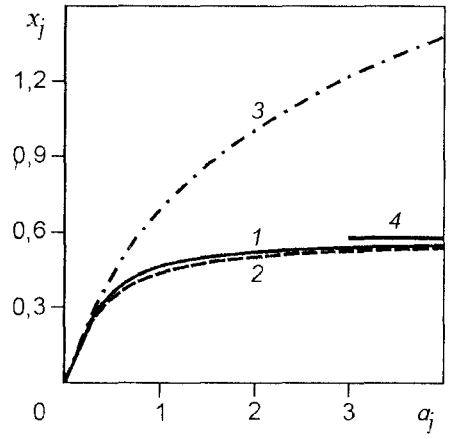


Рис. 3.10. Зависимости решения x_j уравнений (3.6.18), (3.6.20) и (3.6.22), отмеченные цифрами *1*, *2* и *3*, от параметра a_j (3.6.16), *4* — асимптотическое значение $x_j = 1/\sqrt{3}$.

сильного поглощения. Поскольку $x_j < 1/\sqrt{3}$, в уравнении (3.6.18) можно пренебречь кубическим слагаемым. В результате получим уравнение

$$3a_j x^2 + x - a_j = 0, \tag{3.6.20}$$

физическое решение которого

$$x_j = \frac{1}{6a_j}\left[(1 + 12a_j^2)^{1/2} - 1\right]. \tag{3.6.21}$$

как видно из рис. 3.10, несущественно отличается от решения уравнения (3.6.18) во всей области изменения параметра a_j. Частота ω_{0j}, при которой $n_j(\omega_{0j}) = n_{bj}$, определяется уравнением

$$x^3 + x - a_j = 0. \tag{3.6.22}$$

Зависимость его физического решения x_j от параметра a_j приведена на рис. 3.10.

Для полос поглощения средней и малой интенсивности при $a_j \leqslant 1/4$ решения уравнений (3.6.18), (3.6.20) и (3.6.22) практически совпадают и записываются так [21, 261]:

$$\omega_{mj}^{(W)} = \omega_j + \frac{\omega_p^2 F_j f_{bj}^2}{8\omega_j \varepsilon_{bj}} = \omega_1 - \frac{\omega_p^2 f_{bj} L_j F_j}{2\omega_1}\left(1 - \frac{f_{bj}}{4L_j\varepsilon_{bj}}\right). \tag{3.6.23}$$

Условия применимости выражений (3.6.19) и (3.6.23) можно выразить в виде соотношений между Γ и $\omega_1 - \omega_j$. Подстановка (3.6.9) в (3.6.16) дает

$$a_j \approx (\omega_1 - \omega_j)\frac{f_{bj}}{2\Gamma L_j \varepsilon_{bj}}, \tag{3.6.24}$$

и для изотропной фазы ЖК при $\varepsilon_{bi} = 2 \div 3$ получаем $a_i \approx (\omega_1 - \omega_j)/\Gamma$. Учет анизотропии тензоров ε_b, f_b и L несущественно изменяет эту оценку.

В предельном случае отсутствия вращения молекул вокруг их продольных осей z и $S_{xy} = -0.5$ при изменении S в интервале $0.25 \leqslant S \leqslant 1$ для каламитных нематиков выполняется соотношение $G = 1 - S$. Если при этом для молекулярного перехода $\beta = 90^\circ$ и $\varphi = 90^\circ$, то $F_\parallel = 0$ и $\omega_{m\parallel}^{(W)} = \omega_\parallel = \omega_1$. Для дискоидных нематиков такое возможно только при $S = 1$, для переходов с $\beta = 0$ и $S = 1$ имеем $F_\perp = 0$ и $\omega_{m\perp}^{(W)} = \omega_\perp = \omega_1$. За исключением указанных предельных

случаев максимум полосы поглощения $\omega_{mj}^{(W)}$ не совпадает с резонансной частотой ω_j, причем $\omega_j < \omega_{mj}^{(W)}$.

Сравнение (3.6.16) и (3.6.23) показывает, что неравенству $a_j \leqslant 1/4$ соответствует ограничение $\omega_{mj}^{(W)} \leqslant \omega_j + \Gamma/8$. Как видно из (3.6.9) и (3.6.23), выполнение неравенства $\omega_1 < \omega_{mj}^{(W)}$ возможно при условии

$$1 < \frac{f_{bj}}{4L_j\varepsilon_{bj}} = \frac{\omega_p^2 f_{bj}^2 F_j}{4\varepsilon_{bj}(\omega_1^2 - \omega_j^2)} < \frac{\Gamma\omega_j}{4(\omega_1^2 - \omega_j^2)} \approx \frac{\Gamma}{8(\omega_1 - \omega_j)} \tag{3.6.25}$$

или при $(\omega_1 - \omega_j) < \Gamma/8$. Данное условие может выполняться для широких поляризованных полос электронного поглощения и соответствует малому смещению их максимумов при переходе от раствора к мезофазе [318, 484, 485, 568—570]. Вместе с тем выполнение (3.6.25) возможно при условии $L_j < (1 + 3\varepsilon_{bj})^{-1}$, которое соответствует большой анизотропии тензора L. Это может реализоваться для компоненты $\alpha_\parallel(\omega)$ в каламитных нематиках или смектиках А и для компоненты $\alpha_\perp(\omega)$ в дискоидных нематиках. В случае изотропной фазы ЖК всегда $\varepsilon_{bi} > 1$ и $\omega_1 > \omega_{mi}^{(W)}$.

Для сильных полос поглощения выполнение $\omega_1 < \omega_{mj}^{(S)}$ возможно при условии

$$1 < \frac{\Gamma}{2\sqrt{3}(\omega_1 - \omega_j)} \approx \frac{\Gamma\omega_j}{\sqrt{3}(\omega_1^2 - \omega_j^2)} = \frac{f_{bj}}{4\sqrt{3}a_j L_j \varepsilon_{bj}} \ll \frac{f_{bj}}{4\sqrt{3}L_j\varepsilon_{bj}}$$

или при условии $f_{bj} \gg 4\sqrt{3}L_j\varepsilon_{bj}$, которому соответствуют нереально малые значения $L_\parallel(L_\perp)$ в каламитных (дискоидных) ЖК.

Практический интерес представляет соотношение измеряемых частот ω_{mj} между собой и с частотой ω_{mi}, а также зависимость $\omega_{mj}(S, \beta)$. Введем параметр

$$\delta_j = (\omega_{mj} - \omega_{mi})/(\omega_1 - \omega_i), \tag{3.6.26}$$

характеризующий смещение частот ω_{mj} при фазовых переходах I—N(N_D)—S_A(D_h). Для реальных каламитных ЖК во всей области изменения S выполняется неравенство $S \gg G$ и вкладом соответствующего слагаемого в (3.6.4) можно пренебречь. Тогда для сильных и слабых полос поглощения из (3.6.19) и (3.6.23) получаем следующие выражения:

$$\delta_j^{(S)} = 1 - 3C_j L_j f_{bj}/f_{bi}, \tag{3.6.27}$$

$$\delta_j^{(W)} = \frac{3\varepsilon_{bi} - 2}{4\varepsilon_{bi}} - \frac{3C_j L_j f_{bj}}{f_{bi}} \left(1 - \frac{f_{bj}}{4L_j \varepsilon_{bj}}\right), \qquad (3.6.28)$$

где использованы обозначения

$$C_\parallel = 1 + 2SS_\beta, \quad C_\perp = 1 - SS_\beta. \qquad (3.6.29)$$

Зависимости $\delta_{\parallel,\perp}(S, \beta)$ представляют собой поверхности с линией пересечения $\delta_j(S = 0) = 0$. При $S = 1$ выполняются соотношения $\delta_\parallel^{(S)}(\beta = 90^\circ) = \delta_\perp^{(S)}(\beta = 0) = 1$, $\delta_\parallel^{(W)}(\beta = 90^\circ) = \delta_\perp^{(W)}(\beta = 0) = (3\varepsilon_{b\,i} - 2)/4\varepsilon_{bi}$, которые фиксируют еще по одному концу поверхностей $\delta_{\parallel,\perp}(S, \beta)$. Изменение анизотропии тензоров ε_b, L и f_b при изменении температуры, фазового состояния ЖК, структуры и физико-химических свойств молекул или типа ЖК проявляется в деформации поверхностей $\delta_{\parallel,\perp}(S, \beta)$ и смещении их свободных концов $\delta_\parallel(S = 1, \beta = 0)$ и $\delta_\perp(S = 1, \beta = 90^\circ)$.

Для ЖК с малым двулучепреломлением выполняются соотношения $L_j \approx 1/3$, $f_{bj} \approx f_{bi}$ [21, 283, 306] и из (3.6.27) — (3.6.29) находим

$$\delta_j^{(S)} = 1 - C_j, \quad \delta_j^{(W)} = \delta_j^{(S)} \frac{(3\varepsilon_{bi} - 2)}{4\varepsilon_{bi}}. \qquad (3.6.30)$$

При типичных значениях $\varepsilon_{bi} = 2 \div 3$ для полос электронного и ИК поглощения выполняется $\delta_j^{(W)} \approx 0.5\delta_j^{(S)}$. При $\beta < \beta_M = \arccos(1/\sqrt{3}) = 54.7^\circ$ ($\beta > \beta_M$) имеют место неравенства $\delta_\parallel < 0$, $\delta_\perp > 0$ ($\delta_\parallel > 0$, $\delta < 0$) и поверхности $\delta_{\parallel,\perp}(S, \beta)$ пересекаются по прямой линии, соответствующей $\beta = \beta_M$. Расщепление $\Delta\omega = \omega_{m\perp} - \omega_{m\parallel}$ поляризованных полос поглощения ЖК, обусловленное резонансным диполь-дипольным взаимодействием молекул и аналогичное давыдовскому расщеплению полос экситонного поглощения в молекулярных кристаллах [247], пропорционально силе осциллятора F перехода и существенно зависит от угла β ориентации момента перехода. При $\beta < \beta_M$ ($\beta > \beta_M$) выполняются соотношения $\Delta\omega > 0$, $\alpha_\parallel(\omega_{m\parallel}) > \alpha_\perp(\omega_{m\perp})$ ($\Delta\omega < 0$, $\alpha_\parallel < \alpha_\perp$), что согласуется с данными [571] для полосы ИК поглощения, соответствующей колебанию связи C ≡ N с $\beta = 0$ в нематической и одноосной смектической B (S_B) фазах ЖК 4CCH с очень малым двулучепреломлением. При фиксированном β имеем $\Delta\omega \sim S$, что соответствует росту $\Delta\omega$ для обсуждаемой полосы 4CCH при переходе N—S_B [571]. Учет в (3.6.29) слагаемых с $G \neq 0$ (3.6.4) при $\beta = 90^\circ$ и $\varphi = 90^\circ(0)$ вносит в разность $\delta_\parallel - \delta_\perp$ малую относительную поправку $G/S(-G/S)$.

Анизотропия тензоров L и f_b, или локального поля, существенно модифицирует форму поверхностей $\delta_j(S, \beta)$, причем основным фактором является анизотропия тензора L. Рассмотрим влияние последней на форму поверхностей $\delta_j(S, \beta)$ отдельно для случаев (3.6.27) и (3.6.28).

3.6.1.1. Сильные полосы поглощения

Для каламитных и дискоидных ЖК можно в (3.6.27) пренебречь различием компонент $f_{bj} \approx f_{bi}$ по сравнению с различием компонент $L_j = 1/3 + b_j S$, где $b_\parallel = 2\tau_0$ и $b_\perp = -\tau_0$. Смена знака параметров $\delta^{(S)}(S, \beta)$ имеет место при значениях $\beta = \beta_j^{(S)}$, даваемых выражениями

$$\beta_\parallel^{(S)} = \arccos\left[\frac{1 - 6\tau_0(1 - S)}{3(1 + 6\tau_0 S)}\right]^{1/2},$$

$$\beta_\perp^{(S)} = \arccos\left[\frac{1 - 3\tau_0(2 + S)}{3(1 - 3\tau_0 S)}\right]^{1/2}. \qquad (3.6.31)$$

Каламитные ЖК. Для этих объектов параметр $\tau_0 \leqslant 0$ и $\beta_j^{(S)} \leqslant \beta_M$. При $S = 0$ возможному интервалу изменения $(-1/6) \leqslant \tau_0 \leqslant 0$, учитывающему нелокальность молекулярной поляризуемости, соответствует интервал $35.3^\circ = \arccos(\sqrt{2/3}) \leqslant \beta_j^{(S)}(S = 0) \leqslant \beta_M$. При $S > 0$ линии $\delta_j^{(S)}(S, \beta) = 0$ для $j = \parallel, \perp$ расходятся; с ростом S величина $\beta_\parallel^{(S)}$ уменьшается, а $\beta_\perp^{(S)}$ увеличивается, оставаясь в пределах узкого интервала $\beta_j^{(S)}(S = 0) \leqslant \beta_\perp^{(S)} \leqslant \beta_{\perp\max}^{(S)} < \beta_M$. При $\tau_0 = -1/6$ и $S = 1$ имеем $\beta_{\perp\max}^{(S)} = \arccos(\sqrt{3}/5) = 41.8^\circ$. При $S = 1$ значению $\beta_\parallel^{(S)} = 0$ соответствует $\tau_0 = -1/9$, а в интервале $(-1/9) \leqslant \tau_0 \leqslant (-1/6)$ значению $\beta_\parallel^{(S)} = 0$ соответствуют величины S из интервала $1 \geqslant S \geqslant 0.5$.

Как следует из (3.6.27), при $S = 1$, $\tau_0 = -1/6$ и $L_\parallel = 0$ для любых значений ε_b и β выполняются равенства $\delta_\parallel^{(S)}(\beta) = \delta_\perp^{(S)}(\beta = 0) = 1$ и $\omega_{m\parallel}^{(S)} = \omega_1 + \Gamma/(2\sqrt{3})$. Рост $|\tau_0|$ сопровождается повышением значений $\delta_\parallel^{(S)}(S = 1, \beta)$ тем более быстрым, чем меньше β. В области низких значений S и $\beta < \beta_\parallel^{(S)}$ отмечается немонотонность зависимостей

$\delta_{\parallel}^{(S)}(S, \beta = \text{Const}) < 0$, обусловленная более быстрым ростом параметров $C_{\parallel}$ и $f_{b\parallel}$ с ростом S, чем снижение $L_{\parallel}$. Значения $\delta_{\perp}^{(S)}(S = 1, \beta)$ снижаются тем быстрее, чем больше β, так как рост $L_{\perp}$ сопровождается ростом $C_{\perp}(\beta > \beta_M)$ и $f_{b\perp}$. Таким образом, для каламитных ЖК рост $|\tau_0|$ приводит к движению свободных концов поверхностей $\delta_j(S, \beta)$ в противоположных направлениях: вверх — для $\delta_{\parallel}(S = 1, \beta = 0)$ и вниз — для $\delta_{\perp}(S = 1, \beta = 90^\circ)$. Это сопровождается смещением линии пересечения поверхностей $\delta_{\parallel}(S, \beta)$ и $\delta_{\perp}(S, \beta)$, для которой в случае сильных полос поглощения параметры $\beta = \beta_0$ и S связаны соотношением

$$\beta_0^{(S)} = \arccos\left[\frac{1 - 3\tau_0(2 - S)}{3(1 + 3\tau_0 S)}\right]^{1/2}. \qquad (3.6.32)$$

Сравнение с (3.6.31) показывает, что при фиксированном S значение $\beta_0^{(S)}$ заключено в интервале $\beta_{\parallel}^{(S)} < \beta_0^{(S)} < \beta_{\perp}^{(S)}$, а минимальное значение $\beta_0^{(S)} = 0$ достигается только при $S = 1$ и $\tau_0 = -1/6$.

Дискоидные ЖК. Для этих объектов параметр $\tau_0 \geqslant 0$ и $\beta_j^{(S)} \geqslant \beta_M$. При $S = 0$ и возможном интервале изменения $0 \leqslant \tau_0 \leqslant 1/3$ [Прил. 5] ограничение $S_\beta(\beta_j^{(S)}, S = 0) \geqslant (-0.5)$ приводит к тому, что предельное значение $\beta_j^{(S)}(S = 0) = 90^\circ$ достигается уже при $\tau_0 = 1/6$, которое соответствует достаточно низкой анизотропии локального поля. С ростом S величина $\beta_{\parallel}^{(S)}$ снижается, а $\beta_{\perp}^{(S)}$ возрастает, поэтому при $\tau_0 \geqslant 1/6$ для всех S выполняется неравенство $\delta_{\perp}(S) > 0$ и имеется только линия $\delta_{\parallel}^{(S)}(S, \beta) = 0$, которая лежит в области $S > 0$.

Согласно (3.6.27), при $S = 1$, $\tau_0 = 1/3$ и $L_{\perp} = 0$ для любых значений ε_b и β выполняются равенства $\omega_{m\perp}^{(S)} = \omega_1 + \Gamma/(2\sqrt{3})$ и $\delta_{\perp}^{(S)}(\beta) = \delta_{\parallel}^{(S)}(\beta = 90^\circ) = 1$, из которых последнее фиксирует только одну общую точку поверхностей $\delta_j^{(S)}(S, \beta)$ при $S \neq 0$. При $\tau_0 = 1/3$ максимальной величине $\beta_{\parallel}^{(S)} = 90^\circ$ соответствует значение $S = 0.5$, а минимальному значению $\beta_{\parallel}^{(S)} = \arccos(1/3) = 70.5^\circ$ соответствует $S = 1$. В дискоидных ЖК рост τ_0 приводит к движению свободных концов поверхностей $\delta_j(S, \beta)$ в направлениях, противоположных тем, что для каламитных ЖК: вниз — для $\delta_{\parallel}(S = 1, \beta = 0)$ и вверх — для $\delta_{\perp}(S = 1, \beta = 90^\circ)$. При этом, в соответствии с (3.6.32), линия пересечения поверхностей $\delta_{\parallel}(S, \beta)$ и $\delta_{\perp}(S, \beta)$ с ростом τ_0 смещается в область высоких значений S и β. При фиксированном S выполняются неравенства $\beta_{\parallel}^{(S)} < \beta_0^{(S)} < \beta_{\perp}^{(S)}$ и при $S = 1$ максимальное значение $\beta_0^{(S)} = 90^\circ$ достигается только при $\tau_0 = 1/3$.

3.6.1.2. Полосы поглощения малой и средней интенсивности. Сравнение с экспериментом

Прежде чем переходить к обсуждению результатов численного анализа функций $\delta_j^{(W)}(S, \beta, \tau_0)$, отметим их качественные отличия от $\delta_j^{(S)}(S, \beta, \tau_0)$ в предельном случае $S = 1$, $|\tau_0| = |\tau_0|_{\max}$ и $L_j = 0$. Для каламитных ЖК при $\tau_0 = -1/6$ и $L_{\parallel} = 0$ с уменьшением β параметр $\delta_{\parallel}^{(W)}$ возрастает в противоположность постоянству $\delta_{\parallel}^{(S)}(\beta) = 1$ и выполняется неравенство $\delta_{\parallel}^{(W)}(\beta) > \delta_{\perp}^{(W)}(S = 1, \beta = 0) = \delta_{\perp\max}^{(W)}$ в отличие от равенства этих параметров для сильных полос поглощения. Тогда при $\beta = 0$ и достаточно больших $|\tau_0| \leqslant 1/6$ имеется область значений $S \leqslant 1$, в которой выполняется неравенство $\delta_{\parallel}^{(W)}(S, \tau_0) > \delta_{\perp}^{(W)}(S, \tau_0)$.

Для дискоидных ЖК при $S = 1$, $\tau_0 = 1/3$ и $L_{\perp} = 0$ с ростом β параметр $\delta_{\perp}^{(W)}$ возрастает в противоположность постоянству $\delta_{\perp}^{(S)}(\beta) = 1$ и выполняется неравенство $\delta_{\perp}^{(W)}(\beta) > \delta_{\parallel}^{(W)}(\beta = 90^\circ) = \delta_{\parallel\max}^{(W)}$. При достаточно больших $\tau_0 \leqslant 1/3$ и $S > 0$ поверхности $\delta_{\perp}^{(W)}(S, \tau_0) > \delta_{\parallel}^{(W)}(S, \tau_0)$ не пересекаются ни при каких значениях β. Таким образом, влияние анизотропии тензора L на величину и соотношение параметров $\delta_j^{(W)}(S, \beta)$ более сильное в случае полос поглощения малой и средней интенсивности.

Для анизотропии тензоров ε_b, f_b и L в (3.6.28) и сравнения с экспериментальными данными положим $\Delta\varepsilon_b = \varepsilon_{b\parallel} - \varepsilon_{b\perp} = \Delta\varepsilon_{b0} S$ и для каламитных (дискоидных) ЖК примем $\tau_0 = -0.12$ (0.24), $\Delta\varepsilon_{b0} = 0.73(-1.10)$, $\varepsilon_{bi} = \overline{\varepsilon}_b = (\varepsilon_{b\parallel} + 2\varepsilon_{b\perp})/3 = 2.53$ (2.60). Эти параметры близки к значениям соответствующих величин для каламитных нематиков и смектиков А ряда nCB [312], а также для дискоидного нематика [33], относящегося к тому же гомологическому ряду или изоморфного объектам, исследованным в работе [572]. Подстановка этих параметров в (3.6.24) показывает, что для каламитных и дискоидных ЖК при $S = 0.55$ условию $a_j \leqslant 1/4$ соответствуют неравенства $(\omega_1 - \omega_j) \leqslant (0.2—0.4)\,\Gamma$, которые выполняются для большинства полос электронного и ИК поглощения ЖК.

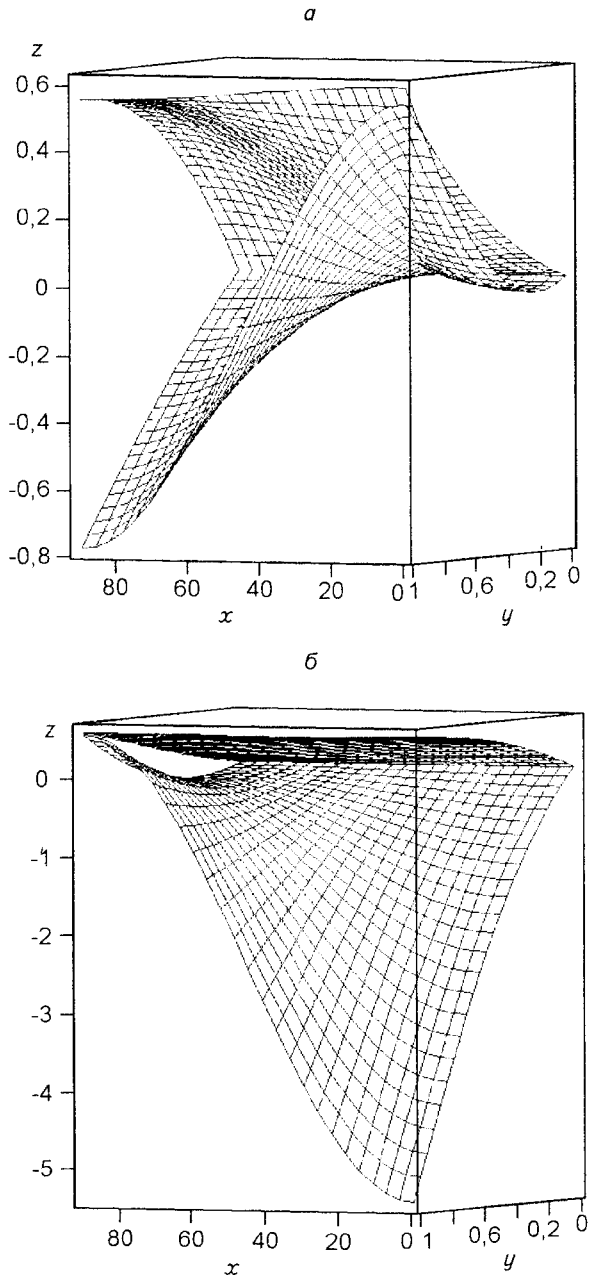


Рис. 3.11. Зависимости $z = \delta_j^{(W)}$ от $x = \beta$ (град.) и $y = S$, рассчитанные по (3.6.28).

а — для каламитного ЖК с приведенными в тексте параметрами τ_0, ε_{bij} при $j = \parallel$ (слева вверху) и $j = \perp$ (слева внизу); *б* — то же для дискоидного ЖК при $j = \parallel$ (внизу) и $j = \perp$ (вверху).

На рис. 3.11 представлены зависимости $\delta_j^{(W)}(S, \beta)$, рассчитанные по (3.6.28) с приведенными выше параметрами. Они показывают качественно различный характер влияния анизотропии тензоров $\boldsymbol{L}$, ε_b и f_b на функции $\delta_j(S, \beta)$ для двух рассматриваемых типов ЖК в сравнении со следствиями (3.6.30). В каламитных (дискоидных) ЖК анизотропия тензора $\boldsymbol{L}$ усиливает расщепление $\Delta\omega$ полос $\alpha_j(\omega)$ для переходов с $\beta = 90^\circ$ ($\beta = 0$), индуцирует инверсию знака $\Delta\omega$ при значениях β в интервале $\beta_0 < \beta < \beta_M$ ($\beta_0 > \beta > \beta_M$) и снижает $\Delta\omega$ при $\beta = 0$ ($\beta = 90^\circ$). Последнее объясняет малое различие $\omega_{m\parallel} \approx \omega_{m\perp}$ для полос ИК поглощения с $\beta \geqslant 0$ в нематических фазах низкомолекулярных соединений [573] и гребнеобразных полимеров [559, 560] с большим двулучепреломлением и анизотропией тензора $\boldsymbol{L}$ [21]. Из рис. 3.11, *а* видно, что при малых β и значениях $S = 0.3 \div 0.4$, которые близки к типичным значениям S вблизи температуры T_{NI} перехода I—N, среднее значение $\overline{\omega}_{mj}$ практически не отличается от ω_{mi}. Это согласуется с малым наблюдаемым изменением $\overline{\omega}_{mj}$ для полос с $\beta \geqslant 0$ [559] при переходе I—N и в узком интервале нематической фазы с низкими значениями S.

Наблюдаемый рост $\overline{\omega}_{mj}$ для изолированных полос ИК поглощения с $\beta \geqslant 0$ в нематической и смектической А фазах с понижением температуры [559] соответствует данным рис. 3.11, *а* и объясняется ростом параметра порядка S, приводящим к росту анизотропии тензора $\boldsymbol{L}$. Более быстрый рост $\delta_j^{(W)}$ в области высоких значений S коррелирует с заметным изменением $\overline{\omega}_{mj}$ при переходе N—S_A и в смектической фазе [559]. Количественную оценку смещения $\overline{\omega}_{mj} - \omega_{mi}$ при переходах I—N—S_A можно получить с учетом того, что для изотропной фазы ЖК при $\varepsilon_{bi} = 2$ из (3.6.23) следует $\omega_1 - \omega_{mi}^{(W)} = (\omega_1 - \omega_i)/2$. При типичных значениях $\nu_1 - \nu_{mi}^{(W)} \approx 5\ \text{см}^{-1}$ для полосы колебания C ≡ N в ЖК nCB [574] из (3.6.26) и данных рис. 3.11, *а* при $S = 0.6 \div 0.8$ и $\beta = 0$ получаем $\overline{\nu}_{mj} - \nu_{mi} \approx 2\text{—}3\ \text{см}^{-1}$, что совпадает с экспериментом [559, 560] для полос, сравнимых по интенсивности с полосой колебания C ≡ N.

Природа наблюдаемого расщепления $\Delta\omega < 0$ полос собственного электронного поглощения с $\alpha_\parallel > \alpha_\perp$ и $\beta \approx 0$ для каламитных нематиков [564, 575—578] пока не ясна. При $\beta = 0$ из (3.6.19) и (3.6.23) получаем выражения

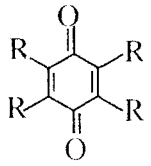
$$\Delta\omega_S = \frac{\omega_p^2 F}{6\omega_1}\left[L_\parallel f_{b\parallel}(1 + 2S) - L_\perp f_{b\perp}(1 - S)\right], \qquad (3.6.33)$$

$$\Delta\omega_W = \frac{\omega_p^2 F}{6\omega_1}\left[L_\parallel f_{b\parallel}(1+2S)\left(1-\frac{f_{b\parallel}}{4L_\parallel\varepsilon_{b\parallel}}\right) - L_\perp f_{b\perp}(1-S)\left(1-\frac{f_{b\perp}}{4L_\perp\varepsilon_{b\perp}}\right)\right]. \quad (3.6.34)$$

При типичных значениях $L_\parallel = 0.2$, $L_\perp = 0.4$, $\varepsilon_{b\parallel} = 2.8$, $\varepsilon_{b\perp} = 2.4$, $f_{b\parallel} = 1.36$, $f_{b\perp} = 1.56$, $S = 0.55$, плотности $\rho = 1$ г/см^3, молекулярном весе $M = 300$, $F = 1$, $\beta = 0$ ожидаемое из (3.6.33) и (3.6.34) расщепление полосы электронного поглощения с $\lambda_1 = 280$ нм равно соответственно $\Delta\nu = \nu_{m\perp} - \nu_{m\parallel} = 245$ и 48 см$^{-1}$ при $\nu_1 - \nu_{m\parallel}^{(W)} = 192$ см$^{-1}$. Экспериментально наблюдаемое расщепление $\Delta\nu < 0$ длинноволновых полос собственного электронного поглощения для параазоксианизола [564, 575], 5CB [576, 577] и смеси гомологов nCB и nOCB [578] составляет сотни см$^{-1}$. Такой же порядок величин $\Delta\nu$ характерен для статического расщепления поляризованных полос электронного поглощения примесных молекул красителей в нематических матрицах [322, 565]. Однако для переходов с $\beta < \beta_M$ положительный знак статического расщепления $\Delta\nu$ согласуется с (3.6.33), (3.6.34) и противоположен наблюдаемому [564, 575—578]. Это указывает на то, что расщепление полос электронного поглощения [564, 575—578] не связано непосредственно с резонансным или статическим межмолекулярными взаимодействиями. Наличие и характер тонкой структуры электронных полос $\alpha_j(\omega)$ в области их максимумов для 5CB [576] и других соединений [564, 579] свидетельствует о неоднородной поляризации этих полос, которая может приводить к соотношению $\omega_{m\parallel} > \omega_{m\perp}$ и в случае $\beta < \beta_M$ [321]. Взаимная компенсация вкладов, обусловленных неоднородной поляризацией таких полос и межмолекулярными взаимодействиями, может привести к соотношению $\omega_{m\parallel} \approx \omega_{m\perp}$ [579]. Наряду с этим, при количественной интерпретации поляризационных исследований собственного электронного поглощения ЖК в сверхтонких слоях [564, 575—578] необходимо учитывать неоднородность распределения параметра порядка $S(z)$ [576, 577] и директора $\mathbf{n}(z)$ [578] по толщине ячейки z, а также заметный вклад поверхностных слоев молекул, взаимодействующих с подложкой, в общий спектр поглощения сверхтонкого образца [574]. Каждый из этих трех факторов должен приводить к спектральной неоднородности молекулярных слоев по толщине ячейки и зависимостям $\omega_{mj}(z)$, $\alpha_j(z)$ даже в случае однородной поляризации молекулярных полос поглощения. Это коррелирует с наблюдаемой зависимостью расщепления $\Delta\omega(d)$ [577] и дихроизма $N(d) = \alpha_\parallel/\alpha_\perp$ [578] от толщины ячейки d.

Для изолированных сильных и слабых полос поглощения с $\beta \approx \beta_M$ и $\alpha_\parallel \approx \alpha_\perp$ в одноосных ЖК вклад статических межмолекулярных взаимодействий в наблюдаемое расщепление $\Delta\omega$ отсутствует [565] и величина $\Delta\omega$ целиком определяется анизотропией тензоров $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{\varepsilon}_b$ и f_b. Наблюдаемое соотношение $\omega_{m\parallel} > \omega_{m\perp}$ для полос ИК поглощения с $\alpha_\parallel \approx \alpha_\perp$ в каламитных нематиках [573] соответствует данным рис. 3.11.

Как следует из рис. 3.11, *б*, для дискоидных ЖК при $\tau_0 = 0.24$ поверхности $\delta_\parallel^{(W)}(S, \beta)$ и $\delta_\perp^{(W)}(S, \beta)$ разделены щелью и независимо от значений S и β выполняется соотношение $\omega_{m\perp} > \omega_{mi}$. Это объясняет возрастание $\omega_{m\perp}$ для изолированных полос ИК поглощения с различными значениями β при переходе $I—D_{ho}$ [580]. В работе [42] исследовались спектры ИК поглощения представленного ниже ЖК в дискотической фазе D_{ho}



R : —O(O)C—C_7H_{15}

поляризованные параллельно директору. Переход $I—D_{ho}$ сопровождается снижением значений $\omega_{m\parallel}$ для полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связей C = O в молекулярном остове и мостиковом фрагменте C(O)O, плоскость которого преимущественно нормальна плоскости хинонового кольца [42]. Для первой из полос со значением $\beta = 90°$ изменение $\omega_{m\parallel}$ незначительно, тогда как для второй полосы с $30° < \beta < 90°$ значение $\omega_{m\parallel}$ заметно снижается в фазе D_{ho}. Это соответствует данным рис. 3.11, *б* при значениях $\tau_0 \leqslant 0.24$.

Электронные переходы, поляризованные в плоскости ароматического остова дискоидных молекул, характеризуются значением $\beta = 90°$. В фазе N_D с $S = 0.3 \div 0.6$ [33] из рис.3.11, *б* для таких полос следует $|\delta_\parallel^{(W)}| \leqslant \delta_\perp^{(W)}$ с немонотонным изменением $\delta_\parallel^{(W)}$. При переходе $I—N_D$ можно ожидать незначительного смещения максимума ω_m полосы неполяризованного поглощения вблизи T_{NI} и слабого увеличения ω_m вдали от T_{NI}, что и наблюдалось в работе [572]. При этом максимум ω_m слабой электронной полосы испытывает низкочастотное смещение за счет определяющего вклада статических взаимодействий [565].

В дискотике D_{ho} при $S \approx 0.9$ статические межмолекулярные взаимодействия снижают ω_{mj} для электронных полос поглощения и слабо влияют на $\Delta\omega$ [265]. Мерой влияния этих взаимодействий на $\omega_{m\perp}$ может служить зависимость ω_{mi} в растворе от типа растворителя. Как видно из рис. 3.11, *б*, для электронных полос с $\beta = 90^\circ$ в фазе D_{ho} ожидаются соотношения $\omega_{m\perp} \geqslant \omega_{m\parallel} > \omega_{mi}$. Это объясняет возрастание $\omega_{m\perp}$ для интенсивных полос электронного поглощения в ряде объектов при переходе от раствора к фазе D_{ho} [581, 582]. Большее увеличение $\omega_{m\perp}$ отмечается в ЖК [582] со слабым влиянием статических межмолекулярных взаимодействий на положение ω_{mi} и $\omega_{m\perp}$.

Для слабых электронных полос тех же объектов слабое возрастание $\omega_{m\perp}$ за счет резонансных межмолекулярных взаимодействий компенсируется снижением $\omega_{m\perp}$ за счет статических взаимодействий. В результате для объектов с сильным [581] и слабым [582] влиянием статических взаимодействий на положение ω_{mi} в растворе наблюдается снижение $\omega_{m\perp}$ [581] и постоянство $\omega_{m\perp}$ [582] при переходе от раствора к фазе D_{ho}. Таким образом, данные [581, 582] в фазе D_{ho} подтверждают возрастание $\omega_{m\perp}$ за счет резонансных межмолекулярных взаимодействий. При определяющем вкладе статических взаимодействий произойдет снижение $\omega_{m\perp}$ с ростом S для полос любой интенсивности с $\beta > \beta_M$ [565].

При $\beta = \text{Const}$ поверхности $\delta_j(S, \tau_0)$ характеризуют смещение соответствующих полос поглощения при изменении температуры в ЖК с различной анизотропией тензора $\boldsymbol{L}$. Существенное изменение величины τ_0 можно реализовать для каламитного нематика путем изменения химической и электронной структуры молекул [21, 261]. Так, переход от гомологов nCCH к гомологам nPCH (nBCO) и далее к nCB сопровождается ростом $|\tau_0|$ от нуля [283, 306] до 0.13 [261, 312]. Для молекул заданного типа величина τ_0 зависит от характера молекулярной упаковки в ЖК. Фазовый переход N_D—$D_{h(o,d)}$ должен сопровождаться изменением τ_0 вследствие существенного изменения пространственного расположения молекул. Образование дискотических сиботактических групп молекул в изотропной и нематической фазах также должно оказывать влияние на величину τ_0 для дискоидного нематика.

На рис. 3.12 представлены зависимости $\delta_j^{(W)}(S, \tau_0)$ для каламитных и дискоидных ЖК при значениях β, соответствующих наиболее сильному проявлению анизотропии тензора $\boldsymbol{L}$. Как видно из рис. 3.12, *а*, при всех значениях $|\tau_0|$ в каламитных ЖК наблюдается незначитель-

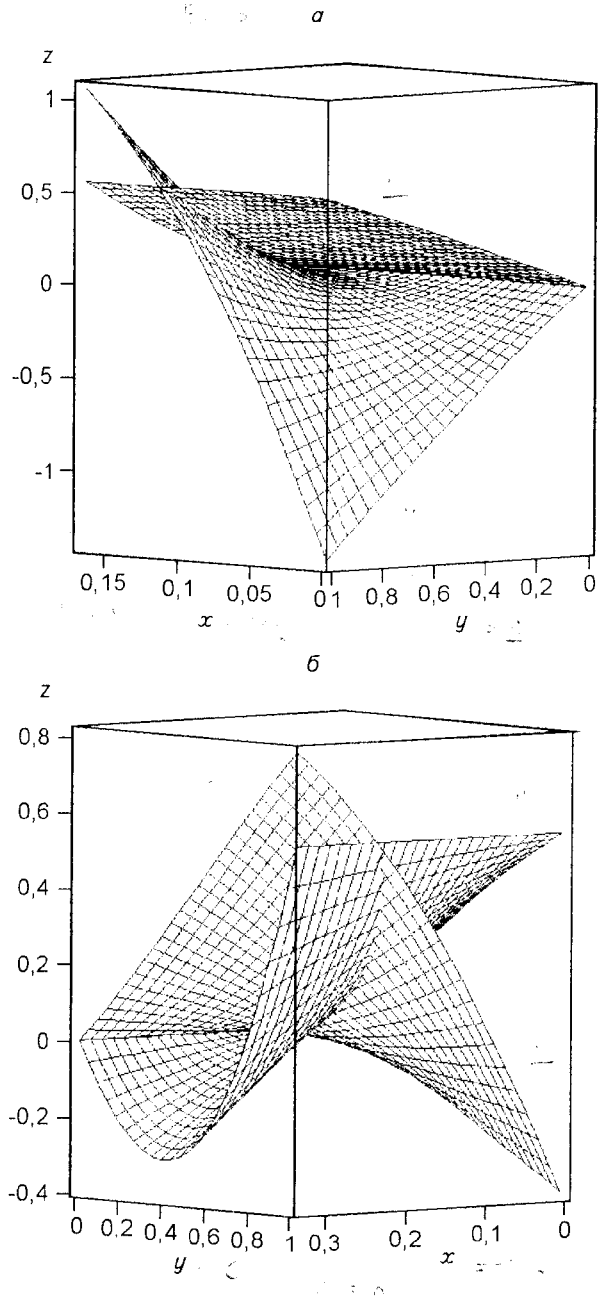


Рис. 3.12. Зависимости $z = \delta_j^{(W)}$ от $x = |\tau_0|$ (*а*), $x = \tau_0$ (*б*) и $y = S$, рассчитанные по (3.6.28). *а* — при $\beta = 0$ для каламитного ЖК с приведенными в тексте параметрами ε_{bij} для $j = \parallel$ (справа внизу) и $j = \perp$ (справа вверху), *б* — то же при $\beta = 90^\circ$ для дискоидного ЖК $j = \parallel$ (справа вверху) и $j = \perp$ (справа внизу).

ная деформация поверхности $\delta_{\perp}^{(W)}(S, |\tau_0|)$ с фиксированными сторонами $\delta_{\perp}^{(W)} = \text{Const}$ при $S = 0$ и 1. С ростом $|\tau_0|$ поверхность $\delta_{\parallel}^{(W)}(S, |\tau_0|)$ значительно деформируется, что сопровождается сменой низкочастотного смещения $\omega_{m\parallel}(S)$ при малых $|\tau_0|$ высокочастотным смещением при больших $|\tau_0|$. При этом расщепление $\Delta\omega(S)$ уменьшается и при достаточно больших S и $|\tau_0|$ меняет знак с положительного на отрицательный. Однако в области малых S при всех $|\tau_0|$ поверхности $\delta_{\perp}^{(W)}(S, |\tau_0|)$ и $\delta_{\parallel}^{(W)}(S, |\tau_0|)$ разделены щелью.

Для дискоидных ЖК при $\beta = 90^\circ$ поверхность $\delta_{\parallel}^{(W)}(S, \tau_0)$ на рис. 3.12, *б* имеет фиксированные стороны $\delta_{\parallel}^{(W)} = \text{Const}$ при $S = 0$ и 1, но ее форма существенно изменяется. С ростом τ_0 происходит смена знака обоих параметров $\delta_j^{(W)}$ и изменение характера их зависимости от S. По мере увеличения τ_0 монотонное возрастание $\delta_{\parallel}^{(W)}(S) > 0$ с ростом S при низких τ_0 сменяется сильным немонотонным изменением $\delta_{\parallel}^{(W)}(S)$ со сменой знака. Сопоставление данных рис. 3.11—3.12 дает представление о поведении зависимостей $\delta_j^{(W)}(S, \tau_0)$ при промежуточных значениях $0 < \beta < 90^\circ$.

Качественно различный характер зависимостей $\delta_j(S)$ для каламитных ($\beta = 0$) и дискоидных ($\beta = 90^\circ$) ЖК при большой и малой анизотропии тензора $\boldsymbol{L}$ позволяет судить о величине анизотропии, не проводя поляризационных исследований интенсивности полос для определения компонент L_j. В экспериментальном плане это особенно важно в случае дискоидных ЖК, для которых получение образцов с однородной планарной ориентацией и измерение компоненты $\alpha_{\parallel}(\omega)$ поглощения сопряжено с большими трудностями.

Таким образом, различие локальной симметрии каламитных и дискоидных нематиков проявляется в качественном различии их наблюдаемых спектральных особенностей. Последние в основном обусловлены анизотропией тензора Лоренца $\boldsymbol{L}$. Это качественно отличает поправки на анизотропию локального поля к положению поляризованных полос поглощения от аналогичных поправок к интенсивности полос поглощения, которые определяются анизотропией тензора f_b. Существенно, что для ЖК с большим двулучепреломлением и большой анизотропией тензора $\boldsymbol{L}$ тензор f_b может быть изотропным. Это свидетельствует о взаимном дополнении информации, получаемой из исследований интенсивности и положения поляризованных полос поглощения ЖК, для выяснения молекулярной природы объектов.

3.6.2. Поправки на локальное поле к интенсивности полос поглощения

Для относительно слабых полос с $\varepsilon_j'' \ll \varepsilon_j' \approx \varepsilon_{bj}$ из (3.6.15) получаем

$$\alpha_j(\omega) = \frac{\omega\varepsilon_j''}{c\sqrt{\varepsilon_j'}} = \frac{\omega_p^2 F_j \Gamma\omega^2/c}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \cdot \frac{f_{bj}^2}{n_{bj}}, \qquad (3.6.35)$$

т.е. форма линии является лоренцианом, а поправка к интенсивности на локальное поле и рефракцию оптически плотной среды одинакова в пределах всей спектральной области поглощения. Интегральный коэффициент поглощения

$$\alpha_j = \int \alpha_j(\omega)\, d\omega \qquad (3.6.36)$$

не зависит от перенормировки параметров ω_j и Γ в разных компонентах спектра. Поскольку $\omega_j \gg \Gamma$, то в пределах полосы можно (3.6.35) переписать в виде

$$\alpha_j(\omega) = \frac{\pi\omega_p^2 f_{bj}^2}{2cn_{bj}} F_j \left[\frac{\Gamma/2\pi}{(\omega_j - \omega)^2 + \Gamma^2/4}\right], \qquad (3.6.37)$$

и для α_j получаем

$$\alpha_j = \frac{\pi\omega_p^2 f_{bj}^2}{2cn_{bj}} F_j. \qquad (3.6.38)$$

Сравнение (3.6.35) и (3.6.38) показывает одинаковый вид поправок на локальное поле для дихроизма полос, определяемого по отношению коэффициентов поглощения в максимумах поляризованных компонент $\alpha_j(\omega_{mj})$ и по интегральным коэффициентам поглощения α_j этих компонент. Величина α_j для реального ЖК связана с величиной α_{gj} для соответствующей ему модели ориентированного молекулярного газа той же плотности и с теми же эффективными молекулярными параметрами следующим соотношением:

$$\alpha_j = \frac{f_{bj}^2}{n_{bj}} \alpha_{gj}. \qquad (3.6.39)$$

Интенсивные полосы поглощения имеют асимметричную форму $\alpha_j(\omega)$, и вид поправки на локальное поле изменяется в пределах полосы поглощения [583, 584]. Для не слишком сильных полос в максимуме

$\alpha_j(\omega)$ с хорошей точностью выполняется соотношение $n_j(\omega_{mj}) \approx n_{bj}$ и при $\omega = \omega_{mj}$ из (3.6.11) и (3.6.14) следует выполнение (3.6.39) для $\alpha_j(\omega_{mj})$. Соотношение (3.6.39) остается справедливым и в случае интенсивных полос поглощения. Действительно, коэффициент поглощения $\alpha_j(\omega)$ связан с показателем преломления $n_j(\omega)$ соотношением Крамерса — Кронига [244]

$$n_j(\omega) = n_{bj} + \frac{c}{\pi}\int \frac{\alpha_j(u)}{u^2 - \omega^2}\, du\,, \qquad (3.6.40)$$

где интегрирование проводится по всей полосе поглощения. При $\omega \gg \omega_{mj}$ это соотношение имеет вид

$$n_j(\omega) = n_{bj} - \frac{c}{\pi\omega^2}\int \alpha_j(u)du = n_{bj} - \frac{c}{\pi\omega^2}\,\alpha_j. \qquad (3.6.41)$$

В той же области спектра из (3.6.11)—(3.6.13) следует

$$n_j(\omega) = n_{bj} - \frac{\omega_p^2 f_{bj}^2}{2\omega^2 n_{bj}} F_j\,. \qquad (3.6.42)$$

Сравнение этих выражений для $n_j(\omega)$ дает соотношение (3.6.38) и соответственно (3.6.39). Проведенный анализ показывает, что корректный учет поправок на анизотропию локального поля к дихроизму полос поглощения в форме (3.6.38) или (3.6.39) предполагает использование интегральных коэффициентов поглощения или оптических плотностей полос.

3.6.3. Примесное поглощение

Как следует из проведенного анализа, эффективные тензоры локального поля f_k для молекул примеси и ЖК матрицы формально различаются между собой. Однако реальную величину различия невозможно оценить в рамках существующей молекулярно-статистической теории. Поэтому естественным первым приближением является предположение одинаковости тензоров f для матрицы и примеси, а степень различия их основных свойств (величины, знака и дисперсии Δf) должна быть установлена путем экспериментального определения параметров L и f для матрицы и примеси в одной и той же смеси.

Рассмотрим одноосный ЖК с малой концентрацией x примесных молекул, для которых изолированная полоса поглощения лежит в области прозрачности матрицы. Выражение (2.8.7) в области примесного поглощения можно переписать в виде

$$\frac{\varepsilon_j(\omega) - 1}{1 + L_j[\varepsilon_j(\omega) - 1]} = 4\pi N[(1 - x)\gamma_{mj} + x\gamma_{bj}^{(p)}] + \frac{x\omega_p^2 F_j}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}\,, \qquad (3.6.43)$$

где γ_{mj} — компоненты (2.1.14) поляризуемости молекул матрицы; $\gamma_{bj}^{(p)}$ — фоновые компоненты поляризуемости примеси; компоненты F_j даются формулами (3.6.4). Фоновое значение ε_b вводится по определению

$$4\pi N[(1 - x)\gamma_{mj} + x\gamma_{bj}^{(p)}] = \frac{\varepsilon_{bj} - 1}{1 + L_j(\varepsilon_{bj} - 1)} \qquad (3.6.44)$$

и, вообще говоря, отличается от $\varepsilon_j^{(m)}$ для чистой матрицы. Однако при малой концентрации примеси это различие пренебрежимо мало и можно считать $\varepsilon_{bj} = \varepsilon_j^{(m)}$. Подстановка (3.6.44) в (3.6.43) и последующие преобразования дают

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{x\omega_p^2 F_j f_{bj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}\,, \qquad (3.6.45)$$

$$\omega_j^2 = \omega_1^2 - x\omega_p^2 F_j L_j f_{bj}. \qquad (3.6.46)$$

Сравнение с (3.6.8) и (3.6.9) показывает, что изменение ω_j за счет резонансного взаимодействия пропорционально концентрации резонирующих молекул, а отличие ω_j от частоты ω_0 перехода в изолированной примесной молекуле определяется ее статическим взаимодействием с матрицей. Для примесных полос поглощения, удовлетворяющих условию $x\omega_p^2 f_{bj}^2 F_j < \Gamma\omega_j \varepsilon_{bj}$, положение максимумов их поляризованных компонент записывается формулой

$$\omega_{mj} = \omega_1 - \frac{x\omega_p^2 f_{bj} L_j F_j}{2\omega_1}\left(1 - \frac{f_{bj}}{4L_j\varepsilon_{bj}}\right) \qquad (3.6.47)$$

и при $x \ll 1$ практически совпадает с ω_1. Тем не менее интересно отметить, что при фиксированных L_j, F_j и выполнении неравенства $(\Gamma_m + \Gamma_p) < (\Omega_0 - \omega_1)$ приближение ω_1 снизу к частоте Ω_0 собственного поглощения матрицы приводит к резонансному возрастанию величин ε_{bj}, f_{bj} и увеличению разности $\omega_1 - \omega_{mj}$, т.е. к эффективному отталкиванию полосы примесного поглощения от полосы поглощения

матрицы, причем отталкивание сильнее в компоненте $j = \parallel$ при поляризации перехода в матрице вдоль длинных молекулярных осей. Как видно из (3.6.44), по мере разбавления матрицы примесными молекулами этот эффект уменьшается. Другим интересным следствием анизотропии локального поля и двулучепреломления матрицы является различие частот $\omega_{m\parallel}$ и $\omega_{m\perp}$ для сферически-симметричной примесной молекулы с $F_\parallel = F_\perp$.

Проведенный анализ зависимости $\alpha_j(\omega)$ полностью применим и к примесному поглощению. В частности, при $x \ll 1$ зависимость (3.6.35) должна выполняться для сильных полос примесного поглощения. Это важно при исследовании влияния статических межмолекулярных взаимодействий на положение и форму полос примесного поглощения [565, 567].

3.6.4. Поправки на локальное поле к дихроизму полос поглощения и параметру порядка

В эксперименте обычно измеряется не коэффициент поглощения, а связанные с ним десятичный молярный коэффициент экстинкции $\varepsilon = \alpha/(2.3C)$ или оптическая плотность $D = \varepsilon dC$, где d — толщина поглощающего слоя, а C — концентрация поглощающих молекул. Как следует из (3.6.4) и (3.6.39), интегральные оптические плотности $D_{\parallel,\perp,i}$ планарно-ориентированного одноосного ЖК в полосе собственного или примесного поглощения можно записать в виде

$$C\frac{n_\parallel}{\rho f_\parallel^2} D_\parallel = F_\parallel = \frac{F}{3}\left(1 + 2SS_\beta + \frac{2}{3}GG_{\beta\varphi}\right),$$

$$C\frac{n_\perp}{\rho f_\perp^2} D_\perp = F_\perp = \frac{F}{3}\left(1 - SS_\beta - \frac{1}{3}GG_{\beta\varphi}\right), \qquad (3.6.48)$$

$$C\frac{n_i}{\rho_i f_i^2} D_i = \frac{F}{3},$$

где $C = \mathrm{Const}$; n_j и f_j — фоновые показатели преломления и компоненты тензора локального поля в пределах исследуемой полосы поглощения; ρ и ρ_i — плотности мезофазы и изотропной жидкости. Сила осциллятора F перехода в мезофазе может отличаться от F_i в изотропной жидкости из-за изменения конформации молекул и вызванного этим изменения π-электронного сопряжения фрагментов [40, 103, 283, 318, 321, 376, 448, 459, 562, 563], образования комплексов, возникновения водородных связей и других специфических межмолекулярных

взаимодействий [257]. В отсутствие этих причин или для внутримолекулярных переходов, не чувствительных к ним, различием F и F_i можно пренебречь. Тогда экспериментально определяемые дихроичные отношения

$$N_1 = D_\parallel/D_\perp, \quad N_2 = D_\perp/D_i, \quad N_3 = D_\parallel/D_i \qquad (3.6.49)$$

можно использовать для определения параметра (Прил. 4)

$$U = SS_\beta + \frac{1}{3}GG_{\beta\rho}, \qquad (3.6.50)$$

имеющего смысл параметра ориентационного порядка оси, параллельной дипольному моменту перехода, относительно директора ЖК. Из (3.6.48) получаем

$$U_1 = \frac{N_1 g_1 - 1}{N_1 g_1 + 2}, \quad U_2 = 1 - N_2 g_2, \quad U_3 = \frac{1}{2}(N_3 g_3 - 1), \qquad (3.6.51)$$

где поправочные факторы g_q имеют вид

$$g_1 = \frac{n_\parallel}{n_\perp}\left(\frac{f_\perp}{f_\parallel}\right)^2, \; g_2 = \frac{n_\perp \rho_i}{n_i \rho}\left(\frac{f_i}{f_\perp}\right)^2, \; g_3 = \frac{n_\parallel \rho_i}{n_i \rho}\left(\frac{f_i}{f_\parallel}\right)^2. \qquad (3.6.52)$$

Формула (3.6.51) для U_1 широко используется для определения S и G методами ИК и УФ спектроскопии, начиная с работы [271]. При этом обычно принимается приближение ориентированного газа $g_1 = 1$. Использование дихроизма N_2 для определения U_2 было впервые предложено в работе [585] при $g_2 = 1$. Одно из преимуществ такого подхода — исключение необходимости использовать поляризатор при измерении $D_\perp$ для ячеек с гомеотропной ориентацией молекул.

Существенно то, что знаки и величины поправок на анизотропию локального поля к параметрам U_q зависят от знака Δf и типа применяемого в расчете дихроичного отношения N_q, что было впервые показано в работе [364]. Чтобы убедиться в этом, разложим правые части формул (3.6.51) по малому параметру $(\Delta f/f)$ и, ограничиваясь линейным приближением, получим

$$U_1 = U_{1i} - \frac{2}{3}(1 - U_{1i})(1 + 2U_{1i})\frac{\Delta f}{f} + \cdots,$$

$$U_2 = U_{2i} - \frac{2}{3}(1 - U_{2i})\frac{\Delta f}{f} + \cdots, \qquad (3.6.53)$$

$$U_3 = U_{3i} - \frac{2}{3}(1 + 2U_{3i})\frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots,$$

где параметры $U_{qi} = U_q(\Delta f = 0)$ соответствуют изотропному приближению. Для всех U_q знак поправки к U_{qi} одинаков и положителен при $\Delta f < 0$. Опыт показывает, что эта ситуация типична для ЖК в видимой и ИК областях спектра. Оптическая анизотропия ЖК увеличивает значения $g_{1,3}$ и уменьшает g_2, так что при $f_\parallel = f_\perp \approx f_i$ поправки к значениям U_{q0}, найденным в приближении ориентированного газа $g_q = 1$, всегда положительны. Величина и знак поправки к параметру порядка S существенно зависят от параметров S_β и $G_{\beta\varphi}$. Рассмотрим два предельных случая.

$\beta = 0$. Здесь $U_q = S_q$ и при $\Delta f < 0$ изотропное приближение должно приводить к заниженным значениям S_{qi}, полученным из спектральных данных, в сравнении с независимыми магнитными или радиоспектроскопическими измерениями. Это действительно подтверждается экспериментальными данными [271, 273, 309, 312, 313, 315, 391], причем различие S_q и S_{qi} увеличивается при переходе от УФ к ИК полосам поглощения [271], что указывает на выполнение неравенства $\Delta f < 0$ и уменьшение $|\Delta f|$ с уменьшением λ и соответствует ожидаемой дисперсии Δf. Модели Нойгебауэра соответствует $\Delta f > 0$ и еще большее различие параметров S_q и S_q^{SMN}, чем S_q и S_{qi} в модели Вукса, причем с уменьшением λ различие должно увеличиваться. То же относится к модели (2.4.1). Эти качественные следствия противоречат эксперименту и однозначно свидетельствуют о неприменимости указанных моделей к интерпретации спектральных данных. Из (3.6.53) следует, что при типичных значениях $S_{qi} = 0.3 \div 0.7$ поправки к S_{qi} на анизотропию локального поля могут различаться в несколько раз. Если в действительности $\Delta f \neq 0$, то использование изотропного приближения даст различные значения S_{qi}. В частности, при $\Delta f < 0$ величина S_{1i}, определяемая при планарной ориентации молекул, должна быть ниже величины S_{2i}, определяемой из дихроизма N_2 при планарной или гомеотропной ориентации молекул. Такой вывод [364] подтверждается экспериментом для чистых и примесных ЖК различных химических классов, для ячеек из разного материала и с разными способами ориентации молекул [283, 306, 309, 312, 313, 316, 364, 573, 586—589].

$\beta = 90^\circ$, $\mathbf{G} = 0$. В этом случае $U_q = -S_q/2$, $U_{qi} = -S_{qi}/2$ и из (3.6.53) получаем

$$S_1 = S_{1i} + \frac{4}{3}(1 - S_{1i})\left(1 + \frac{1}{2}S_{1i}\right)\frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots,$$

$$S_2 = S_{2i} + \frac{4}{3}\left(1 + \frac{1}{2}S_{2i}\right)\frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots, \qquad (3.6.54)$$

$$S_3 = S_{3i} + \frac{4}{3}\left(1 - S_{3i}\right)\frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots.$$

Отсюда видно, что для молекулярных переходов с рассматриваемой поляризацией знак поправок ко всем значениям S_{qi} одинаков и совпадает со знаком Δf. Действительной анизотропии $\Delta f < 0$ соответствуют неравенства $S_{qi} > S_q$, $S_{2i} > S_{1i} > S_{3i}$, и изотропное приближение приводит к завышенным значениям S_{qi}, особенно S_{2i}, что было обнаружено в работах [556, 557]. Теперь моделям Нойгебауэра и (2.4.1) отвечают сильно завышенные значения S_q^{SMN} по сравнению с истинными. Сравнение (3.6.53) и (3.6.54) показывает, что использование полос поглощения с $\beta = 0$ и 90° для одного и того же объекта с $\Delta f < 0$ даст сильное различие $S_{qi}(\beta = 0) < S_{qi}(\beta = 90^\circ)$, и неравенство усиливается в приближении ориентированного газа $g_q = 1$. Это объясняет соотношение $S_1(\beta = 90^\circ,\ g_1 = 1) \approx (1.5 \div 2)S_1(\beta = 0,\ g_1 = 1)$, полученное в работах [558—560] для ряда объектов.

Такое различие значений U_{qi} или величин U_q в других моделях является нефизическим, так как параметр U служит характеристикой межмолекулярных взаимодействий и его определяемые значения не должны зависеть от типа используемого дихроичного отношения N_q. Действительные значения анизотропии Δf и компонент $L_{\parallel,\perp}$ должны удовлетворять системе уравнений

$$U_1 = U_2 = U_3, \quad \mathrm{Sp}\boldsymbol{L} = 1, \qquad (3.6.55)$$

из которых три уравнения $U_k = U_q$ взаимно эквивалентны и могут быть переписаны в форме

$$N_2 g_2 (N_1 g_1 + 2) = 3. \qquad (3.6.56)$$

В этом состоит метод определения эффективных параметров L и f локального поля в ЖК из экспериментальных данных абсорбционной спектроскопии и рефрактометрии [306, 309, 312, 313]. В частном случае сферически-симметричных примесных молекул с $S = G = 0$ все $U_q = 0$, $g_q = 1/N_q$ и данный метод эквивалентен методу сферического зонда [273], впервые реализованному для дихроизма N_1. Условие

$U_q = 0$, в принципе, выполнимо и для молекул, не обладающих сферической симметрией, однако может реализоваться лишь при строго фиксированной ориентации дипольного момента перехода в молекулярной системе координат, когда $S_\beta = G_{\beta\rho} = 0$, или в изолированной температурной области мезофазы, где вклады двух слагаемых в U взаимно компенсируются.

Сравнение (3.6.52) и (3.6.56) показывает, что для определения L требуются только макроскопические параметры одноосного ЖК (N_q, $n_{\parallel,\perp,i}$, ρ, ρ_i), что определяет следующие достоинства этого метода:

— взаимосогласованное определение истинных параметров L, f и значения U (или S при $\beta = 0$) в рамках одного спектрального метода без использования модельных представлений;

— независимость метода от формы молекул и их химической структуры, возможность исследования зависимости L и f от электронной структуры молекул или зависимости этих параметров от положения фрагмента в молекуле;

— возможность использования электронных и колебательных переходов в различных спектральных областях для исследования дисперсии тензора f;

— возможность определения параметров L и f для собственных молекул ЖК и молекул примеси произвольных размеров и формы;

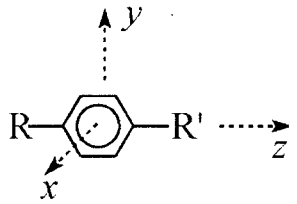
— возможность исследования зависимости параметров L и f от температуры и фазового состояния ЖК, в частности при переходе $N—S_A$.

Единственным ограничением является независимость силы осциллятора исследуемого перехода от фазового состояния ЖК. В колебательном спектре многоатомных мезогенных молекул всегда присутствуют полосы поглощения, удовлетворяющие этому условию. Использование ИК спектроскопии предпочтительно в экспериментальном исследовании особенностей локального поля в ЖК. К тому же при $\Delta f < 0$ поправки к U максимальны в ИК области, что повышает точность определения параметров L и f.

3.6.5. Инвариантные свойства тензорного параметра порядка и поправки на локальное поле

Другой метод определения параметров L, f и g_q из экспериментальных спектральных данных [22, 23] основан на использовании инвариантного свойства $SpS = 0$ тензорного параметра порядка S (3.6.1). Для собственных или примесных молекул ЖК, имеющих жесткие фрагменты с локальной симметрией не ниже C_{2v} или D_{2h}, можно ввести ортогональную систему координат, связанную с таким фрагментом.

Направления осей x, y, z этой системы обусловлены элементами симметрии фрагмента. Примером подобного фрагмента может быть 4,4′-замещенное фенильное кольцо [314, 316, 590],



32

плоскость которого совпадает с плоскостью yz. При наличии указанных фрагментов в колебательном или электронном спектре молекулы присутствуют изолированные характеристические полосы поглощения, поляризованные вдоль осей x, y, z с положениями максимумов $\lambda_k (k = x, y, z)$. Для каждой из полос измеряются поляризационные отношения (3.6.49) $N_{qk} (q = 1, 2, 3)$, которые используются для определения элементов

$$S_k = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta_{kn} - 1 \rangle \equiv U_k \qquad (3.6.57)$$

тензора S (3.6.1) по аналогичным (3.6.51) формулам:

$$S_{1k} = \frac{N_{1k} g_{1k} - 1}{N_{1k} g_{1k} + 2}, \quad S_{2k} = 1 - N_{2k} g_{2k}, \quad S_{3k} = \frac{1}{2} (N_{3k} g_{3k} - 1). \qquad (3.6.58)$$

Параметры $g_{qk} = g_q(\lambda_k)$ для каждой полосы находятся по формулам (3.6.52). Выражения для S_{qk} корректны, если силы осцилляторов F_k соответствующих переходов не зависят от анизотропии ориентационного распределения молекул или фазового состояния ЖК. В этом случае использование тождества $\Sigma S_k = 0$ для параметров S_{2k} и S_{3k} даст соотношения

$$\sum\nolimits_k N_{2k} g_{2k} = 3, \quad \sum\nolimits_k N_{3k} g_{3k} = 3. \qquad (3.6.59)$$

При известных фоновых значениях показателей преломления $n_{\parallel,\perp,i} (\lambda_k)$ в (3.6.52) первое из соотношений (3.6.59) является уравнением относительно неизвестного параметра $L_\perp$, а второе — уравнением относительно $L_\parallel$. Решение их позволяет найти параметры $L_{\parallel,\perp}$ непосредственно из экспериментальных данных без дополнительного условия $SpL = 1$, используемого в (3.6.55). Это дает метод экспериментальной проверки условия $SpL = 1$.

Если все три полосы поглощения λ_k хорошо изолированы от влияния ближайших спектральных полос и расположены в той же самой спектральной области с малой дисперсией фоновых величин $n_{\parallel,\perp,i}(\lambda_k)$, то дисперсией параметров $g_q(\lambda)$ можно пренебречь и положить $g_q(\lambda_k) = g_q$ для рассматриваемых полос. Такое приближение достаточно обосновано для полос примесного поглощения в области прозрачности ЖК матрицы, а также для хорошо изолированных полос собственного спектра поглощения ЖК в ИК области, где дисперсия фоновых значений $n_{\parallel,\perp}(\lambda)$ слабая [591]. Тогда из (3.6.59) получаем

$$g_2 = 3(\Sigma N_{2k})^{-1}, \quad g_3 = 3(\Sigma N_{3k})^{-1} \tag{3.6.60}$$

и выражения (3.6.58) можно переписать в следующем виде:

$$S_{2k} = 1 - \frac{3N_{2k}}{\Sigma N_{2k}}, \quad S_{3k} = \frac{1}{2}\left(\frac{3N_{3k}}{\Sigma N_{3k}} - 1\right). \tag{3.6.61}$$

Таким образом, величины $S_{2,3}$, соответствующие корректному учету оптической анизотропии среды и анизотропии локального поля, могут быть получены только из измеряемых параметров $N_{2,3}(\lambda_k)$.

Использование в (3.6.58) выражений для S_{1k} и тождества $\Sigma S_{1k} = 0$ дает уравнение

$$g_{1x}g_{1y}g_{1z} + \frac{g_{1y}g_{1z}}{N_{1x}} + \frac{g_{1x}g_{1z}}{N_{1y}} + \frac{g_{1x}g_{1y}}{N_{1z}} - \frac{4}{N_{1x}N_{1y}N_{1z}} = 0. \tag{3.6.62}$$

Для отмеченных выше условий, когда дисперсией поправки $g_1(\lambda_k)$ можно пренебречь, отсюда следует уравнение

$$g_1^3 + g_1^2\left(\frac{1}{N_{1x}} + \frac{1}{N_{1y}} + \frac{1}{N_{1z}}\right) - \frac{4}{N_{1x}N_{1y}N_{1z}} = 0, \tag{3.6.63}$$

которое имеет один положительный физический корень

$$g_1 = a\left\{2\cos\left[\frac{1}{3}\arccos\left(\frac{b}{a^3} - 1\right)\right] - 1\right\}. \tag{3.6.64}$$

Здесь использованы обозначения

$$a = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{N_{1x}} + \frac{1}{N_{1y}} + \frac{1}{N_{1z}}\right), \quad b = \frac{2}{N_{1x}N_{1y}N_{1z}}. \tag{3.6.65}$$

Измерение дихроичных отношений N_{qk} для каждой из трех рассматриваемых полос позволяет сравнить величину g_1 (3.6.64) с величиной

$$g_1 = g_3/g_2 = (\Sigma N_{2k})(\Sigma N_{3k})^{-1}, \tag{3.6.66}$$

следующей из (3.6.52) и (3.6.60). Для изотропного поглощающего осциллятора или для анизотропного осциллятора в сферически симметричной молекуле имеем $N_{qx} = N_{qy} = N_{qz} = N_q$, и из (3.6.60), (3.6.64) следует известный результат $g_q = 1/N_q$ [273].

Приближению ориентированного газа соответствует $g_{qk} = 1$, и в общем случае при $g_{qk} \neq 1$ имеем

$$\langle\cos^2\theta_{kn}\rangle = \frac{N_{1k}g_{1k}}{N_{1k}g_{1k} + 2} \neq \frac{N_{1k}}{N_{1k} + 2} \equiv C_k. \tag{3.6.67}$$

Следовательно, наблюдаемые экспериментально систематические отклонения $\Sigma C_k \neq 1$ [590, 592—598] для примесных молекул в ЖК и растянутых полимерных пленках с малым двулучепреломлением являются естественным следствием приближения ориентированного газа, принимаемого при расчете параметров C_k. Из правой части выражения (3.6.67) находим

$$3 + 12a + 2b\Sigma N_{1k} = [1 + 6a + 2b(2 + \Sigma N_{1k})]\Sigma C_k. \tag{3.6.68}$$

Полагая здесь $\Sigma C_k = 1$, получаем $1 + 3a = 2b$, что соответствует $g_1 = 1$ в (3.6.63). В случае $\Sigma C_k \neq 1$ имеем $g_1 = 1 + \alpha$ и при $\alpha \ll 1$ можно ограничиться в (3.6.63) учетом линейных по α членов. Тогда подстановка параметра b из (3.6.68) в (3.6.63) дает соотношение

$$g_1 = 1 + B(1 - \Sigma C_k),$$

$$B = \frac{3 + 12a + (1 + 3a)\Sigma N_{1k}}{(3 + 6a)[2 - (1 - \Sigma C_k)(2 + \Sigma N_{1k})]}. \tag{3.6.69}$$

Неравенству $\Sigma C_k > 1$ ($\Sigma C_k < 1$) соответствует неравенство $g_1 < 1$ ($g_1 > 1$). Оба эти типа неравенств для ΣC_k наблюдались экспериментально [590, 592—598]. Можно ожидать линейную зависимость $g_1(\Sigma C_k)$ для фиксированной системы в случае изменения ориентационной упорядоченности молекул в результате изменения температуры (жидкий кристалл) или условий приготовления образца (степени растяжения анизотропной полимерной пленки). В работах [22, 23] была установлена универсальная линейная зависимость $g_1(\Sigma C_k)$ для

разных примесных молекул в разных полимерных и ЖК матрицах с малой оптической анизотропией.

3.6.6. Спектральные аспекты модели Де Жё — Бордевийка

Рассмотрим спектральные следствия этой модели, следуя работе [261]. Согласно (2.4.27), компоненты приведенной поляризуемости сфероидных молекул имеют вид

$$\gamma_q^* = \gamma_q(1 - 4\pi NL_q\gamma_q)^{-1} \quad (q = l, t). \tag{3.6.70}$$

В окрестности изолированного невырожденного внутримолекулярного перехода 0—1 представим γ_q так:

$$\gamma_q(\omega) = \gamma_{bq} + \frac{e^2F_q/m}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \tag{3.6.71}$$

$$F_l = \frac{F}{3}(1 + 2S_\beta), \quad F_t = \frac{F}{3}(1 - S_\beta). \tag{3.6.72}$$

При усреднении по молекулярным ориентациям компоненты $\gamma_{l,t}$ с величинами $F_{l,t}$ из (3.6.72) переходят в компоненты γ_j (3.6.3) с величинами F_j из (3.6.4). Подстановка γ_q в (3.6.70) дает

$$\gamma_q^*(\omega) = \gamma_{bq}^* + \frac{\omega_p^2F_qK_{bq}^2/4\pi N}{\omega_q^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \tag{3.6.73}$$

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 - \omega_p^2F_qL_qK_{bq}, \quad \gamma_{bq}^* = \gamma_{bq}K_{bq} = \gamma_{bq}(1 - 4\pi NL_q\gamma_{bq})^{-1}.$$

Формулы (3.6.9) и (3.6.73) внешне схожи между собой, однако ω_q не зависит от фазового состояния ЖК. Подставив γ_q^* из (3.6.72) и (3.6.73) в (2.4.27), имеем следующие выражения:

$$\varepsilon_\parallel(\omega) = \varepsilon_{b\parallel} + \frac{\omega_p^2}{3}\left[\frac{F_lK_{bl}^2(1 + 2S)}{\omega_l^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} + \frac{2F_tK_{bt}^2(1 - S)}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}\right],$$

$$\varepsilon_\perp(\omega) = \varepsilon_{b\perp} + \frac{\omega_p^2}{3}\left[\frac{F_lK_{bl}^2(1 - S)}{\omega_l^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} + \frac{F_tK_{bt}^2(2 + S)}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}\right]. \tag{3.6.74}$$

Для изотропной фазы, пренебрегая изменением ω_p, получаем

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_{bi} + \frac{\omega_p^2}{3}\left[\frac{F_lK_{bl}^2}{\omega_l^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} + \frac{2F_tK_{bt}^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}\right]. \tag{3.6.75}$$

Пользуясь изложенной выше схемой, можно найти коэффициенты поглощения $\alpha_j(\omega)$ в мезофазе и изотропной жидкости, причем максимумы ω_{mq} полос поглощения не совпадают с положением резонансных частот ω_q.

Рассмотрим некоторые частные случаи. При $\beta = 0$ и $F_t = 0$ все компоненты $\varepsilon_{\parallel,\perp,i}$ резонируют на одной частоте ω_l, однако максимумы поляризованных компонент полосы поглощения при выполнении неравенства $\omega_p^2F_lK_{bl}^2C_{lj} < \Gamma\omega_l\varepsilon_{bj}$ находятся на частотах

$$\omega_{lj} = \omega_1 - \frac{\omega_p^2FL_lK_{bl}}{2\omega_1}\left(1 - \frac{C_{lj}K_{bl}}{4L_l\varepsilon_{bj}}\right), \tag{3.6.76}$$

где $C_{l\parallel} = (1 + 2S)/3$, $C_{l\perp} = (1 - S)/3$, $C_{li} = 1/3$. Температурная зависимость ω_{lj} обусловлена изменением параметров C_{lj} и ε_{bj}. Различие в значениях C_{lj} приводит к соотношению $\omega_{l\parallel} > \omega_{l\perp}$. В рамках модели эффективного локального поля это соответствует большой анизотропии тензоров L и f и отрицательным значениям $\Delta\omega$ (3.6.34), что согласуется с результатами анализа табл. 3.3.

Как следует из (3.6.74) и (3.6.75), интегральные коэффициенты поглощения α_j (или оптические плотности) в поляризованных компонентах спектра связаны с теми же в модели ориентированного газа соотношением

$$\alpha_j = \frac{K_{bl}^2}{n_{bj}}\alpha_{gj}. \tag{3.6.77}$$

В результате поправочные факторы g_q (3.6.52) имеют вид

$$g_1 = \frac{n_\parallel}{n_\perp}, \quad g_2 = \frac{n_\perp\rho_l}{n_t\rho}, \quad g_3 = \frac{n_\parallel\rho_l}{n_t\rho} \tag{3.6.78}$$

и соответствуют приближению $f_\parallel = f_\perp = f_i$ в рамках модели эффективного локального поля. Отметим, что в изотропном приближении $f \neq f_i$. Поправки (3.6.78) приводят к нефизическому различию параметров U_q, найденных из дихроичных отношений N_q (3.6.49), и заниженным значениям U_q в сравнении с данными независимых изме-

рений. Кроме того, здесь обнаруживается внутреннее противоречие модели, так как найденные значения $\Delta\gamma$ (табл. 3.3) и соотношение частот $\omega_{l\parallel\perp}$ соответствуют большой анизотропии эффективного тензора f.

При $0 < \beta < 90^\circ$ имеются две резонансные частоты $\omega_{l,t}$ и по две линии поглощения в каждой компоненте поляризованного спектра ЖК и в спектре изотропной жидкости. Причем, как видно из (3.6.72) и (3.6.74), соотношение величин $\alpha_j(\omega_{lj})$ и $\alpha_j(\omega_{tj})$ зависит от $j = \parallel, \perp, i$ и угла β. Дублетное расщепление полосы поглощения в каждой компоненте j противоречит исходному предположению о невырожденности рассматриваемого внутримолекулярного перехода, а также эксперименту, поскольку для таких переходов конденсация газа анизотропных молекул в изотропную жидкость приводит лишь к смещению и неоднородному уширению полос поглощения.

Наконец, при $\beta = 90^\circ$ и $F_l = 0$ все компоненты $\varepsilon_{\parallel\perp,i}$ резонируют на одной частоте ω_t, а максимумы поляризованных компонент полосы поглощения при $\omega_p^2 F_t K_{bt}^2 C_{tj} < \Gamma\omega_t\varepsilon_{bj}$ находятся на частотах

$$\omega_{tj} = \omega_1 - \frac{\omega_p^2 F L_t K_{bt}}{4\omega_1}\left(1 - \frac{C_{tj}K_{bt}}{4L_t\varepsilon_{bj}}\right), \qquad (3.6.79)$$

где $C_{t\parallel} = 2(1 - S)/3$, $C_{t\perp} = (2 + S)/3$, $C_{ti} = 1/3$. Теперь выполняется неравенство $\omega_{t\perp} > \omega_{t\parallel}$, что противоположно следствиям модели эффективного локального поля и рис. 3.11, *а*. В формуле (3.6.77) теперь вместо K_{bl} стоит K_{bt}, а выражения для g_q (3.6.78) остаются неизменными, что приводит к нефизическим следствиям.

Таким образом, анализ спектральных аспектов различных моделей локального поля — удобный метод выяснения степени адекватности последних. Важно отметить, что корректное получение поправок на локальное поле к положению и интенсивности полос поглощения и проверка требований 1—3 п. 2.10 возможны лишь при наличии явной зависимости тензора f от ε или γ либо зависимости $\varepsilon(\gamma)$. В этом отношении поучителен пример молекулярно-статистической теории диэлектрической проницаемости ЖК [267, 429].

3.6.7. Спектральные аспекты молекулярно-статистической теории диэлектрической проницаемости жидких кристаллов

В рамках теории [267, 429] связь компонент $\varepsilon_j(\omega)$ частотно-зависимого тензора диэлектрической проницаемости нематиков и компонент $\gamma_j(\omega)$ поляризуемости дается формулами (2.7.1) и (2.7.2). Как и

ранее, будем следовать работе [261] и рассматривать внутримолекулярный изолированный невырожденный переход 0—1, дипольный момент которого ориентирован под углом β относительно продольной оси одноосной молекулы. Подставив компоненты $\gamma_j(\omega)$ в форме (3.6.3) и компоненты $\gamma_q(\omega)$ в форме (3.6.71) в формулы (2.7.1), (2.7.2), получим

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{\omega_p^2 f_{bj}[F_j(\varepsilon_{bj} + 2) - P_j(\varepsilon_{bj} - 1)]/3}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \qquad (3.6.80)$$

$$\omega_j^2 = \omega_1^2 - \frac{1}{3}\omega_p^2 f_{bj}(F_j - P_j), \qquad (3.6.81)$$

где ε_{bj} даются формулами (2.7.1) с компонентами γ_{bq} и λ_{bj}, причем λ_{bj} связаны с компонентами γ_{bq} формулами (2.7.2). Тензор f_{bj} имеет форму (2.1.12), в которой компоненты L_{bj} вида (2.7.4) зависят от γ_{bq} через параметр $\varkappa_b$. Компоненты P_j определяются выражениями

$$P_\parallel = 2W[F_l(1 + 2S) - F_t(1 - S)],$$
$$P_\perp = W[2F_l(1 - S) - F_t(2 + S)], \qquad (3.6.82)$$

компоненты F_j и F_q — соответственно формулами (3.6.4) и (3.6.72).

Соотношения (3.6.80), (3.6.81) существенно отличаются от (3.6.8) и (3.6.9), хотя исходные выражения (2.7.1), (2.7.2) формально могут быть сведены к виду (2.1.13) с эффективными параметрами L_j (2.7.4). Это свидетельствует о невозможности сравнения величин L_j, полученных из экспериментальных спектральных данных в рамках модели эффективного локального поля [306, 309, 312, 313], с величинами L_{bj} (2.7.4), фигурирующими в молекулярно-статистической теории [267, 270, 429]. Соотношения (3.6.80), (3.6.81) совпадают с (3.6.8), (3.6.9) в случае $S \neq 1$ при $W = 0$, $L_j = L_{bj} = 1/3$ и $f_{bj} = (\varepsilon_{bj} + 2)/3$ либо в случае $S = 1$, когда выражения (2.1.13) и (2.7.1) эквивалентны.

При выполнении условия $\omega_p^2 f_{bj}[F_j(\varepsilon_{bj} + 2) - P_j(\varepsilon_{bj} - 1)] \leqslant 3\Gamma\omega_j\varepsilon_{bj}$ для не слишком сильной полосы поглощения максимумы ее поляризованных компонент расположены на частотах

$$\omega_{mj} = \omega_1 - \frac{\omega_p^2 f_{bj}(F_j - P_j)}{6\omega_1}\left[1 - \frac{F_j(\varepsilon_{bj} + 2) - P_j(\varepsilon_{bj} - 1)}{4\varepsilon_{bj}(F_j - P_j)}\right]. \qquad (3.6.83)$$

При типичных значениях $m = 4$, $S = 0.5$ и $\beta = 0$ получаем $P_\parallel/F_\parallel = 0.4$ и $P_\perp/F_\perp = 0.1$, причем в зависимости от величины ε_{bj} могут

наблюдаться случаи $\omega_{m\parallel} > \omega_{m\perp}$ и $\omega_{m\parallel} < \omega_{m\perp}$, как и в модели эффективного локального поля (3.6.34).

Для интегральных интенсивностей полос поглощения в поляризованных компонентах спектра вместо (3.6.48) теперь имеем

$$\mathrm{Const} D_j = \rho \frac{f_{bj}}{n_{bj}} [F_j(\varepsilon_{bj} + 2) - P_j(\varepsilon_{bj} - 1)], \qquad (3.6.84)$$

откуда можно получить формулы для N_q, например:

$$N_1 = \frac{f_{b\parallel} n_{b\perp}}{f_{b\perp} n_{b\parallel}} \cdot \frac{F_\parallel(\varepsilon_{b\parallel} + 2) - P_\parallel(\varepsilon_{b\parallel} - 1)}{F_\perp(\varepsilon_{b\perp} + 2) - P_\perp(\varepsilon_{b\perp} - 1)}. \qquad (3.6.85)$$

Поскольку компоненты f_{bj} явно зависят от S через параметры L_{bj} (2.7.4), уравнения типа (3.6.85) для N_q являются кубическими уравнениями относительно S и содержат три неизвестных параметра: W, $\varkappa_b$ и β. Использование двух дихроичных отношений, скажем N_1 и N_2, и условия $S_1 = S_2$ даже при известном β оказывается недостаточным для определения параметров W и $\varkappa_b$ из экспериментальных данных. Кроме того, в уравнении (3.6.85) при известных W, β и n_{bj} остается неизвестным молекулярный параметр $\varkappa_b$, что вносит неопределенность в значения S, получаемые из спектральных данных в рамках обсуждаемой модели.

Результаты проведенного в двух последних разделах анализа подтверждают отсутствие прямой связи между соотношением (2.1.13) в области прозрачности ЖК и соотношением (3.6.39) в области внутримолекулярного поглощения. Например, в рамках модели Де Жё — Бордевийка при $\beta = 0$ выполняется соотношение (3.6.77), аналогичное (3.6.39), хотя выражения для ε_j (2.4.27) формально не сводятся к (2.1.13). И наоборот, в рамках молекулярно-статистического подхода [267, 429] выражения для ε_j (2.7.1) формально сводятся к (2.1.13), но соотношение (3.6.39) не выполняется. Следовательно, использование (2.1.13) без конкретизации зависимости $f(\varepsilon, \gamma)$ не позволяет получить явный вид поправок на локальное поле к дихроизму и параметру порядка.

Таким образом, среди рассмотренных моделей только приближение эффективного локального поля позволяет применять одну и ту же форму тензора f (2.1.12) с фиксированным частотно-независимым тензором L для интерпретации экспериментов по рефрактометрии в области прозрачности ЖК и по абсорбционной спектроскопии в области внутримолекулярных резонансов.

3.6.8. Сравнение с экспериментом

В качестве иллюстрации приведенных выше заключений рассмотрим применение модели эффективной лорентцевой полости (п. 2.4.2) к учету анизотропии локального поля при определении параметра порядка S из дихроизма полос ИК поглощения для гомологов nCB ряда 1 [364, 391]. В эксперименте на образцах с однородной гомеотропной ориентацией молекул измерялся дихроизм N_2 (3.6.49) изолированной интенсивной полосы ИК поглощения, относящейся к характеристическому валентному колебанию связи C ≡ N, ориентированной вдоль длинной оси ароматического молекулярного остова. Для данного колебания параметр $U = S_c$ характеризует ориентационную упорядоченность молекулярных остовов. При полуширине $\Gamma = 10$ см$^{-1}$ исследуемая полоса поглощения с максимумом $\nu = 2224$ см$^{-1}$ отстоит от ближайших полос ИК спектра nCB на 300—500 см$^{-1}$. Фоновые значения n_{bj} в области данной полосы обусловлены в основном электронными резонансами и находятся экстраполяцией по дисперсионным формулам, хорошо описывающим эксперимент во всей видимой и ближней УФ областях спектра [312, 315, 391, 484, 485, 599, 600]. Экстраполированные в ИК область значения n_j хорошо согласуются с измеренными методом клина [599].

Температурные зависимости компонент $L_{\parallel,\perp}$ для nCB, найденные по формулам (2.4.2), (2.4.4) из данных табл. 2.1 и двулучепреломления [364, 493, 545], приведены на рис. 3.13. Зависимость $L_\perp(\Delta T)$ для 6CB совпадает с той же для 5CB. Значения $L_\perp(\Delta T)$ для nCB отражают зависимость $L_\perp(n)$ от номера гомолога при фиксированном значении ΔT и изменение $L_\perp$ при фазовом переходе нематик — смектик A в 8CB вследствие изменения параметра ориентационного порядка молекул S, индуцированного их трансляционным упорядочением в смектической фазе. Предпереходное возрастание S и Δn в нематической фазе вблизи T_{NA}, обусловленное смектическими флуктуациями, прослеживается в соответствующем изменении $L_\perp$. Температурные зависимости абсолютных значений S_c, рассчитанных по формулам (2.1.12), (3.6.51) и (3.6.52), представлены на рис. 3.13 и 3.14.

Для 5CB и 7CB значения S_c во всем интервале нематической фазы согласуются с данными независимых методов ЯМР и магнитных измерений, а также с полученными в работах [151, 315, 317] из ИК дихроизма той же полосы поглощения при планарной ориентации молекул в ячейке. Однако в работе [317] для определения параметров $\tau(\Delta T)$ для 5CB вместо выражения (2.4.4) использовалась формула

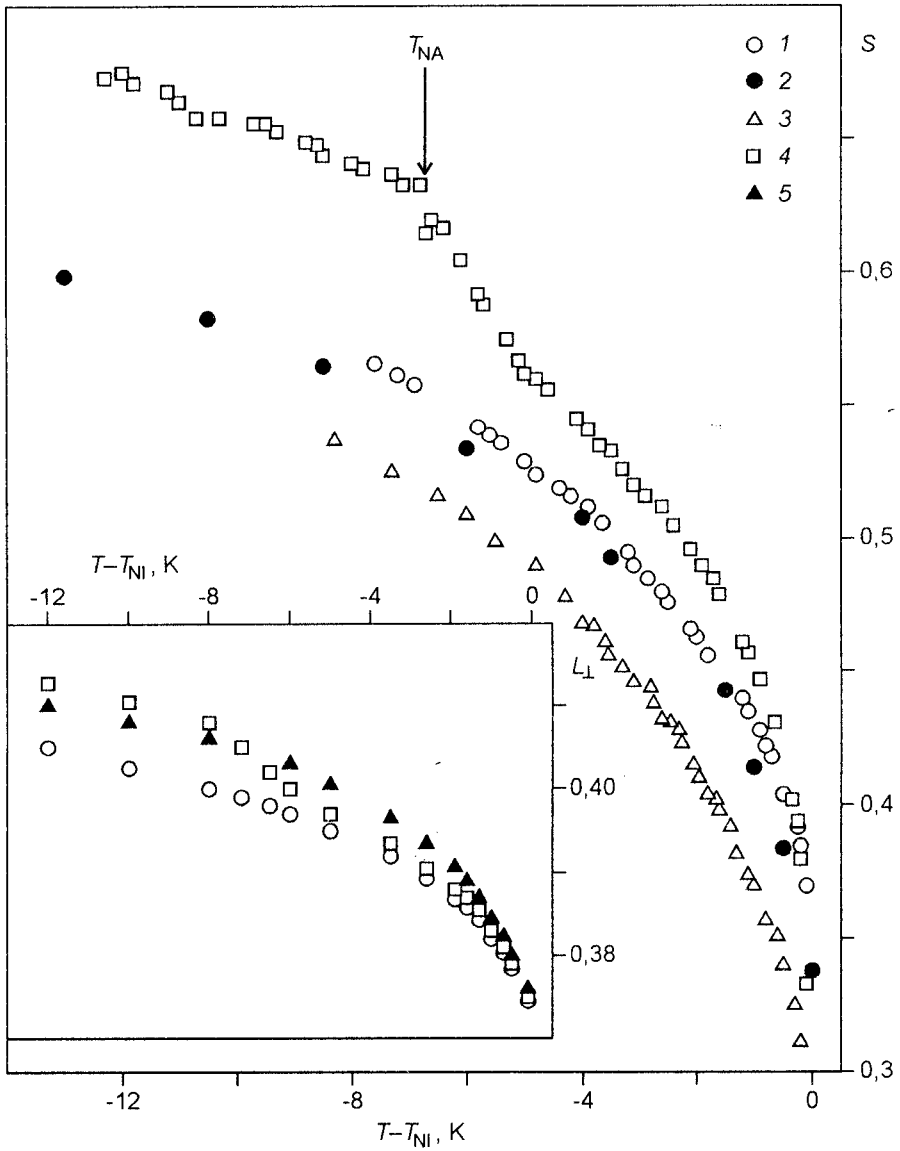


Рис. 3.13. Температурные зависимости параметра ориентационного порядка молекулярных остовов S_c для ЖК 5CB (*1*, *2*), 6CB (*3*) и 8CB (*4*), полученные из данных ИК дихроизма с учетом анизотропии локального поля [391] и методом ЯМР (*2*) [401, 601].

T_{NA} — температура фазового перехода N—S_A. На вставке — температурные зависимости компоненты $L_\perp$ тензора Лорентца для 5CB (*1*), 7CB (*5*) и 8CB (*4*).

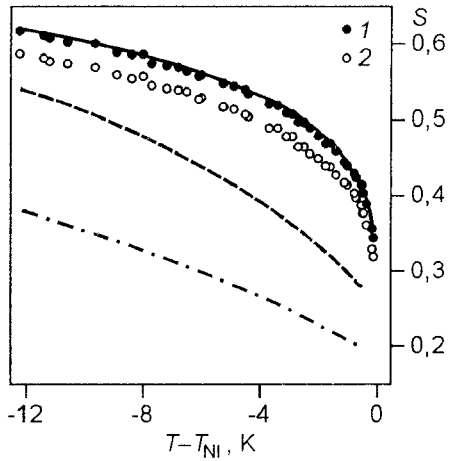


Рис. 3.14. Температурные зависимости параметра порядка S в нематической фазе 7CB, полученные разными методами: из ИК дихроизма N_2 [391] с учетом (*1*) и без учета (*2*) анизотропии локального поля.

Сплошная линия — интерполяция данных [603] по измерению диамагнитной анизотропии; штриховая и штрихпунктирная — интерполяция данных [409] по диэлектрической анизотропии, обработанных соответственно в изотропном приближении и с учетом анизотропии локального поля в рамках модели сферической полости Онзагера (2.4.22) [409].

$\tau = \tau_0 S$, где значения $S = S_1$ определялись из дихроизма N_1 посредством следующей итерационной процедуры. Значение $S^{(0)}$, полученное по (3.6.51) в нулевом приближении $g_1^{(0)} = 1$, дает параметр $\tau^{(1)}$, а его подстановка в (3.6.52) — величину $g_1^{(1)} \neq 1$, использование которой в (3.6.51) приводит к значению $S^{(1)}$. Повторение этой процедуры определяет параметры $\tau^{(2)}$, $g_1^{(2)}$ и $S^{(2)}$. Ряд величин $S^{(n)}$ быстро сходится, и при $n > 4$ отношение $[S^{(n)} - S^{(n-1)}]/S^{(n)} < 10^{-3}$. Такая процедура дает взаимосогласованные значения τ и S, не требуя измерения двулучепреломления. Для обсуждаемых ЖК обе используемые процедуры расчета $L_{\parallel,\perp}$ удовлетворяют требованию 2 (п. 2.10) и системе уравнений (3.6.55).

Для смектической A фазы 8CB приведенные на рис. 3.13 значения S_c при $\Delta T = 15^\circ$ соответствуют рентгеновским данным $S \approx 0.7$ [398]. В нематической фазе 8CB вблизи перехода N—S_A наблюдается сильное предпереходное возрастание параметра S_c. Скачок $\Delta S_c \approx 0.01$ в точке перехода T_{NA} указывает на слабый фазовый переход первого рода. Этот переход исследовался в работах [493, 602] по изменению двулучепреломления Δn. Поскольку для гомологов nCB с большой анизотропией поляризуемости молекулярного остова $\Delta\gamma_c$ относительный вклад цепей в $\Delta\gamma_m$ и Δn мал (п. 3.5), относительные изменения Δn и ΔS_c при переходе N—S_A должны быть близки [63]. Из данных работ [493] и [602] получаем соответственно $\Delta S \approx 0.015$ и 0.006, что близко к результатам спектрального метода.

Из рис. 3.14 видно, что при гомеотропной ориентации молекул поправка на анизотропию Δf к параметру порядка S_i мала и приращение $\Delta S = S - S_i$ слабо зависит от температуры, так как в (3.6.53)

с ростом S_{2i} увеличение $|\Delta f| \sim S$ компенсируется уменьшением $(1 - S_{2i})$. Для параметров S_1 и S_3 приращение ΔS за счет анизотропии Δf увеличивается с ростом S. Использование дихроизма N_2 полос поглощения, лежащих в видимой и УФ областях спектра, где $|\Delta f|$ уменьшается, позволяет получать достаточно точные абсолютные значения S даже в изотропном приближении.

Значения S для 7CB, полученные в изотропном приближении из диэлектрической анизотропии [409], согласуются с найденными в том же приближении из рефрактометрических данных в работе [545], но значительно ниже истинных. Учет анизотропии локального поля в рамках модели сферической полости Онзагера по формулам (2.4.22) приводит к еще более низким значениям S [409], что согласуется с (3.6.53), так как для оптической области частот формулы (2.4.10), (2.4.22) приводят к модели (2.4.1) с большой анизотропией $\Delta f > 0$ и отрицательным поправкам к S_{qi}. Совпадение спектральных данных по S_c с независимыми измерениями во всей области мезофазы свидетельствует о незначительной величине корреляционных поправок к среднеполевому поведению L, даваемому формулами (2.3.18), (2.4.4).

3.7. Смешивание молекулярных возбуждений за счет эффектов локального поля

Среди эффектов локального поля в спектроскопии конденсированных сред наиболее полно изучен аспект проблемы, связанный с положением, интенсивностью и формой изолированных полос собственного или примесного поглощения [21, 243—248, 257, 604, 605]. Проявление эффектов локального поля в спектральной области, включающей совокупность собственных полос поглощения, выяснено в гораздо меньшей степени [245, 257, 606—608]. Одним из таких эффектов является смешивание возбужденных состояний среды. Смешивание состояний без учета затухания рассматривалось в рамках различных подходов в области электронных [246—248, 609—611] и фононных спектров молекулярных кристаллов [612—615], а также с учетом затухания в области фононных спектров ионных кристаллов [615—617]. Важность смешивания молекулярных возбуждений была показана и при анализе оптических свойств изолированных молекулярных агрегатов [618—621]. Степень смешивания за счет эффектов локального поля существенно зависит от структуры среды, которая для отмеченных объектов (и изотропных сред) является фиксированной. Изменение смешивания молекулярных возбуждений при изменении термодинамических параметров этих сред может проявиться лишь в области структурных фазовых переходов.

Ситуация радикально изменяется при переходе к ЖК с большой амплитудой изменения параметров порядка в узких температурных интервалах существования отдельных фаз. Это приводит к сильной зависимости эффектов смешивания молекулярных возбуждений от термодинамических параметров и обратному влиянию эффектов смешивания на устойчивость и термодинамику ЖК фаз. Существенная трансформация спектра электронных возбуждений за счет эффектов локального поля даже в изотропных кристаллах [607, 608] указывает на актуальность анализа этих эффектов в низкочастотной области колебательного спектра анизотропных ЖК. Это связано с открытием одноосных нехиральных сегнетоэлектрических смектиков S_X [556, 557, 622], для которых поправки на локальное поле к дихроизму полос ИК поглощения оказались аномально большими. Но даже их учет в рамках изложенной процедуры не устраняет нефизических значений параметров ориентационного порядка для отдельных молекулярных фрагментов [556]. К тому же для целого ряда нематиков и смектиков А со средней и малой анизотропией локального поля известно аномальное различие дихроизма изолированных ИК полос, относящихся к разным молекулярным колебаниям с одинаковой поляризацией относительно молекулярных осей [316, 317, 623, 624]. Тонкие особенности проявления такого эффекта в разных объектах [316] не имели объяснения.

Решение этих вопросов было дано в работе [375], которой мы будем следовать в дальнейшем изложении. В ней исследовано смешивание дипольно-активных молекулярных возбуждений в одноосных ЖК в рамках классической многоосцилляторной модели молекул с учетом и без учета затухания молекулярных резонансов. В качестве универсального механизма смешивания рассматривается связь осцилляторов через действующее на каждую молекулу эффективное локальное поле, в которое (через диэлектрическую проницаемость среды) дают вклад все осцилляторы.

3.7.1. Диэлектрическая проницаемость ЖК в области близких молекулярных резонансов

Рассмотрим одноосный ЖК нематического или смектического А типа со слабой амплитудой волны плотности смектических слоев. Молекулы считаются одноосными или двуосными со свободным вращением вокруг их продольных осей l. Компоненты молекулярной поляризуемости $\gamma_j(\omega)$, перенормированные статическими межмолекулярными взаимодействиями в ЖК, имеют вид

$$\gamma_j(\omega) = \gamma_{bj} + \frac{\omega_p^2}{4\pi N}\sum_{k=1}^{r}\frac{F_{kj}}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_k}, \qquad (3.7.1)$$

где γ_{bj} — фоновое значение поляризуемости, обусловленное всеми молекулярными резонансами, лежащими вне рассматриваемой группы из r близких резонансов,

$$F_{k\parallel} = \frac{F_k}{3}(1 + 2SS_{\beta k}), \quad F_{k\perp} = \frac{F_k}{3}(1 - SS_{\beta k}), \qquad (3.7.2)$$

F_k — сила осциллятора перехода, $S_{\beta k} = (3\cos^2\beta_k - 1)/2$, β_k — угол между направлением дипольного момента k-го молекулярного перехода и продольной осью молекулы l. Выражения для компонент f_j и ε_j имеют вид (2.1.12), (2.1.13). Для типичных одноосных термотропных смектиков А с модулем параметра смектического порядка $|\psi| \ll 1$ можно пренебречь модуляцией $\varepsilon_j(Z)$ вдоль нормали $Z \parallel \mathbf{n}$ к смектическим слоям, и формулы (2.1.12), (2.1.13) имеют тот же вид, что и для нематиков. Влияние смектического упорядочения на параметры $\varepsilon_j(S)$, $L_j(S)$ и $F_{kj}(S)$ проявляется через зависимость [85]

$$S = S_N + C\chi|\psi|^2. \qquad (3.7.3)$$

где $S_N = S(|\psi| = 0)$, $C = \text{Const}$, χ — продольная восприимчивость нематической фазы [85]. Основанием для такой аппроксимации параметра $L_j(S)$ может служить ее экспериментальное подтверждение при фазовом переходе нематик — смектик A_d [312], а также совпадение экспериментальных значений $L_j(S)$ в нематиках и смектиках A_1 [63] для ароматических молекулярных остовов и концевых фрагментов алифатических цепей. Однако для не обсуждаемых здесь объектов с $|\psi| \approx 1$ типа ленгмюровских пленок с сильной модуляцией $\varepsilon_j(Z)$ и $f_j(Z)$ [625, 626] выражения (2.1.12), (2.1.13) должны быть соответствующим образом модифицированы.

Введение фоновых величин ε_{bj} и f_{bj} аналогично (2.1.12), (2.1.13) позволяет выразить через них компоненту γ_{bj} аналогично компоненте $\gamma_j(\omega)$. Подстановка этих выражений в (3.7.1) дает

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{\omega_p^2 f_{bj}^2 \sum_k F_{kj}\prod_{n\neq k}(\omega_n^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_n)}{\prod_k(\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_k) - a_j\sum_k F_{kj}\prod_{n\neq k}(\omega_n^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_n)}, \qquad (3.7.4)$$

где $a_j = \omega_p^2 f_{bj} L_j$. Отсутствию взаимной связи осцилляторов через локальное поле соответствует $L_j = a_j = 0$ и следующее выражение:

$$\varepsilon_{0j}(\omega) = \varepsilon_{bj} + \omega_p^2\sum_k \frac{F_{kj}}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_k}. \qquad (3.7.5)$$

Действительные и мнимые части компонент $\varepsilon_j(\omega)$ и $\varepsilon_{0j}(\omega)$ связаны соотношениями

$$\varepsilon_j' = \varepsilon_{bj} + \frac{f_{bj}^2\{\varepsilon_{0j}' - \varepsilon_{bj} - L_j f_{bj}[(\varepsilon_{0j}' - \varepsilon_{bj})^2 + (\varepsilon_{0j}'')^2]\}}{[1 - L_j f_{bj}(\varepsilon_{0j}' - \varepsilon_{bj})]^2 + (L_j f_{bj}\varepsilon_{0j}'')^2}, \qquad (3.7.6)$$

$$\varepsilon_j'' = \varepsilon_{0j}'' f_{bj}^2\{[1 - L_j f_{bj}(\varepsilon'_{0j} - \varepsilon_{bj})]^2 + (L_j f_{bj}\varepsilon_{0j}'')^2\}^{-1}. \qquad (3.7.7)$$

При $L_j = 1/3$ и $\varepsilon_{bj} = f_{bj} = 1$ эти формулы переходят в полученные ранее для кубического кристалла [607]. Из (3.7.5) получаем

$$\varepsilon_{0j}' = \varepsilon_{bj} + \omega_p^2\sum_n \frac{F_{nj}(\omega_n^2 - \omega^2)}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma_n^2},$$

$$\varepsilon_{0j}'' = \sum_n \frac{\omega_p^2\omega\Gamma_n F_{nj}}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma_n^2}. \qquad (3.7.8)$$

Отсюда можно сделать несколько общих заключений о различии спектров $\varepsilon_j''(\omega)$ и $\varepsilon_{0j}''(\omega)$. Как и для рассмотренного выше случая $r = 1$, наличие $\varepsilon_{bj} \neq 1$ и $f_{bj} \neq 1$ приводит к изменению интенсивности отдельных полос спектра $\varepsilon_j''(\omega)$. Наличие близких полос обусловливает различие $\varepsilon_{0j}'(\omega)$ и ε_{bj} и дополнительное перераспределение интенсивности полос в спектре $\varepsilon_j''(\omega)$ по сравнению со спектром $\varepsilon_{0j}''(\omega)$. Так, при выполнении неравенств $[1 - L_j f_{bj}(\varepsilon_{0j}' - \varepsilon_{bj})] \gg L_j f_{bj}\varepsilon_{0j}''$, $\varepsilon_{0j}' > \varepsilon_{bj}$ будет выполняться неравенство $\varepsilon_j''(\omega) > (f_{bj})^2\varepsilon_{0j}''(\omega)$. Это справедливо для низкочастотной окрестности отдельных полос спектра $\varepsilon_{0j}''(\omega)$ и низкочастотных полос всего спектра $\varepsilon_{0j}''(\omega)$ в целом. При $\varepsilon_{0j}' < \varepsilon_{bj}$, что характерно для высокочастотной окрестности отдельных полос спектра $\varepsilon_{0j}''(\omega)$ и высокочастотных полос всего спектра $\varepsilon_{0j}''(\omega)$ в целом, будет выполняться $\varepsilon_j''(\omega) < (f_{bj})^2\varepsilon_{0j}''(\omega)$, причем для наиболее высокочастотных полос возможно $\varepsilon_j''(\omega) < \varepsilon_{0j}''(\omega)$. Следствием этого является изменение формы и смещение отдельных полос спектра $\varepsilon_j''(\omega)$ в низкочастотную область относительно соответствующих им полос спектра $\varepsilon_{0j}''(\omega)$, а также рост (уменьшение) амплитуды изменения $\varepsilon_j'(\omega)$ в области низкочастотных (высокочастотных) резонансов.

Из формул обратного преобразования

$$\varepsilon'_{0j} = \varepsilon_{bj} + \frac{L_j(\varepsilon''_j)^2 + (\varepsilon'_j - \varepsilon_{bj})[1 + L_j(\varepsilon'_j - 1)]}{f_{bj}\{(L_j\varepsilon''_j)^2 + [1 + L_j(\varepsilon'_j - 1)]^2\}}, \qquad (3.7.9)$$

$$\varepsilon''_{0j} = \varepsilon''_j\{(L_j\varepsilon''_j)^2 + [1 + L_j(\varepsilon'_j - 1)]^2\}^{-1} \qquad (3.7.10)$$

наибольший интерес представляет вторая, позволяющая восстановить функцию $\varepsilon''_{0j}(\omega)$ по экспериментальным зависимостям $\varepsilon'_j(\omega)$ и $\varepsilon''_j(\omega)$ без наличия информации о величине ε_{bj}. Однако при $r > 1$ соотношения (3.7.7) и (3.7.10) не дают возможности отделить эффекты, обусловленные резонансным взаимодействием идентичных осцилляторов на разных молекулах, от эффектов смешивания молекулярных возбуждений, обусловленных взаимодействием различных осцилляторов через локальное поле. Как будет показано далее, эффекты смешивания могут быть не только сравнимы, но и гораздо более сильны, чем эффекты резонансных взаимодействий. При наличии нескольких близких полос спектра независимо от их природы соотношения (3.7.7) и (3.7.10), вообще говоря, неприменимы к анализу причин таких эффектов, как расщепление поляризованных полос поглощения ЖК или экситонных полос поглощения молекулярных кристаллов в области серии близких вибронных полос, смещение близких вибронных полос, смещение близких полос поглощения при фазовых переходах, изменение относительной интенсивности и формы полос.

3.7.2. Смешивание молекулярных возбуждений без учета затухания

При $\Gamma_k = 0$ квадраты частот $(\overline{\omega}^2_{kj})$ поперечных нормальных оптических возбуждений системы взаимодействующих молекулярных осцилляторов являются корнями уравнения

$$\prod_k (\omega_k^2 - \omega^2) - a_j \sum_k F_{kj} \prod_{n \neq k} (\omega_n^2 - \omega^2) = 0 \qquad (3.7.11)$$

и по теореме Виета удовлетворяют правилу сумм

$$\sum_k \overline{\omega}^2_{kj} = \sum_k \omega^2_{kj}. \qquad (3.7.12)$$

Здесь отличие частот

$$\omega^2_{kj} = \omega^2_k - a_j F_{kj} \qquad (3.7.13)$$

от ω^2_k обусловлено резонансным взаимодействием идентичных осцилляторов k-го типа на разных молекулах. Каждая из частот $\overline{\omega}_{kj}$ определяется взаимодействием всех r осцилляторов всех молекул ЖК. Уравнение (3.7.11) можно представить в эквивалентной форме

$$\overline{\omega}^2_{kj} = \omega^2_k - a_j F_{kj} f^{(k)}_{bj}(\overline{\omega}_{kj})/f_{bj}, \qquad (3.7.14)$$

где фоновая компонента $f^{(k)}_{bj}(\omega)$ для k-го резонанса выражается в форме (2.1.12) через функцию

$$\varepsilon^{(k)}_{bj}(\omega) = \varepsilon_{bj} + \omega_p^2 f^2_{bj} \sum_{n \neq k} \frac{F_{nj}}{\omega_n^2 - \omega^2} \left[1 - a_j \sum_{n \neq k} \frac{F_{nj}}{\omega_n^2 - \omega^2}\right]^{-1}. \qquad (3.7.15)$$

Так как $f^{(k)}_{bj}(\overline{\omega}_{kj}) > 0$, то $\omega_k > \overline{\omega}_{kj}$ для всех k. Вместе с тем из выражения

$$f^{(k)}_{bj}(\omega) = f_{bj}\left[1 - a_j \sum_{n \neq k} \frac{F_{nj}}{\omega_n^2 - \omega^2}\right]^{-1} \qquad (3.7.16)$$

и формул (3.7.13), (3.7.14) следует, что при переходе от низкочастотных к высокочастотным резонансам неравенства $f^{(k)}_{bj}(\overline{\omega}_{kj}) > f_{bj}$ и $\omega_{kj} > \overline{\omega}_{kj}$ изменяются на обратные. Если значения ω_k и $\overline{\omega}_{kj}$ пронумерованы в порядке их возрастания, то при $k \geqslant 2$ изменение частот $\overline{\omega}_{kj}$ ограничено интервалами $\omega_k > \overline{\omega}_{kj} > \omega_{k-1}$ и незначительно в случае плотного спектра ω_k. Максимальное снижение испытывает одна частота $\overline{\omega}_{1j}$, и этот коллективный эффект смешивания молекулярных возбуждений усиливается с ростом числа смешиваемых состояний в результате роста $f^{(1)}_{bj}(\overline{\omega}_{1j})$ в (3.7.14). Суммирование левых и правых частей (3.7.13) и (3.7.14) по k дает с учетом (3.7.12) следующие выражения:

$$\sum_k F_{kj}\left[f^{(k)}_{bj}(\overline{\omega}_{kj}) - f_{bj}\right] = 0, \quad \sum_k F_{kj}\left[\varepsilon^{(k)}_{bj}(\overline{\omega}_{kj}) - \varepsilon_{bj}\right] = 0. \qquad (3.7.17)$$

Записывая знаменатель дробно-рациональной функции (3.7.4) при $\Gamma_k = 0$ в виде произведения $\Pi_k(\overline{\omega}^2_{kj} - \omega^2)$, разложим эту функцию на простые дроби

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + \omega_p^2 f^2_{bj} \sum_k \frac{\Phi_{kj}}{\overline{\omega}^2_{kj} - \omega^2}. \qquad (3.7.18)$$

Выражения (3.7.15) и (3.7.17) отвечают на дискуссионный вопрос [617] о выборе фонового значения $\varepsilon_{bj}^{(k)}(\overline{\omega}_{kj})$ в (3.7.18). Из второго соотношения (3.7.17) следует, вообще говоря, неправомерность обычного отождествления величины $\varepsilon_{bj}^{(k)}(\overline{\omega}_{kj})$ с суммой

$$\varepsilon_{bj} + \omega_p^2 f_{bj}^2 \sum_{n\neq k} \frac{\Phi_{nj}}{\overline{\omega}_{nj}^2 - \overline{\omega}_{kj}^2},$$

так как это должно было бы приводить к соотношению

$$\sum_k F_{kj} \sum_{n\neq k} \frac{\Phi_{nj}}{\overline{\omega}_{nj}^2 - \overline{\omega}_{kj}^2} = 0,$$

которое строго выполняется только при $\Phi_{kj} = F_{kj}$, т.е. в отсутствие смешивания молекулярных возбуждений.

Сравнение разложения (3.7.18) с (3.7.4) дает тождество

$$\sum_k \Phi_{kj} \prod_{n\neq k} (\overline{\omega}_{nj}^2 - \omega^2) = \sum_p F_{pj} \prod_{n\neq p} (\omega_n^2 - \omega^2), \qquad (3.7.19)$$

полагая в котором $\omega = \overline{\omega}_{kj}$, находим

$$\Phi_{kj} = \sum_p F_{pj} \prod_{n\neq p} (\omega_n^2 - \overline{\omega}_{kj}^2) \left[\prod_{n\neq k} (\overline{\omega}_{nj}^2 - \overline{\omega}_{kj}^2) \right]^{-1}. \qquad (3.7.20)$$

Поскольку частоты $\overline{\omega}_{kj}$ являются корнями уравнения (3.7.11), числитель формулы (3.7.20) можно представить в виде произведения $\Pi_n(\omega_n^2 - \overline{\omega}_{kj}^2)/a_j$ и преобразовать (3.7.20) к виду

$$\Phi_{kj} = \frac{\omega_k^2 - \overline{\omega}_{kj}^2}{a_j} \prod_{n\neq k} \left(1 + \frac{\omega_n^2 - \overline{\omega}_{nj}^2}{\overline{\omega}_{nj}^2 - \overline{\omega}_{kj}^2} \right). \qquad (3.7.21)$$

Отсюда следует, что для низкочастотных (высокочастотных) резонансов $\varepsilon_{kj}(\omega)$ независимо от поляризации j в ЖК или изотропной жидкости выполняются неравенства $\Phi_{kj} > F_{kj}(\Phi_{kj} < F_{kj})$ и смешивание молекулярных возбуждений может приводить к существенному перераспределению сил осцилляторов компонент $\varepsilon_{kj}(\omega)$. Данный эффект не зависит от природы смешиваемых дипольно-активных возбуждений среды и имеет место, в частности, для молекулярных колебаний, не связанных

непосредственно за счет механического или электрооптического ангармонизма и локализованных на различных молекулярных фрагментах.

Сравнение (3.7.13) и (3.7.14) показывает, что переход от ω_{kj} к $\overline{\omega}_{kj}$ проводится формальной заменой одного фонового значения f_{bj} на другое $f_{bj}^{(k)}(\overline{\omega}_{kj})$. Для сил осцилляторов это не так. Используя тождество

$$\frac{f_{bj}}{f_{bj}^{(k)}(\omega)} - \frac{a_j F_{kj}}{\omega_k^2 - \omega^2} \equiv 1 - a_j \sum_n \frac{F_{nj}}{\omega_n^2 - \omega^2} \equiv \prod_n \frac{\overline{\omega}_{nj}^2 - \omega^2}{\omega_n^2 - \omega^2}$$

и приравнивая первые производные по ω^2 от каждой части при $\omega = \overline{\omega}_{kj}$, находим с учетом (3.7.21) два тождественных представления:

$$\Phi_{kj} = \left[a_j^2 \sum_n \frac{F_{nj}}{(\omega_n^2 - \overline{\omega}_{kj}^2)^2} \right]^{-1} \equiv F_{kj} \left[\frac{f_{bj}^{(k)}(\overline{\omega}_{kj})}{f_{bj}} \right]^2 \times$$

$$\times \left\{ 1 + \frac{a_j F_{kj}}{f_{bj}} \left[\frac{df_{bj}^{(k)}(\omega)}{d(\omega^2)} \right]_{\overline{\omega}_{kj}} \right\}^{-1}. \qquad (3.7.22)$$

Отсюда следует, что различие Φ_{kj} и F_{kj} обусловлено как абсолютной величиной, так и дисперсией фоновых компонент $f_{bj}^{(k)}(\omega)$ при $\omega = \overline{\omega}_{kj}$, причем второй фактор для всех k уменьшает величину Φ_{kj}.

Приравнивая коэффициенты многочленов в левой и правой частях (3.7.19) при $\omega^{2(r-1)}$, получаем правило сумм для сил осцилляторов

$$\sum_k \Phi_{kj} = \sum_k F_{kj}. \qquad (3.7.23)$$

Переходя к средним значениям $\Phi_k = (\Phi_{k\parallel} + 2\Phi_{k\perp})/3$ и $\Phi_{ki} = \Phi_{kj}$ ($S = 0$) путем суммирования выражений (3.7.23), имеем с учетом (3.7.2)

$$\sum_k \Phi_k = \sum_k F_{ki} = \sum_k \Phi_{ki}. \qquad (3.7.24)$$

Отсюда следует независимость полной силы осцилляторов всех смешанных молекулярных возбуждений от фазового состояния ЖК.

Два близких молекулярных резонанса. В качестве примера, часто встречающегося в эксперименте, рассмотрим случай $r = 2$, полагая $\omega_2 > \omega_1$ и $\overline{\omega}_{2j} > \overline{\omega}_{1j}$. Частоты $\overline{\omega}_{1,2j}$ даются выражениями

$$\overline{\omega}^2_{kj} = \frac{1}{2}\left[\omega^2_{1j} + \omega^2_{2j} + (-1)^k \sqrt{(\omega^2_{2j} - \omega^2_{1j})^2 + 4a_j^2 F_{1j} F_{2j}}\right]. \quad (3.7.25)$$

Степень смешивания молекулярных возбуждений определяется соотношением слагаемых под знаком корня в (3.7.25). В случае слабого смешивания

$$(\omega^2_{2j} - \omega^2_{1j})^2 \gg 4a_j^2 F_{1j} F_{2j} \quad (3.7.26)$$

из (3.7.25) следует

$$\overline{\omega}^2_{kj} = \omega^2_{kj} + (-1)^k a_j^2 F_{1j} F_{2j} / (\omega^2_{2j} - \omega^2_{1j}). \quad (3.7.27)$$

При сильном смешивании и выполнении в (3.7.26) обратного неравенства

$$\overline{\omega}^2_{kj} = \frac{1}{2}(\omega^2_{1j} + \omega^2_{2j}) + (-1)^k a_j \sqrt{F_{1j} F_{2j}}\left[1 + \frac{(\omega^2_{2j} - \omega^2_{1j})^2}{8a_j^2 F_{1j} F_{2j}}\right]. \quad (3.7.28)$$

Максимальному смешиванию соответствует условие $\omega_{1j} = \omega_{2j}$, которое в случае $\omega_2 > \omega_1$ может реализоваться при $F_{2j} > F_{1j}$.

Переходя в (3.7.20) от частот ω_k к частотам $\overline{\omega}_{kj}$ с использованием формул (3.7.12), (3.7.13) и (3.7.25), получаем

$$\Phi_{kj} = F_{kj} - (-1)^k \frac{2a_j F_{1j} F_{2j}}{\overline{\omega}^2_{2j} - \overline{\omega}^2_{1j}}\left[1 + \frac{a_j(F_{2j} - F_{1j})}{\overline{\omega}^2_{2j} - \overline{\omega}^2_{1j} + \omega^2_{2j} - \omega^2_{1j}}\right]. \quad (3.7.29)$$

Отсюда видно, что в изотропной фазе и при фиксированной поляризации j в ЖК имеет место перераспределение сил осцилляторов полос спектра $\varepsilon''_j(\omega)$ с возрастанием (уменьшением) интенсивности низкочастотной (высокочастотной) компоненты независимо от относительной интенсивности компонент. Это объясняет многочисленные экспериментальные данные по изменению относительной интенсивности близких полос поглощения молекул при переходе газ (раствор) — жидкость (кристалл) [257, 606—608, 610, 615, 627]. При выполнении (3.7.26) с учетом (3.7.13) можно пренебречь дробным слагаемым в квадратных скобках в (3.7.29), а также различием $\overline{\omega}^2_{2j} - \overline{\omega}^2_{1j}$ и $\omega^2_{2j} - \omega^2_{1j}$. В результате получаем

$$\Phi_{kj} = F_{kj} - (-1)^k 2a_j F_{1j} F_{2j} / (\omega^2_{2j} - \omega^2_{1j}). \quad (3.7.30)$$

Сравнение этого выражения с (3.7.27) дает

$$\overline{\omega}^2_{kj} = \omega^2_k - a_j(F_{kj} + \Phi_{kj})/2.$$

При условии $(F_{1j} + \Phi_{1j}) > (F_{2j} + \Phi_{2j})$ выполняется $(\overline{\omega}^2_{2j} - \overline{\omega}^2_{1j}) > (\omega^2_2 - \omega^2_1)$. Справедливы и обратные им неравенства. Это объясняет различное соотношение дублетных расщеплений полос $\nu_3(E_u)$ и $\nu_4(E_u)$ в спектрах $\varepsilon''_j(\omega)$ и $\varepsilon''_{0j}(\omega)$ одноосного кристалла фторапатита кальция [627]. Подстановкой (3.7.28) в (3.7.29) можно получить формулы для Φ_{kj} в случае сильного смешивания. При максимальном смешивании имеем выражения

$$\Phi_{1j} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{F_{1j}} + \sqrt{F_{2j}}\right)^2, \quad \Phi_{2j} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{F_{2j}} - \sqrt{F_{1j}}\right)^2,$$

с учетом которых можно записать

$$\overline{\omega}^2_{kj} = \omega^2_k - a_j\sqrt{2F_{kj}\Phi_{kj}}.$$

При $F_{2j} > F_{1j}$ могут выполняться неравенства $\Phi_{1j} \gg \Phi_{2j}$ и $(\omega^2_1 - \overline{\omega}^2_{1j}) \gg (\omega^2_2 - \overline{\omega}^2_{2j})$, что близко к экспериментальным данным [627] для дублета полос $\nu_3(E_u)$. Теперь неравенство $(\overline{\omega}^2_{2j} - \overline{\omega}^2_{1j}) > (\omega^2_2 - \omega^2_1)$ выполняется при $F_{1j}\Phi_{1j} > F_{2j}\Phi_{2j}$. Справедливы и обратные им неравенства.

Существенным проявлением смешивания молекулярных возбуждений в ЖК является зависимость средних значений Φ_k в (3.7.24) от параметра порядка S. В случае слабого смешивания зависимостью разности $\omega^2_{2j} - \omega^2_{1j}$ от j можно пренебречь. Полагая $f_{bj} \approx f_{bi}$, получаем из (3.7.2), (3.7.13) и (3.7.30) зависимость

$$\Phi_k = \Phi_{ki} - (-1)^k \frac{4a_i F_{1i} F_{2i}}{\omega^2_{2i} - \omega^2_{1i}}(\varkappa_1 S^2 + \varkappa_2 S^3). \quad (3.7.31)$$

Здесь коэффициенты имеют вид

$$\varkappa_1 = S_{\beta 1} S_{\beta 2} + 3\tau_0(S_{\beta 1} + S_{\beta 2}), \quad \varkappa_2 = 3\tau_0 S_{\beta 1} S_{\beta 2}. \quad (3.7.32)$$

Данная зависимость $\Phi_k(S)$ аналогична изменению Φ_k при изменении конформации молекул за счет их ориентационного упорядочения [283, 318, 321, 448], однако в отличие от последнего наблюдает-

ся только в чистых ЖК и отсутствует для примесных молекул в ЖК матрицах. Кроме того, знаки параметров $\varkappa_{1,2}$ определяются значениями углов $\beta_{1,2}$, величиной и знаком параметра $\tau_0 = \tau(S = 1)$, который для каламитных нематиков отрицательный, а для дискоидных положительный.

3.7.3. Смешивание молекулярных возбуждений с учетом затухания

При слабом затухании и выполнении неравенств $(\omega_n - \overline{\omega}_{nj}) \gg \gg \Gamma_n/2$ можно пренебречь слагаемыми $\omega^2\Gamma_n^2$ в знаменателях формул (3.7.8), а также слабым изменением функции $\varepsilon''_{0j}(\omega)$ при $\omega \approx \overline{\omega}_{kj}$. С учетом этого разложим в (3.7.7) разность $\delta_j(\omega) = \varepsilon'_{0j}(\omega) - \varepsilon_{bj}$ в окрестности $\overline{\omega}_{kj}$ в ряд

$$\delta_j(\omega) = \delta_j(\overline{\omega}_{kj}) + \delta'_j(\overline{\omega}_{kj})(\omega^2 - \overline{\omega}_{kj}^2) + \dots, \qquad (3.7.33)$$

где $\delta'_j(\overline{\omega}_{kj}) = \left[d\delta_j(\omega)/d(\omega^2)\right]_{\overline{\omega}_{kj}}$. Учитывая, что $L_j f_{bj} \delta_j(\overline{\omega}_{kj}) = 1$, находим

$$\varepsilon''_j(\omega \approx \overline{\omega}_{kj}) = \frac{\omega_p^2 f_{bj}^2 \overline{\omega}_{kj}\Gamma_{kj}\Phi_{kj}}{(\overline{\omega}_{kj}^2 - \omega^2)^2 + (\overline{\omega}_{kj}\Gamma_{kj})^2},$$

где выражение для Φ_{kj} совпадает с первой из формул (3.7.22). Величины Γ_{kj} имеют вид

$$\Gamma_{kj} = \sum_n \frac{F_{nj}\Gamma_n}{(\omega_n^2 - \overline{\omega}_{kj}^2)^2}\left[\sum_n \frac{F_{nj}}{(\omega_n^2 - \overline{\omega}_{kj}^2)^2}\right]^{-1}. \qquad (3.7.34)$$

При $\Gamma_n = \Gamma$ выполняется $\Gamma_{kj} = \Gamma$. При слабом смешивании молекулярных возбуждений и определяющем вкладе слагаемых с $n = k$ в суммы (3.7.34) выполняется $\Gamma_{kj} \approx \Gamma_k$. При сильном смешивании и близкой величине всех слагаемых в знаменателе (3.7.34) выполняется $\Gamma_{kj} \approx \approx (\Sigma\Gamma_n)/r$, т.е. параметры затухания всех смешанных возбуждений выравниваются.

При нарушении условия $(\omega_n - \overline{\omega}_{nj}) \gg \Gamma_n/2$ анализ следствий (3.7.8) затруднителен, и в этом случае знаменатель формулы (3.7.4) можно представить в виде произведения $\Pi_k(\Omega_{kj}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{kj})$. Параметры Ω_{kj} и Γ_{kj} определяются системой $2r$ нелинейных алгебраических уравнений, получаемых путем приравнивания коэффициентов при

одинаковых степенях ω. Для коэффициентов при ω^{2r-1} и $\omega^{2(r-1)}$ это даст два правила сумм:

$$\sum_k \Gamma_{kj} = \sum_k \Gamma_k, \qquad (3.7.35)$$

$$\sum_k \left(\Omega_{kj}^2 + \Gamma_{kj}\sum_{n>k}\Gamma_{nj}\right) = \sum_k \left(\omega_{kj}^2 + \Gamma_k\sum_{n>k}\Gamma_n\right). \qquad (3.7.36)$$

Из анализа отмеченной системы $2r$ уравнений, как и из (3.7.34), следует, что при $\Gamma_k = \Gamma$ выполняются равенства $\Gamma_{kj} = \Gamma$ и $\Omega_{kj} = \overline{\omega}_{kj}$, так что (3.7.36) переходит в (3.7.12). Разложение (3.7.4) на простые дроби дает

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + \omega_p^2 f_{bj}^2 \sum_k \frac{R_{kj} + i\omega I_{kj}}{\Omega_{kj}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{kj}}, \qquad (3.7.37)$$

где использованы следующие обозначения:

$$R_{kj} = \frac{\varphi_{kj}(\Omega''_{kj})\Omega'_{kj} - \varphi_{kj}(\Omega'_{kj})\Omega''_{kj}}{\Omega'_{kj} - \Omega''_{kj}}, \quad I_{kj} = \frac{i\left[\varphi_{kj}(\Omega''_{kj}) - \varphi_{kj}(\Omega'_{kj})\right]}{\Omega'_{kj} - \Omega''_{kj}},$$

$$\varphi_{kj}(z) = \frac{\sum_p F_{pj}\prod_{n\neq p}\left[\omega_n^2 - \Omega_{kj}^2 + iz(\Gamma_n - \Gamma_{kj})\right]}{\prod_{n\neq k}\left[\Omega_{nj}^2 - \Omega_{kj}^2 + iz(\Gamma_{nj} - \Gamma_{kj})\right]}, \qquad (3.7.38)$$

$$\Omega'_{kj} = \sqrt{\Omega_{kj}^2 - \Gamma_{kj}^2/4} + i\Gamma_{kj}/2, \quad \Omega''_{kj} = -(\Omega'_{kj})^*.$$

Величины R_{kj} и I_{kj} являются действительными. При $\Gamma_k = \Gamma = \Gamma_{kj}$ выполняются равенства $\varphi_{kj} = R_{kj} = \Phi_{kj}$ и $I_{kj} = 0$, поэтому обычно используемая в литературе аппроксимационная формула типа (3.7.37) с $I_{kj} = 0$ и подгоночными параметрами R_{kj}, Ω_{kj}, Γ_{kj} применима только в случае, когда различием величин Γ_k можно пренебречь.

Сравнение (3.7.4) и (3.7.37) дает тождество

$$\sum_k (R_{kj} + i\omega I_{kj})\prod_{n\neq k}(\Omega_{nj}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{nj}) = \sum_k F_{kj}\prod_{n\neq k}(\omega_n^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_n),$$

в котором приравниванием коэффициентов при ω^{2r-1} и $\omega^{2(r-1)}$ получаем

$$\sum_k I_{kj} = 0, \qquad (3.7.39)$$

$$\sum_k \left(R_{kj} + I_{kj} \sum_{n \neq k} \Gamma_{nj}\right) = \sum_k F_{kj} . \qquad (3.7.40)$$

Подставляя сюда следующее из (3.7.35) выражение

$$\sum_{n \neq k} \Gamma_{nj} = \sum_n \Gamma_n - \Gamma_{kj},$$

с учетом (3.7.39) находим

$$\sum_k \left(R_{kj} - I_{kj}\Gamma_{kj}\right) = \sum_k F_{kj} . \qquad (3.7.41)$$

Разделение $\varepsilon_j(\omega)$ в (3.7.37) на действительную и мнимую части дает

$$\varepsilon_j'(\omega) = \varepsilon_{bj} + \omega_p^2 f_{bj}^2 \sum_k \frac{R_{kj}(\Omega_{kj}^2 - \omega^2) + \omega^2 I_{kj}\Gamma_{kj}}{(\Omega_{kj}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{kj}^2},$$

$$\varepsilon_j''(\omega) = \omega_p^2 f_{bj}^2 \sum_k \frac{\omega\left[R_{kj}\Gamma_{kj} - I_{kj}(\Omega_{kj}^2 - \omega^2)\right]}{(\Omega_{kj}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{kj}^2}. \qquad (3.7.42)$$

С учетом этих выражений при $\omega \gg \Omega_{kj}$ из (3.6.12) находим

$$n_j(\omega) = n_{bj} - \frac{\omega_p^2 f_{bj}^2}{2\omega^2 n_{bj}} \sum_k (R_{kj} - I_{kj}\Gamma_{kj}) .$$

Сравнение последнего выражения с (3.6.41), используя (3.7.41), дает для интегрального коэффициента поглощения по всем r полосам

$$\alpha_j = \frac{\pi\omega_p^2 f_{bj}^2}{2cn_{bj}} \sum_k F_{kj} . \qquad (3.7.43)$$

На основе (3.6.38) отсюда следует, что смешивание не влияет на интегральный по всем полосам коэффициент поглощения. Для отдельной изолированной полосы поглощения $\alpha_{kj}(\omega) = \omega\varepsilon_{kj}''(\omega)/cn_j(\omega)$ из рассматриваемой группы полос интегральное значение α_{kj} с учетом (3.7.42) записывается формулой

$$\alpha_{kj} = \frac{\pi\omega_p^2 f_{bj}^2}{2cn_{kj}} R_{kj} . \qquad (3.7.44)$$

Здесь использовано обозначение

$$n_{kj} = \int n_j(\omega)\alpha_{kj}(\omega)d\omega \left[\int \alpha_{kj}(\omega)d\omega\right]^{-1}$$

для среднего значения показателя преломления в пределах полосы $\alpha_{kj}(\omega)$, который отличается от n_{bj}. Сравнение (3.7.44) с (3.6.38) показывает, что смешивание молекулярных возбуждений проявляется в различии $n_{kj} \neq n_{bj}$ и $R_{kj} \neq F_{kj}$, причем величина I_{kj} не влияет на интегральное значение α_{kj}.

Две близких полосы поглощения. Для иллюстрации влияния параметров Γ_k на значения Ω_{kj}, Γ_{kj}, R_{kj} и I_{kj} рассмотрим случай $r = 2$. Искомые значения Ω_{kj} и Γ_{kj} определяются системой четырех уравнений:

$$\Gamma_{1j} + \Gamma_{2j} = \Gamma_1 + \Gamma_2, \quad \Omega_{1j}^2 + \Omega_{2j}^2 + \Gamma_{1j}\Gamma_{2j} = \omega_{1j}^2 + \omega_{2j}^2 + \Gamma_1\Gamma_2,$$

$$\Gamma_{1j}\Omega_{2j}^2 + \Gamma_{2j}\Omega_{1j}^2 = \Gamma_1\omega_{2j}^2 + \Gamma_2\omega_{1j}^2, \quad \Omega_{1j}^2\Omega_{2j}^2 = \omega_{1j}^2\omega_{2j}^2 - a_j^2 F_{1j}F_{2j},$$

откуда получаем

$$\Omega_{kj}^2 = \frac{1}{2}\left\{\omega_{1j}^2 + \omega_{2j}^2 + \Gamma_1\Gamma_2 - \Gamma_{1j}\Gamma_{2j} + (-1)^k \times \right.$$
$$\left. \times \left[(\omega_{1j}^2 + \omega_{2j}^2 + \Gamma_1\Gamma_2 - \Gamma_{1j}\Gamma_{2j})^2 + 4(a_j^2 F_{1j}F_{2j} - \omega_{1j}^2\omega_{2j}^2)\right]^{1/2}\right\}. \qquad (3.7.45)$$

Поскольку для электронных и колебательных ИК спектров молекул разность $\Gamma_1\Gamma_2 - \Gamma_{1j}\Gamma_{2j}$ исчезающе мала в сравнении с суммой $\omega_{1j}^2 + \omega_{2j}^2$, то (3.7.45) сводится к (3.7.25) и $\Omega_{kj} \approx \overline{\omega}_{kj}$. С учетом этого выражение

$$\Gamma_{kj} = (-1)^k \frac{\Omega_{kj}^2(\Gamma_1 + \Gamma_2) - (\Gamma_1\omega_{2j}^2 + \Gamma_2\omega_{1j}^2)}{\Omega_{2j}^2 - \Omega_{1j}^2}$$

преобразуется к виду

$$\Gamma_{kj} = \Gamma_k - \frac{(-1)^k}{2}(\Gamma_2 - \Gamma_1)(1 - q), \qquad (3.7.46)$$

где $q = (\omega_{2j}^2 - \omega_{1j}^2)/(\overline{\omega}_{2j}^2 - \overline{\omega}_{1j}^2)$. Отсюда видно, что $\Gamma_{1j} > \Gamma_1$ ($\Gamma_{1j} < \Gamma_1$) при $\Gamma_2 > \Gamma_1$ ($\Gamma_2 < \Gamma_1$) и полоса уширяется (сужается) при смешивании с более широкой (узкой) соседней полосой. Это объясняет оставав-

шиеся неясными особенности изменения ширин соседних полос в ИК спектрах молекул при переходе газ — жидкость [257, 615], классическим примером чего является уширение (сужение) полосы основного тона ν_3 (составного тона $\nu_1 + \nu_4$) ферми-дублета CCl_4. При $\Gamma_k = 0$ для одной из полос смешивание приводит к $\Gamma_{kj} \neq 0$, что соответствует экспериментальным данным [616], интерпретированным в рамках механической модели двух связанных осцилляторов. При максимальном смешивании $\Gamma_{1j} = \Gamma_{2j} = (\Gamma_1 + \Gamma_2)/2$, что соответствует следствиям (3.7.34). Из (3.7.46) получаем, что разность

$$\Gamma_1\Gamma_2 - \Gamma_{1j}\Gamma_{2j} = -\frac{1}{4}(\Gamma_2 - \Gamma_1)^2(1 - q^2)$$

отрицательна, и учет затухания вызывает слабое смещение суммы $\Omega_{1j}^2 + \Omega_{2j}^2$ в низкочастотную область относительно суммы $\omega_{1j}^2 + \omega_{2j}^2$.

Подстановка (3.7.45), (3.7.46) в (3.7.38) дает

$$R_{1j} = \frac{\Phi_{1j}(1 - pq\Gamma_{1j}/\overline{\omega}_{1j}) + p^2q[F_{1j} - F_{2j} + q(F_{1j} + F_{2j})]/2}{1 + (pq)^2 - pq\Gamma_{1j}/\overline{\omega}_{1j}},$$

$$I_{1j} = \frac{p[F_{1j} - F_{2j} - q(\Phi_{1j} - \Phi_{2j})]}{2\overline{\omega}_{1j}[1 + (pq)^2 - pq\Gamma_{1j}/\overline{\omega}_{1j}]},$$

где $p = (\Gamma_2 - \Gamma_1)/2(\overline{\omega}_{2j} - \overline{\omega}_{1j})$. Отсюда видно, что при $\Gamma_1 \approx \Gamma_2$ и выполнении критерия спектральной разрешимости полос $(\Gamma_1 + \Gamma_2) < 2(\overline{\omega}_{2j} - \overline{\omega}_{1j})$ всегда $p \ll 1$ и имеет место равенство $R_{1j} \approx \Phi_{1j}$ как при слабом ($q \leqslant 1$), так и при максимальном ($q = 0$) смешивании, причем в последнем случае это равенство является точным. При любом соотношении величин $F_{1,2j}$ произведение $I_{1j}\overline{\omega}_{1j}$ мало в сравнении с R_{1j} по параметру p.

Роль $I_{kj}(\omega)$ в (3.7.42), (3.7.43) становится существенной для сильно перекрытых полос с $p \approx 1$, что необходимо учитывать при анализе сложных спектральных контуров. В этом случае возможно существенное изменение суммы парциальных спектральных интенсивностей перекрытых полос в разных участках спектра, поскольку вклады слагаемых $\sim I_{kj}(\Omega_{kj} - \omega)^{-1}$ в (3.7.43) медленно затухают на крыльях зависимостей $\varepsilon''_{kj}(\omega)$. Так, при $q \ll 1$ для узкой низкочастотной компоненты на фоне широкой высокочастотной компоненты с $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$, $p \approx 1$ и $F_{2j} > F_{1j}$ наряду с изменением параметров Γ_{kj} (3.7.46) большая величина $\Omega_{1j}I_{1j} < 0$ в (3.7.43) приведет к повышению (понижению) интенсивности спектра $\varepsilon''_{1j}(\omega)$ относительно уровня фона при $\omega < \Omega_{1j}$ ($\omega > \Omega_{1j}$), т.е. существенной асимметрии полосы $\varepsilon''_{1j}(\omega)$ аналогично контуру Фано для дискретного автоионизационного резонанса в континууме [628]. В противоположном случае узкой высокочастотной компоненты на фоне широкой низкочастотной компоненты с $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$, $p \approx -1$ и $F_{1j} \gg F_{2j}$ возможно появление сильного провала (повышения) интенсивности спектра $\varepsilon''_{2j}(\omega)$ относительно уровня фона при $\omega < \Omega_{2j}(\omega > \Omega_{2j})$.

Обе эти возможности наблюдались экспериментально в спектрах ИК поглощения изотропных молекулярных жидкостей и аморфных твердых тел [629, 630] и получили название "окон Эванса". Они качественно подобны проявлению ферми-резонанса между молекулярными колебаниями, которые должны быть близки по частоте, одинаковы по симметрии и различаться на единицу по порядку квантового перехода [615, 630, 631]. Следствием ферми-резонанса является модификация спектра $\varepsilon''_{0i}(\omega)$ и сил осцилляторов F_k. Рассматриваемый здесь механизм смешивания молекулярных возбуждений не зависит от отмеченных выше симметрийных или квантовых ограничений, проявляется только в чистой жидкости, ЖК или молекулярном кристалле и отсутствует в разбавленном растворе или газовой фазе исследуемых молекул. Для ряда объектов обсуждаемые здесь спектральные эффекты действительно исчезали при переходе кристалл (жидкость) — газ (раствор), что указывает на смешивание молекулярных возбуждений как вероятную причину их проявления.

3.7.4. Приближение фоновой поляризуемости

Для сравнения изложенного выше подхода с другими к учету смешивания молекулярных возбуждений [610, 613, 614, 617] введем в (3.7.1) для каждого молекулярного резонанса свое фоновое значение поляризуемости

$$\gamma_{bj}^{(k)}(\omega) = \gamma_{bj} + \frac{\omega_p^2}{4\pi N}\sum_{n\neq k}\frac{F_{nj}}{\omega_n^2 - \omega^2}, \qquad (3.7.47)$$

где при $(\omega_n - \omega_k) \gg \Gamma_n/2$ затухание не учитывается. Вводя аналогично (2.1.12), (2.1.13) параметры $f_{bj}^{(k)}(\omega)$, $\varepsilon_{bj}^{(k)}(\omega)$ и подставляя выраженное через них значение $\gamma_{bj}^{(k)}(\omega)$ в (3.7.47), получаем уравнение (3.7.15). Далее из (3.7.1) с учетом (3.7.47) можно найти зависимость $\varepsilon_j(\omega)$ в окрестности отдельного резонанса

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj}^{(k)}(\omega) + \frac{\omega_p^2[f_{bj}^{(k)}(\omega)]^2F_{kj}}{u_{kj}^2(\omega) - \omega^2 + i\omega\Gamma_k}, \qquad (3.7.48)$$

где использовано обозначение

$$u_{kj}^2(\omega) = \omega_{kj}^2 - \omega_p^2 L_j^2 F_{kj} \Delta_{kj}(\omega) \tag{3.7.49}$$

и $\Delta_{kj}(\omega) = \varepsilon_{kj}^{(k)}(\omega) - \varepsilon_{bj}$. При $\omega = \omega_k$ в $\varepsilon_{bj}^{(k)}(\omega)$, $\varepsilon_{bj} = 1$ и $\Gamma_k = 0$ формулы (3.7.47)—(3.7.49) переходят в использованные ранее [610, 613, 614]. Однако при этом значения $u_{kj}(\omega_k)$ и $\Phi'_{kj} = F_{kj}[f_{bj}^{(k)}(\omega_k)/f_{bj}]^2$ согласуются с $\overline{\omega}_{kj}$ (3.7.27) и Φ_{kj} (3.7.22), (3.7.30) только в пределе слабого смешивания (3.7.26).

Расширение области применимости выражений (3.7.48), (3.7.49) на всю возможную область изменения интенсивности смешивания проводится посредством перехода к резонансным частотам $\overline{\omega}_{kj}$, которые являются корнями уравнения $u_{kj}^2(\overline{\omega}_{kj}) = \overline{\omega}_{kj}^2$, эквивалентного уравнению (3.7.11). Используем в (3.7.49) разложение $\Delta_{kj}(\omega)$, аналогичное (3.7.33). Это дает

$$\varepsilon_j(\omega \approx \overline{\omega}_{kj}) = \varepsilon_{kj}^{(k)}(\overline{\omega}_{kj}) + \frac{\omega_p^2 f_{bj}^2 \Phi_{kj}}{\overline{\omega}_{kj}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma'_{kj}}, \tag{3.7.50}$$

где мы пренебрегли слабым нерезонансным изменением функций $f_{bj}^{(k)}(\omega)$, $\varepsilon_{bj}^{(k)}(\omega)$ при $\omega \approx \overline{\omega}_{kj}$ в числителе и применили обозначение

$$\Gamma'_{kj} = \Gamma_k \left\{ 1 + \frac{a_j F_{kj}}{f_{bj}} \left[\frac{df_{bj}^{(k)}(\omega)}{d(\omega^2)} \right]_{\overline{\omega}_{kj}} \right\}^{-1}. \tag{3.7.51}$$

При $\Gamma_k = 0$ представления (3.7.18) и (3.7.50) эквивалентны, однако при $\Gamma_k \neq 0$ для всех полос $\Gamma'_{kj} < \Gamma_k$, что противоречит (3.7.34), (3.7.35) и обусловлено приближением $\Gamma_n = 0$ в (3.7.47). Вывод работы [617] об отсутствии влияния смешивания на параметры Γ_{kj} соответствует неучету в (3.7.51) дисперсии $f_{bj}^{(k)}(\omega)$ при $\omega = \overline{\omega}_{kj}$. Однако при сильном смешивании учет второго слагаемого в фигурных скобках (3.7.51) становится существенным. Так, при $r = 2$ и $\omega_{1j} = \omega_{2j}$ из (3.7.15), (3.7.47) и (3.7.51) следует $\Gamma'_{kj} = \Gamma_k/2$, что соответствует (3.7.34), (3.7.46). Выражение (3.7.50) отличается также от (3.7.37) отсутствием величины I_{kj}. При наличии затухания молекулярных возбуждений и их смешивания область применимости приближения фоновой поляризуемости к анализу спектральных компонент $\varepsilon'_{kj}(\omega)$ и $\varepsilon''_{kj}(\omega)$ ограничена случаем слабого затухания и близких констант Γ_k. В то же время для интегрального коэффициента поглощения изолированной полосы из

рассматриваемого набора полос, не зависящего от перенормировки параметра Γ'_{kj} и величины I_{kj}, из (3.7.50) следует

$$\alpha_{kj} = \frac{\pi\omega_p^2 f_{bj}^2}{2cn_{bj}(\overline{\omega}_{kj})} \Phi_{kj}, \tag{3.7.52}$$

где $n_{bj}(\overline{\omega}_{kj}) = \sqrt{\varepsilon_{bj}^{(k)}(\overline{\omega}_{kj})}$. С учетом результатов предыдущего раздела для спектрально разрешенных полос сравнение (3.7.44) и (3.7.52) дает $n_{kj} \approx n_{bj}(\overline{\omega}_{kj})$.

3.7.5. Определение параметров L_j

Зависимость сил осцилляторов $\Phi_k(S)$ от параметра порядка для близких спектральных компонент α_{kj} (3.7.52) при наличии смешивания не позволяет использовать эти компоненты по отдельности для определения параметров L_j, как в рассмотренном случае хорошо изолированных полос поглощения. В соответствие с (3.7.24) для этой цели следует использовать полные значения α_j интегральных коэффициентов поглощения в каждой компоненте спектра j для всех r полос. В случае одноосных молекул дихроичные отношения

$$N_p = \alpha_\parallel/\alpha_\perp, \quad N_h = \alpha_\perp/\alpha_i \tag{3.7.53}$$

служат для определения величин

$$S^* = S\sum_k F_k S_{\beta k} \left(\sum_k F_k \right)^{-1} \tag{3.7.54}$$

по следующим формулам:

$$S_p^* = \frac{N_p g_p - 1}{N_p g_p + 2}, \quad S_h^* = 1 - N_h g_h. \tag{3.7.55}$$

Здесь поправочные факторы имеют вид

$$g_p = \frac{n_{b\parallel}}{n_{b\perp}} \left(\frac{f_{b\perp}}{f_{b\parallel}} \right)^2, \quad g_h = \frac{\rho_i n_{b\perp}}{\rho n_{bi}} \left(\frac{f_{bi}}{f_{b\perp}} \right)^2.$$

Аналогично рассмотренному выше случаю изолированной полосы поглощения, при известных значениях n_{bj} и плотности система уравнений $S_p^* = S_h^*$ и $\mathrm{Sp}L = 1$ дает значения $L_{\parallel,\perp}$. При произвольной степени смешивания и фиксированных значениях углов β_k температур-

ные зависимости S^* в (3.7.54) и S совпадают, но абсолютную величину S можно определить лишь при известных значениях β_k и F_k либо в специальном случае $\beta_k = \beta$ и $S^* = SS_\beta$.

3.7.6. Дихроизм, индуцированный смешиванием молекулярных возбуждений

Как видно из (3.7.22), пропорциональность $\Phi_{kj} \sim F_{kj}$ выполняется лишь в случае слабого смешивания, когда вторым слагаемым в фигурных скобках в (3.7.22) можно пренебречь и для определения $S_k^* = SS_{\beta k}$ пользоваться аналогами формул (3.7.53), (3.7.55) с заменой α_j, n_{bj}, f_{bj} на α_{kj}, $n_{bj}(\varpi_{kj})$, $f_{bj}^{(k)}(\varpi_{kj})$. В формулах (3.7.44), (3.7.52) параметры $n_{kj} \approx n_{bj}(\varpi_{kj})$ слабо отличаются от n_{bj}, а смешивание приводит к отличию эффективных дихроичных отношений

$$d_{kp}^* = \Phi_{k\parallel}/\Phi_{k\perp}, \quad d_{kh}^* = \Phi_{k\perp}/\Phi_{ki}$$

от истинных

$$d_{kp} = F_{k\parallel}/F_{k\perp}, \quad d_{kh} = F_{k\perp}/F_{ki}.$$

В ЖК с малым двулучепреломлением и анизотропией тензора f_b выполняются соотношения $g_{p,h} \approx 1$, $N_{kp} \approx d_{kp}{}^*$, $N_{kh} \approx d_{kh}{}^*$ и влияние смешивания на дихроизм полос $\alpha_{kj}(\omega)$ проявляется в чистом виде.

Для выяснения зависимости степени смешивания от поляризации j, углов β_k, параметра S и анизотропии локального поля рассмотрим случай слабого смешивания двух близких молекулярных переходов. Кроме этого, примем во внимание, что в соответствии с экспериментом [556, 557, 573, 316, 623] для хорошо разрешенных компонент $\alpha_{kj}(\omega)$ зависимостью разности $\omega_{2j} - \omega_{1j}$ от поляризации j можно пренебречь. Тогда с учетом (3.7.2), (3.7.13), $\rho_i \approx \rho$ и неравенств $(\omega_k - \omega_{ki,j}) \ll \ll \omega_{ki,j}$ можно переписать условие (3.7.26) в виде

$$\frac{(\omega_{2i} - \omega_{1i})^2}{(\omega_1 - \omega_{1i})(\omega_2 - \omega_{2i})} \gg 4\left(\frac{3L_j f_{bj}}{f_{bi}}\right)^2 C_{1j}C_{2j} \equiv Q_{12}(j), \qquad (3.7.56)$$

где $C_{k\parallel} = 1 + 2SS_{\beta k}$ и $C_{k\perp} = 1 - SS_{\beta k}$. При фиксированной левой части неравенства (3.7.56) величина $Q_{12} = Q_{21}$ характеризует степень смешивания возбуждений. Рассмотрим предельные случаи изотропного ($L_j = 1/3$, $f_{bj} = f_{bi}$) и анизотропного локального поля в ЖК с типичными значениями $S = 0.6$, $L_\parallel = 0.2$, $L_\perp = 0.4$, $n_{bi} = 1.58$, $n_{b\parallel} = 1.69$, $n_{b\perp} = 1.52$. Эти параметры соответствуют экспериментальным данным для ЖК 5CB при $T_{NI} - T = 10$ °C и $\lambda = 0.8$ мкм [312, 428].

Представленные на рис. 3.15, *а* зависимости показывают, что для каламитных и дискоидных ЖК с малыми двулучепреломлением и анизотропией тензора L наиболее сильно смешиваются молекулярные переходы с $\beta_{1,2} = 0$ при $j = \parallel$ и переходы с $\beta_{1,2} = 90°$ при $j = \perp$. При типичном интервале значений $\omega_k - \omega_{ki} = 1 \div 10$ см$^{-1}$ для высокочастотных полос в ИК спектрах молекул с $\omega_k \approx 10^3$ см$^{-1}$ [257, 632] условие слабого смешивания реализуется при выполнении неравенств $(\omega_{2i} - \omega_{1i}) > 15 \div 150$ см$^{-1}$ и $(\omega_{2i} - \omega_{1i}) > 8 \div 80$ см$^{-1}$ соответственно при $\beta_{1,2} = 0$, $j = \parallel$ и $\beta_{1,2} = 90°$, $j = \perp$.

Учет анизотропии локального поля на рис. 3.15, *б* приводит к заметному усилению (ослаблению) смешивания переходов с $\beta_{1,2} = 90°$, $j = \perp$ ($\beta_{1,2} = 0$, $j = \parallel$) в основном за счет анизотропии $L_\perp > L_\parallel$. Отметим также существенное отличие параметров $Q_{12}(\beta_{1,2} = 0, j = \parallel)$ на рис. 3.15, *а* и $Q_{12}(\beta_{1,2} = 90°, j = \perp)$ на рис. 3.15, *б* от параметра $Q_{12} = 4$ для изотропной фазы. Поэтому в ЖК с малой и большой анизотропией тензора L смешивание будет наиболее сильно влиять на параметры d_{kp}^* (d_{kh}^*) и соответственно значения $S_{kp}^*(S_{kh}^*)$ для переходов с $\beta_{1,2} = 0$ ($\beta_{1,2} = 90°$). Именно для таких пар полос ранее и наблюдались аномалии в значениях S_{kp}^* [316, 623] и S_{kh}^* [556, 557]. Независимо от анизотропии тензора L при $j = \perp$ ($j = \parallel$) наиболее слабо смешиваются переходы с $\beta_{1,2} = 0$ ($\beta_{1,2} = 90°$), а при $S = 1$ для них $Q_{12} = 0$.

Переходя к анализу влияния смешивания на отношения d_k^*/d_k, с учетом (3.7.56) преобразуем (3.7.30) к виду

$$\Phi_{kj} = F_{kj}[1 - (-1)^k B_n Q_{nn}^{1/2}(j)], \qquad (3.7.57)$$

где $n \neq k$ и $B_n = (\omega_n - \omega_{ni})/(\omega_{2i} - \omega_{1i})$. Отсюда получаем

$$d_{kp}^* = d_{kp}\left\{1 - (-1)^k B_n \frac{Q_{nn}^{1/2}(\parallel) - Q_{nn}^{1/2}(\perp)}{1 - (-1)^k B_n Q_{nn}^{1/2}(\perp)}\right\},$$

$$d_{kh}^* = d_{kh}\left\{1 - (-1)^k B_n \frac{Q_{nn}^{1/2}(\perp) - 2}{1 - 2(-1)^k B_n}\right\}. \qquad (3.7.58)$$

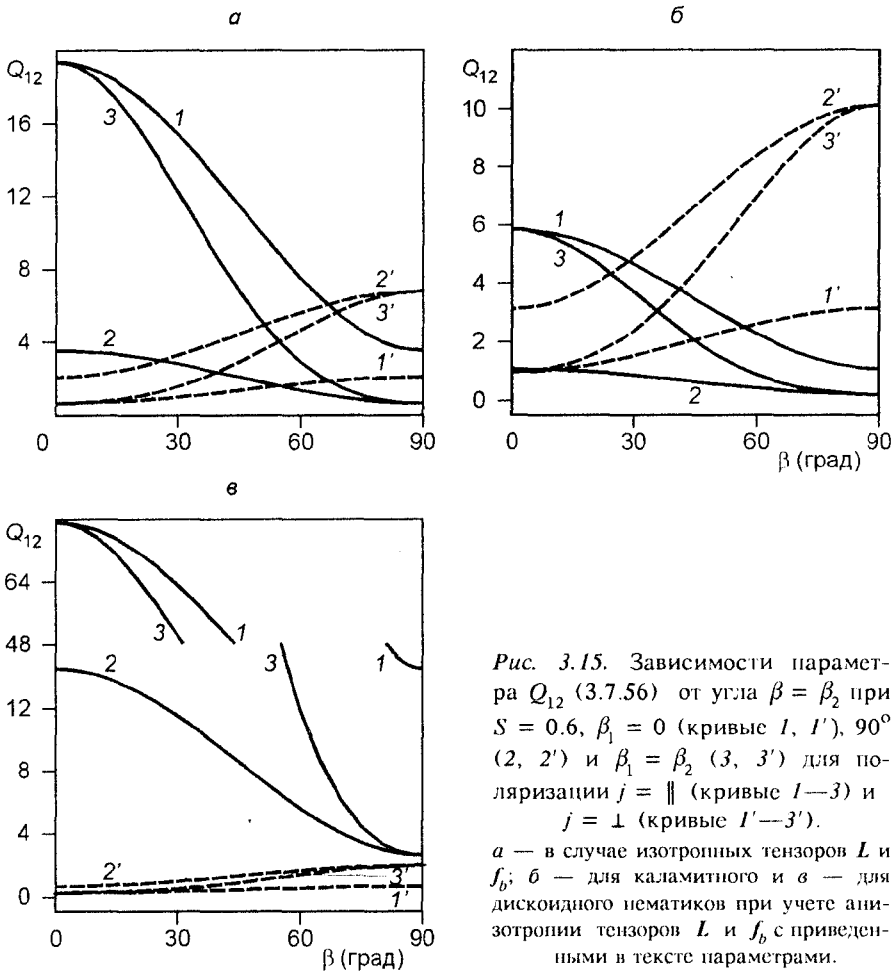
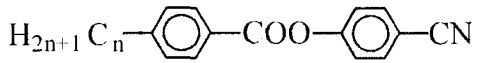


Рис. 3.15. Зависимости параметра Q_{12} (3.7.56) от угла $\beta = \beta_2$ при $S = 0.6$, $\beta_1 = 0$ (кривые *1*, *1'*), 90° (*2*, *2'*) и $\beta_1 = \beta_2$ (*3*, *3'*) для поляризации $j = \parallel$ (кривые *1*—*3*) и $j = \perp$ (кривые *1'*—*3'*).
а — в случае изотропных тензоров L и f_b; *б* — для каламитного и *в* — для дискоидного нематиков при учете анизотропии тензоров L и f_b с приведенными в тексте параметрами.

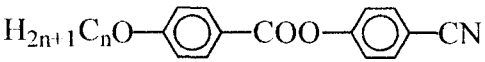
Величины d_k^*/d_k для одной из смешиваемых полос определяются ее относительным спектральным положением и параметрами B_n и $Q_{nn}(j)$, относящимися к другой полосе. На основе соотношений $Q_{nn} = Q_{12}(\beta_1 = \beta_2 = \beta_n)$ из (3.7.58) и данных рис. 3.15, *а*, *б* следует, что для каламитных и дискоидных ЖК с малой анизотропией тензора L неравенство $d_{1p}^* > d_{1p}$ ($d_{1p}^* < d_{1p}$) выполняется при $\beta_2 < \beta_M = 54.7°$ ($\beta_2 > \beta_M$), а неравенство $d_{1h}^* > d_{1h}$ ($d_{1h}^* < d_{1h}$) справедливо при $\beta_2 > \beta_M$ ($\beta_2 < \beta_M$). Для каламитных ЖК с большой анизотропией тензора

L, которой соответствуют приведенные ранее параметры, неравенство $d_{1p}^* > d_{1p}$ ($d_{1p}^* < d_{1p}$) выполняется при $\beta_2 < 36°$ ($\beta_2 > 36°$), а неравенство $d_{1h}^* > d_{1h}$ ($d_{1h}^* < d_{1h}$) справедливо при $\beta_2 > 43°$ ($\beta_2 < 43°$). Неравенства для $d_{2p,h}^*$ противоположны приведенным для $d_{1p,h}^*$ с заменой β_2 на β_1. Это объясняет всю совокупность аномалий, обнаруженных ранее для каламитных ЖК [316, 317, 556, 557, 623, 624].

Действительно, из вида дисперсионной зависимости двулучепреломления [484] для ЖК разных химических классов следует наличие смешивания ИК полос, относящихся к колебаниям фенильного кольца с частотами $\nu_1 = 1500$ и $\nu_2 = 1600\ см^{-1}$ с $\beta_{1,2} = 0$ между собой и с соседними низкочастотными колебаниями с $\beta < \beta_M$. Это должно привести к неравенствам $d_{1p}^* > d_{2p}^* > d_{3p}^*$, где частота $\nu_3 = 2227\ см^{-1}$ относится к валентному колебанию связи C ≡ N с $\beta_3 = 0$ или неравенствам $S_{1p}^* > S_{2p}^* > S_{3p}^*$, которые наблюдались экспериментально [316, 317, 623, 624]. Для сегнетоэлектрического жидкокристаллического полимера [624] $d_{1p}^* \approx 1.65 d_{2p}^*$, т.е. смешивание полос $\nu_{1,2}$ достаточно сильное. При этом смешиванием колебаний ν_3 с $\nu_{1,2}$ можно пренебречь, так как $(\nu_3 - \nu_{1,2}) \gg (\nu_2 - \nu_1)$, и корректные значения $S = S_{3p,h}$ дает дихроизм $N_{p,h}(\nu_3)$, тогда как авторы [316] для определения S использовали полосы поглощения с максимальным дихроизмом $N(\nu_1)$. Появление полосы $\nu_4 = 1740\ см^{-1}$ валентного колебания связи C = O с $\beta_4 > \beta_M$ [561] между полосами ν_2 и ν_3 в ЖК СРЕ **12** и СРЕО **33** [316]



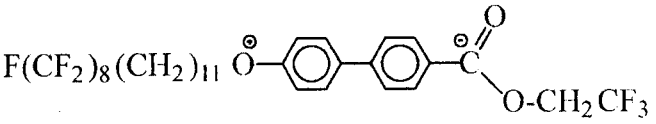
12



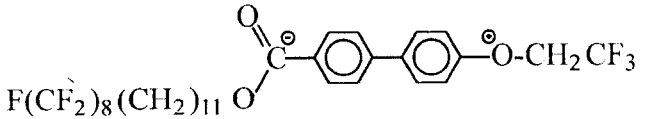
33

приводит к смешиванию ν_4 с обеими полосами, так как изменение $\nu_4 - \nu_{4i} = 20 \div 30\ см^{-1}$ [632]. Результатом этого должно было стать повышение d_{3p}^* и более сильное понижение $d_{1,2p}^*$, поскольку $\nu_3 - \nu_4 \approx \approx 3(\nu_4 - \nu_2)$. Это объясняет наблюдение неравенства $S_{3p}^* > S_{1,2p}^*$ для указанных объектов **12**, **33** [316] и его усиление при переходе от молекулы СРЕ к молекуле СРЕО со снижением ν_4 и разности $\nu_4 - \nu_{1,2}$ за счет усиления π-электронного сопряжения акцепторного фрагмента —COO— с донорным фрагментом $—OC_nH_{2n+1}$.

Для исследованных в работах [556, 557] ЖК **34** и **35**



34



35

в отсутствие колебания ν_3 смешивание полос ν_4 и ν_2 (соответственно $N3$ и $N4$ в обозначениях [556]) в смектической фазе S_X приводит к неравенствам $d^*_{2h} > d_{2h}$ и $d^*_{4h} > d_{4h}$, что объясняет резкое снижение S^*_{2h} при переходе $S_A - S_X$ [556] и нефизические значения S^*_{4h} ($g_h = 1$) < -0.5 в фазе S_X. Для количественной интерпретации данных работы [556] на примере двух пар (соответственно $N1,2$ и $18,19$ в обозначениях [556]) близких по частоте полос с одинаковыми значениями β представим (3.7.55) в виде

$$S^*_h = 1 - N_{1h} g_h \frac{1 + \alpha_{2\perp}/\alpha_{1\perp}}{1 + \alpha_{2i}/\alpha_{1i}}. \qquad (3.7.59)$$

Использование для фазы S_X значений $g_h = 0.8$ и $N_{1h}(N19) = 1.92$ [556], а также величин $\alpha_{2i}/\alpha_{1i} \approx 1$ и $\alpha_{2\perp}/\alpha_{1\perp} \approx 0.8$, найденных из рис. *5b,d* работы [556], дает $S^*_h = -0.375$ вместо нефизического значения $S^*_{1h}(N19) = -0.53$, не учитывающего дробного коэффициента в (3.7.59) и смешивания колебаний $N18$ ($\nu = 828$ см$^{-1}$) и 19 ($\nu = 769$ см$^{-1}$). С учетом $\beta_{1,2} = 90°$ из (3.7.54) для продольной оси бифенильного остова молекул **34** получаем $S = 0.75$. В фазе S_A значения $g_h = 0.91$, $N_{1h}(N19) = 1.6$ [556] и аналогичная процедура дает $S = 0.72$ в согласии с величиной $S = 0.71$ для полосы $N4$ с $\beta = 0$ [556], для которой влияние смешивания при рассматриваемой поляризации $j = \perp$ минимально.

Для пары полос $N1$ ($\nu = 2929$ см$^{-1}$) и $N2$ (2857 см$^{-1}$) с $\beta_{1,2} = 90°$, которые относятся соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям С—Н метиленовых фрагментов CH_2, использование (3.7.59) также устраняет нефизические значения S^*_h ($N2$) в фазе S_X, а из данных рис. *5b,d* и 11 [556] для полосы $N1$ получаем $S = 0.514$. В фазе S_A эта величина равна $S = 0.16$. Таким образом,

переход $S_A—S_X$ в ЖК **34** [556] сопровождается незначительным увеличением упорядоченности молекулярных остовов и существенным ростом ориентационной упорядоченности гидрокарбоновых участков молекулярных цепей. Усиление смешивания колебаний с $\beta_k = 90°$ для поляризации $j = \perp$ при переходе $S_A—S_X$ в ЖК **34** соответствует следствиям (3.7.56) при возрастании параметра S.

В дискоидных ЖК при большой анизотропии $L_\parallel > L_\perp$ влияние смешивания молекулярных возбуждений на дихроичные отношения d^*_{kp} и d^*_{kh} может качественно отличаться от рассмотренного случая каламитных ЖК. На рис. 3.15, *в* представлены зависимости $Q_{12}(\beta_{1,2,j})$ при значениях $S = 0.6$, $L_\parallel = 0.6$, $L_\perp = 0.2$, $\varepsilon_{bi} = 2.6$, $\varepsilon_{b\parallel} = 2.2$, $\varepsilon_{b\perp} = 2.8$, соответствующих дискоидному нематику, исследованному в работе [33]. Из рисунка видно, что при всех значениях $\beta_{1,2}$ зависимости $Q_{12}(\beta_{1,2}, \perp)$ отделены щелью от зависимостей $Q_{12}(\beta_{1,2}, \parallel)$ и значения $Q_{12}(i) = 4$. В этом случае из (3.7.58) следует, что при всех значениях β_2 (β_1) выполняются неравенства $d^*_{1p} > d_{1p}$ и $d^*_{1h} < d_{1h}$ ($d^*_{2p} < d_{2p}$ и $d^*_{2h} > d_{2h}$). При значениях $\omega_k - \omega_{ki} = 1 \div 10$ см$^{-1}$ для ИК полос дискоидного нематика из данных рис. 3.15, *в* следует, что условие (3.7.56) слабого смешивания реализуется при выполнении неравенства $(\omega_{2i} - \omega_{1i}) > 28 \div 280$ см$^{-1}$ ($1 \div 13$ см$^{-1}$) для $\beta_{1,2} = 0$, $j = \parallel$ ($j = \perp$) или неравенства $(\omega_{2i} - \omega_{1i}) > 4 \div 44$ см$^{-1}$ ($5 \div 50$ см$^{-1}$) для $\beta_{1,2} = 90°$, $j = \perp$ ($j = \parallel$).

В заключение данного раздела рассмотрим влияние слабого смешивания молекулярных возбуждений на дихроичные отношения d^*_{kp} и d^*_{kh} для двух близких полос при варьировании параметров S, β и τ_0 во всей области их возможного изменения. Для каламитных и дискоидных ЖК анизотропия тензора f_b влияет на параметр $Q_{12}(j)$ в (3.7.56) значительно слабее, чем анизотропия тензора L, поэтому в (3.7.58) можно положить $Q^{1/2}_{nn}(j) \equiv Q_j = 6C_jL_j$. Сравнение (3.7.56) с (3.6.27) дает $Q_j = 2[1 - \delta^{(S)}_j]$. Зависимости $Q_j(S, \beta)$ представляют собой поверхности с линией пересечения $Q_j(S = 0) = 2$. При $S = 1$ выполняются соотношения $Q_\parallel(\beta = 90°) = Q_\perp(\beta = 0) = 0$, которые фиксируют еще по одному концу поверхностей $Q_j(S, \beta)$. Изменение анизотропии тензора L при изменении температуры, фазового состояния ЖК, структуры и физико-химических свойств молекул или типа ЖК проявляется в деформации поверхностей $Q_j(S, \beta)$ и смещении их свободных концов $Q_\parallel(S = 1, \beta = 0)$ и $Q_\perp(S = 1, \beta = 90°)$.

Для каламитных и дискоидных ЖК с малым двулучепреломлением выполняются соотношения $L_j \approx 1/3$ и $Q_j(S, \beta) = 2C_j$. При $\beta < \beta_M (\beta > \beta_M)$ имеют место неравенства $Q_\parallel > 2$, $Q_\perp < 2 (Q_\parallel < 2$, $Q_\perp > 2)$ и поверхности $Q_{\parallel,\perp}(S, \beta)$ пересекаются по прямой линии, соответствующей $\beta = \beta_M$. Во всей области изменения S при $\beta_2 < \beta_M$ $(\beta_2 > \beta_M)$ выполняется неравенство $d^*_{1p} > d_{1p}$ $(d^*_{1p} < d_{1p})$, а при $\beta_2 > \beta_M$ $(\beta_2 < \beta_M)$ справедливо неравенство $d^*_{1h} > d_{1h}$ $(d^*_{1h} < d_{1h})$.

При учете анизотропии тензора L поверхности $Q_\parallel(S, \beta)$ и $Q_\perp(S, \beta)$ пересекаются по линии, для которой параметры $\beta = \beta_0 = \beta_0^{(S)}$ и S связаны соотношением (3.6.32). Для каламитных (дискоидных) ЖК с интервалом изменения $(-1/6) \leqslant \tau_0 \leqslant 0$ $(0 \leqslant \tau_0 \leqslant 1/3)$ выполняется неравенство $\beta_0 < \beta_M$ $(\beta_0 > \beta_M)$, причем с ростом $|\tau_0|$ (τ_0) значения β_0 уменьшаются (увеличиваются) и значение $\beta_0 = 0$ $(\beta_0 = 90^\circ)$ достигается только при $S = 1$ и $\tau_0 = -1/6$ $(1/3)$. Это иллюстрируется рис. 3.16 при типичных значениях параметра τ_0 для каламитных (*а*) и дискоидных (*б*) ЖК с большой анизотропией локального поля.

Как видно из рисунка, рост анизотропии тензора L в каламитных (дискоидных) ЖК сопровождается смещением свободных концов поверхностей $Q_j(S, \beta)$ в противоположных направлениях: значение $Q_\parallel(S = 1, \beta = 0)$ уменьшается (увеличивается), а $Q_\perp(S = 1, \beta = 90^\circ)$ увеличивается (уменьшается). Для каламитных (дискоидных) ЖК при $S = 1$ и предельном значении $\tau_0 = -1/6$ $(1/3)$ при всех значениях β выполняется соотношение $Q_\parallel = 0$ $(Q_\perp = 0)$. Наиболее интересной областью изменения $Q_j(S, \beta)$ для каламитных (дискоидных) ЖК являются значения $\beta = 0$ (90°). Зависимости $Q_j(S, \tau_0)$ при этих значениях β представлены на рис. 3.17.

Сравнение рисунков 3.16—3.17 показывает более сильное влияние анизотропии тензора L в дискоидных ЖК на параметры $Q_j(S, \beta)$ и $d^*_{kp,h}$. В отличие от каламитных ЖК, где неравенство $Q_\parallel > Q_\perp$ может выполняться только для ограниченной области изменения $\beta < \beta_0$, в дискоидных ЖК при $S = 1$ и $\tau_0 = 1/3$ неравенство $Q_\parallel > Q_\perp$ справедливо при всех значениях β. Учет соотношения $f_{b\parallel} > f_{bi}$ для данного типа ЖК приводит к усилению неравенства $Q_\parallel > Q_\perp$. В отличие от каламитных ЖК, рост параметра τ_0 для дискоидных ЖК приводит к смене знака неравенства $Q_\perp > Q_\parallel$ при $\beta = 90^\circ$, причем для достаточно низких значений S и высоких τ_0 имеется область немонотонного изме-

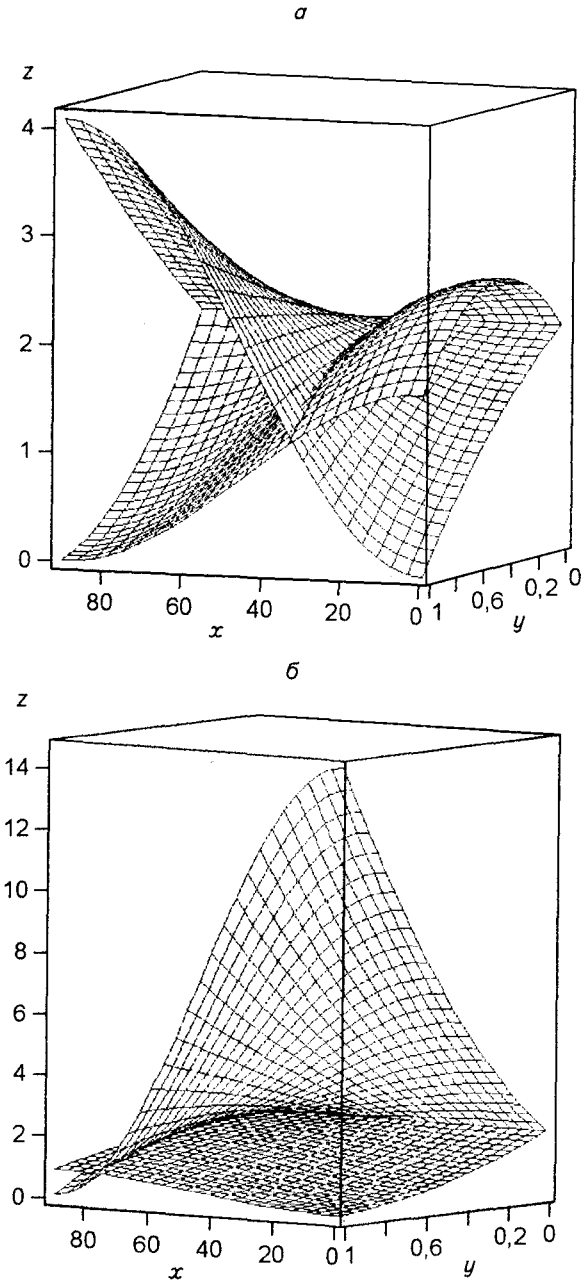


Рис. 3.16. Зависимости $z = Q_j$ от $x = \beta$ (град) и $y = S$ для каламитного ЖК (*а*) при $\tau_0 = -0.12$, $j = \parallel$ (слева внизу) и $j = \perp$ (слева вверху) и для дискоидного ЖК (*б*) при $\tau_0 = 0.24$, $j = \parallel$ (справа вверху) и $j = \perp$ (справа внизу). Пояснения в тексте.

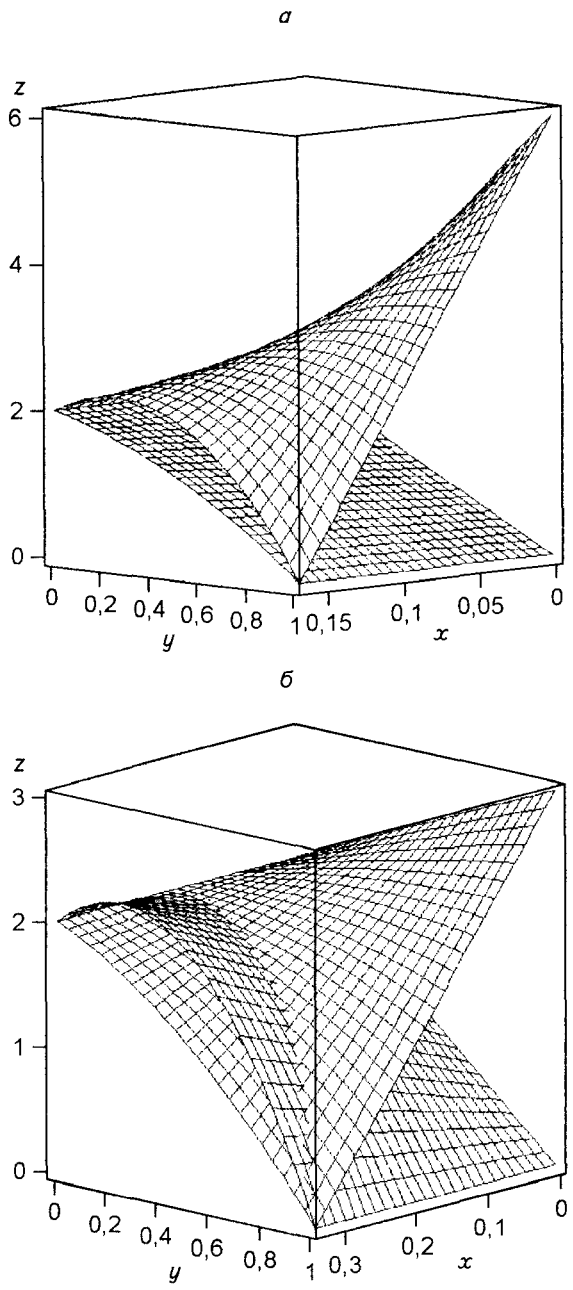


Рис. 3.17. Зависимости $z = Q_j$ от $x = |\tau_0|$ и $y = S$ для каламитного ЖК (*а*) при $\beta = 0$, $j = \parallel$ (вверху) и $j = \perp$ (внизу) и для дискоидного ЖК (*б*) при $\beta = 90^\circ$, $j = \parallel$ (справа внизу) и $i = \perp$ (справа вверху).

нения $Q_\parallel(S)$, где $Q_\parallel(S) > 2 > Q_\perp(S)$. Соотношение $Q_\perp(S, \beta) < 2$ выполняется при $\beta < \beta_\perp = \beta_\perp^{(S)}$ (3.6.31), причем для каламитных (дискоидных) ЖК $\beta_\perp < \beta_M$ ($\beta_\perp > \beta_M$). Для дискоидных ЖК предельное значение $\beta_\perp(S = 0) = 90^\circ$ достигается уже при значении $\tau_0 = 1/6$, которое соответствует достаточно низкой анизотропии локального поля. С ростом S величина $\beta_\perp$ возрастает, поэтому при $\tau_0 \geqslant 1/6$ для всех S и β выполняется неравенство $Q_\perp(S, \beta) < 2$, чему соответствует неравенство $d_{1h}^* < d_{1h}$ ($d_{2h}^* > d_{2h}$) при любых значениях $\beta_2(\beta_1)$. Неравенство $f_{b\perp} < f_{bi}$ усиливает неравенство $Q_\perp(S, \beta) < 2$.

3.7.7. «Поляризационная катастрофа», индуцированная смешиванием молекулярных возбуждений

Проведенный выше анализ работ [316, 317, 556, 557, 623, 624] показывает наличие смешивания молекулярных возбуждений в ИК области спектра в нематических и смектических ЖК различных химических классов, причем интенсивность смешивания значительно возрастает при переходе к фторированным соединениям типа **34** и **35**, формирующим нехиральную сегнетоэлектрическую фазу S_X [622], а также для хиральных сегнетоэлектрических полимеров [624]. Это обстоятельство представляется не случайным. Следуя работе [375], выясним условия, при которых смешивание колебательных возбуждений молекул может выступать в качестве механизма потери устойчивости ЖК по отношению к его переходу в сегнетоэлектрическое состояние.

Для неполярных молекул формулы (2.1.12) и (3.7.1) применимы во всей области частот ω, а для полярных молекул — при частотах $\omega > 1/\tau_{jD}$, где τ_{jD} — времена дебаевской дипольной релаксации компонент $\varepsilon_j(\omega)$. При фиксированной конформации молекула может быть неполярной в результате отсутствия дипольных моментов у ее фрагментов либо при их взаимной компенсации. Последний случай типичен для многофрагментных мезогенных молекул, у которых изменение конформации может сопровождаться появлением нескомпенсированного дипольного момента. Далее при анализе компонент $\varepsilon_j(0)$ будем считать, что равновесная конформация молекул в изотропной и ЖК фазах является неполярной из-за взаимной компенсации дипольных моментов у ее фрагментов.

При $\omega = 0$ в суммирование по k в (3.7.4) следует включить все электронные и колебательные дипольно-активные возбуждения молекул, полагая $\varepsilon_{bj} = f_{bj} = 1$. С учетом этого имеем

$$\varepsilon_j(0) = 1 + \omega_p^2 \sum_k \frac{F_{kj}}{\omega_k^2} \left[1 - \omega_p^2 L_j \sum_k \frac{F_{kj}}{\omega_k^2} \right]^{-1}. \qquad (3.7.60)$$

Введем параметр

$$S_\beta = \sum_k \frac{F_k}{\omega_k^2} S_{\beta k} \Big/ \sum_k \frac{F_k}{\omega_k^2} = [\gamma_l(0) - \gamma_t(0)] / [\gamma_l(0) + 2\gamma_t(0)],$$

характеризующий относительную анизотропию тензора $\gamma(0)$ молекулярной поляризуемости и изменяющийся в интервале $-0.5 \leqslant S_\beta \leqslant 1$. Тогда компоненту $\varepsilon_\parallel(0)$ можно представить в виде

$$\varepsilon_\parallel(0) = 1 + \frac{3(1 + 2SS_\beta)}{A - 2BS + CS^2}, \qquad (3.7.61)$$

где использованы обозначения

$$A = 3/[\varepsilon_i(0) - 1], \quad B = S_\beta + 3\tau_0, \quad C = -12 S_\beta \tau_0.$$

Параметры S_β и τ_0 имеют противоположные знаки. Для каламитных ЖК параметр S_β положителен, а для дискотических — отрицателен, так что всегда $C > 0$. Переход к $\varepsilon_\perp(0)$ проводится заменой S на $-S/2$. Для обычных неполярных мезогенных молекул при слабом смешивании параметр $A \approx 2$ и зависящие от S слагаемые в знаменателе (3.7.61) малы по сравнению с A. Это объясняет известную пропорциональность $\Delta\varepsilon(0) \sim S$ для таких ЖК [15].

Для молекул с достаточно плотным спектром ω_k низкочастотных колебаний параметр A мал и при $B > 0$ возможно обращение знаменателя (3.7.61) в нуль с потерей устойчивости ЖК и переходом его в сегнетоэлектрическое состояние [604, 633, 634]. При этом знаменатель $\varepsilon_\perp(0)$ монотонно возрастает с ростом S. Температуре неустойчивости T_1 соответствует меньшее значение S_1 из двух положительных корней:

$$S_k = \frac{B}{C} \left[1 + (-1)^k \sqrt{1 - \frac{AC}{B^2}} \right],$$

значения которых ограничены неравенствами

$$\frac{A}{2B} \leqslant S_1 \leqslant \frac{A}{B} \leqslant S_2 \leqslant \frac{2B}{C} \left(1 - \frac{AC}{4B^2} \right).$$

Здесь крайние пределы соответствуют неравенству $B^2 \gg AC$ и следующей зависимости:

$$\varepsilon_\parallel(0, S) = 1 + \frac{3(1 + 2SS_\beta)}{2B(S_1 - S)}. \qquad (3.7.62)$$

При больших значениях $S \leqslant S_1 < 1$ и близком к линейному изменению $S(T)$ имеем $\varepsilon_\parallel(0, T) \sim (T - T_1)^{-1}$ аналогично закону Кюри — Вейсса для кристаллических сегнетоэлектриков [604, 633, 634]. При $B^2 = AC$ и $S_1 = S_2 = A/B$ выполняется зависимость

$$\varepsilon_\parallel(0, S) = 1 + \frac{3(1 + 2SS_\beta)}{C(S_1 - S)^2} \qquad (3.7.63)$$

или, при $S \leqslant S_1 < 1$, неклассическая зависимость $\varepsilon_\parallel(0, T) \sim (T - T_1)^{-2}$. В общем случае при $S < S_1 < S_2$ имеет место изменение

$$\varepsilon_\parallel(0, S) = 1 + \frac{3(1 + 2SS_\beta)}{C(S_1 - S)(S_2 - S)}, \qquad (3.7.64)$$

промежуточное между (3.7.62) и (3.7.63).

При $S_\beta = 0.5$ и $\tau_0 = -0.05$ величинам $S_1 = 0.67$ и $S_2 = 1.67$ соответствует нереально высокое значение $\varepsilon_i(0) = 10$. При $B^2 \gg AC$ и $B = 0.5$ физические значения $S_1 = A/2B < 1$ соответствуют реальным величинам $\varepsilon_i(0) > 4$. Это может реализоваться для каламитных (дискотических) ЖК с малыми (большими) значениями двулучепреломления и параметра τ_0 в видимой области спектра [21] и основным вкладом колебательных переходов (взаимной компенсацией вкладов электронных и колебательных переходов) в анизотропию $\Delta\gamma(0)$. Синтетические возможности расширяются при переходе к жидкокристаллическим полимерам. Частоты в области $\nu < 500$ см$^{-1}$ характерны для колебаний длинных алкильных цепей. Частичное или полное фторирование последних сопровождается существенным увеличением числа интенсивных ИК полос поглощения в области $80 \div 1200$ см$^{-1}$ [556, 557, 635, 636]. Для полифильных молекул типа **34**, **35** при $\rho \approx 1$ г/см^3 имеем $\nu_p = 7890$ см$^{-1}$, так что даже для $\nu_k \approx 1200$ см$^{-1}$ в (3.7.60) выполняется неравенство $(\omega_p/\omega_k)^2 \gg 1$. В области $\nu \approx$ ≈ 100 см$^{-1}$ силы осцилляторов $F_{k\parallel}$ могут быть сравнительно малы, но достаточны для обеспечения условия малости знаменателя $\varepsilon_\parallel(0)$. Вместе с тем в смектической фазе А ЖК **34** оценочная величина

$\tau_0 = -0.09$ [556] довольно высока, а экспериментальные значения L_j, S_β и $\varepsilon_i(0)$ пока неизвестны. Кроме того, равновесная конформация полифильных молекул [556, 557] в смектической А фазе характеризуется хотя и малым ($\approx 1D$ [637]), но отличным от нуля нескомпенсированным дипольным моментом, приводящим к отличию измеряемых величин $\varepsilon_j(0)$ от даваемых формулой (3.7.60).

Знаменатель $\varepsilon_\parallel(0)$ в (3.7.60) равен величине $1/f_\parallel(0)$, и приближение к температуре неустойчивости T_1 сверху сопровождается сильным ростом $f_\parallel(0)$ и локального поля, действующего на дипольные моменты молекулярных фрагментов. Это приводит к деформации молекул при температурах ниже T_1, которая повышает энергию мезофазы и конкурирует с возникновением спонтанной поляризации $\mathbf{P} \parallel \mathbf{n}$, понижающей энергию мезофазы. Наиболее низкоэнергетическим типом деформации молекул является изменение их конформации за счет поворотов фрагментов вокруг соединяющих их одинарных химических связей. На основании следствий формулы (3.7.56) и рис. 3.15, *а*, *б* можно предположительно судить о том, какие фрагменты участвуют в таких структурных перестройках. Откликом ЖК на неустойчивость высокотемпературной фазы за счет смешивания молекулярных возбуждений должно быть такое изменение структуры, которое сопровождается снижением степени смешивания в низкотемпературной фазе. Это возможно за счет уменьшения произведений $SS_{\beta k}$ для молекулярных фрагментов с $\beta_k \approx 0$, которые наиболее сильно смешиваются при поляризации $j = \parallel$, т.е. за счет увеличения углов φ_k между моментами продольных электронных или колебательных переходов молекулы и $\mathbf{n}$. При этом смешивание колебаний с $\beta_k \approx 90°$ в поляризации $j = \perp$ может возрастать.

Вследствие относительно плотной упаковки молекул в ЖК изменение их конформации при температурах ниже T_1 возможно только в результате кооперативного процесса в областях, включающих достаточно большое число молекул, но с конечным радиусом корреляции в случае сохранения макроскопической одноосности низкотемпературной полярной фазы. Поскольку вероятность таких локальных кооперативных структурных изменений возрастает при наличии корреляции в расположении центров тяжести молекул, реализация обсуждаемой структурной перестройки ЖК при температурах ниже T_1 наиболее вероятна при переходе из высокотемпературной смектической фазы А. Кроме того, в соответствии с (3.7.3) и известными экспериментальными данными наибольшие значения S и соответственно наименьшие

значения знаменателя $\varepsilon_\parallel(0)$ в (3.7.61) обеспечиваются сочетанием ориентационного и трансляционного упорядочения молекул в смектиках А. В рамках обсуждаемой модели потери устойчивости ЖК при $T = T_1$ в этих двух аспектах и заключается роль смектического упорядочения молекул. Изменение конформации молекул ниже T_1 может сопровождаться появлением у них дополнительных нескомпенсированных дипольных моментов, усиливающих или ослабляющих спонтанную поляризацию. Следовательно, структура полярной фазы, как и наличие или отсутствие переходной фазы между полярной и неполярной фазами, определяется тонким балансом различных межмолекулярных взаимодействий [638]. Отмеченные эвристические структурные следствия (3.7.60) для полярной фазы ниже T_1 соответствуют наблюдаемым для полифильных соединений **34**, **35** [61, 62, 556, 557, 637].

Представляет интерес экспериментальная проверка и другого следствия (3.7.60), дополняющего (3.7.62)—(3.7.64) и не зависящего от особенностей структуры полярной фазы ниже T_1. Сравнение формул (3.7.37) при $\omega = 0$ с формулами (3.7.60), (3.7.61) и (3.7.64) дает

$$\prod_k \left(\frac{\Omega_{k\parallel}}{\omega_k}\right)^2 = C(S_1 - S)(S_2 - S)\frac{\varepsilon_i(0) - 1}{\varepsilon_i(0) + 2}, \qquad (3.7.65)$$

и обращение в нуль знаменателя (3.7.61) соответствует обращению в нуль произведения $\Pi_k(\Omega_{k\parallel})^2$. Как показано в п. 3.7.2, при плотном спектре ω_k кооперативный эффект смешивания молекулярных возбуждений проявляется в максимальном снижении одной частоты ω_{1j} относительно ω_1. Критической частотой, наиболее сильно зависящей от S и температуры ЖК, является $\Omega_c = \Omega_{1\parallel} \approx \omega_{1j}$. Интересно отметить, что ранее в рамках одноосцилляторной [604] и многоосцилляторной [633, 634] моделей для кубических кристаллов рассматривалось смягчение частоты критического поперечного оптического фонона ω_T, формально эквивалентной ω_{kj} (3.7.13) при $L_j = 1/3$ и $S = 0$, причем за счет температурного изменения ω_k, обусловленного ангармонизмом. В обсуждаемом случае $\omega_k = \text{Const}$ и температурное изменение Ω_{kj} в (3.7.37) и (3.7.65) связано с зависимостью параметров L_j и F_{kj} от S. Зависимости (3.7.62) при $S \leqslant S_1 < 1$ соответствует следующая:

$$\Omega_c \propto \sqrt{S_1 - S} \propto \sqrt{T - T_1}, \qquad (3.7.66)$$

аналогичная классическому температурному поведению частоты критического поперечного оптического фонона в кристаллических сегнето-

электриках [604, 633, 634, 639—641]. При этом частота $\Omega_{1\perp} > \Omega_{1i}$ монотонно возрастает с ростом S. В другом предельном случае ($S_1 = S_2 < 1$) зависимость $\Omega_c \sim (T - T_1)$ является неклассической, а в общем случае (3.7.65) температурное поведение $\Omega_c(T - T_1)$ не описывается степенной функцией приведенной температуры с фиксированным степенным показателем.

Следует отметить, что при наличии смешивания молекулярных возбуждений зависимости (3.7.62)—(3.7.66) должны иметь место в ЖК фазе независимо от того, является ли значение S_1 физически достижимым. Переход к значениям $S_1 > 1$ проявится только в снижении амплитуды изменения $\varepsilon_\parallel(0, S)$ и $\Omega_{1\parallel}(S)$ в ограниченном экспериментально достижимом интервале изменения S. Для ЖК, состоящих из молекул с частично фторированными алкильными цепями, значения $\nu_c(\Delta T)$ лежат в области $\nu < 80$ см$^{-1}$ и доступны наблюдению методами длинноволновой ИК спектроскопии. Следует также учесть, что положение максимумов полос ИК поглощения несколько отличается от Ω_{kj} в (3.7.37).

3.7.8. Дисперсия показателей преломления в нематических ЖК

Расширение рабочего диапазона электрооптических и нелинейно-оптических устройств на ЖК от ближней УФ до дальней ИК области спектра [642—646] стимулировало исследования дисперсии двупреломления $\Delta n(\lambda)$ [591, 646—648] и показателей преломления $n_{\parallel\perp}(\lambda)$ этих объектов [311, 649—654]. Прогнозирование технологических параметров ЖК материалов требует установления взаимосвязи величины и дисперсии показателей преломления ЖК со спектральными свойствами молекул и вывода дисперсионных формул для $n_j(\lambda)$, применимых в областях прозрачности ЖК и плотного ИК спектра молекул.

Используемые в рефрактометрии ЖК аналоги дисперсионных формул Коха [646], Коши [649, 651] и Зельмейера [428, 484, 485, 569, 655, 656] решают практическую задачу аппроксимации зависимостей $\Delta n(\lambda)$ и $n_j(\lambda)$ в видимой области прозрачности ЖК. Однако число резонансных слагаемых и значения феноменологических подгоночных параметров, входящих в эти формулы, зависят от температуры ЖК и области аппроксимации рефрактометрических данных, а молекулярная природа этих параметров остается неизвестной. Вывод наиболее удачных дисперсионных формул [484, 485, 569, 655], аппроксимирующих

изменение $\Delta n(\lambda)$ и $n_j(\lambda)$ в области прозрачности ЖК с высокой точностью, основан на приближении изотропного локального поля и ряде эмпирических соотношений. Данное приближение приводит к появлению нефизических областей аномальной дисперсии поперечной компоненты молекулярной поляризуемости в области прозрачности ЖК и другим нефизическим следствиям из спектральных данных в области поглощения. Встает вопрос о том, в какой степени вид этих аппроксимационных формул и входящие в них параметры связаны с конкретной моделью тензора локального поля в ЖК. В области плотного спектра ИК поглощения значения $\Delta n(\lambda)$ существенно отличаются от экстраполированных из видимой области $\Delta n_e(\lambda)$ [591, 648] и для отдельных полос могут достигать значений $\Delta n \approx 1$ [648]. Для ряда объектов наблюдается возрастание фоновых значений $\Delta n_b(\lambda)$ с ростом λ [648] вместо ожидаемого постоянства или снижения $\Delta n_e(\lambda)$ [591]. Это свидетельствует о существенном влиянии смешивания молекулярных возбуждений на спектральные и рефракционные свойства ЖК.

Формулы (3.7.37) и (3.7.38) описывают дисперсию компонент $\varepsilon_j(\omega)$ в области прозрачности и плотного спектра поглощения ЖК с учетом анизотропии спектральных свойств молекул, их структурной упорядоченности, резонансных межмолекулярных взаимодействий и смешивания молекулярных возбуждений. Их можно использовать для получения более простых дисперсионных формул, адаптированных к практическим задачам аппроксимации зависимостей $\Delta n(\lambda)$ и $n_j(\lambda)$ в области прозрачности ЖК [484]. Для коэффициента поглощения ЖК $\alpha_j(\omega) = \omega\varepsilon_j''(\omega)/cn_j(\omega)$ положения максимумов $\overline{\Omega}_{kj}$ спектрально разрешенных компонент $\alpha_{kj}(\omega)$ для $m = 1, ..., r$ близких полос спектра отличаются от резонансных частот Ω_{kj} в (3.7.37). Подстановка $\varepsilon_j''(\omega)$ из (3.7.42) в $\alpha_j(\omega)$ и использование соотношения Крамерса — Кронига (3.6.40) дают для области прозрачности $\omega < \overline{\Omega}_{kj}$ следующую зависимость:

$$n_j(\omega) = n_{bj} + \frac{c}{\pi}\sum_k \frac{\alpha_{kj}}{\overline{\Omega}_{kj}^2 - \omega^2}, \qquad (3.7.67)$$

где интегральные значения α_{kj} определяются выражением (3.7.44). С учетом несущественного различия $\overline{\Omega}_{k\parallel} \neq \overline{\Omega}_{k\perp}$ для $n_j(\omega)$ в этой области частот из (3.7.67) получаем

$$\Delta n(\omega) = \Delta n_b + \frac{c}{\pi}\sum_k \frac{\alpha_{k\parallel} - \alpha_{k\perp}}{\overline{\Omega}_k^2 - \omega^2}, \qquad (3.7.68)$$

где Δn_b — фоновая нерезонансная часть двупреломления. Отсюда видно, что в пределах серии близких полос с $\alpha_{k\parallel} > \alpha_{k\perp}$ фоновое значение $\Delta n_{kb}(\overline{\Omega}_k)$ возрастает с уменьшением $\overline{\Omega}_k$, что соответствует экспериментальным данным [591, 643, 648] в области ИК поглощения ЖК. Эта тенденция усиливается за счет смешивания молекулярных возбуждений. При $k = 1,2$ выражения (3.7.67) и (3.7.68) по форме совпадают с полученными ранее [484, 485, 569] в рамках модели изотропного локального поля с подгоночными параметрами n_{bj}, α_{kj} и $\overline{\Omega}_k$. В действительности вид этих дисперсионных формул является следствием (3.6.40) и не зависит от модельных представлений. Они объясняют наблюдаемое в эксперименте [428, 484, 485, 569, 656] совпадение резонансных частот $\overline{\Omega}_k$, найденных из спектров электронного поглощения ЖК и полученных из аппроксимации дисперсионных зависимостей $n_j(\omega)$ в видимой области спектра. Для серии близких разрешенных полос $\alpha_{kj}(\omega)$ можно ввести эффективное значение Ω_j путем представления (3.7.67) в виде

$$n_j(\omega) = n_{bj} + \frac{c\alpha_j}{\pi(\Omega_j^2 - \omega^2)}. \qquad (3.7.69)$$

Из сравнения этого выражения с (3.7.67) при $\omega = 0$ находим

$$\Omega_j^2 = \alpha_j\left[\sum_k \frac{\alpha_{kj}}{\overline{\Omega}_{kj}^2}\right]^{-1}, \qquad (3.7.70)$$

где зависимость Ω_j от поляризации j может стать заметной при различии углов β_k в (3.7.2).

Для установления области применимости (3.7.67), (3.7.68) используем соотношение Крамерса — Кронига для $\varepsilon_j(\omega)$

$$\varepsilon_j'(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{2}{\pi}\int \frac{u\varepsilon_j''(u)}{u^2 - \omega^2}\,du. \qquad (3.7.71)$$

Подстановка сюда выражения $\varepsilon_j''(u)$ из (3.7.43) дает с учетом (3.7.44) для области $\omega < \overline{\Omega}_{kj}$ следующее выражение:

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{2c}{\pi}\sum_k \frac{n_{kj}\alpha_{kj}}{\overline{\Omega}_{kj}^2 - \omega^2}. \qquad (3.7.72)$$

Зависимость $n_j(\omega) = n_{bj} + \Delta_j(\omega)$ в (3.7.67) согласуется с (3.7.72) и соответственно применима для значений ω, при которых $\Delta_j(\omega) \ll \ll 2n_{bj}$. При типичных значениях $n_{bj} \approx 1.45$ для широкого класса ЖК [428, 485] и максимальных значениях $\Delta_\parallel(\omega) \approx 0.55$ вблизи длинноволновых полос электронного поглощения [311] зависимости (3.7.67) и (3.7.68) применимы во всей области прозрачности ЖК, что подтверждается результатами работ [428, 485, 569].

Вводя средние значения $\langle\varepsilon\rangle = (\varepsilon_\parallel + 2\varepsilon_\perp)/3$ и $\langle\varepsilon_b\rangle$, с использованием (3.7.67), (3.7.72) можно показать, что в рассматриваемой области прозрачности ЖК отношения $[\langle\varepsilon\rangle - \langle\varepsilon_b\rangle]/[\langle\varepsilon_b\rangle + 2]$ и $(\Delta_\parallel + \Delta_\perp)/(n_{b\parallel} + n_{b\perp})$ имеют близкие значения и малы по сравнению с единицей. Тогда выполняется соотношение

$$\frac{\langle n^2\rangle + 2}{n_\parallel + n_\perp} \approx \frac{\langle n_b^2\rangle + 2}{n_{b\parallel} + n_{b\perp}} \equiv K. \qquad (3.7.73)$$

С учетом малости отношения $\Delta n_b/n_b \approx 10^{-2}$ и близких значений n_{bj} для известных ЖК отсюда следует $K = \text{Const}$, что объясняет эмпирический факт слабой зависимости левой части (3.7.73) от химической природы мезогенных молекул, спектральной области и температуры мезофазы [484]. При типичных значениях $n_{b\parallel} \approx 1.45$ и $n_{b\perp} \approx 1.40$ [428, 485] из (3.7.73) получаем $K = 1.406$ в полном соответствии с экспериментом [484].

Следует отметить, что соотношение (3.7.73) является следствием зависимости (3.7.67), тогда как обратное утверждение неверно. Как видно из (2.1.13), в области прозрачности ЖК предположение изотропности тензора f (2.1.12) с $f_j = (\bar{\varepsilon} + 2)/3$ и использование (3.7.73) позволяет непосредственно связать зависимости $\Delta n(\omega)$ и $\Delta\gamma(\omega) = \gamma_\parallel - \gamma_\perp$ [484]. При этом из (2.1.13), (3.7.1) и (3.7.2) следует аналог формулы (3.7.68) с параметрами $\overline{\Omega}_{kj} = \omega_k$ и разностью

$$\alpha_{k\parallel} - \alpha_{k\perp} = \pi\omega_p^2 K F_k S S_{\beta k}/3c, \qquad (3.7.74)$$

что противоречит выражению (3.7.44). Полагая здесь $K = 3f_b/2n_b$ и принимая в (3.7.44) $n_{kj} = n_b$, $f_{bi} = f_b$ и $R_{kj} = F_{kj}$, получаем правую часть (3.7.74) заниженной в f_b раз по сравнению с истинной.

Из (3.7.67) видно, что аппроксимацией дисперсионных зависимостей $n_j(\omega)$ в области прозрачности ЖК можно получить значения интегральных коэффициентов поглощения α_{kj} и использовать их для

определения дихроичных отношений $N_k = \alpha_{k\parallel}/\alpha_{k\perp}$ и параметров $S_k^* = SS_{\beta k}$ по формулам

$$S_k^* = \frac{N_k g_k - 1}{N_k g_k + 2}, \quad g_k = \frac{n_{k\parallel} F_{k\parallel} R_{k\perp}}{n_{k\perp} F_{k\perp} R_{k\parallel}} \left(\frac{f_{b\perp}}{f_{b\parallel}}\right)^2 . \tag{3.7.75}$$

Это было выполнено в работе [486] на примере двух нематических ЖК 5CB и PCH5, для которых имеются прецизионные данные по дисперсионным зависимостям $n_j(\lambda)$ в видимой области и параметрам их аппроксимации выражением [428]

$$n_j(\lambda) = n_{bj} + \sum_{k=1,2} \frac{G_{kj}\lambda_k^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_k^2} . \tag{3.7.76}$$

Его сравнение с (3.7.44) и (3.7.67) даст дихроичные отношения $N_{kp} = G_{k\parallel}/G_{k\perp}$, $R_{kj} = 8(\pi c/\omega_p f_{bj})^2 G_{kj} n_{kj}$ и среднее значение нормированной силы осциллятора

$$R'_k = R_k/A = \frac{1}{\rho}\left(G_{k\parallel}\frac{n_{k\parallel}}{f_{b\parallel}^2} + 2G_{k\perp}\frac{n_{k\perp}}{f_{b\perp}^2}\right), \tag{3.7.77}$$

где $A = 8(\pi c/\omega_p)^2\rho/3 = \text{Const}$. Для обоих ЖК дисперсия $n_j(\lambda)$ в видимой области определяется парой хорошо разрешенных длинноволновых полос электронного поглощения [570], для которых $(\Gamma_2 - \Gamma_1) \ll 2(\Omega_2 - \Omega_1)$ и в (3.7.44), (3.7.75) и (3.7.77) можно положить $R_{kj} = \Phi_{kj}$. Из спектральных данных [484, 570] для этой пары полос 5CB следует выполнение условия слабого смешивания, чему соответствует выражение

$$\Phi_{kj} = F_{kj}\left[1 - (-1)^k \frac{2(\lambda_{pj} - \lambda_p)}{\lambda_1 - \lambda_2}\right], \tag{3.7.78}$$

где $p \neq k$. Здесь в соответствии с данными [484, 570] для обсуждаемых объектов не учитывается пренебрежимо слабое относительное изменение разности $\lambda_{1j} - \lambda_{2j}$ при изменении поляризации j при переходах раствор — жидкость и жидкость — ЖК. С учетом малости дробного слагаемого в квадратных скобках (3.7.78) параметр g_k (3.7.75) можно записать в виде

$$g_k = \frac{n_{k\parallel}}{n_{k\perp}}\left(\frac{f_{b\perp}}{f_{b\parallel}}\right)^2\left[1 + (-1)^k \frac{2(\lambda_{p\parallel} - \lambda_{p\perp})}{\lambda_1 - \lambda_2}\right] . \tag{3.7.79}$$

При неучете дисперсии $f_{bj}^{(k)}(\lambda)$ при $\lambda = \lambda_k$ подстановка (3.7.22) в (3.7.75) дает

$$g_k = \frac{n_{k\parallel}}{n_{k\perp}}\left[\frac{f_{b\perp}^{(k)}(\lambda_k)}{f_{b\parallel}^{(k)}(\lambda_k)}\right]^2 . \tag{3.7.80}$$

Для оценки параметров n_{kj} в (3.7.77), (3.7.79) и (3.7.80) можно использовать зависимости (3.7.76), полагая $n_{kj} = n_j(\lambda_k, G_{kj} = 0)$ и исключая вклад слагаемого с $\lambda = \lambda_k$ в фоновое значение n_{kj}. Параметры $f_{bj}^{(k)}(\lambda_k)$ в (3.7.80) выражаются через n_{kj} в форме (2.1.12).

Для 5CB $\lambda_1 = 282$ и $\lambda_2 = 210$ нм [428], причем значение λ_2 — эффективная средняя величина, определяемая из (3.7.70) для двух перекрытых полос $\lambda_{2a} < \lambda_{2b}$ с разными значениями углов $0 < \beta_a < \beta_M = 54.7^\circ$ и $\beta_b \leqslant \beta_M$ [318, 484, 570]. Это приводит к неравенству $\lambda_{2\parallel} < \lambda_{2\perp}$, которое соответствует увеличению g_1 (3.7.79) за счет смешивания электронных переходов λ_1 и $\lambda_{2a,b}$ в 5CB. Для полосы λ_1 угол $\beta_1 = 0$ [318] и сравнение $S_1^* = S$ с независимыми данными ЯМР [401] позволяет выяснить влияние различных вкладов в g_1 на определяемую величину S. Результаты представлены на рис. 3.18, значения $L_\perp$ взяты из рис. 3.13.

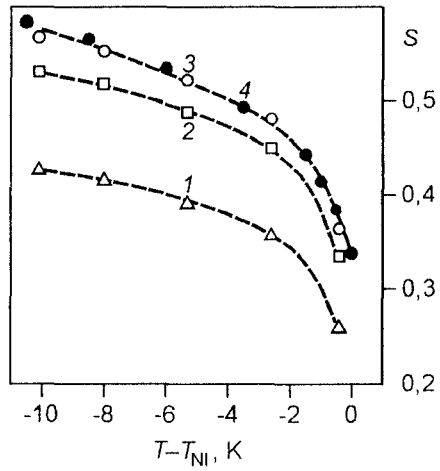


Рис. 3.18. Температурные зависимости параметра порядка S молекул в нематической фазе 5CB, найденные по (3.7.75) из дихроизма $N_1 = G_{1\parallel}/G_{1\perp}$ [428] полосы электронного поглощения $\lambda_1 = 282$ нм (*1—3*) и измеренные методом ЯМР (*4*) [401]. *1—3* соответствуют использованию в (3.7.75) значений $g_1 = n_{1\parallel}/n_{1\perp}$, формул (3.7.80) и (3.7.79). Штриховые линии — интерполяция.

Из рис. 3.18 видно, что приближение изотропного локального поля и неучет смешивания электронных возбуждений в (3.7.79) с $g_1 = n_{1\parallel}/n_{1\perp}$ приводит к сильно заниженным значениям S, как и в случае изолированных полос ИК поглощения [312]. Учет анизотропии локального поля и частичный учет смешивания с помощью формулы (3.7.80) значительно повышает значения S. Неучет смешивания при использовании (3.7.75) с $R_{kj} = F_{kj}$ дает значения S несколько заниженные, но близкие к таковым по формуле (3.7.80). Анализ спектральных данных [484, 570] показывает [486], что в (3.7.79) разность $\Delta\lambda_2 = \lambda_{2\perp} - \lambda_{2\parallel}$ составляет несколько нанометров. Полагая $\Delta\lambda_2 = 4$ нм, получаем из (3.7.75) и (3.7.79) значение S, совпадающее с данными ЯМР. Таким образом, в случае 5CB при слабом смешивании рассматриваемых электронных переходов основной вклад в величину поправки g_1 дает учет анизотропии величин n_{bj} и f_{bj}. Рассмотренная здесь возможность использования дисперсионных формул (3.7.67) для определения абсолютных значений S из данных по дисперсии $n_j(\lambda)$ без наличия информации о молекулярной поляризуемости расширяет возможности рефрактометрии в исследованиях электронной структуры и упорядоченности молекул в ЖК.

Для PCH5 разность между $\lambda_1 = 235$ и $\lambda_2 = 200$ нм в формуле (3.7.78) в 2 раза меньше, чем для 5CB, и имеется более сильное влияние смешивания полос $\lambda_{1,2}$ на параметры R'_k. Значение $\tau_0 = -0.07$ для PCH5 было найдено по общей для ЖК различных химических классов линейной зависимости $L_\perp(\Delta\varepsilon)$ при $\lambda = 589$ нм и $S = 0.5$ (см. [21] и рис. 4.12) с использованием данных по n_j [428, 657], S [658] и последующей аппроксимации $\tau \sim \Delta\varepsilon$ (589 нм). Значения ρ взяты из работы [657]. Температурные зависимости $R'_{1,2}$ для PCH5 представлены на рис. 3.19. Для данного ЖК сумма слагаемых $(\varkappa_1 S^2 + \varkappa_2 S^3)$ в (3.7.31) положительна и наблюдаемые зависимости $R'_k(\Delta T)$ соответствуют ожидаемым. Постоянство суммы $R'_1 + R'_2$ в пределах мезофазы подтверждает условие $\Phi_1 + \Phi_2 = \text{Const}$, следующее из (3.7.31).

В заключение рассмотрим ряд общих соотношений, связывающих дисперсию показателей преломления с дисперсией молекулярной поляризуемости и анизотропией локального поля. Дифференцирование обеих частей (2.1.13) по ω (или λ) с учетом (2.3.10) дает

$$\varepsilon'_j = 4\pi N f_j^2 \gamma'_j \quad (j = \parallel, \perp, i), \tag{3.7.81}$$

откуда следует аналог формулы (2.3.1)

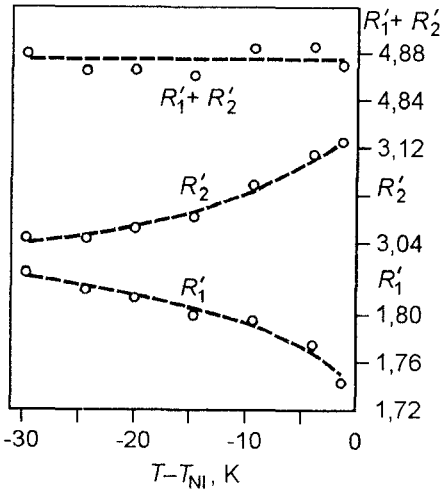


Рис. 3.19. Температурные зависимости нормированных сил осцилляторов $R'_{1,2}$ (3.7.77) полос $\lambda_1 = 235$ и $\lambda_2 = 200$ нм электронного поглощения в нематической фазе PCH5. Штриховые линии — интерполяция.

$$\left(\frac{f_\perp}{f_\parallel}\right)^2 = \frac{\varepsilon'_\perp}{\varepsilon'_\parallel}\cdot\frac{\gamma'_\parallel}{\gamma'_\perp}, \tag{3.7.82}$$

и изотропное приближение $\Delta f = 0$ выполняется при

$$\frac{\gamma'_\parallel - \gamma'_\perp}{\gamma'_\parallel + 2\gamma'_\perp} = \frac{\varepsilon'_\parallel - \varepsilon'_\perp}{\varepsilon'_\parallel + 2\varepsilon'_\perp}. \tag{3.7.83}$$

В отличие от формул (2.3.1) и (2.3.9), их аналоги (3.7.82) и (3.7.83) связаны с конкретной формой (2.1.12) и (2.3.10) тензора f. Переходя в (3.7.81) к показателям преломления, с учетом (3.6.52) получаем

$$g_1(\omega) = \frac{n'_\perp}{n'_\parallel}\cdot\frac{\gamma'_\parallel}{\gamma'_\perp}, \quad g_2(\omega) = \frac{n'_\perp}{n'_i}\cdot\frac{\gamma'_\perp}{\gamma'_i},$$

$$g_3(\omega) = \frac{n'_i}{n'_\parallel}\cdot\frac{\gamma'_\parallel}{\gamma'_i}. \tag{3.7.84}$$

Эта форма поправок на локальное поле годится для полос примесного поглощения в области прозрачности матрицы при малой концентрации примеси, вносящей пренебрежимо малый вклад в показатели преломления n_j матрицы и их дисперсию. При этом в (3.7.84) фигурируют компоненты γ_j поляризуемости (2.1.14) молекул матрицы.

3.8. Поправки на локальное поле к дихроизму двухфотонного поглощения и параметру порядка $\langle P_4 \rangle$

В отличие от однофотонного поглощения, рассмотренного выше, двухфотонное поглощение можно использовать для определения параметра ориентационного порядка молекул $\langle P_4 \rangle$ в одноосном ЖК. Мощность W^{ge} одновременного поглощения двух фотонов частоты ω и поляризации j изолированной молекулой, переходящей из основного состояния $|g\rangle$ в возбужденное $|exc\rangle$, дается выражением [659, 660]

$$W^{ge} = \frac{\pi e^4}{2\hbar^4}\rho(2\omega)|E|^4|j\cdot T_0\cdot j|^2,$$

$$T_0 = \sum_k \frac{\langle g|\mathrm{r}|k\rangle\langle k|\mathrm{r}|exc\rangle}{\omega_k - \omega}, \qquad (3.8.1)$$

где $\rho(2\omega)$ — нормированная функция формы полосы двухфотонного поглощения; T_0 — тензор двухфотонного поглощения изолированной молекулы, форма которого зависит от симметрии основного и возбужденного состояний. В конденсированной молекулярной среде компоненты тензора T отличаются от компонент T_0 за счет перенормировки межмолекулярными взаимодействиями. Вид тензора T для заданного перехода можно получить при измерении коэффициента двухфотонного поглощения $\delta = W^{ge}/I^2$ (I — интенсивность света) в изотропном образце, используя различные поляризации возбуждающего света [660]. Для молекул в одноосном ЖК коэффициенты двухфотонного поглощения $\delta_{\parallel,\perp}$ световых волн с поляризацией $j\parallel\mathbf{n}$ и $j\perp\mathbf{n}$ имеют вид

$$\delta_j = C\langle|j\cdot T\cdot j|^2\rangle\frac{f_j^4}{n_j^2}, \qquad (3.8.2)$$

где C = Const; T — эффективный тензор двухфотонного поглощения молекулы в ЖК, а фактор n_j^2 появился как результат связи интенсивности возбуждающего света $I_j = cn_j|E_j|^2/8\pi$ с амплитудой E макроскопического поля световой волны. Здесь величины f_j и n_j соответствуют частоте возбуждающего света. Отметим, что аналогично переходу от (3.6.3) к (3.6.8) при переходе от (3.8.1) к (3.8.2) каждый из матричных элементов $\langle g|\mathrm{r}|k\rangle$ и $\langle k|\mathrm{r}|exc\rangle$ заменяется на новое эффективное значение $\langle g|\mathrm{r}|k\rangle f_j$ и $\langle k|\mathrm{r}|exc\rangle f_j$. Для молекулярных переходов, которые характеризуются диагональным тензором T с одним ненулевым элементом T_{zz}, соответствующим продольной молекулярной оси, из (3.8.2) следует выражение для дихроизма $D = \delta_\parallel/\delta_\perp$ двухфотонного поглощения

$$Dg_1^2 = \frac{8\langle P_4\rangle + 20S + 7}{3\langle P_4\rangle - 10S + 7}, \qquad (3.8.3)$$

где параметр g_1 имеет вид (3.6.52). Для определения $\langle P_4\rangle$ необходимы дополнительные данные о величине S. Если они известны из независимых измерений, не требующих учета поправок на локальное поле, то в линейном по параметру Δf приближении отсюда следует выражение

$$\langle P_4\rangle_{\Delta f} = \langle P_4\rangle_i + 4\frac{8\langle P_4\rangle_i + 20S + 7}{3Dg_{1i}^2 - 8}\cdot\frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots, \qquad (3.8.4)$$

где $\langle P_4\rangle_i = \langle P_4\rangle_{\Delta f = 0}$, $g_{1i} = g_1(\Delta f = 0)$. Особенностью выражения (3.8.4) является то, что при соответствующих эксперименту [335] значениях $3Dg_{1i}^2 > 8$ во всем интервале нематической фазы знак поправки на анизотропию локального поля к $\langle P_4\rangle_i$ совпадает со знаком Δf, в отличие от выражений (3.6.53). При действительной анизотропии $\Delta f < 0$ изотропное приближение приводит к завышенным значениям $\langle P_4\rangle_i$ по сравнению с истинными, причем тем сильнее, чем температура образца ближе к T_{NI} и меньше знаменатель $3Dg_{1i}^2 - 8$. Это может привести к нефизической температурной зависимости параметра порядка $\langle P_4\rangle_i$ с его возрастанием по мере приближения к T_{NI}. Оба следствия (3.8.4) были обнаружены при исследовании дихроизма двухфотонного поглощения 5CB на длинноволновом электронном переходе [335], причем в (3.8.3) использовались значения S, полученные методом ЯМР [401].

В отличие от формулы (3.8.2) в работе [335] использовалось выражение

$$\delta_j = C\langle|K\cdot T_0\cdot K|^2\rangle\frac{M_j^4}{n_j^2}, \qquad (3.8.5)$$

где тензоры K и M характеризовали вклады ближнего и дальнего порядка молекул в локальное поле, но в отличие от модели Де Жё — Бордевийка явный вид тензора $K(\Omega_i)$ не конкретизировался, а симметрия тензора M принималась соответствующей макроскопической симметрии нематического ЖК. В рамках рассматриваемой гибридной

модели флуктуирующее локальное поле (2.1.5), действующее на i-ю молекулу, дается выражением [335]

$$E^{\text{loc}}(r_i) = K(\Omega_i)M \cdot E,$$

чему в (2.1.7) соответствует

$$P = N < \alpha(\Omega_i)K > M \cdot E.$$

Здесь $\alpha(\Omega_i)$ — тензор поляризуемости изолированной молекулы. Сравнение этого выражения с (2.1.10) дает

$$\langle \alpha(\Omega_i)K \rangle M = \langle \gamma(\Omega_i) \rangle f. \qquad (3.8.6)$$

Для исследованного электронного перехода 5CB в (3.8.5) использовалось соотношение $|K \cdot T_0 \cdot K| = |T_{0zz} K_{zz}^2|$ для обеих поляризаций j, так что в (3.8.3) выражение для g_1 отличалось от (3.6.52) заменой f_j на M_j. Оценка отношения $M_\perp / M_\parallel$ в работе [335] проводилась по формуле (2.3.1) с $G = 0$ и известными значениями S путем подбора отношения $\Delta\langle\hat{\alpha} \cdot K\rangle / \langle\hat{\alpha} \cdot K\rangle$, обеспечивающего ожидаемое снижение $M_\perp / M_\parallel$ во всем интервале мезофазы при возрастании температуры и приближении к T_{NI}. Здесь $\langle\hat{\alpha} \cdot K\rangle = [\langle\hat{\alpha} \cdot K\rangle_\parallel + 2\langle\hat{\alpha} \cdot K\rangle_\perp]/3$. Такая процедура оценки $M_\perp / M_\parallel$ неоднозначна, поскольку при заданной зависимости $S(T)$ имеется значение C, при котором выполнение неравенств $C < [\Delta\langle\hat{\alpha} \cdot \cdot K\rangle / \langle\hat{\alpha} \cdot K\rangle] < 3$ будет обеспечивать требуемое температурное поведение $M_\perp / M_\parallel$. Выбор значения $\Delta\langle\hat{\alpha} \cdot K\rangle / \langle\hat{\alpha} \cdot K\rangle$ в работе [335] соответствовал нижней границе этого интервала.

Поскольку введенный таким образом тензор K не влияет на вид формулы (3.8.3), он формально характеризует перенормировку молекулярного тензора T за счет межмолекулярных взаимодействий ближнего порядка. Как видно из (3.8.6), необходимость в его явном введении отпадает, так как величина $\gamma(\Omega_i)$ в правой части этого выражения имеет смысл эффективной молекулярной поляризуемости. Использование (2.3.1) для оценки $M_\perp / M_\parallel$ аналогично использованию отношения $f_\perp / f_\parallel$, зависящего в основном от дальнего ориентационного порядка ЖК. Оценочные величины $M_\perp / M_\parallel > 1$ [335] для 5CB согласуются со значениями $f_\perp / f_\parallel$, полученными по (2.1.12) из экспериментальных данных по L_j [312], однако такое согласие следует признать случайным ввиду отмеченной неопределенности в оценке $M_\perp / M_\parallel$. В то же время на основании результатов работы [335] выявлено существенное влияние анизотропии локального поля на дихроизм двухфотонного

поглощения ЖК и значения параметра $\langle P_4 \rangle$ с полной неприменимостью изотропного приближения. Формула (3.8.4) указывает также на неадекватность других моделей локального поля, которым соответствуют значения $\Delta f > 0$.

3.9. Эффекты локального поля в спектроскопии комбинационного рассеяния света ЖК

3.9.1. Интенсивность комбинационного рассеяния света и ориентационная статистика молекул

Ниже будет рассматриваться спонтанное комбинационное рассеяние света (КРС) на внутримолекулярном колебании частоты ω_0 для изолированной молекулы. В конденсированной среде из-за перенормировки молекулярного спектра за счет межмолекулярных взаимодействий частота ω_1 исследуемого колебания отличается от ω_0 [661], а в ЖК частота $\omega_1 = \omega_1(\Omega)$ зависит от ориентации молекулы относительно директора. При фазовом переходе I—N это приводит к различному смещению максимума линии КРС в различно поляризованных компонентах спектра, т.е. к расщеплению линии КРС на число компонент, равное числу независимых компонент макроскопического тензора интенсивности КРС [112]. Однако, как и в случае спектров поглощения, это расщепление не оказывает заметного влияния на степени деполяризации линий КРС, определяемые интегральными интенсивностями линий, и при анализе эффектов локального поля зависимостью $\omega_1(\Omega)$ можно пренебречь.

Тензор КРС изолированной молекулы [661]

$$(\alpha_{jk}^0)_{mq} = \frac{1}{\hbar} \sum_l \left[\frac{(d_k)_{ml}(d_j)_{lq}}{\omega_{lm} - \omega} + \frac{(d_j)_{ml}(d_k)_{lq}}{\omega_{lq} - \omega} \right] \qquad (3.9.1)$$

для перехода между колебательными состояниями m и q зависит от матричных элементов $(d_k)_{ml} = \langle m | d_k | l \rangle$ соответствующих проекций d_k дипольных моментов переходов, суммирование ведется по всем промежуточным состояниям l, $\omega_{lm} = \omega_l - \omega_m$, ω — частота падающего света. В конденсированной среде происходит перенормировка тензора $(\alpha_{jk}^0)_{mq}$ не только в результате искажения волновых функций и изменения энергий молекулярных состояний за счет статических межмолекулярных взаимодействий, но и за счет изменения матричных элементов $(d_k)_{ml}$, эффективные значения которых становятся равными $f_k(d_k)_{ml}$

(3.6.8). В соответствии с этим в системе индексов рефракции одноосного ЖК, где тензор f диагонален, тензор КРС молекулы α_{jk} в ЖК связан с соответствующим ему тензором α^g_{jk} в модели ориентированного газа соотношением [324]

$$\alpha_{jk} = f_j(\omega)\alpha^g_{jk} f_k(\omega_s), \tag{3.9.2}$$

где ω и ω_s — частоты падающего и рассеянного излучения. Следует подчеркнуть, что тензор α^g_{jk} отличается от (3.9.1) учетом перенормировки волновых функций $|l\rangle$ и частот ω_l всех молекулярных состояний. Интенсивности КРС для ЖК и ориентированного газа пропорциональны соответственно величинам $\langle(\alpha_{jk})^2\rangle$ и $\langle(\alpha^g_{jk})^2\rangle$ и связаны соотношением

$$J_{jk} = \frac{n_k(\omega_s)}{n_j(\omega)} f_j^2(\omega) f_k^2(\omega_s) J^g_{jk}. \tag{3.9.3}$$

Заметим, что из-за анизотропии тензоров f и ε при симметричных тензорах α^g_{jk} и J^g_{jk} тензор интенсивности J_{jk} не является симметричным. Подтверждение этой формулы для большого числа изотропно-жидких молекулярных сред получено в работах [662, 663], хотя и в этом случае следует учитывать перенормировку молекулярных параметров при переходе газ — жидкость.

Последовательная теория поправок на локальное поле в КРС молекулярных кристаллов была развита в работах [664—667] в рамках поляритонной теории и в работах [252, 417, 668] в рамках феноменологического метода локального поля. Как и в случае спектров поглощения [247, 248], оба подхода дают одинаковые результаты, причем для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке и внутримолекулярных колебаний выражение для J_{jk} имеет вид (3.9.3) с тензором (2.1.12). Отметим, что как и в случае спектров поглощения, форма соотношения (3.9.2) непосредственно связана с формой тензора f (2.1.12) как для кристаллов, так и для ЖК. Следовательно, использование неявного вида тензора f без конкретизации зависимости $f(\varepsilon, \gamma)$ не позволяет автоматически записать для него связь тензоров α_{jk} и α^g_{jk} в форме (3.9.2).

Использование модели эффективного локального поля в (3.9.2) связано со следующими обстоятельствами. Как показано выше и следует из микроскопической теории [666], между поправками на локальное поле к интенсивности внутримолекулярных переходов и тензору КРС α_{jk} существует взаимно однозначное соответствие. Последовательная

микроскопическая теория КРС в ЖК должна основываться на теории коллективных возбуждений системы (ЖК + световое поле). Построение такой теории осложняется необходимостью учета межмолекулярных корреляций [270], и в первом приближении она сводится к модели эффективного локального поля [369, 370]. Кроме того, эта модель хорошо согласуется с экспериментом по одно- и двухфотонному поглощению света, что обосновывает ее применимость при рассмотрении КРС в ЖК. Поскольку $J_{jk} \sim \langle(\alpha^g_{jk})^2\rangle$, ограниченность рассматриваемой модели может проявиться в области большого разброса ориентаций молекул и при большой степени скоррелированности ориентационных флуктуаций молекул. Хотя во всей области нематических ЖК, как объектов со структурным фазовым переходом $N(N_D)$—I, флуктуационные эффекты малы [33, 85], для отдельных веществ с аномально малой величиной $S(T_{NI})$ приближение эффективного локального поля может привести к искажению истинного температурного поведения параметров порядка $\langle P_n\rangle$ $(n > 2)$ вблизи T_{NI}, поскольку они зависят от неоднородности ориентационного распределения молекул по образцу (п. 1.3.1).

В рамках классической теории Плачека [661] тензор КРС молекулы

$$\alpha^g_{jk} = \left(\frac{\partial\gamma_{jk}}{\partial q_1}\right)_{q_1=0} q_1 \tag{3.9.4}$$

выражается через производную эффективной поляризуемости молекулы по нормальной координате q_1 соответствующего нормального колебания частоты ω_1. Теория перенормировки молекулярной поляризуемости в ЖК и анизотропных молекулярных кристаллах развита соответственно в работах [266] и [420, 414]. Различие фаз нормального колебания для разных молекул ЖК приводит к некогерентному характеру спонтанного КРС, и приходящаяся на молекулу интенсивность рассеяния ЖК $J^g_{jk} \sim \langle(\gamma'_{jk})^2\rangle$. Тензор интенсивности J^g_{jk} для одноосных ЖК в лабораторной системе координат с осью $Z \| \mathbf{n}$ имеет четыре независимые компоненты: J^g_{XX}, J^g_{XY}, J^g_{XZ} и J^g_{ZZ}. Для исключения условий возбуждения спектра КРС и коэффициентов в J_{jk}, не зависящих от ориентации молекул, используются степени деполяризации линий КРС [111]

$$R_1 = \frac{J_{ZX}}{J_{ZZ}}, \quad R_2 = \frac{J_{XZ}}{J_{XX}}, \quad R_3 = \frac{J_{XY}}{J_{XX}}. \tag{3.9.5}$$

Параметры R_1, R_2 и R_3 измеряются соответственно на образцах с планарной и гомеотропной ориентацией молекул. При учете различия коэффициентов отражения света на границе ЖК — ячейка и эффективных апертур наблюдения рассеянного излучения для различно поляризованных компонент интенсивности КРС связь измеряемых параметров (3.9.5) с соответствующими величинами r_{1-3} в модели ориентированного газа принимает вид [111, 324, 669]

$$R_1 = r_1 \left(\frac{f_\perp}{f_\parallel}\right)^2 \left(\frac{n_\parallel + n}{n_\perp + n}\right)^2 \equiv r_1 \Lambda \equiv r_1 Q C_n,$$

$$R_2 = r_2/\Lambda, \quad R_3 = r_3. \tag{3.9.6}$$

Здесь $Q = (f_\perp/f_\parallel)^2$, n — показатель преломления материала ячейки и все величины n, n_j, f_j соответствуют частоте рассеянного света.

Рассмотрим характеристическое внутримолекулярное колебание с симметричным тензором КРС α_g, диагональным в собственной системе координат *123*, ось *3* которой составляет угол β с продольной осью молекулы z и лежит в плоскости xz молекулярной системы координат. Обозначим отношения $\alpha_{11}/\alpha_{33} = a$ и $\alpha_{22}/\alpha_{33} = b$. Будем рассматривать колебания, не чувствительные к возможному изменению конформации и (или) π-электронного сопряжения фрагментов при фазовом переходе I—N, что могло бы привести к изменению параметров a и b [661]. При свободном вращении молекул вокруг их продольных осей удобно представить компоненты J^g_{jk} в виде [112]

$$J^g_{jk} = \mathrm{Const}[E_{jk} + F_{jk}S + H_{jk}\langle P_4\rangle], \tag{3.9.7}$$

где имеется пять коэффициентов: E_{XX}, F_{XX}, H_{XX}, E_{XY} и F_{XY}, через которые остальные выражаются по формулам

$$E_{ZZ} = E_{XX}, \; F_{ZZ} = -2F_{XX}, \; H_{ZZ} = 8H_{XX}/3 = -2H_{XZ} = 8H_{XY},$$

$$E_{XZ} = E_{XY}, \; F_{XZ} = -F_{XY}/2. \tag{3.9.8}$$

В общем случае двуосного тензора КРС α_g коэффициенты

$$E_{XX} = \frac{1}{9} + \frac{4}{15}B + \frac{4}{15}C + \frac{1}{45}D^2,$$

$$F_{XX} = \frac{4}{21}B - \frac{2}{21}C - \frac{1}{9}D - \frac{1}{63}D^2,$$

$$H_{XX} = \frac{3}{70}B - \frac{6}{35}C + \frac{3}{140}D^2, \tag{3.9.9}$$

$$E_{XY} = \frac{1}{5}B + \frac{1}{5}C + \frac{1}{60}D^2,$$

$$F_{XY} = \frac{2}{7}B - \frac{1}{7}C - \frac{1}{42}D^2$$

выражаются через введенные выше параметры тензора α_g:

$$A = 1 + a + b, \quad B = \frac{1}{4A^2}[a - b + (1 - a)\sin^2\beta]^2,$$

$$C = \frac{(1 - a)^2}{A^2}\sin^2\beta\cos^2\beta,$$

$$D = \frac{1}{A}[2 - a - b - 3(1 - a)\sin^2\beta]. \tag{3.9.10}$$

В изотропной фазе ЖК

$$R_i = \frac{3(a^2 + b^2 + 1 - a - b - ab)}{5(1 + a + b)^2 + 4(a^2 + b^2 + 1 - a - b - ab)}. \tag{3.9.11}$$

Таким образом, в общем случае имеется шесть неизвестных параметров: ($\langle P_{2,4}\rangle$, a, b, β, $f_\perp/f_\parallel$) и четыре зависящих от них измеряемых величины (R_{1-3} и R_i).

Исследование КРС на колебаниях с $a = b$ и известным значением β позволяет найти параметры $\langle P_{2,4}\rangle$, a и $f_\perp/f_\parallel$ при условии, что параметр a не зависит от фазового состояния и определяется по степени деполяризации в изотропной фазе

$$R_i = \frac{(1 - a)^2}{8a^2 + 4a + 3}. \tag{3.9.12}$$

В данном случае выражения (3.9.9) приводятся к виду

$$E_{XX} = \frac{1}{9} + \frac{4}{45}d^2, \; F_{XX} = -\frac{2}{9}d\left(1 + \frac{2}{7}d\right)S_\beta, \; H_{XX} = \frac{3}{35}d^2P_{4\beta},$$

$$E_{XY} = \frac{1}{15}d^2, \; F_{XY} = -\frac{2}{21}d^2S_\beta, \; d = (1 - a)/(1 + 2a), \tag{3.9.13}$$

где $P_{4\beta} = P_4(\cos\beta)$. Определение параметров S, $\langle P_4\rangle$ и Λ сводится к решению системы уравнений (3.9.6), которая преобразуется к виду [261]

$$S(\Lambda F_{XZ} - R_1 F_{ZZ}) + \langle P_4\rangle(\Lambda H_{XZ} - R_1 H_{ZZ}) = R_1 E_{ZZ} - \Lambda E_{XZ}, \quad (3.9.14)$$

$$S(F_{XZ} - \Lambda R_2 F_{XX}) + \langle P_4\rangle(H_{XZ} - \Lambda R_2 H_{XX}) = \Lambda R_2 E_{XX} - E_{XZ}, \quad (3.9.15)$$

$$S(F_{XY} - R_3 F_{XX}) + \langle P_4\rangle(H_{XY} - R_3 H_{XX}) = R_3 E_{XX} - E_{XY}. \quad (3.9.16)$$

При $\beta = \beta_M = 54.7^\circ$ имеем $S_\beta = 0$ и все $F_{jk} = 0$. В этом случае параметр $\langle P_4\rangle$ находится из уравнения (3.9.16), а его подстановка в (3.9.14) или (3.9.15) приводит к линейным относительно Λ уравнениям, каждое из которых можно использовать для определения Λ. Здесь прослеживается аналогия со случаем поглощения света, когда при свободном вращении молекул ($G = 0$) и $S_\beta = 0$ для определения параметров L_j можно использовать два независимых уравнения $g_q = 1/N_q$ ($q = 1,2$).

При $\beta = \beta'_M = 30.5^\circ$ или $\beta = \beta''_M = 70.1^\circ$, когда $P_{4\beta} = 0$ и все $H_{jk} = 0$, параметр S находится из (3.9.16), а его подстановка в (3.9.14) или (3.9.15) также приводит к двум линейным относительно Λ уравнениям.

В общем случае при $\beta \neq \beta_M, \beta'_M, \beta''_M$ решение системы уравнений (3.9.14) — (3.9.16) имеет вид [261]

$$SS_\beta = \frac{\begin{array}{c}R_1(E_{ZZ}H^0_{XZ} - E_{XZ}H^0_{ZZ}) + \Lambda R_1R_2(E_{XX}H^0_{ZZ} - \\ - E_{ZZ}H^0_{XX}) + \Lambda^2R_2(E_{XZ}H^0_{XX} - E_{XX}H^0_{XZ})\end{array}}{\begin{array}{c}R_1(F^0_{XZ}H^0_{ZZ} - F^0_{ZZ}H^0_{XZ}) + \Lambda R_1R_2(F^0_{ZZ}H^0_{XX} - \\ - F^0_{XX}H^0_{ZZ}) + \Lambda^2R_2(F^0_{XX}H^0_{XZ} - F^0_{XZ}H^0_{XX})\end{array}}, \quad (3.9.17)$$

$$\langle P_4\rangle P_{4\beta} = \frac{\begin{array}{c}R_1(E_{XZ}F^0_{ZZ} - E_{ZZ}F^0_{XZ}) + \Lambda R_1R_2(E_{ZZ}F^0_{XX} - \\ - E_{XX}F^0_{ZZ}) + \Lambda^2R_2(E_{XX}F^0_{XZ} - E_{XZ}F^0_{XX})\end{array}}{\begin{array}{c}R_1(F^0_{XZ}H^0_{ZZ} - F^0_{ZZ}H^0_{XZ}) + \Lambda R_1R_2(F^0_{ZZ}H^0_{XX} - \\ - F^0_{XX}H^0_{ZZ}) + \Lambda^2R_2(F^0_{XX}H^0_{XZ} - F^0_{XZ}H^0_{XX})\end{array}}, \quad (3.9.18)$$

где $F^0_{jk} = F_{jk}(\beta = 0)$, $H^0_{jk} = H_{jk}(\beta = 0)$. Параметр Λ — решение квадратного уравнения

$$\Lambda^2R_2\left[\begin{array}{l}(E_{XX}F^0_{XZ} - E_{XZ}F^0_{XX})(H^0_{XY} - R_3H^0_{XX}) + \\ + (E_{XZ}H^0_{XX} - E_{XX}H^0_{XZ})(F^0_{XY} - R_3F^0_{XX}) + \\ + (F^0_{XX}H^0_{XZ} - F^0_{XZ}H^0_{XX})(E_{XY} - R_3E_{XX})\end{array}\right] +$$

$$+ \Lambda R_1R_2\left[\begin{array}{l}(E_{ZZ}F^0_{XX} - E_{XX}F^0_{ZZ})(H^0_{XY} - R_3H^0_{XX}) + \\ + (E_{XX}H^0_{ZZ} - E_{ZZ}H^0_{XX})(F^0_{XY} - R_3F^0_{XX}) + \\ + (F^0_{ZZ}H^0_{XX} - F^0_{XX}H^0_{ZZ})(E_{XY} - R_3E_{XX})\end{array}\right] + \quad (3.9.19)$$

$$+ R_1\left[\begin{array}{l}(E_{XZ}F^0_{ZZ} - E_{ZZ}F^0_{XZ})(H^0_{XY} - R_3H^0_{XX}) + \\ + (E_{ZZ}H^0_{XZ} - E_{XZ}H^0_{ZZ})(F^0_{XY} - R_3F^0_{XX}) + \\ + (F^0_{XZ}H^0_{ZZ} - F^0_{ZZ}H^0_{XZ})(E_{XY} - R_3E_{XX})\end{array}\right] = 0.$$

Отсюда видно, что как и в случае поглощения света, для определения Λ и отношения $f_\perp/f_\parallel$ из экспериментальных данных по КРС не требуется информация об угле β.

Однако необходимо отметить, что предположение о свободном вращении молекул вокруг продольной оси является идеализацией, а в случае заторможенности вращения компоненты J^g_{jk} (3.9.7) зависят также от параметров порядка, характеризующих корреляцию в ориентационном распределении молекулярных осей по эйлеровым углам θ и ψ [111]. Следовательно, при $\beta \neq 0$ априорное предположение о свободном вращении молекул не будет последовательным. Подобной неопределенности можно избежать, если в исследуемой молекуле имеется нормальное колебание с одноосным тензором КРС α_g и углом $\beta = 0$. Тогда соотношение (3.9.7) остается справедливым и при заторможенном вращении молекул вокруг продольной оси. Именно для таких молекул процедура одновременного определения параметров S, $\langle P_4\rangle$, Λ достаточно обоснованна. Примером колебаний обсуждаемого типа служит валентное характеристическое колебание связи C ≡ C в жест-

ком линейном остове производных толанов **36** [116, 324, 325, 328, 332—334].



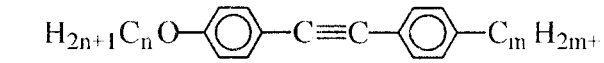
36

Следует подчеркнуть, что из-за малости коэффициентов в уравнении (3.9.19) существенную роль играют их знаки. Это предъявляет жесткие требования к точности измерения величины R_3 и исключению деполяризующих эффектов многократного рассеяния, чего можно достичь в рамках специальной методики эксперимента [116, 324, 669].

Из формул (3.9.17) и (3.9.18) видно, что экспериментально измеряемыми величинами являются произведения SS_β и $\langle P_4\rangle P_{4\beta}$, причем первое из них отрицательно при $\beta > \beta_M$, а второе — при $\beta'_M < \beta < \beta''_M$ и сильнее зависит от β. Из (3.9.8) и (3.9.13) вытекает, что знаменатель формул (3.9.17) и (3.9.18) всегда положителен. В числителе (3.9.17) первое слагаемое отрицательно, а два следующих положительны. В числителе (3.9.18) первое и третье слагаемые положительны, а второе отрицательно. Тогда с учетом неравенства $\langle P_{2,4}\rangle < 1$ получаем, что при фиксированной температуре мезофазы возрастание Λ приводит к росту $\langle P_{2,4}\rangle$. При действительной анизотропии $\Delta f < 0$ значения $\langle P_{2,4}\rangle_i$, полученные в изотропном приближении $\Delta f = 0$, оказываются заниженными в сравнении с истинными. При малой величине $\langle P_4\rangle$ вблизи T_{NI} это может привести к отрицательным значениям $\langle P_4\rangle_i$. Соотношение слагаемых в числителях и знаменателях формул (3.9.17) и (3.9.18) изменяется с температурой, что приводит к различию относительной величины поправок на анизотропию Δf в разных температурных областях мезофазы.

3.9.2. Сравнение с экспериментом

Обратимся к экспериментальным данным по температурным зависимостям параметров $\langle P_{2,4}\rangle$, полученным методом КРС для гомологов ряда 4-алкокси-4′-алкилтоланов (nOmT) **37**



37

и представленным на рис. 3.20 и 3.21. Значения $R_{1,2,i}$ определялись по интегральным интенсивностям поляризованных компонент J_{jk} изолированной линии КРС на валентном колебании связи C ≡ C с частотой $\nu = 2220\ см^{-1}$. Измерения проводились при различных длинах волн возбуждающего лазерного излучения. При $\lambda = 633$ нм одноосный тензор α_g для данного колебания характеризуется параметром $a = 0.045 \pm 0.015$ в изотропной фазе ЖК. Компоненты тензоров f и L находились по формулам (2.1.12) и (2.4.2) — (2.4.4) из молекулярных и рефрактометрических данных [670, 671]. Например, для ЖК 1O5T при $\lambda_s = 735$ нм в формуле (2.4.4) параметр $K = -0.352$.

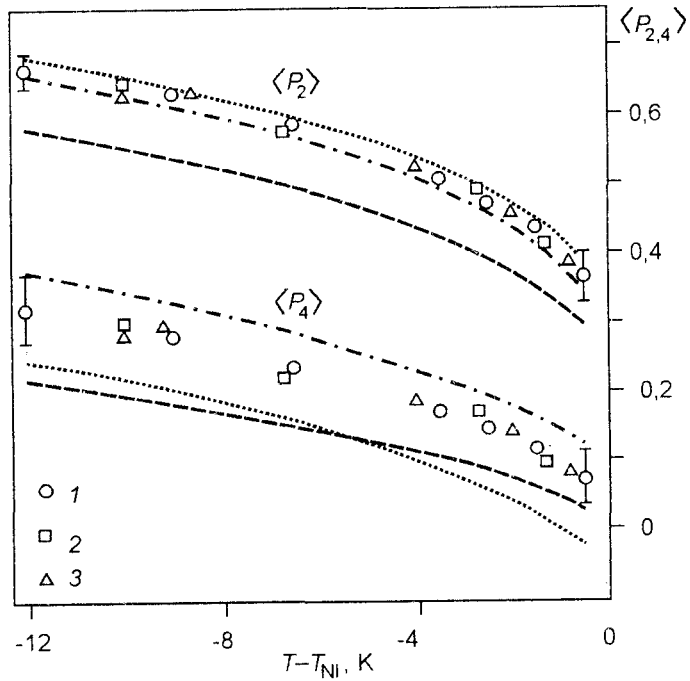


Рис. 3.20. Температурные зависимости параметров порядка $\langle P_{2,4}\rangle$ в нематической фазе ЖК 1O5T [324, 672], полученные методом КРС при длинах волн возбуждающего света $\lambda = 633$ (*1*), 515 (*2*) и 454 нм (*3*) с учетом анизотропии локального поля.

Штриховые линии соответствуют изотропному приближению $\Delta f = 0$ при $\lambda_s = 735$ нм, штрихпунктирные и пунктирные — значениям $a = 0$ и 0.1 при учете анизотропии локального поля.

Как видно из рис. 3.20, значения $\langle P_{2,4}\rangle$, измеренные в различных спектральных областях, совпадают между собой, хотя параметры $R_{1,2,i}$ различаются [324]. Это свидетельствует о корректности дисперсионной зависимости $f(\lambda_s)$, даваемой формулой (2.1.12), и выполнении требований 1,2 разд. 2.10. При учете анизотропии локального поля значения $\langle P_{2,4}\rangle$ заметно возрастают, причем относительные изменения особенно

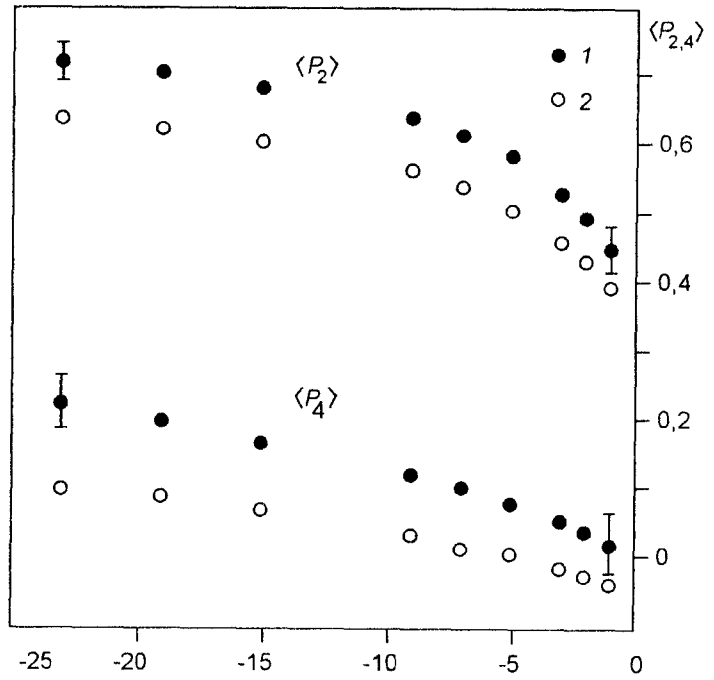


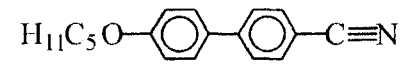
Рис. 3.21. Температурные зависимости параметров порядка $\langle P_{2,4}\rangle$ в нематической фазе ЖК 2О8Т [116], полученные методом КРС с учетом (*1*) и без учета (*2*) анизотропии локального поля.

существенны для $\langle P_4\rangle$ и вблизи T_{NI} составляют 100 ÷ 150 %. Увеличение $\langle P_2\rangle = S$ во всей области мезофазы равно 15 ÷ 20 % и сравнимо с тем же для поправок к S в спектроскопии поглощения при использовании дихроизма N_1. Абсолютное приращение параметров $\langle P_{2,4}\rangle$ за счет учета анизотропии $\Delta f < 0$ слабо зависит от температуры мезофазы. Параметр a может изменяться при переходе I—N [266]. Согласно рис. 3.20, изменение a более сильно сказывается на значениях $\langle P_4\rangle$, причем характер изменения $\langle P_4\rangle$ противоположен изменению $\langle P_2\rangle$. Параметр S практически нечувствителен к гипотетическому изменению a даже на 100 % в сторону уменьшения или увеличения, поэтому при исследованиях ЖК, молекулы которых имеют характеристические колебания рассматриваемого типа, для оценки S можно ограничиваться приближением $a = 0$. Реальное изменение a на единицы-десятки процентов приводит к изменению параметров $\langle P_{2,4}\rangle$,

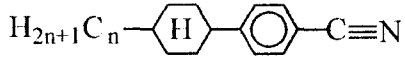
не выходящему за пределы ошибки эксперимента. Основным фактором, определяющим корректность получаемых из КРС параметров $\langle P_{2,4}\rangle$, является учет анизотропии локального поля.

Для ЖК 2О8Т неучет анизотропии $\Delta f < 0$ приводит к отрицательным значениям $\langle P_4\rangle_i$ вблизи T_{NI}. Значения $\langle P_{2,4}\rangle$ могут быть найдены из нормированных корреляционных функций $\langle \alpha_{jk}(0)\alpha_{jk}(t)\rangle$, определяемых с помощью фурье-анализа контуров поляризованных компонент $J_{jk}(\omega)$ линии КРС [333, 334], но в этом случае поправки на локальное поле исключаются нормировкой. Для ЖК 2О8Т использование такой методики дало значения $\langle P_{2,4}\rangle$ [334], совпадающие в пределах ошибки эксперимента во всем интервале мезофазы с приведенными на рис. 3.21 и полученными с учетом анизотропии Δf. Таким образом, в рамках одного метода КРС две методики определения $\langle P_{2,4}\rangle$, одна из которых основана на анализе интегральных интенсивностей линий и учитывает поправки на анизотропию f, а другая — на анализе формы линии и не требует учета этих поправок, хорошо согласуются между собой. Данное обстоятельство свидетельствует о корректности модели эффективного локального поля и методики определения параметров f, L по формулам (2.4.2)—(2.4.5) для данного класса объектов. Ограниченность этой модели может проявиться при повышении точности измерения $J_{jk}(\omega)$ на один-два порядка, что, однако, будет иметь физическое основание при одновременном развитии молекулярно-статистической теории ЖК в направлении более адекватного и полного учета межмолекулярных корреляций. Модель эффективного тензора f соответствует феноменологическим и молекулярно-статистическим теориям ЖК, развитым в рамках приближения среднего поля [1, 6].

Отрицательные значения $\langle P_4\rangle_i$ вблизи T_{NI} — обычное следствие использования приближения $\Delta f = 0$ для ЖК с большими значениями двулучепреломления и действительной анизотропии $\Delta f < 0$, таких как 5СВ [323, 329, 673, 674] и 5ОСВ [326].



Как видно из рис. 3.22, учет анизотропии $\Delta f < 0$ в рамках обсуждаемой модели эффективной полости Лорентца приводит для 5ОСВ к устранению отрицательных значений $\langle P_4\rangle_i$ вблизи T_{NI}. В случае 5СВ учет анизотропии $\Delta f < 0$ также значительно повышает значения $\langle P_4\rangle$ и сужает температурный интервал отрицательных значений $\langle P_4\rangle_i$ вблизи T_{NI} [335]. Исследование гомологов n = 3, 5, 7 ряда PCHn



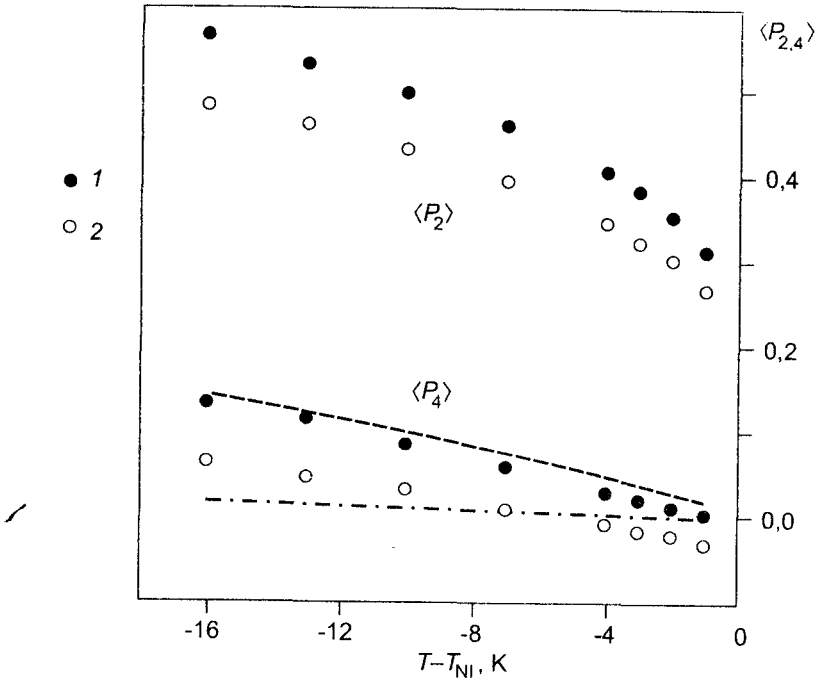


Рис. 3.22. Температурные зависимости параметров порядка $\langle P_{2,4}\rangle$ в нематической фазе ЖК 5OCB [326], полученные методом КРС с учетом (*1*) и без учета (*2*) анизотропии локального поля.

Штриховая и штрихпунктирная линии соответствуют значениям $\langle P_4\rangle$ и $\langle P_6\rangle$, рассчитанным по (1.5.10) из экспериментальных значений $\langle P_2\rangle$ (*1*).

с малым двулучепреломлением показало [329—331], что приближение $\Delta f = 0$ приводит к положительным значениям $\langle P_4\rangle_i$ вблизи T_{NI}. С учетом изотропизации тензора f в ЖК с малым двулучепреломлением это указывает на неучет анизотропии $\Delta f < 0$ как наиболее вероятную причину отрицательных значений $\langle P_4\rangle_i$ в ЖК с большим двулучепреломлением. Образование ассоциатов сильно полярных молекул nCB, как возможная причина заниженных значений $\langle P_4\rangle$ [673] и отрицательных значений $\langle P_4\rangle_i$ вблизи T_{NI}, исключается результатами измерений [329—331] для гомологов PCHn, поскольку последние также образуют ассоциаты в нематической фазе.

3.9.3. Молекулярная структура и ориентационная статистика нематической фазы

К настоящему времени поляризационные измерения спонтанного КРС проведены на гомологах ряда nOmT [116, 324, 325, 328, 332—334], 4-циано-4′-алкилтоланах [332], чистом и примесном MBBA [111], гомологах nCB [323, 327, 329, 673—675], nOCB [326, 676], PCHn [329—331], цианфениловых эфирах алкилциклогексанкарбоновой [677] и алкилбензойной кислот [678]. Данные разных авторов по КРС на колебании $\nu_{C\equiv N}$ для гомологов nCB и PCHn различаются между собой в мезофазе и изотропной жидкости [331] или с данными независимых измерений по величине и изменению $S = \langle P_2\rangle$ в гомологических рядах. Так, для nCB с n = 5—7 полученные из КРС значения $S(n) = S_n$ [673] дают $S_5 = S_6 < S_9 < S_8 \leqslant S_7$ с аналогичными соотношениями для $\langle P_4\rangle_{in}$ в противоположность неравенствам $S_6 < S_5 \leqslant S_7 < S_8 < S_9$ по данным ИК спектроскопии [391], рефрактометрии [504, 545, 679], ЯМР [143] и молекулярно-статистических расчетов [680, 681]. Существенно также, что при двуосном тензоре КРС $\alpha_g(C \equiv N)$ и $G \neq 0$ для nCB и PCHn приближение $G = 0$, используемое при интерпретации данных КРС для этих объектов [331], вносит неопределенность в получаемые значения $\langle P_{2,4}\rangle$ и их изменение в гомологическом ряду.

Более определенна экспериментальная ситуация в отношении гомологов nOmT с жестким линейным остовом и одноосным тензором КРС $\alpha_g(C \equiv C)$, не чувствительным к относительной ориентации фенильных колец и экранированным от влияния специфических межмолекулярных взаимодействий. Наряду с отмеченным выше для nCB влиянием длины и конформации концевых цепей на ориентационную упорядоченность молекулярных остовов и величину $\langle P_2\rangle_n$, имеется сильное влияние этих факторов на ориентационное распределение молекул, характеризуемое параметром $\langle P_4\rangle_n$. Как видно из рис. 3.23, для гомологов одинаковой четности удлинение одной цепи может сопровождаться увеличением $\langle P_2\rangle$ при достаточно короткой цепи (1O5T—1O7T) или уменьшением $\langle P_2\rangle$ при достаточно длинной цепи (2O6T—2O8T). Однако значения $\langle P_4\rangle$ в обоих случаях уменьшаются, особенно вблизи T_{NI} (1O5T—1O7T). Удлинение короткой цепи при фиксированной длинной (1O7T—4O7T) и удлинение обеих коротких цепей (1O5T—4O7T) приводит к росту $\langle P_2\rangle$, но снижению $\langle P_4\rangle$. Для пар гомологов с одинаковой (1O7T—2O6T) или близкой (2O8T—4O7T) общей длиной двух цепей более низкие значения $\langle P_4\rangle$ наблюда-

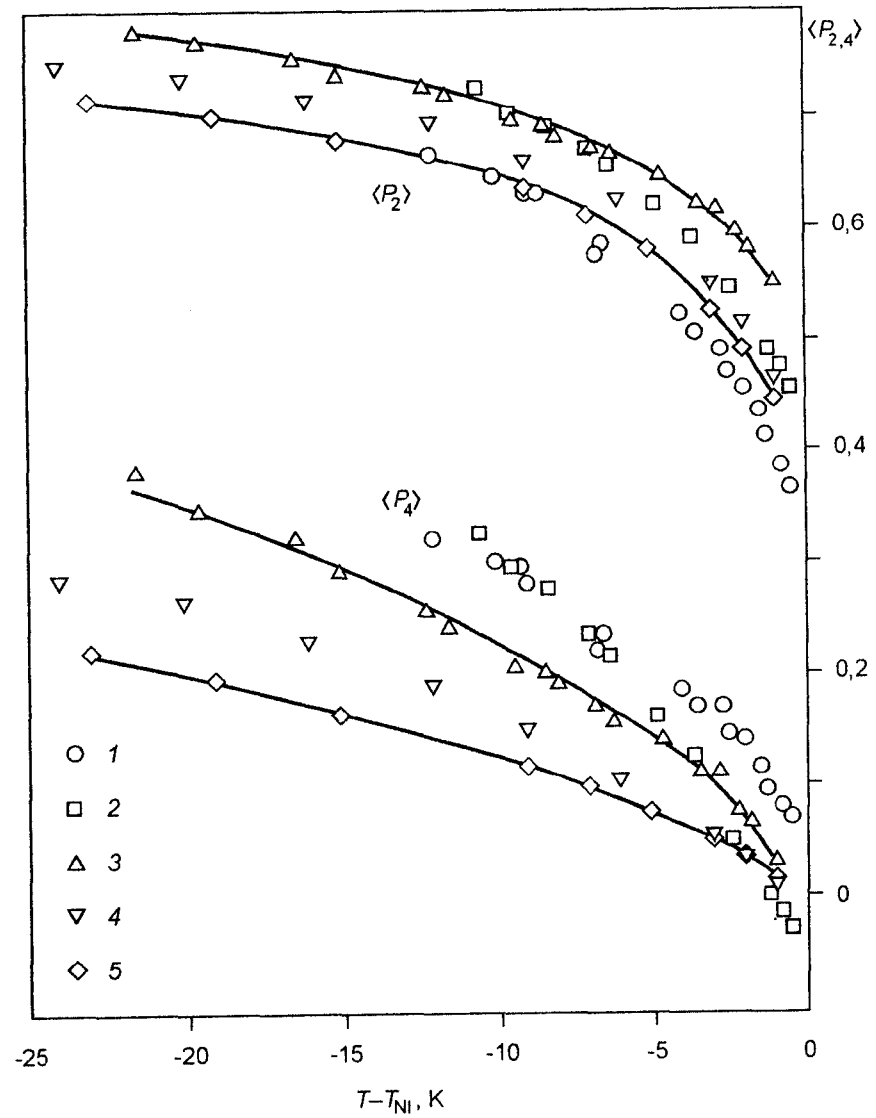


Рис. 3.23. Температурные зависимости параметров порядка $\langle P_{2,4}\rangle$ в нематической фазе гомологов 1O5T (*1*) [324], 1O7T (*2*), 4O7T (*3*) [328], 2O6T (*4*) и 2O8T (*5*) [116, 325].

Сплошные линии — интерполяция данных для 2O8T и 4O7T.

ются для асимметричных молекул 1O7T и 2O8T. Таким образом, наличие гибких концевых цепей в мезогенных молекулах приводит к снижению параметра порядка $\langle P_4\rangle$ и отношения $\langle P_4\rangle/\langle P_2\rangle$ для их ароматических остовов. Этот эффект, впервые установленный в работах [116, 671], отмечался позднее для других низкомолекулярных термотропных нематиков [327, 329], а также для мономерных молекул диакрилата в полимерных сетках, полученных фотополимеризацией нематической фазы за счет сшивки концевых фрагментов гибких цепей молекул [682]. Удлинение гибких развязок сопровождается снижением параметров $\langle P_{2,4}\rangle$ и отношения $\langle P_4\rangle/\langle P_2\rangle$ для ароматических остовов мономеров.

Наличие данных [683] по изменению отношения K_{33}/K_{11} упругих модулей нематических гомологов nOmT с изменением n + m позволяет проверить давние предсказания молекулярно-статистической [684—686] и феноменологической [687] теорий о зависимости отношения K_{33}/K_{11} от отношения $\langle P_4\rangle/\langle P_2\rangle$. Согласно [684], для молекул сфероцилиндрической формы имеет место соотношение

$$\frac{K_{33}}{K_{11}} = \frac{1 + \Delta + 4\Delta'(\langle P_4\rangle/\langle P_2\rangle) + \cdots}{1 + \Delta - 3\Delta'(\langle P_4\rangle/\langle P_2\rangle) + \cdots},$$

где величины

$$\Delta = \frac{2(R^2 - 1)}{7R^2 + 20}, \quad \Delta' = \frac{9(3R^2 - 8)}{16(7R^2 + 20)}$$

зависят от параметра $R = [(l/b) - 1]$, l и b — полный продольный и поперечный размеры молекул. При типичных для мезогенных молекул значениях $(l/b) > 2.6$ величины Δ и Δ' положительны и возрастают с ростом R. В пределах гомологических рядов при удлинении цепей параметр R изменяется незначительно [683, 688—690], поэтому быстрое снижение отношения $\langle P_4\rangle/\langle P_2\rangle$ должно сопровождаться снижением K_{33}/K_{11}, что и наблюдается для гомологов nOmT с ростом $n + m$ [683]. Для гомологов с одинаковой полной длиной цепей из данных рис. 3.23 можно ожидать более низких значений K_{33}/K_{11} в случае молекул с более асимметричной длиной цепей, что также соответствует эксперименту на nOmT [683]. Отмеченная тенденция изменения K_{33}/K_{11} в гомологических рядах является общей для ЖК различных химических классов [15, 683, 688—690].

Сравнение экспериментальных зависимостей $\langle P_4\rangle[\langle P_2\rangle]$ с теоретическими представлено на рис. 3.24. Эти зависимости менее чув-

ствительны к учету анизотропии локального поля, так как, согласно рис. 3.20—3.22, абсолютные величины поправок к каждому из параметров $\langle P_{2,4}\rangle_i$ близки между собой и слабо зависят от температуры мезофазы. В результате графики функций $\langle P_4\rangle_i|\langle P_2\rangle_i|$ и $\langle P_4\rangle|\langle P_2\rangle|$ лежат на одной кривой, характерной для каждого конкретного объекта. Как видно из рис. 3.24, зависимость $\langle P_4\rangle|\langle P_2\rangle|$ не является универсальной и определяется тонкими особенностями молекулярной структуры. Экспериментальные данные перекрывают весь спектр простых теоретических и модельных представлений для функции распределения $f(\theta)$. Общая тенденция — усиливающееся расхождение с теорией Майера — Заупе (сплошная линия на рис. 3.24) с уменьшением $\langle P_4\rangle/\langle P_2\rangle$ и усилением асимметрии молекулы. Это наблюдалось также для примеси 4-бутоксибензилиден-4′-цианоанилина в MBBA, чистого 4-бутоксибензилиден-4′-октилоанилина [111] и других асимметричных мезогенов [677]. Для молекул 105T и PCH7 максимум функции распределения $f(\theta)$ (1.3.9) соответствует $\theta_m = 0$. Для 5OCB во всем нематическом интервале и для 107T вдали от T_{NI} функция $f(\theta)$ (1.3.9) имеет размытый максимум при $\theta_m = 0$. С приближением к T_{NI} для 107T значение $\theta_m > 0$ возрастает.

Для остальных гомологов nOmT во всей области мезофазы $\theta_m > 0$. Вдали от T_{NI} при больших значениях $\langle P_2\rangle$ для них зависимость $\langle P_4\rangle|\langle P_2\rangle|$ асимптотически приближается к нижнему пределу (1.3.6), которому соответствует δ-образная функция $f(\theta)$ (1.3.9) с $\theta_m > 0$. Такому ориентационному распределению молекул соответствует характер их теплового движения в виде ориентационной диффузии вблизи поверхности конуса, раствор которого равен $2\theta_m$. Таким образом, с ростом длины цепей усиливается тенденция к отклонению оси вероятной ориентации молекулярных остовов от направления директора $\mathbf{n}$ и снижению неоднородности их ориентационного распределения, что проявляется в снижении отношения $\langle P_4\rangle/\langle P_2\rangle$.

Это находит качественное объяснение в рамках молекулярно-статистической теории [691—693], учитывающей анизотропию стерического взаимодействия молекул и цилиндрическую симметрию их координационного окружения. Теория [691] предсказывает возможность существования двух типов одноосных нематических фаз $N_u^{(1)}$ ($\theta_m = 0$) и $N_u^{(2)}$ ($\theta_m \neq 0$), разделенных между собой линией переходов с непрерывным изменением θ_m и возрастанием θ_m в фазе $N_u^{(2)}$ с понижением температуры. Последнее согласуется с экспериментом для гомологов nOmT с длинными цепями и более сильной анизотропией

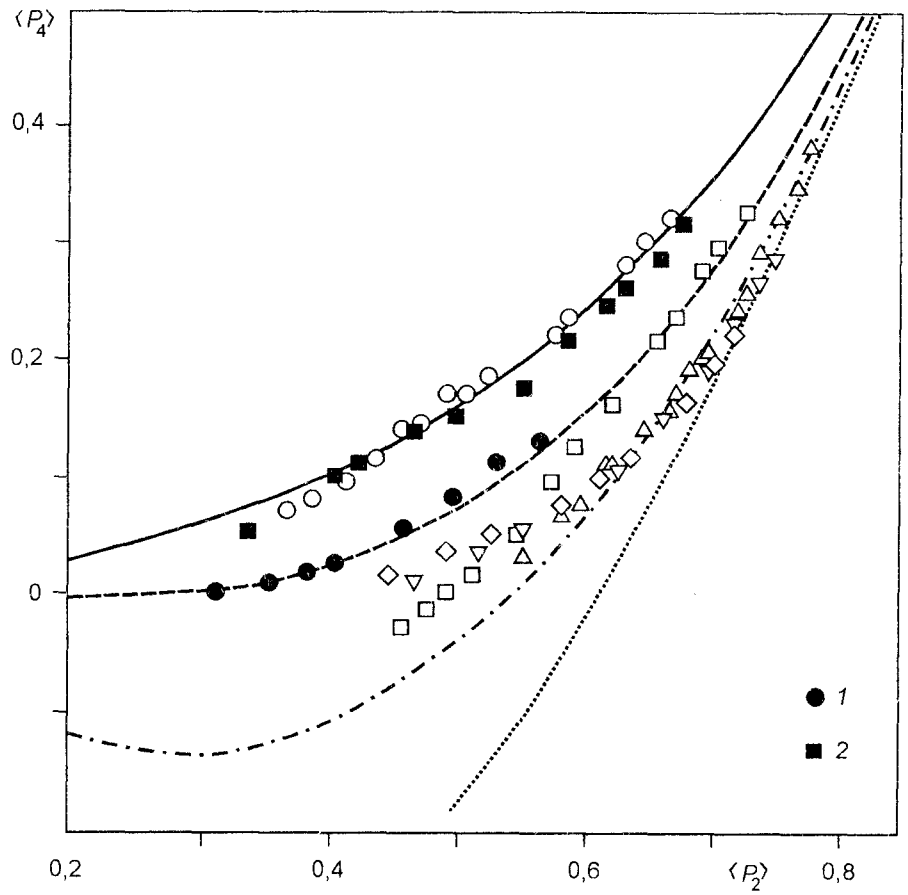


Рис. 3.24. Экспериментальные и теоретические зависимости $\langle P_4\rangle|\langle P_2\rangle|$ для гомологов nOmT (обозначения на рис. 3.23), 5OCB (*1*) [326] и PCH7 (*2*) [331]. Сплошная и штриховая линии соответствуют расчету с функцией распределения $f(\theta)$ (1.3.9) при $\lambda_4 = 0$ и $\lambda_4 = -3\lambda_2/10$; штрихпунктирная и пунктирная линии — расчет по формулам (1.3.7) и левой части (1.3.6).

координационного окружения, однако перехода $N_u^{(1)} - N_u^{(2)}$ с понижением температуры среди исследованных к настоящему времени объектов не обнаружено. Следует отметить экспериментальную трудность такого обнаружения вследствие непрерывного изменения θ_m при переходе и сильного размытия максимума функции $f(\theta)$ (1.3.9) при $\theta_m \geqslant 0$.

Теория предсказывает также возможность существования стабильной нематической фазы с небольшими отрицательными значениями $\langle P_4 \rangle$ вблизи T_{NI} [692, 693]. Последнее представляет интерес в связи с давней дискуссией о причинах отрицательных значений $\langle P_4 \rangle$ вблизи T_{NI} для MBBA [116], гомологов nCB и ряда других ЖК [323, 327, 329, 332, 673, 674, 676, 678, 694]. Молекулярно-статистический расчет [680, 681] зависимостей $\langle P_{2,4} \rangle_n$ от номера гомолога n для бифенильного остова гомологов nCB, проведенный в рамках теории Майера — Заупе — Марцельи в предположении сферической симметрии координационного окружения, показывает четно-нечетную альтернацию обоих параметров $\langle P_{2,4} \rangle_n$. При этом зависимость $\langle P_4 \rangle [\langle P_2 \rangle]$ для каждого гомолога соответствует сплошной линии на рис. 3.24. Однако молекулярно-динамическое моделирование нематической фазы 5CB с учетом всех молекулярных степеней свободы [695] дает зависимость $\langle P_4 \rangle [\langle P_2 \rangle]$ между сплошной и штриховой линией на рис. 3.24, близкую к приведенной для 5OCB. Независимую оценку $\langle P_4 \rangle$ можно получить из экспериментальных данных по коэффициентам вязкости Лесли α_k с использованием соотношения [696]

$$\frac{|\alpha_1|}{\alpha_5 + \alpha_6} = \frac{7\langle P_4 \rangle}{3\langle P_2 \rangle + 4\langle P_4 \rangle},$$

которое для MBBA дает положительные значения $\langle P_4 \rangle$ во всей нематической области [697]. Таким образом, отрицательные значения $\langle P_4 \rangle$ для отмеченных объектов являются вероятным следствием приближений, использованных при интерпретации спектральных данных.

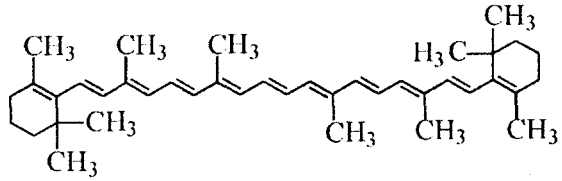
3.9.4. Резонансное комбинационное рассеяние света

При совпадении частоты возбуждающего излучения с частотой молекулярного электронного перехода, дипольный момент которого $d \parallel 3$, тензоры резонансного КРС α_g для молекулярных колебаний с той же поляризацией в системе *123* имеют только одну отличную от нуля компоненту α_{33} [698]. При этом $a = b = 0$ и $R_i = R_3 = 1/3$. В случае свободного вращения молекул вокруг их продольных осей z в ЖК выражения (3.9.17), (3.9.18) принимают вид

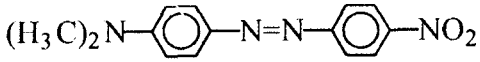
$$SS_\beta = \frac{3\Lambda^2 R_2 + 3\Lambda R_1 R_2 - 4R_1}{3\Lambda^2 R_2 + 12\Lambda R_1 R_2 + 8R_1}, \qquad (3.9.20)$$

$$\langle P_4 \rangle P_{4\beta} = \frac{3(\Lambda^2 R_2 - 6\Lambda R_1 R_2 + R_1)}{3\Lambda^2 R_2 + 12\Lambda R_1 R_2 + 8R_1}. \qquad (3.9.21)$$

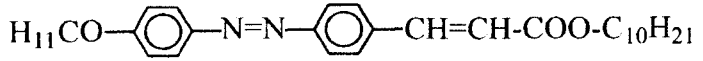
Здесь β — угол между осями *3* и z. Большие коэффициенты собственного электронного поглощения молекул и значительная ширина электронных полос затрудняют использование резонансного КРС для исследования чистых ЖК. Для резонансного КРС на примесных молекулах [677, 680, 681, 699—704] большая интенсивность резонансного рассеяния позволяет работать с тонкими образцами ЖК при малых мощностях возбуждающего излучения и концентрациях примесных молекул. Для молекул типа транс-β-каротина **39** [677, 680, 681, 699—702] или красителей **40** [116, 273, 326, 703] и **41** [704]



39



40



41

с продольной осью π-электронного сопряжения фрагментов молекулярного остова длинноволновые электронные переходы поляризованы вдоль оси и угол $\beta \approx 0$. Резонансное КРС на колебаниях таких примесных молекул в ЖК позволяет исследовать особенности их ориентационной статистики в зависимости от молекулярной структуры ЖК матрицы [677, 680, 681, 699—704].

В линейном приближении по параметру $(\Delta f/\bar{f})$ из (3.9.20) и (3.9.21) следует

$$SS_\beta = S_i S_\beta - \frac{18R_1R_2C_n(8R_1 + 3R_2C_n^2 + 8C_n)}{(8R_1 + 3R_2C_n^2 + 12R_1R_2C_n)^2} \cdot \frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots, \qquad (3.9.22)$$

$$\langle P_4 \rangle P_{4\beta} = \langle P_4 \rangle_i P_{4\beta} -$$

$$- \frac{12R_1R_2C_n[5C_n + 3R_2C_n^2 + 6R_1(12R_2C_n - 7)]}{(8R_1 + 3R_2C_n^2 + 12R_1R_2C_n)^2} \cdot \frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots, \qquad (3.9.23)$$

где использованы обозначения $R_{1,2}$ (3.9.5) и C_n (3.9.6). При S_β, $P_{4\beta} > 0$ знак поправок к параметрам S_i и $\langle P_4\rangle_i$ на анизотропию локального поля противоположен знаку Δf. При действительном значении $\Delta f < 0$ изотропному приближению соответствуют заниженные значения S_i и $\langle P_4\rangle_i$ по сравнению с истинными. Существенно, что при фиксированном значении $\Delta T = T_{NI} - T$ поправка к $\langle P_4\rangle_i$ больше поправки к S_i, что видно также из рис. 3.20 и 3.21. При низких положительных значениях $\langle P_4\rangle$ вблизи T_{NI} это может привести к отрицательным значениям $\langle P_4\rangle_i$ в предпереходной области температур, что и наблюдалось в действительности для примесных молекул **39** в ЖК матрицах 5CB и 6CB [699, 680, 681].

В соответствии с требованиями адекватности моделей локального поля (п. 2.10) и в полной аналогии со случаем спонтанного КРС [261, 312] критерием корректности используемого в (3.9.6), (3.9.20), (3.9.21) параметра $Q = (f_\perp/f_\parallel)^2$ является равенство значений SS_β, определяемых из резонансного КРС и дихроизма соответствующей ему полосы электронного поглощения примеси. При положении полосы примесного поглощения в области прозрачности ЖК матрицы можно пренебречь различием показателей преломления n_{bj} и $n_j(\omega_s)$ в формулах (3.6.52) и (3.9.6). Тогда параметр Q определяется уравнением

$$\frac{N_1 Q g_{1i} - 1}{N_1 Q g_{1i} + 2} = \frac{3Q^2 C_n^2 R_2 + 3QC_n R_1 R_2 - 4R_1}{3Q^2 C_n^2 R_2 + 12QC_n R_1 R_2 + 8R_1}, \qquad (3.9.24)$$

где $g_{1i} = n_{b\parallel}/n_{b\perp}$. Решение этого линейного относительно Q уравнения имеет вид

$$Q = \frac{2R_1(2N_1 g_{1i} - 3R_2 C_n)}{3R_2 C_n (C_n - N_1 g_{1i} R_1)} \qquad (3.9.25)$$

и выражает Q только через непосредственно измеряемые параметры, без использования условия $\mathrm{Sp}L = 1$ и предварительного определения компонент L_j. Подстановка численных значений Q в (3.9.20), (3.9.21) дает произведения SS_β и $\langle P_4\rangle P_{4\beta}$. Подобная процедура эффективна для резонансного КРС на хорошо изолированных молекулярных колебаниях с $\beta = 0$.

3.9.5. Нелинейно-оптические методы спектроскопии комбинационного рассеяния света

Информация о параметрах $\langle P_{2,4}\rangle$ может быть получена нелинейно-оптическими методами активной спектроскопии КРС, резонансного КРС и гиперкомбинационного рассеяния света [336, 705, 706] при измерении приходящейся на молекулу гиперполяризуемости $\langle \gamma^g_{ijkl}(\omega_s; \omega, \omega_1, -\omega_2)\rangle$ в системе координат директора ЖК. Преимущества этих методов перед спонтанным КРС в высокой чувствительности и высоком спектральном разрешении ограничиваются необходимостью использования достаточно толстых образцов, обеспечивающих необходимую длину когерентного взаимодействия волн накачки, и высокими мощностями излучений накачки $P \approx 10^4$ Вт [336], превышающими на 6 порядков аналогичные величины в спектроскопии спонтанного КРС. Другим принципиальным моментом в количественной интерпретации экспериментальных данных обсуждаемых методов является их высокая чувствительность к анизотропии и дисперсии тензора локального поля f, так как тензор $\langle \gamma_{ijkl}\rangle$ связан с соответствующим ему тензором $\langle \gamma^g_{ijkl}\rangle$ в модели ориентированного газа следующим соотношением [705]:

$$\langle \gamma_{ijkl}\rangle = f_i(\omega_s) f_j(\omega) f_k(\omega_1) f_l(\omega_2) \langle \gamma^g_{ijkl}\rangle,$$

а измеряемая интенсивность когерентного рассеяния $J_i(\omega_s) \sim \langle \gamma_{ijkl}\rangle^2$. При действительной анизотропии $f_\perp/f_\parallel \approx 1.1$ изотропное приближение $\Delta f = 0$ приводит к полуторакратному завышению отношения $\langle \gamma^g_{XXXX}\rangle/\langle \gamma^g_{ZZZZ}\rangle$ и соответствующему изменению определяемых из $\langle \gamma^g_{ijkl}\rangle$ молекулярных и структурных параметров ЖК. К настоящему времени методом активной спектроскопии КРС изучен ЖК MBBA [336]. Большой интерес представляют значения молекулярных гиперполяризуемостей $\hat{\gamma}^{(3)}$ третьего порядка в связи с поиском перспективных нелинейно-оптических материалов среди мезогенных соединений, а также их возможного влияния на анизотропию межмолекулярных взаимодействий в ЖК и термодинамическую стабильность мезофазы [341]. Аналогичная проблема корректного учета поправок на анизотропию локального поля возникает при количественной интерпретации экспериментальных данных по генерации второй и третьей гармоник лазерного излучения в ЖК [337—343].

3.10. Эффекты локального поля в исследованиях поляризованной люминесценции примесных ЖК

Поляризованная флуоресценция примесных молекул в ЖК и других анизотропных статистически упорядоченных молекулярных средах является традиционным методом изучения электронной структуры этих молекул, их ориентационной упорядоченности и динамики [707—709]. Однако получаемая информация ограничена в основном использованием интенсивностей поляризованных полос примесной флуоресценции, интерпретируемых в приближении ориентированного молекулярного газа. Экспериментальные данные свидетельствуют о достаточной ограниченности этого приближения в нескольких его аспектах. Например, неучет анизотропии действующего на примесную молекулу локального поля световой волны приводит к нефизическим следствиям из эксперимента даже для анизотропных жидкокристаллических и полимерных матриц с малым двулучепреломлением [22, 23, 708, 709]. А неучет изменения энергии анизотропного взаимодействия примесь — матрица при электронном возбуждении примеси противоречит наблюдаемой для ЖК [224, 448, 546, 710—714], анизотропных полимерных пленок [708, 715] и ленгмюровских пленок [716, 717] зависимости положения максимумов ν_{ij} полос $J_{ij}(\nu)$ стационарной примесной флуоресценции от поляризации поглощаемого (i) и излучаемого (j) света.

Зависимость энергии взаимодействия примесь — матрица от электронного состояния примеси обусловливает появление двух новых процессов: релаксации ориентационной упорядоченности примесной подсистемы [164, 223, 236] и структурной релаксации окружения флуоресцентных молекул за время их жизни в возбужденном состоянии [224, 236, 238]. Указанные процессы, наряду с ориентационной диффузией возбужденных молекул, способствуют кинетике положения максимумов (или центров тяжести) $\nu_{ij}(t)$ поляризованных компонент $J_{ij}(\nu, t)$ примесной флуоресценции ЖК при ее импульсном возбуждении [236, 718—721]. Учет релаксации ориентационной упорядоченности возбужденных флуоресцентных молекул при интерпретации интенсивности примесной флуоресценции [236] позволил снять давние противоречия в результатах методов кинетической и стационарной флуоресценции между собой и с результатами независимых измерений [164, 223]. Остановимся подробнее на физической картине явления.

3.10.1. Статические и динамические параметры ориентационной упорядоченности возбужденных примесных молекул

Рассмотрим однородно ориентированный нематический ЖК с малой концентрацией примесных молекул, поглощающих и излучающих свет в области прозрачности матрицы, так что отсутствуют процессы обмена возбуждением в системе примесь — матрица и миграция энергии возбуждения по примесной подсистеме. Будем предполагать также, что основное и возбужденное (излучающее) состояния примеси не вырождены, а изменение конформации молекул при их возбуждении отсутствует.

В основном электронном состоянии $E_g^{(eq)}$ подсистема примесных молекул характеризуется равновесной функцией ориентационного распределения $f_g^{(eq)}(\Omega)$ и ее равновесными моментами

$$\langle D_{0n}^L(\Omega)\rangle_g^{(eq)} = \int D_{0n}^L(\Omega) f_g^{(eq)}(\Omega) d\Omega, \qquad (3.10.1)$$

которые являются параметрами ориентационного порядка примесной подсистемы. При изотропном импульсном возбуждении примесных молекул в момент времени $t = 0$ их переход в возбужденное электронное состояние приводит к изменению комплекса анизотропных молекулярных свойств (дипольного момента, тензора поляризуемости и других [722—725]) и анизотропных взаимодействий примесь — матрица. Это непосредственно проявляется в статическом смещении и расщеплении максимумов поляризованных полос примесного электронного поглощения при переходе I—N [131, 135, 139, 162, 322, 448, 564—567]. Внутримолекулярная релаксация с поглощающего на излучающий уровень, сопровождаемая изменением свойств флуоресцентной молекулы, происходит за время, значительно меньшее характерных времен изменения пространственных координат молекул в результате теплового движения. Процесс перехода примесной молекулы из равновесного основного в неравновесное излучающее состояние $E_e^{(n)}(t)$ не изменяет ориентационных распределений молекул примеси и матрицы. При $t = 0$ неравновесная функция распределения [726, 727]

$$f_e^{(n)}(\Omega_t) = \int f_g^{(eq)}(\Omega_0) P_e(\Omega_0 | \Omega_t) d\Omega_0 \qquad (3.10.2)$$

возбужденных молекул совпадает с равновесной функцией распределения $f_g^{(eq)}(\Omega)$. Здесь $P_e(\Omega_0|\Omega_t)$ — плотность вероятности того, что возбужденная молекула имеет ориентацию Ω_t в момент времени t при условии ее ориентации Ω_0 в момент времени $t = 0$.

Неравновесные параметры порядка примесной подсистемы

$$\langle D^L_{0n}(t)\rangle \equiv \langle D^L_{0n}(\Omega_t)\rangle^{(n)}_e = \int D^L_{0n}(\Omega_t) f^{(n)}_e(\Omega_t) d\Omega_t \qquad (3.10.3)$$

зависят от времени. При $t = 0$ они совпадают с равновесными значениями $\langle D^L_{0n}(\Omega)\rangle^{(eq)}_g$. Процесс вращательной диффузии возбужденных примесных молекул происходит взаимосогласованно с пространственной (ориентационной и трансляционной) релаксацией окружающих их молекул матрицы к новому равновесному состоянию $E^{(eq)}_e(\infty)$, соответствующему максимуму энергии взаимодействия возбужденная примесь — матрица. В этом состоянии при $t = \infty$ равновесная функция распределения $f^{(eq)}_e(\Omega)$ возбужденных молекул и ее равновесные моменты $\langle D^L_{0n}(\Omega)\rangle^{(eq)}_e$ отличаются от $f^{(eq)}_g(\Omega)$ и $\langle D^L_{0n}(\Omega)\rangle^{(eq)}_g$.

Эксперимент показывает, что для разных систем значения S_g могут быть как меньше [722—727], так и больше [211, 728] равновесных значений S_e, найденных из асимптотического значения анизотропии флуоресценции $r(t_\infty) = S_e$ (различия могут достигать 30—70 %). Приближение $f^{(eq)}_e(\Omega) = f^{(eq)}_g(\Omega)$, широко используемое при интерпретации интенсивностей спектров поляризованной флуоресценции при стационарном возбуждении, вносит неконтролируемые ошибки в определяемые таким образом значения параметров порядка S_f, $\langle P_4\rangle_f$. Последние расходятся с результатами независимых измерений, причем хорошо известно существенное различие $S_g > S_f$ со значениями S_g, полученными из дихроизма примесного поглощения для термотропных [710, 729—731] и лиотропных ЖК [723, 724, 732]. Отрицательные значения $\langle P_4\rangle_f$ в достаточно широкой области температур ниже T_{NI} — типичные результаты поляризационных исследований стационарной флуоресценции термотропных нематиков [307, 308, 730, 731] и предмет дискуссий [733, 734].

При излучении света в момент времени t примесные молекулы переходят в неравновесное основное состояние $E^{(n)}_g(t + \tau)$ с неравновесной функцией распределения [236]

$$f^{(n)}_g(\Omega_\tau) = \int f^{(n)}_e(\Omega_t) P_g(\Omega_t|\Omega_\tau) d\Omega_t \qquad (3.10.4)$$

и неравновесными параметрами порядка $\langle D^L_{0n}(\Omega_\tau)\rangle^{(n)}_g$, которые при $\tau = 0$ совпадают с $f^{(n)}_e(\Omega_t)$ и $\langle D^L_{0n}(\Omega_t)\rangle^{(n)}_e$. Наличие неравновесного состояния $E^{(n)}_g(t + \tau)$ не проявляется в интенсивности полос примесной флуоресценции, но существенно влияет на спектральное положение этих полос [236, 238]. С ростом τ релаксация состояния примесной

подсистемы к исходному равновесному $E^{(n)}_g(\infty) = E^{(eq)}_g(t = 0)$ сопровождается релаксацией функции распределения $f^{(n)}_g(\Omega_\tau)$ к исходной равновесной $f^{(eq)}_g(\Omega)$ за счет взаимосогласованных процессов ориентационной диффузии примесных молекул и релаксации их окружения. Следует отметить, что в выражениях (3.10.2) и (3.10.4) функции $P_e(\Omega_0|\Omega_t)$ и $P_g(\Omega_t|\Omega_\tau)$ различаются между собой и от функции $P(\Omega_0|\Omega_t)$ для невозбужденных молекул в равновесных состояниях $E^{(n)}_g(\infty) = E^{(eq)}_g(t = 0)$. Отличие $P_e(\Omega_0|\Omega_t)$ от $P(\Omega_0|\Omega_t)$ обусловлено изменением энергии анизотропного взаимодействия примесь — матрица при электронном возбуждении примеси и релаксацией окружения возбужденных примесных молекул за время их жизни в возбужденном состоянии. Это проявляется, в частности, в различии эффективных времен ориентационной броуновской диффузии примесных молекул в их основном и возбужденных электронных состояниях [735—737]. Отличие $P_g(\Omega_t|\Omega_\tau)$ от $P(\Omega_0|\Omega_t)$ связано с релаксацией неравновесного окружения невозбужденных примесных молекул в состоянии $E^{(n)}_g(t + \tau)$. Экспериментальное исследование этого процесса осложняется тем, что вклад неравновесного окружения примесных молекул в анизотропные свойства среды в состоянии $E^{(n)}_g(t + \tau)$ значительно меньше вклада анизотропных свойств самих возбужденных примесных молекул в анизотропные свойства среды в состоянии $E^{(n)}_e(t)$. В равновесных состояниях $E^{(n)}_g(\infty) = E^{(eq)}_g(t = 0)$ ориентационная броуновская диффузия примесных молекул имеет стационарный характер и описывается как стационарный марковский стохастический процесс [225, 738]. В неравновесных состояниях $E^{(n)}_e(t)$ и $E^{(n)}_g(t + \tau)$ ориентационная диффузия примесных молекул имеет нестационарный характер.

Молекулярная динамика примесной подсистемы одноосных молекул в состоянии $E^{(n)}_e(t)$ характеризуется корреляционными функциями

$$\Phi^{MN}_{mn}(t) = \langle D^M_{mn}(\Omega_0) D^{N*}_{mn}(\Omega_t)\rangle =$$

$$= \int d\Omega_0 f^{(eq)}_g(\Omega_0) D^M_{mn}(\Omega_0) \int d\Omega_t P_e(\Omega_0|\Omega_t) D^{N*}_{mn}(\Omega_t), \qquad (3.10.5)$$

которые удовлетворяют следующим условиям симметрии:

$$\Phi^{MN}_{mn}(t) = \Phi^{NM}_{mn}(t) = \Phi^{MN}_{-m-n}(t) = (-1)^{M+N}\Phi^{MN}_{-mn}(t). \qquad (3.10.6)$$

Отождествление функций распределения $f^{(eq)}_g(\Omega)$ и $f^{(n)}_e(\Omega_t)$ с использованием одной функции $P(\Omega_0|\Omega_t)$ для невозбужденных и возбужденных молекул, характерное для теории поляризованной примесной

флуоресценции ЖК [232, 233, 732, 739—742] и основанной на ней интерпретации экспериментальных данных, приводит к ряду принципиальных следствий для свойств интенсивности I_{ij} примесной флуоресценции ЖК в модели ориентированного газа.

3.10.2. Связь интенсивности поляризованной флуоресценции с параметрами упорядоченности и динамики примесных молекул

Рассмотрим однородно ориентированный нематический ЖК с директором $\mathbf{n} \| Z$ в системе координат XYZ. Направления электрических векторов возбуждающего ($\mathbf{e}_i$) и анализируемого ($\mathbf{e}_j$) света совпадают с осями этой системы. Направления дипольных моментов молекулярных переходов, связанных с поглощением и излучением света, задаются соответственно единичными векторами $\boldsymbol{d}_a$ и $\boldsymbol{d}_e$. В отсутствие реабсорбции и нелинейных эффектов интенсивность примесной флуоресценции, возбуждаемой δ-образным импульсом в момент времени $t = 0$ и регистрируемой через временной промежуток t, дается выражением [236]

$$J_{ij}(\nu, t) = J_i(\nu_a)F(t)K_{ij}\langle I_{ij}(\Omega_0, \Omega_t)\rho(\nu, \Omega_t, t)\rangle, \qquad (3.10.7)$$

$$I_{ij}(\Omega_0, \Omega_t) = [\boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{d}_a(\Omega_0)]^2[\boldsymbol{e}_j \cdot \boldsymbol{d}_e(\Omega_t)]^2. \qquad (3.10.8)$$

Функция $F(t) = \exp(-t/\tau_F)/\tau_F$ характеризует затухание флуоресценции примесной молекулы в образце, а τ_F — эффективное время жизни молекулы в возбужденном состоянии. Согласно экспериментальным данным [209—213, 728, 732, 743, 744], вид зависимости $F(t)$ и параметр τ_F не изменяются при фазовом переходе I—N, а изменение τ_F в пределах мезофазы пренебрежимо мало. Возможной слабой зависимостью $F(\Omega_t)$ для примесных молекул в термотропном нематическом ЖК можно пренебречь. Для гетерогенных анизотропных молекулярных сред типа липидных мембран зависимость $\tau_F(\Omega_t)$ может оказаться существенной [745—748]. Анизотропные коэффициенты K_{ij} зависят от оптической анизотропии ЖК матрицы, анизотропии локального поля световой волны и геометрии эксперимента [164, 223, 307, 308, 749].

Форма полосы флуоресценции $\rho(\nu, \Omega_t, t)$ отдельной примесной молекулы определяется процессами внутримолекулярной релаксации и, как в случае изотропных растворов [257, 750, 751], предполагается не зависящей от фазового состояния матрицы и ориентации Ω_t молекулы относительно директора $\mathbf{n}$. Однако положение максимума $\nu_f(\Omega_t, t)$

полосы $\rho(\nu, \Omega_t, t)$ зависит от разности энергий анизотропного взаимодействия примесь — матрица в неравновесных франк-кондоновских состояниях $E_e^{(n)}(t)$ и $E_g^{(n)}(t + 0)$. Следствием этого является зависимость ν_f от Ω_t и t [236]. В одноосной неполярной нематической фазе общая форма зависимости $\nu_f(\Omega_t, t)$ для молекул произвольной симметрии имеет вид [236]

$$\nu_f(\Omega_t, t) = \nu_0(t) - \sum_{Ln} \varepsilon_{Ln}(t)D^L_{0n}(\Omega_t), \qquad (3.10.9)$$

где суммирование ограничено четными значениями $L \geqslant 0$, а изотропное слагаемое с $L = 0$ включено в значение $\nu_0(t)$ максимума полосы $J_{ij}(\nu, t)$ примесной флуоресценции изотропной фазы ЖК. Ограничения на индекс n налагаются операциями точечной группы симметрии примесной молекулы. Зависимость параметров $\varepsilon_{Ln}(t)$ от времени обусловлена релаксацией окружения примесных молекул за время их жизни в возбужденном состоянии и связанным с этим изменением энергии анизотропного взаимодействия примесь — матрица в обоих состояниях $E_e^{(n)}(t)$ и $E_g^{(n)}(t + 0)$. Положение максимумов $\nu_{ij}(t)$ компонент $J_{ij}(\nu, t)$ дается выражением [236]

$$\nu_{ij}(t) = \nu_0(t) - \frac{1}{\langle I_{ij}(\Omega_0, \Omega_t)\rangle}\langle I_{ij}(\Omega_0, \Omega_t)\sum_{Ln} \varepsilon_{Ln}(t)D^L_{0n}(\Omega_t)\rangle. \qquad (3.10.10)$$

Отметим, что положение $\nu_{ij}(t)$ не зависит явным образом от оптической анизотропии матрицы и анизотропии локального поля.

Поправку к интенсивности $J_{ij}(\nu_{ij}, t)$ в максимуме, обусловленную различием величин $\nu_{ij}(t)$, можно получить, разлагая в (3.10.7) функцию $\rho(\nu)$ в ряд по $[\nu - \nu_f(\Omega_t, t)]$ до квадратичных слагаемых и подставляя вместо ν значение $\nu_{ij}(t)$ (3.10.10). Это дает

$$J_{ij}(\nu_{ij}, t) = F(t)\rho(\nu_f)J_i(\nu_a)K_{ij}\langle I_{ij}(\Omega_0, \Omega_t) \times$$

$$\times \left\{1 - \frac{\alpha}{2}\left[\nu_{ij}(t) - \nu_f(\Omega_t, t)\right]^2\right\}\rangle, \qquad (3.10.11)$$

где $\alpha = |\rho''(\nu_f)|/\rho(\nu_f)$ и по порядку величины $\alpha/2 \approx 1/\Gamma^2$, Γ — полуширина полосы $\rho(\nu)$. Для известных систем [224, 448, 546, 710—717] второе слагаемое в фигурных скобках пренебрежимо мало по сравнению с единицей и с высокой точностью можно положить

$$J_{ij}(\nu_{ij}, t) = F(t)\rho(\nu_f)J_i(\nu_a)K_{ij}\langle I_{ij}(\Omega_0, \Omega_t)\rangle \equiv$$
$$\equiv F(t)\rho(\nu_f)J_i(\nu_a)K_{ij}I_{ij}(t). \qquad (3.10.12)$$

Таким образом, как и в случае поглощения [565], интенсивность поляризованных полос примесной флуоресценции слабо чувствительна к анизотропным взаимодействиям примесь — матрица, если они не сопровождаются комплексообразованием и другими возмущениями электронной структуры примесных молекул, приводящими к заметному изменению формы полос $\rho(\nu)$. Однако форма полосы $J_{ij}(\nu, t)$ и ее полуширина $\Gamma_{ij}(t)$ отличаются от $\rho(\nu)$ и Γ.

Далее будем рассматривать флуоресцентные молекулы с эффективной цилиндрической симметрией. В молекулярной системе координат ориентация единичных векторов $\boldsymbol{d}_a(\sin\beta_a, 0, \cos\beta_a)$ и $\boldsymbol{d}_e(\sin\beta_e\cos\alpha_e, \sin\beta_e\sin\alpha_e, \cos\beta_e)$ определяется полярными углами $\beta_{a,e}$ между $\boldsymbol{d}_{a,e}$ и длинной осью молекулы z и азимутальным углом α_e между осью x и проекцией $\boldsymbol{d}_e$ на плоскость $xy(\alpha_a = 0)$. Тензор интенсивности $I_{ij}(t)$ имеет пять независимых компонент [236]

$$I_{ij}(t) = \frac{1}{9}\left\{1 + f_{ij}S_{\beta a}S_g + g_{ij}S_{\beta e}S(t) + \right.$$
$$\left. + \sum_n D^{2*}_{n0}(0, \beta_a, 0)D^2_{n0}(\alpha_e, \beta_e, 0)[h_{ij}\Phi_{0n}(t) + q_{ij}\Phi_{2n}(t)]\right\}. \qquad (3.10.13)$$

Здесь $S_{\beta a} = (3\cos^2\beta_a - 1)/2$; $S_g = \langle P_2(\cos\theta_0)\rangle$ — равновесный параметр порядка примесных молекул в их основном электронном состоянии или в момент $t = 0$ их импульсного возбуждения; $S(t) = \langle P_2(\cos\theta_t)\rangle$ — неравновесный параметр порядка возбужденных молекул, равный S_g при $t = 0$ и релаксирующий к равновесному значению S_e при $t = \infty$; $\Phi_{mn}(t) = \Phi^{22}_{mn}(t)$, а коэффициенты имеют следующие значения:

$$f_{ZZ} = f_{ZX} = g_{ZZ} = g_{XZ} = 2,$$
$$f_{XZ} = f_{XY} = f_{XX} = g_{ZX} = g_{XY} = g_{XX} = -1,\ h_{ZZ} = 4,$$
$$h_{ZX} = h_{XZ} = -2,\ h_{XY} = h_{XX} = 1,$$
$$q_{ZZ} = q_{ZX} = q_{XZ} = 0,\ q_{XX} = -q_{XY} = 3. \qquad (3.10.14)$$

При $t \neq 0$ имеет место $I_{ZX} \neq I_{XZ}$ даже при совпадении направлений $\boldsymbol{d}_a$ и $\boldsymbol{d}_e$. Отождествление $S(t) = S_g$ сводит выражение (3.10.13) к

использованным в работах [232, 233, 732, 739—742] и снижает число независимых компонент $I_{ij}(t)$ до четырех. Анизотропия флуоресценции

$$r(t) = \frac{I_{ZZ}(t) - I_{ZX}(t)}{I_{ZZ}(t) + 2I_{ZX}(t)} \qquad (3.10.15)$$

дается выражением

$$r(t) = \frac{S(t)S_{\beta e} + 2\Sigma_n D^{2*}_{n0}(0, \beta_a, 0)D^2_{n0}(\alpha_e, \beta_e, 0)\Phi_{0n}(t)}{1 + 2S_gS_{\beta a}}. \qquad (3.10.16)$$

Отсюда видно, что отождествление $r(t) = S(t)$ [209, 210] справедливо для всех t только при одновременном выполнении $S_{\beta e} = 1$ и $S_{\beta a} = 0$. При $\beta_a = \beta_e = 0$ экспоненциальная релаксация $r(t)$ [209—211, 728] отражает совместную релаксацию функций $S(t)$ и $\Phi_{00}(t)$, причем

$$r(0) = \frac{36\langle P_4(0)\rangle + 55S_g + 14}{35(1 + 2S_g)},\quad r(\infty) = S_e \qquad (3.10.17)$$

и из экспериментальных данных по $r(0)$ и S_g можно определить равновесный параметр порядка $\langle P_4\rangle$. Неравновесный параметр порядка $\langle P_4(t)\rangle = [35\langle\cos^4\theta_t\rangle - 30\langle\cos^2\theta_t\rangle + 3]/8$ не входит в выражение для $I_{ij}(t)$ при $t \neq 0$ и в отличие от $S(t)$ не может быть определен экспериментально.

Для исключения условий возбуждения флуоресценции и изотропных коэффициентов в (3.10.12) используются экспериментально измеряемые степени деполяризации полос

$$R_1(t) = \frac{J_{ZX}(t)}{J_{ZZ}(t)},\quad R_2(t) = \frac{J_{XZ}(t)}{J_{XX}(t)},\quad R_3(t) = \frac{J_{XY}(t)}{J_{XX}(t)}, \qquad (3.10.18)$$

которые связаны соотношениями (3.9.6) с величинами

$$r_1(t) = \frac{I_{ZX}(t)}{I_{ZZ}(t)},\quad r_2(t) = \frac{I_{XZ}(t)}{I_{XX}(t)},\quad r_3(t) = \frac{I_{XY}(t)}{I_{XX}(t)}, \qquad (3.10.19)$$

скорректированными на различие коэффициентов отражения и апертур наблюдения флуоресцентного излучения для различно поляризованных компонент J_{ij}. Если в (3.10.13) хотя бы один из углов $\beta_{a,e}$ равен нулю, то суммирование ограничивается значением $n = 0$. При $\beta_e = 0$ неизвестные параметры S_g, $S(t)$, $\Phi_{00}(t)$ и $\Phi_{20}(t)$ связаны с измеряемыми

величинами $r_{1-3}(t)$ и дихроизмом $N_a = D_{\parallel}(\lambda a)/D_{\perp}(\lambda_a)$ поглощения возбуждающего излучения следующими выражениями [164, 223]:

$$S_g S_{\beta a} = \frac{N_a g_a - 1}{N_a g_a + 2}, \quad g_a = \frac{n_{b\parallel}(\lambda_a)}{n_{b\perp}(\lambda_a)} \left(\frac{f_{b\perp}(\lambda_a)}{f_{b\parallel}(\lambda_a)} \right)^2, \tag{3.10.20}$$

$$S(t) = \frac{r_2(1 + r_1) - r_1(1 + r_3) + S_g S_{\beta a}(1 + r_3 - 2r_1 r_2)}{(1 + 2r_1)(1 + r_2 + r_3)}, \tag{3.10.21}$$

$$\Phi_{00}(t) S_{\beta a} = \frac{1 + r_3 - 2r_1 r_2 + S_g S_{\beta a}[2r_2 + (1 + r_3)(1 - 2r_1)]}{2(1 + 2r_1)(1 + r_2 + r_3)}, \tag{3.10.22}$$

$$\Phi_{20}(t) S_{\beta a} = \frac{(1 - r_3)(1 - S_g S_{\beta a})}{2(1 + r_2 + r_3)}. \tag{3.10.23}$$

Интересно отметить, что для определения $S(t)$ не требуется информация о параметрах S_g и $S_{\beta a}$, так как в (3.10.21) можно использовать правую часть первого из выражений (3.10.20). Для молекулярных переходов с поглощением света, сила осциллятора которых не зависит от фазового состояния ЖК, в формулах (3.10.21)—(3.10.23) можно использовать другие выражения (3.6.51) для произведения $U = S_g S_{\beta a}$. В случае $\beta_a = 0$ и $\beta_e \neq 0$ в правых частях формул (3.10.21)—(3.10.23) следует положить $S_{\beta a} = 1$, а в левых частях величины $S(t)$, $\Phi_{m0}(t) S_{\beta a}$ заменить на $S(t) S_{\beta e}$, $\Phi_{m0}(t) S_{\beta e}$.

Для нематической фазы в типичном интервале значений $S_g = 0.3 \div 0.7$ достаточно точной является следующая аппроксимация [225, 232, 233]

$$\Phi_{n0}(t) = \Phi_{n0}(\infty) + [\Phi_{n0}(0) - \Phi_{n0}(\infty)] \exp(-t/\tau_{n0}) \tag{3.10.24}$$

с предельными значениями

$$\Phi_{00}(0) = \frac{18}{35} \langle P_4 \rangle_g + \frac{2}{7} S_g + \frac{1}{5}, \quad \Phi_{00}(\infty) = S_g S_e, \tag{3.10.25}$$

$$\Phi_{20}(0) = \frac{3}{35} \langle P_4 \rangle_g - \frac{2}{7} S_g + \frac{1}{5}, \quad \Phi_{20}(\infty) = 0. \tag{3.10.26}$$

Релаксация параметра $S(t)$ может быть в первом приближении аппроксимирована выражением [164, 223]

$$S(t) = S_e + (S_g - S_e) \exp(-t/\tau_S). \tag{3.10.27}$$

В изотропной фазе $r_{1-3}(t) = r_i(t)$ и обе корреляционные функции $\Phi_{n0}(t) = 0.2 \exp(-t/\tau_R)$ релаксируют с одинаковым характеристическим временем τ_R. В этом случае соотношения (3.10.22), (3.10.23) дают известный результат [751]

$$S_{\beta a} \exp(-t/\tau_R) = \frac{5}{2} (1 - r_i)(1 + 2r_i)^{-1} \tag{3.10.28}$$

и по известному значению $r_i(0)$ можно определить величину $S_{\beta a}$.

Стационарные условия возбуждения флуоресценции. При стационарных условиях непрерывного возбуждения и измерения интенсивности компонент $J_{ij}(\nu)$ в формулах (3.10.13), (3.10.19), (3.10.21)—(3.10.23) зависящие от времени функции $\varphi(t)$ [$I_{ij}(t)$, $S(t)$, $\Phi_{mn}(t)$] следует заменить значениями φ, усредненными согласно

$$\varphi = \int_0^\infty \varphi(t) \exp(-t/\tau_F) d(t/\tau_F). \tag{3.10.29}$$

Тогда из (3.10.24)—(3.10.27) получаем

$$\Phi_{00} = S_g S_e + [\Phi_{00}(0) - S_g S_e] \frac{\tau_{00}}{t_{00} + \tau_F},$$

$$\Phi_{20} = \Phi_{20}(0) \frac{\tau_{20}}{\tau_{20} + \tau_F}, \quad S = S_e + (S_g - S_e) \frac{\tau_S}{\tau_S + \tau_F}. \tag{3.10.30}$$

Неравенство $S_g S_e < \Phi_{00}$ устанавливает ограничение сверху на параметры S_e и τ_S [223]:

$$0 < \frac{\tau_S}{\tau_F} = \frac{S_e - S}{S - S_g} < \frac{\Phi_{00} - S S_g}{S_g (S - S_g)}. \tag{3.10.31}$$

Неравенства $\Phi_{n0} < \Phi_{n0}(0)$ устанавливают ограничения снизу на величину $\langle P_4 \rangle_g$ при заданных величинах S_g и Φ_{n0} [223]. Наибольшее значение $\langle P_4 \rangle_{\min}$ соответствует индексу $n = 0$:

$$\langle P_4 \rangle_{\min} = \frac{35}{18} \left(\Phi_{00} - \frac{2}{7} S_g - \frac{1}{5} \right) <$$

$$< (\langle P_4 \rangle_g) \leqslant \frac{1}{12} (5 S_g + 7) = \langle P_4 \rangle_{\max}. \tag{3.10.32}$$

Исключение параметра $\langle P_4\rangle_g$ из выражений (3.10.30) для усредненных величин Φ_{00} и Φ_{20} дает

$$\frac{\tau_{00}}{\tau_{20}} = \frac{1}{6\Phi_{20}}\left[\Phi_{00} - S_g S_e + \frac{\tau_{00}}{\tau_F}(1 - 2S_g + \Phi_{00} - 6\Phi_{20})\right]. \qquad (3.10.33)$$

Принимая во внимание неравенства (3.10.31) и соотношение $\tau_R \approx \tau_{00}$, которое выполняется вблизи температуры T_{NI} перехода N—I [211, 728], можно по (3.10.33) оценить допустимую область изменения отношения τ_{00}/τ_{20}. Отношение τ_R/τ_F находится из формулы

$$\frac{\tau_R}{\tau_F} = \frac{5(1 - r_t)}{2S_{\beta a} - 5 + r_t(4S_{\beta a} + 5)} \qquad (3.10.34)$$

при известном значении $S_{\beta a}$. Использование ограничений (3.10.32) на параметр $\langle P_4\rangle_g$ в формуле (3.10.30) для $\Phi_{20}(0)$ устанавливает область допустимого изменения параметра τ_{20}/τ_F при заданных, полученных из эксперимента значениях величин S_g и Φ_{n0} [164]:

$$\frac{4\Phi_{20}}{1 - S_g - 4\Phi_{20}} \leqslant \frac{\tau_{20}}{\tau_F} =$$

$$= \frac{\Phi_{20}}{\Phi_{20}(0) - \Phi_{20}} < \frac{6\Phi_{20}}{1 - 2S_g + \Phi_{00} - 6\Phi_{20}}. \qquad (3.10.35)$$

Таким образом, в условиях стационарного эксперимента из данных по интенсивности поляризованных компонент примесной флуоресценции можно получить информацию о релаксации параметра порядка $S(t)$, величине $\langle P_4\rangle_g$, анизотропии времен τ_{n0} и области изменения отношения τ_{20}/τ_F.

3.10.3. Поправки на анизотропию локального поля к параметрам порядка и корреляционным функциям

Сравнение (3.9.6) с (3.10.18)—(3.10.23) показывает, что все определяемые из кинетических или стационарных флуоресцентных измерений параметры ориентационной упорядоченности, динамики и релаксации примесных молекул существенно зависят от корректного учета анизотропии локального поля и двулучепреломления ЖК, а величина поправок зависит от углов $\beta_{a,e}$ и приведенной температуры $\Delta T = T_{NI} - T$. Рассмотрим это на ряде примеров. Переходя в формуле

(3.10.15) к степеням деполяризации $r_1(t)$ (3.10.19) и $R_1(t)$ (3.10.18), получаем в линейном по Δf приближении

$$r(t) = r_{(i)}(t) - \frac{6C_n R_1(t)}{[C_n + 2R_1(t)]^2}\cdot\frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots =$$

$$= r_{(i)}(t) - \frac{2}{3}[1 - r_{(i)}(t)][1 + 2r_{(i)}(t)]\cdot\frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots, \qquad (3.10.36)$$

где $r_{(i)}(t) = r(t, \Delta f = 0)$. Отметим аналогию (3.10.36) с первым соотношением в (3.6.53). Отсюда видно, что при всех значениях t знак поправки к $r_{(i)}(t)$ на анизотропию локального поля противоположен знаку Δf и при действительной анизотропии $\Delta f < 0$ изотропное приближение приводит к заниженным значениям $r_{(i)}(t) < r(t)$. Это неравенство усиливается при дополнительном пренебрежении величиной $C_n > 1$, что характерно для большинства работ, использующих в интерпретации экспериментальных данных модель ориентированного газа.

Рассмотрим часто встречающийся случай примесных молекул с $\beta_a = \beta_e = 0$. При $\Delta f < 0$ из (3.10.17) и (3.10.36) следует неравенство $S_e > S_{ei} = S_e(\Delta f = 0)$. Отсюда с учетом $S_g > S_{gi}$ и монотонного изменения $S(t)$ находим независимо от характера изменения следующие неравенства:

$$S(t) > S_i(t), \quad S > S_i. \qquad (3.10.37)$$

Параметр τ_S, как результат аппроксимации экспериментальной зависимости $S(t)$ формулой (3.10.27), также зависит от учета анизотропии Δf. Из (3.10.37) и (3.10.25) при $\Delta f < 0$ имеем $\Phi_{00}(\infty) > \Phi_{00}^{(i)}(\infty) = \Phi_{00}(\infty, \Delta f = 0)$. При $t = 0$ и фиксированном значении $S_g = S$, известном из независимых измерений, первое из соотношений (3.10.17) дает с учетом (3.10.36) выражение

$$\langle P_4\rangle_g = \langle P_4\rangle_g^{(i)} - \frac{35C_n R_1(0)(1 + 2S)}{6[C_n + 2R_1(0)]^2}\cdot\frac{\Delta f}{\bar{f}} + \cdots, \qquad (3.10.38)$$

Из него следует, что при $\Delta f < 0$ изотропное приближение приводит с сильно заниженным значениям $\langle P_4\rangle_g^{(i)} < \langle P_4\rangle_g$, а приближение ориентированного газа $C_n = 1$ усиливает это неравенство. Последнее объясняет отрицательные значения $\langle P_4\rangle_g^{(i)}$, получаемые в приближении ориентированного газа из данных по $r(t = 0)$ в области температур нематической фазы вблизи T_{NI} [209—211, 728]. Для первой из формул

(3.10.25) из проведенного анализа следует неравенство $\Phi_{00}(0) > \Phi_{00}^{(i)}(0) = \Phi_{00}(0, \Delta f = 0)$. Вследствие монотонного поведения функции $\Phi_{00}(t)$ при действительной анизотропии $\Delta f < 0$ для всей области изменения t справедливы неравенства

$$\Phi_{00}(t) > \Phi_{00}^{(i)}(t) = \Phi_{00}(t, \Delta f = 0),$$
$$\Phi_{00} > \Phi_{00}^{(i)} = \Phi_{00}(\Delta f = 0). \qquad (3.10.39)$$

Это подтверждается также анализом соотношения (3.10.22). Из (3.10.23) при $S_{\beta a} = 1$ можно получить

$$\Phi_{20}(t) = \Phi_{20}^{(i)}(t) + \frac{(1 - S_{gi})[1 - R_3(t)]}{3[1 + C_n R_2(t) + R_3(t)]^2} \times$$
$$\times \left[3C_n R_2(t) + (1 + 2S_{gi})\left[1 + C_n R_2(t) + R_3(t)\right]\right] \frac{\Delta f}{f} + \cdots, \qquad (3.10.40)$$

и знак поправки на анизотропию локального поля к $\Phi_{20}^{(i)}(t)$ совпадает со знаком Δf. При $\Delta f < 0$ справедливы неравенства

$$\Phi_{20}(t) < \Phi_{20}^{(i)}(t) = \Phi_{20}(t, \Delta f = 0),$$
$$\Phi_{20} < \Phi_{20}^{(i)} = \Phi_{20}(\Delta f = 0). \qquad (3.10.41)$$

Из сравнения (3.10.39) и (3.10.41) следует различный характер влияния учета анизотропии Δf на эффективные времена релаксации τ_{00} и τ_{20}, определяемые из аппроксимации (3.10.24). Формулы (3.10.37)—(3.10.41) показывают также, что изотропное приближение $\Delta f = 0$ и приближение ориентированного газа приводят к существенному изменению верхних и нижних пределов в неравенствах (3.10.31)—(3.10.35). Это предъявляет жесткие требования к корректному учету анизотропии локального поля в исследованиях ЖК методами кинстической или стационарной поляризованной флуоресценции, особенно для термотропных ЖК матриц с большим двулучепреломлением.

3.10.4. Сравнение с экспериментом

Рассмотрим на ряде дополнительных примеров важность различения параметров порядка $S(t)$ и S_g и корректного учета анизотропии Δf при интерпретации экспериментальных данных по интенсивности

поляризованных компонент примесной флуоресценции в условиях стационарного возбуждения. Для исключения поправок на анизотропию локального поля и двулучепреломление ЖК матрицы в работе [752] было предложено использовать экспериментальные значения анизотропии флуоресценции

$$r_h = \frac{1 - R_3}{1 + 2R_3}, \qquad (3.10.42)$$

измеряемой на образцах с гомеотропной ориентацией. Для молекул с $\beta_{a,e} = 0$ подстановка сюда выражений I_{ij} (3.10.13) дает стационарное значение

$$r_h = \frac{2\Phi_{20}}{1 - S_g - S_e + \Phi_{00} - \Phi_{20}}. \qquad (3.10.43)$$

Сравнение этого выражения с правым неравенством (3.10.35) позволяет переписать последнее в виде

$$\frac{\tau_{20}}{\tau_F} < \frac{6r_h}{2 - 5r_h}\left[1 + \frac{r_h(S_e - S_g)}{\Phi_{20}(2 - 5r_h)}\right]^{-1}. \qquad (3.10.44)$$

При $S_e = S_g$ отсюда следует ограничение

$$\frac{\tau_{20}}{\tau_F} < \frac{6r_h}{2 - 5r_h}, \qquad (3.10.45)$$

а неравенству $S_e > S_g$ соответствует более жесткое условие

$$\frac{\tau_{20}}{\tau_F} < \frac{6r_h}{2 - 5r_h}\left[1 + \frac{r_h(S_e - S_g)}{\Phi_{20}(2 - 5r_h)}\right]^{-1} < \frac{6r_h}{2 - 5r_h}. \qquad (3.10.46)$$

В приближении $S_e = S_g \equiv S$ из (3.10.43) с учетом (3.10.25) и (3.10.26) получаем

$$\frac{\tau_{20}}{\tau_F} = \frac{5}{2} r_h(1 - \Delta) \frac{1 + A}{1 + \frac{r_h}{2}[1 - 5(1 - \Delta)(1 + A)]}, \qquad (3.10.47)$$

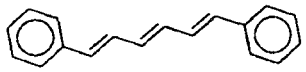
где использованы обозначения

$$A = \frac{\tau_{00}(1 + 5\Delta)}{5(\tau_{00} + \tau_F)(1 - \Delta)}, \quad \Delta = \frac{3\langle P_4\rangle + 4S - 7S^2}{3\langle P_4\rangle - 10S + 7}. \qquad (3.10.48)$$

Из (3.10.47) и (3.10.48) видно, что использование приближенной формулы [752]

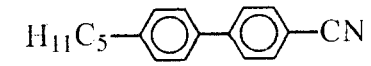
$$\frac{\tau_{20}}{\tau_F} \approx \frac{5}{2} r_h(1 - \Delta) \qquad (3.10.49)$$

дает заниженные значения отношения τ_{20}/τ_F. Для флуоресцентных примесных молекул 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриена (DPH) с $\beta_{a.e} = 0$



42

в нематической матрице 5CB

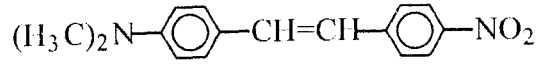


7

приведенные в работе [752] значения τ_{20}/τ_F, полученные по (3.10.49), удовлетворяют соотношению

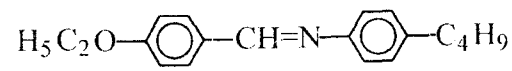
$$\frac{\tau_{20}}{\tau_F} \leqslant \frac{6r_h}{2 - 5r_h}. \qquad (3.10.50)$$

При учете того, что для молекул DPH в ЖК матрицах характерно существенное различие $S_e > S_g$ [722—724], левое строгое неравенство в (3.10.46) для приведенных в работе [752] значений τ_{20}/τ_F не выполняется. Причина заключается в нефизическом предположении $S_e = S_g$, так как для обсуждаемой примесной системы справедливы неравенства $(\tau_{n0}/\tau_F) \ll 1$ [752] и релаксация параметра порядка $S(t)$ за время жизни флуоресцентных молекул в возбужденном состоянии должна быть существенной, что вполне согласуется с соотношением $S_e > S_g$ [722—724]. Другим труднообъяснимым результатом для обсуждаемой системы является неравенство $\tau_{20} > \tau_{00}$ и возрастание обоих параметров τ_{n0} с ростом температуры ЖК и приближением к T_{NI} [752]. Такое температурное поведение τ_{n0}, полученное в том же приближении $S_e = S_g$, характерно и для флуоресцентных примесных молекул



43

в нематической матрице



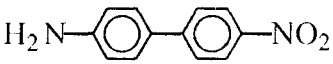
44

с тем же соотношением $(\tau_{n0}/\tau_F) \ll 1$, но обратным неравенством $\tau_{00} > \tau_{20}$ [752]. Из (3.10.33) видно, что для обсуждаемых систем с $(\tau_{00}/\tau_F) \ll 1$ учет различия параметров S_e и S_g важен для получения корректных величин τ_{00}/τ_{20} из поляризационных исследований стационарной флуоресценции. Использование (3.10.49) предполагает известными значения $\langle P_{2,4}\rangle_g$ в (3.10.48). Из (3.10.25) и (3.10.30) имеем [164]

$$\langle P_4\rangle_g = \frac{35}{18}\left[\Phi_{00} - \frac{2}{7}S_g - \frac{1}{5} + \frac{\tau_F}{\tau_{00}}(\Phi_{00} - S_g S_e)\right], \qquad (3.10.51)$$

и для обсуждаемых систем с $(\tau_F/\tau_{00}) \gg 1$ особенно важен учет различия S_e и S_g для получения корректных значений $\langle P_4\rangle_g$.

В работе [753] при исследовании стационарной поляризованной флуоресценции красителя



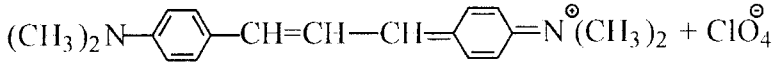
45

в матрице 5CB для определения четырех параметров $\langle P_{2,4}\rangle$ и τ_{n0}/τ_F в приближениях $S_e = S_g$ и $\Delta f = 0$ использовались степени деполяризации r_{1-3} с дополнительными условиями $\Delta_2 = \langle P_2^2\rangle - \langle P_2\rangle^2 = \Delta_{2i} = 0.2$ при $T = T_{NI}$ и постоянством $\tau_{20}/\tau_F = (\tau_{20}/\tau_F)_{NI}$ во всем интервале мезофазы. Эмпирический факт постоянства $\Delta_2(T \approx T_{NI}) \approx \Delta_{2i}(S = 0) = 0.2$ был отмечен для ряда примесных систем при определении параметров порядка $\langle P_{2,4}\rangle$ методом резонансного КРС в изотропном приближении [702]. Однако он не подтверждается при исследованиях чистых ЖК методом спонтанного КРС [324—326, 328, 333, 334] и примесных ЖК методом абсорбционной спектроскопии [322] с учетом анизотропии локального поля. Результатом использованных приближений [753] явилось постоянство параметров $\tau_{00}/\tau_F \approx \tau_{20}/\tau_F \approx 1.5$ и $\langle P_4\rangle$ во всем интервале мезофазы.

В работах [754, 755] использовалась комбинация методов резонансного КРС и электронного поглощения для красителя **40** и стационарной флуоресценции для красителя **43** в одной и той же нематической матрице. Значения $\langle P_{2,4}\rangle$ и параметры локального поля определялись для красителя **40**, а использовались затем в выражениях $r_{1,2}$ для красителя **43** при получении величин τ_{n0}/τ_F. Таким образом, предполагалось равенство параметров $\langle P_{2,4}\rangle$ для красителей **40** и **43** и тождественность $S_e = S_g$ для красителя **43**. Следует отметить, что ароматический остов молекулы **43** существенно неплоский, в отличие от

молекулы **40**, а незначительное различие в электронной структуре и конформации молекул примеси приводит к заметному различию в величине и температурной зависимости параметров $\langle P_{2,4} \rangle$ [322, 445—447]. Вместе с тем красители **40**, **43** и **45** отличаются сильным изменением энергии анизотропного взаимодействия с нематической матрицей при электронном возбуждении, что непосредственно проявляется в расщеплении поляризованных длинноволновых полос их электронного поглощения [322, 326, 756, 757]. В результате указанной процедуры для красителя **43** были получены значения $\tau_{00} \gg \tau_{20}$ с $\tau_{20}/\tau_F \approx \approx 0$ в широком интервале нематической фазы, возрастанием τ_{20}/τ_F вблизи T_{NI} и немонотонным температурным поведением τ_{00}/τ_F. Таким образом, неучет различия параметров $S(t)$ и S_g и анизотропии локального поля при интерпретации данных кинетических и стационарных исследований поляризованной флуоресценции приводит к неконтролируемым ошибкам в значениях и температурном поведении параметров $\langle P_4 \rangle_g$, τ_{n0}/τ_F и τ_{00}/τ_{20}, расхождению с результатами независимых методов и нефизическим следствиям.

Последовательный учет отмеченных факторов был выполнен в работах [164, 223] при исследовании стационарной флуоресценции красителя



9

в матрице 5CB. Для данного красителя чисто электронный длинноволновый 0—0 переход в поглощении и флуоресценции поляризован вдоль длинной молекулярной оси и $\beta_e = 0$ [758], а флуоресценция возбуждалась в полосе вибронного перехода с $\beta_a(\lambda_a) = 15.3°$. Это значение было получено из выражения [224]

$$S_{\beta n} = \frac{N_a g_1 - 1}{N_a g_1 + 2} \cdot \frac{N g_1 + 2}{N g_1 - 1} \qquad (3.10.52)$$

с использованием дихроизма $N_a = D_\parallel(\lambda_a)/D_\perp(\lambda_a)$ поглощения возбуждающего излучения и дихроизма N полосы поглощения для 0—0 перехода. Значение β_a остается неизменным в пределах интервала мезофазы. Для исключения деполяризующего влияния реабсорбции и рассеяния флуоресцентного излучения на тепловых флуктуациях директора линейные зависимости степеней деполяризации $R_k(d)$, полученные при толщинах образцов $d = 5$, 20 и 50 мкм, экстраполировались к $d = 0$, и эти значения $R_k(0)$ затем использовались в выражениях (3.10.18) и (3.10.19). Экспериментальные значения параметров $L_{\parallel,\perp}$ для определения компонент $f_{\parallel\perp}$ поглощаемого и излучаемого света взяты из работы [312]. Экспериментальные и скорректированные значения параметров R_k и r_k представлены на рис. 3.25.

Из рисунка видно, что учет поправок на анизотропный параметр Λ в (3.10.19) приводит к существенному отличию величин r_k от R_k. Для изотропной фазы использование в (3.10.34) экспериментального значения $R_i = 0.42$ и значения β_a дает $\tau_R/\tau_F = 7.36$. Для нематической фазы температурные зависимости величин S_g, S и Φ_{n0} приведены на рис. 3.26.

Несмотря на сильное неравенство $\tau_R/\tau_F \gg 1$, в нематической фазе наблюдается заметная релаксация параметра порядка $S(t)$. Соотношение $S > S_g$ качественно согласуется с известными данными кинетических флуоресцентных исследований лиотропных ЖК [722—725] и с усилением анизотропного взаимодействия молекул **9** с матрицей при их электронном возбуждении, что проявляется в расщеплении поляризованных компонент полосы поглощения для 0—0 перехода [448]. Предположение $S_g = S \equiv S_f$ в (3.10.21) с теми же экспериментальными значениями r_{1-3} приводит к типичному соотношению $S_f < S_g$ [710, 726, 727, 729—732], противоречащему исходному предположению.

Отношение S/S_g возрастает от 1.045 при $\Delta T = 14°$ до 1.12 при $\Delta T = 1°$, что может быть связано как с уменьшением локальной вращательной вязкости нематической фазы с возрастанием температуры, так и со снижением параметра τ_S в формулах (3.10.27) и (3.10.30). Из данных рис. 3.26 и неравенства (3.10.31) получаем ограничение $\tau_S < 14.2\tau_F$. Экспоненциальная релаксация анизотропии флуоресценции

$$r(t) = \frac{S(t) + 2\Phi_{00}(t)}{1 + 2S_g}, \qquad (3.10.53)$$

наблюдавшаяся в работах [211, 728] для красителя с $\beta_a = \beta_e = 0$ во всем интервале нематической фазы, свидетельствует о близости параметров τ_S и τ_{00}, поскольку функции $S(t)$ и $2\Phi_{00}(t)$ являются величинами одного порядка при всех значениях t (сравните с рис. 3.26).

Экспериментальные величины S_g и Φ_{00} дают положительное значение $\langle P_4 \rangle_{\min}$ в (3.10.32) без априорных предположений о величине τ_{00}/τ_F. Принимая во внимание соотношение $\tau_{00} \approx \tau_R$ вблизи T_{NI} [211, 728] и используя его для обсуждаемой системы в формуле (3.10.51), можно заключить, что изменение отношения τ_S/τ_F в пределах допустимого интервала (3.10.31) приводит к изменению $\langle P_4 \rangle_g$ в пределах экспериментальной точности. Увеличение τ_{00} с понижением температуры может компенсироваться типичным для разных красителей возра-

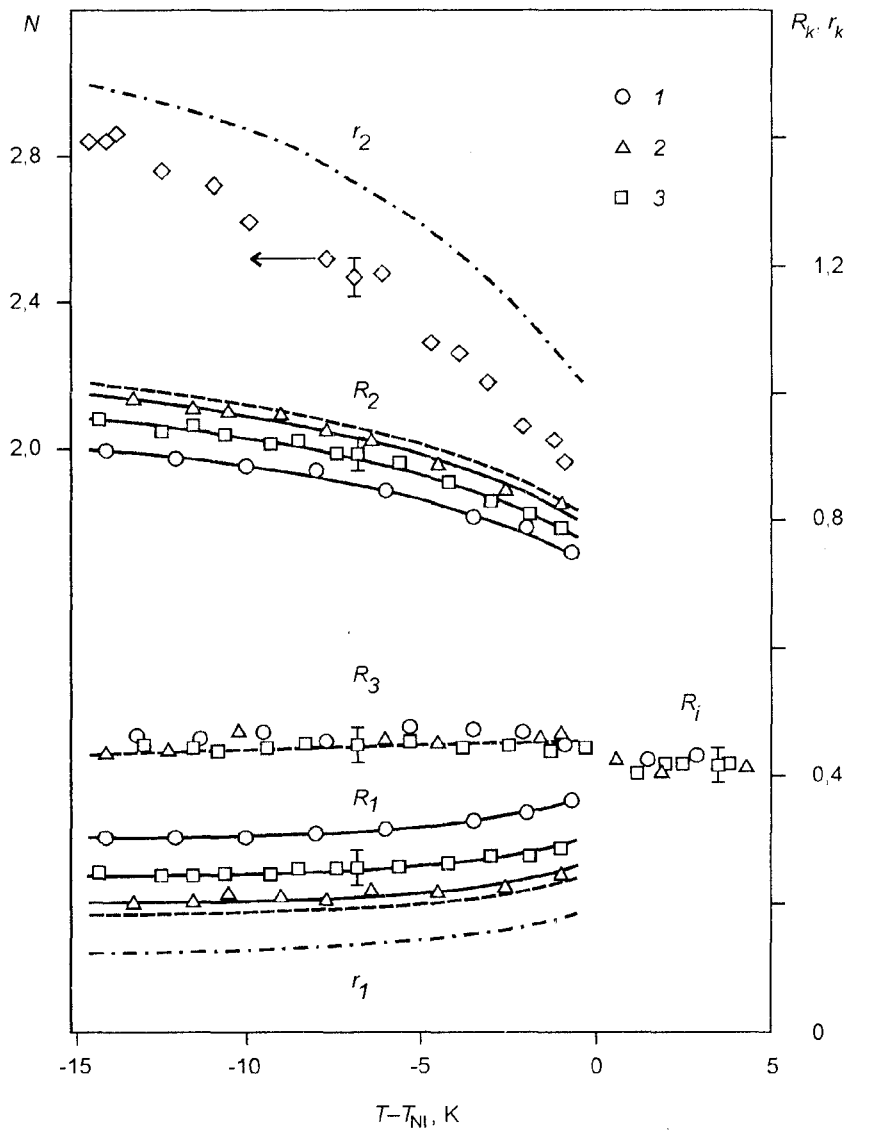


Рис. 3.25. Температурные зависимости параметров R_k (3.10.18) и r_k (3.10.19) полосы стационарной флуоресценции и дихроизма N полосы поглощения для 0—0 перехода красителя **9** в матрице 5CB при толщинах образцов d = 50 (*1*), 20 (*2*) и 5 (*3*) мкм.

Штриховые линии соответствуют экстраполяции экспериментальных значений $R_{1-3,i}$ к d = 0 [164].

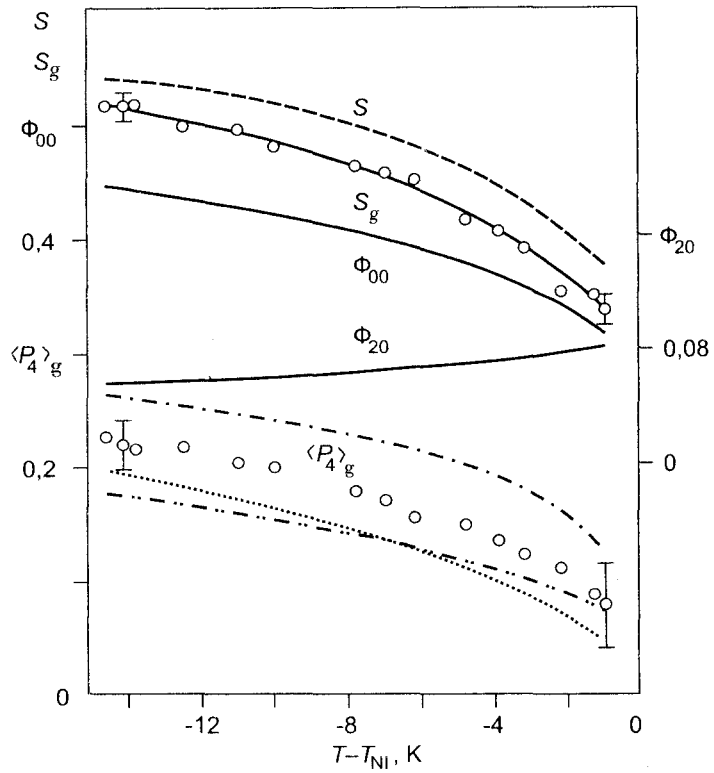


Рис. 3.26. Температурные зависимости статических параметров S_g, $\langle P_4 \rangle_g$ и средних значений динамических параметров S, Φ_{n0} для молекул **9** в матрице 5CB [164, 223].

Сплошные и штриховые линии — интерполяция экспериментальных величин S_g, Φ_{n0} и S; штрихпунктирные соответствуют теоретическим зависимостям $\langle P_4 \rangle_g$, рассчитанным по известным значениям S_g с функцией распределения (1.3.9) соответственно при $\lambda_4 = 0$ и $\lambda_4 = 2\lambda_2/5$; пунктирная линия — температурная зависимость параметра $\langle P_4 \rangle_{min}$ в выражении (3.10.32).

станием τ_F в матрице 5CB [212, 213, 752]. Следовательно, температурной зависимостью отношения τ_{00}/τ_F для рассматриваемой системы можно пренебречь. Температурная зависимость параметра $\langle P_4 \rangle_g$ (см. рис. 3.26) получена из (3.10.51) при $\tau_{00} \approx \tau_R$ и значении $S_e = (S + \Phi_{00}/S_g)/2$, которое соответствует середине допустимого интервала (3.10.31) изменения τ_S/τ_F.

Температурную зависимость параметра $\langle P_4 \rangle_g$ можно рассчитать с функцией распределения (1.3.9). В системе координат [$\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$] каж-

дому значению отношения λ_4/λ_2 соответствует зависимость $\langle P_4\rangle|\langle P_2\rangle|$, которую можно использовать для определения величины $\langle P_4\rangle_g$ по заданному значению S_g. При $\lambda_4 = 0$ функция (1.3.9) соответствует теории Майера — Заупе и, как видно из рис. 3.26, является нефизической для обсуждаемой системы при $\Delta T > 6.5^\circ$. При $\lambda_4 > 2\lambda_2/5$ функция (1.3.9) имеет два максимума при $\theta = 0$ и 90°. Экспериментальные значения $\langle P_4\rangle_g$ соответствуют отношению λ_4/λ_2 между 0 при $T \approx T_{NI}$ и 0.2 при $\Delta T \approx 14^\circ$. Это хорошо согласуется с независимыми данными методов оптического [322] и спинового зондирования [759] для широкого круга примесных молекул в 5CB.

Полагая $\tau_{00} \approx \tau_R$ при $\Delta T = 1^\circ$, получаем из (3.10.31) и (3.10.33) узкий интервал изменения $2.48 > \tau_{00}/\tau_{20} > 2.12$. Для обсуждаемой системы релаксация $S(t)$ и величина τ_S слабо влияют на анизотропию времен релаксации τ_{n0} вследствие сильного неравенства $\tau_{00}/\tau_F \gg 1$ и определяющей роли третьего слагаемого в скобках (3.10.33). Обычно принимаемое приближение $S_e = S_g$ соответствует $\tau_S = \infty$ и противоречит строгому ограничению (3.10.31). Для обсуждавшихся систем с $\tau_{00}/\tau_F \ll 1$ [752] и $\tau_{00}/\tau_F \approx 1$ [753—755] влияние τ_S на τ_{00}/τ_{20} должно быть существенным. В рамках теории ориентационной диффузии невозбужденных примесных молекул в ЖК [225, 738] параметры τ_{n0} зависят от ориентационной упорядоченности молекул, а для флуоресцентных молекул в приближении $S_e = S_g$ отношения τ_{n0}/τ_F даются следующими из (1.7.18), (1.7.19) выражениями [233, 235, 760]:

$$\frac{\tau_{00}}{\tau_F} = \frac{\tau_R}{\tau_F}\cdot\frac{7 + 10S_g + 18\langle P_4\rangle_g - 35S_g^2}{7 + 5S_g - 12\langle P_4\rangle_g},$$

$$\frac{\tau_{20}}{\tau_F} = \frac{\tau_R}{\tau_F}\cdot\frac{7 - 10S_g + 3\langle P_4\rangle_g}{7 - 5S_g - 2\langle P_4\rangle_g}, \qquad (3.10.54)$$

где $\tau_R/\tau_F = 1/(6D^r_\perp\tau_F)$, $D^r_\perp$ — компонента молекулярного тензора D^r вращательной диффузии. Отсюда видно, что при $S_g > (\langle P_4\rangle_g)$ всегда выполняется неравенство $\tau_{20} < \tau_R$, тогда как возможны неравенства $\tau_{00} > \tau_R$ и $\tau_{00} < \tau_R$. Температурные зависимости параметров τ_{n0}/τ_F, рассчитанных по (3.10.54) для обсуждаемой системы, представлены на рис. 3.27.

Как видно из рисунка, формулы (3.10.54) дают $\tau_{00} \approx \tau_R$ и $\tau_{00}/\tau_{20} \approx 1.5$ только в качественном согласии с экспериментом. Следует отметить, что широкой области возможного изменения $\langle P_4\rangle_g$ в (3.10.32)

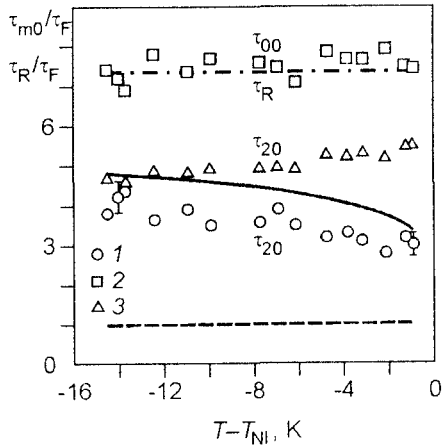


Рис. 3.27. Экспериментальные и теоретические температурные зависимости отношений τ_{n0}/τ_F для примесных молекул **9** в 5CB [164].

1 — экспериментальные значения τ_{20}/τ_F, найденные по (3.10.26) и (3.10.35) с использованием параметров S_g и $\langle P_4\rangle_g$ из рис. 3.26; *2* — параметры τ_{00}/τ_F и *3* — τ_{20}/τ_F, рассчитанные по (3.10.54) при $D^r_\perp\tau_F = \text{Const}$. Сплошная и штриховая линии соответствуют верхнему и нижнему пределам изменения τ_{20}/τ_F в (3.10.35); штрихпунктирная показывает уровень отношения τ_R/τ_F.

соответствует относительно узкий интервал допустимого изменения τ_{20}/τ_F (3.10.35) на рис. 3.27. Значения τ_{20}/τ_F, рассчитанные по (3.10.54), лежат выше верхнего допустимого предела в (3.10.35) и поэтому являются нефизическими для рассматриваемой системы во всем интервале мезофазы. Характер температурного изменения τ_{20}/τ_F (3.10.54) аналогичен полученному в работах [752, 754, 755] и существенно отличается от экспериментально наблюдаемого. Это естественно, поскольку выражения (3.10.54) не учитывают тот факт, что процесс вращательной диффузии возбужденных флуоресцентных молекул происходит одновременно и взаимосогласованно с процессами релаксации ориентационной упорядоченности примесной подсистемы и структурной релаксации окружающих их молекул матрицы.

Второй релаксационный процесс, определяющий изменение параметров $\varepsilon_{Ln}(t)$ в (3.10.9), был обнаружен и исследован для обсуждаемой примесной системы в работах [224, 238]. Оказалось, что скорость релаксации параметров $\varepsilon_{Ln}(t)$ при $n = 0$ выше, чем скорость возрастания $S(t)$ или убывания корреляционных функций $\Phi^{2L}_{00}(t)$ (3.10.5), но сравнима со скоростью релаксации корреляционных функций $\Delta^{0,L}_{2,L} = \langle P_2(0)P_L(t)\rangle - S_g\langle P_L(t)\rangle$ [236]. Следовательно, процесс релаксации окружения возбужденных флуоресцентных молекул существенно влияет на поляризационные свойства флуоресценции и определяемые параметры τ_{n0}/τ_F даже в случае сильного неравенства $\tau_{n0}/\tau_F \gg 1$, что выполняется для τ_{00} в системе красителя **9** в 5CB.

Глава 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ОПТИЧЕСКИМИ И СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

В рамках каждого оптического или спектрального метода исследования ЖК имеются такие структурные или молекулярные характеристики, определение которых из экспериментальных данных в приближении $\Delta f = 0$ приводит к нефизическим следствиям, если в действительности для исследуемого объекта и условий проведения эксперимента (температуры, спектральной области и т.п.) $\Delta f \neq 0$. Примерами таких характеристик являются: величина параметра U (3.6.50), рассчитываемого из различных дихроичных отношений N_q (3.6.51) (однофотонное поглощение [2, 273, 274, 283, 306, 309, 312, 313]); дисперсия поперечной компоненты γ_t поляризуемости молекул (3.1.30) (рефрактометрия [310, 311]); величина и температурная зависимость параметра порядка $\langle P_4 \rangle$ (двухфотонное поглощение [335]); величина параметра порядка S для одного и того же молекулярного фрагмента, полученная из дихроизма ИК поглощения и спонтанного КРС [312] (электронного поглощения и резонансного КРС [704]). Причина нефизических следствий — зависимость $f(S, \lambda)$ и то, что поправки на анизотропию локального поля к определяемым из эксперимента молекулярным и структурным параметрам ЖК начинаются с линейных по Δf членов.

Все известные и реализованные к настоящему времени методы экспериментального нахождения параметров локального поля в чистых и примесных ЖК [2, 22, 23, 311, 312], позволяющие непротиворечиво интерпретировать результаты независимых измерений, основаны на выявлении и устранении тех противоречий или нефизических следствий из эксперимента, к которым приводит приближение $\Delta f = 0$. Однако выбор нужной для анализа структурной или молекулярной характеристики в рамках наперед заданного оптического или спектрального метода нетривиален. Этим объясняется ограниченное на сегодняшнее время число методов определения параметров локального поля в ЖК из экспериментальных данных. Расширение экспериментальных возможностей непосредственно связано с задачей теоретического исследования влияния анизотропии локального поля на более

широкий круг структурных и молекулярных характеристик ЖК в рамках методов молекулярной оптики. Таким образом, все три аспекта проблемы локального поля в ЖК, отмеченные в п. 2.10, тесно связаны между собой. Перейдем к рассмотрению результатов и следствий экспериментальных исследований локального поля в ЖК.

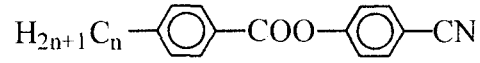
4.1. Метод оптического зондирования

Данный метод определения параметров локального поля в ЖК [2, 273, 274] основан на измерении дихроизма поглощения примесной молекулы — зонда. При этом предполагается, что эффективный тензор f для примесной подсистемы имеет форму (2.1.12), а фоновые показатели преломления в (3.6.48) при малой концентрации примеси совпадают с показателями преломления матрицы. Из (3.6.39) можно получить для молярного коэффициента экстинкции слабоупорядоченной примесной подсистемы следующее соотношение:

$$\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \approx \frac{\bar{f}^2}{\bar{n}} (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})_g - \frac{\Delta n}{\bar{n}} \bar{\varepsilon} + 2 \frac{\bar{f}}{\bar{n}} \bar{\varepsilon}_g \Delta f, \qquad (4.1.1)$$

где учтено, что $\Delta\varepsilon \ll 3\bar{\varepsilon}$; $(\varepsilon_{\parallel,\perp})_g$ — компоненты экстинкции в приближении ориентированного газа $n_j = f_j = 1$; $\bar{n} = (n_{\parallel} + 2n_{\perp})/3$. При $\Delta f = 0$ формула (4.1.1) переходит в полученную ранее [761]. Отсюда видно, что измеряемая анизотропия примесного поглощения обусловлена как собственной анизотропией $\Delta\varepsilon_g$ примесной подсистемы, так и вкладами, индуцированными двулучепреломлением матрицы и анизотропией тензора f для примесной подсистемы. Отметим, что вклад Δn всегда отрицательный, а знак последнего члена определяется знаком Δf.

Если жесткая примесная молекула имеет симметрию не ниже тетраэдрической и не искажается молекулярным полем матрицы, то $\Delta\varepsilon_g = 0$ и наблюдаемый дихроизм поглощения обусловлен балансом двух последних слагаемых в правой части (4.1.1). В этом случае в (3.6.51) $g_1 = 1/N_1$ и можно найти эффективные параметры $L_{\parallel,\perp}$ из данных по N_1 и $n_{\parallel,\perp}$ при условии $\mathrm{Sp}L = 1$. Такая возможность была впервые реализована в работах [273, 274] на жестких сферически-симметричных ионах $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ в тройной эвтектической нематической смеси эфиров



с $n = 4, 6, 7$. Оказалось, что вблизи полосы собственного поглощения ЖК ($\lambda \approx 350$ нм) в области больших значений $\Delta n \approx 0.35$ и сильной дисперсии $n_{\parallel,\perp}$ имеет место $1/N_1 = 1.25 \geqslant 1.21 = n_\parallel/n_\perp$, т.е. индуцированный дихроизм по величине и знаку определяется вторым слагаемым в (4.1.1). Показатели преломления ЖК в области спектра $340 \div 360$ нм и $T = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$ равны соответственно $n_\parallel = 1.90$ и $n_\perp = 1.55$ [273], чему в (2.3.4) соответствует значение $\tau_k = -0.061$. Экспериментальному значению $L_\perp = 0.40$ соответствует $\tau = -0.067$, т.е. $\tau \approx \tau_k$, и результаты эксперимента [273, 274] объясняются спектральной изотропизацией тензора f ЖК матрицы за счет взаимной компенсации слагаемых в (2.3.3) [275, 276]. Это означает также, что тензор f для больших глобульных примесных ионов $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ совпадает с тензором f для анизотропных молекул 12 матрицы и эффективное локальное поле на примеси в ЖК в пределах экспериментальной точности не зависит от различия формы молекул матрицы и примеси.

В работе [366] исследовался дихроизм поглощения примесных октаэдрических молекул $Mo(CO)_6$ в анизотропных растянутых полиэтиленовых пленках с предельно малым двулучепреломлением $\Delta n \approx \approx 0.02$. Экспериментальное значение анизотропии $\Delta\varepsilon$ примесного поглощения и здесь хорошо согласуется с оценкой по (4.1.1) в предположении $\Delta\varepsilon_g = \Delta f = 0$. Это соответствует ожидаемой на основании (2.3.1) изотропизации эффективного тензора f в анизотропной молекулярной среде с малыми значениями $\Delta\gamma$ и Δn. Общим выводом из результатов работ [273, 274, 366] является определяющее влияние свойств анизотропной матрицы на свойства эффективного тензора f для примесных молекул.

Реализация обсуждаемого метода предполагает выполнение ряда требований к выбору молекулы-зонда: симметрия не ниже тетраэдрической с $S_p = 0$; отсутствие искажения формы молекулы в анизотропном молекулярном окружении матрицы; отсутствие специфических межмолекулярных взаимодействий примесь — матрица типа комплексообразования, возникновения водородных и других квазихимических связей; наличие интенсивных изолированных колебательных или электронных полос поглощения примеси, удаленных от полос собственного поглощения матрицы; хорошая растворимость примеси в матрице и минимальные искажения структуры матрицы примесными молекулами.

Второе из этих требований наиболее трудно контролируемо, что вносит большую неопределенность в интерпретацию измеряемого дихроизма примесных молекул, высокосимметричных в газовой фазе или изотропном растворителе. Любое искажение сферической молекулы в ЖК ведет к ее частичной ориентации с $S_p \neq 0$ и $\Delta\varepsilon_g \neq 0$. При $\Delta\varepsilon_g > 0$ ($\Delta\varepsilon_g < 0$) неучет данного обстоятельства в (4.1.1) автоматически приводит к положительному (отрицательному) вкладу в искомое значение Δf, что особенно важно для анизотропных матриц с малыми значениями Δn и Δf. Так, для примесного электронного поглощения тетраэдрических молекул CBr_4 ($\lambda = 225$ нм) и $Sn(C_6H_5)_4$ ($\lambda = 250$ нм) в растянутых полиэтиленовых пленках были обнаружены положительные значения $(\Delta\varepsilon/\bar{\varepsilon})$ [366], превышающие величину $(\Delta n/\bar{n})$ в 4 раза, что свидетельствует об искажении и частичной ориентации этих молекул в матрице с $\Delta\varepsilon_g > 0$. В противном случае предположение $\Delta\varepsilon_g = 0$ привело бы к большой величине $\Delta f > 0$ и противоречию с экспериментальными данными для примеси $Mo(CO)_6$ в той же матрице [366].

4.1.1. Искажение формы высокосимметричных примесных молекул в жидкокристаллической матрице

Наиболее подробно эти вопросы изучены высокочувствительным методом ЯМР, в рамках которого спектроскопия молекулярных искажений, индуцированных одноосным молекулярным полем мезофазы, является самостоятельным разделом теоретических и экспериментальных исследований [762, 763]. Исследованные высокосимметричные примесные молекулы и ионы можно разделить по их форме на три типа — квазисферические, октаэдрические и тетраэдрические. Деформация квазисферических молекул адамантана и гексаметилтетрамина наблюдалась методом ЯМР в различных нематических термотропных ЖК [764] и лиотропных ламеллярных фазах [765]. Оказалось, что в одноосном окружении форма сферической молекулы становится эллипсоидом вращения, вытянутым вдоль директора матрицы. Анизотропия формы приводит к ориентационной упорядоченности примесной подсистемы с $S_p > 0$. Между степенью деформации молекул и S_p наблюдается приблизительная пропорциональность вблизи T_{NI}, а вдали от фазового перехода эта связь становится нелинейной и соответствует более быстрому изменению деформации с ростом ΔT. Этого и следовало ожидать, так как рост деформации приводит к росту анизотропного взаимодействия примесь — матрица и увеличивает S_p, что в свою очередь ведет к еще более сильной деформации примесной молекулы. Кроме того, при фиксированном значении S_p степень дефор-

мации примеси зависит от химической структуры молекул матрицы и заметно различается для разных матриц.

Это коррелирует с результатами спектральных исследований октаэдрических примесных молекул и ионов $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Fe(CN)_6^{3-}$ в термотропных (скомпенсированная нематическая смесь двух холестерических ЖК) [761] и лиотропных ЖК [766]. Молекула $Mo(CO)_6$ не искажается в матрице полиэтилена [366], но заметно искажается в лиотропном нематике [766], причем наблюдаемое значение $\Delta\varepsilon < 0$ на несколько порядков превышает оценку по (4.1.1) в приближении $\Delta\varepsilon_g = \Delta f = 0$. Наблюдаемой дисперсионной зависимости $\Delta\varepsilon(\lambda)$ для $W(CO)_6$ и $Cr(CO)_6$ в термотропной нематической матрице [761] соответствует понижение симметрии до D_{3d} или D_{4h} в результате тригонального или тетрагонального искажений октаэдра (рис. 4.1). Тригональное искажение более вероятно, чем тетрагональное, так как в первом случае деформация сводится к изменению валентных углов, а во втором — к изменению длин валентных связей, что энергетически гораздо менее выгодно. Кроме того, в первом случае поперечник примесной молекулы в направлении, перпендикулярном директору $\mathbf{n}$, меньше, чем во втором. Далее, из двух преимущественных ориентаций искаженной молекулы симметрии D_{3d} предпочтительна та, для которой ось симметрии $C_3 \| \mathbf{n}$, чему соответствует большее значение S_p, меньший поперечник молекулы в перпендикулярном $\mathbf{n}$ направлении и меньшее возмущение структуры матрицы примесью. Этой предпочтительной ориентации искаженной примеси соответствует параметр порядка $S_p > 0$ для продольной оси C_3.

Искажение тетраэдрических зондов подробно исследовано методом ЯМР на примере тетраметилсилана $Si(CH_3)_4$ и неопентана $C(CH_3)_4$ в термотропных нематических [767] и смектических матрицах [768], производных CH_xD_{4-x} и SiH_xD_{4-x} (x = 0—4) [762, 763, 769—773],

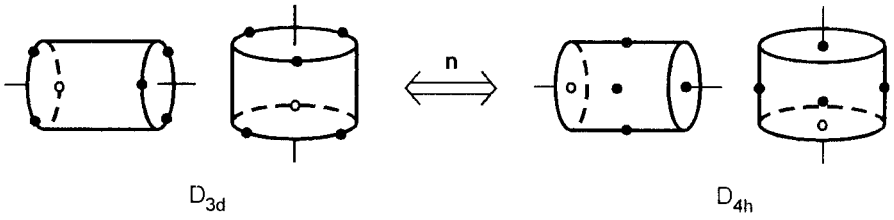


Рис. 4.1. Искажения октаэдрических примесных молекул в нематических матрицах.

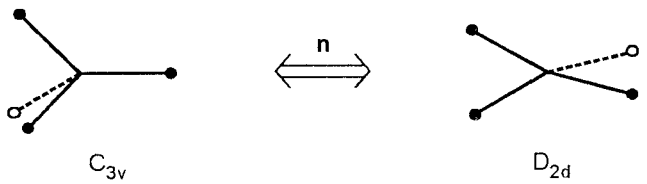


Рис. 4.2. Искажения тетраэдрических примесных молекул в нематических матрицах.

GeH_3D [770], $C(CD_3)_4$ [769, 774] и производных CH_3X (X = Cl, Br, I) [775, 776] в нематических матрицах, а также на примере ионов NH_4^+, ND_4^+, $N(CH_3)_4^+$, BF_4^- и ClO_4^- в лиотропных ЖК [776—778]. Экспериментальные данные для ионов [776] свидетельствуют о наличии двух типов искаженных конформеров (рис. 4.2). В обоих случаях искажение сводится к деформации валентных углов. В случае C_{3v} три тетраэдрических угла $\theta = \arccos(-1/3)$ увеличиваются на малую величину δ и оси молекул C_3 преимущественно ориентированы вдоль директора $\mathbf{n}$. В случае D_{2d} два угла θ уменьшаются на величину φ и ось симметрии $S_4 \| \mathbf{n}$. Возникшая в результате искажения анизотропия молекулярной формы приводит к частичной ориентации примесных молекул относительно директора, причем всегда $S_p > 0$. В отличие от ионов, согласно данным ЯМР [765, 769, 771], для искаженных тетраэдрических молекул конформеры имеют преимущественную симметрию C_{3v}.

Таким образом, в одноосном окружении мезофазы симметрия молекул T, T_h, T_d в результате искажения понижается до C_{3v} или D_{2d}. Неучет результирующего вклада $\Delta\varepsilon_g > 0$ в (4.1.1) при определении параметров локального поля методом [2, 273, 274] приводит к искусственной положительной добавке к истинному значению Δf или к искусственному снижению определяемой величины $|\tau|$. Это объясняет экспериментальные данные для примесных молекул $Si(CH_3)_4$ и $Si(CD_3)_4$ в матрицах MBBA и 5CB [779—782] в предположении, что все указанные требования к зонду, кроме двух первых, в данном случае выполнены. Для обоих ЖК значения $|\tau|$, полученные по формуле $g_1 = 1/N_1$ из дихроизма полос ИК поглощения примеси, удовлетворяющих спектральным требованиям, оказались значительно меньше, чем параметр $|\tau_k|$ во всей спектральной области. В частности, при $\lambda = 589$ нм для MBBA найденный при $\Delta T = 2\,^\circ C$ параметр $L_\perp = 0.338$ [779] соответствует отношению $f_\perp / f_\| = 0.93$.

Для 5СВ при $\Delta T = 8$ °С получено $L_\perp = 0.351$ [780—782], чему при той же длине волны соответствует величина $f_\perp/f_\parallel = 0.94$. Найденные для обоих ЖК значения $\Delta f > 0$ по знаку противоречат результатам независимых экспериментов и оценок [310—312, 315, 317, 335, 391] и соответствуют ожидаемому следствию неучета известного искажения этих молекул в термотропных нематических матрицах [767]. Учет гипотетического влияния межмолекулярных взаимодействий на дихроизм поглощения зонда в 5СВ приводит к величинам $L_\perp = 0.366$ ($\Delta T = 8$ °С) [780—782] и $f_\perp/f_\parallel = 1$ при $\lambda = 589$ нм, т.е. к изотропному тензору f. Однако использование последнего для 5СВ в рассматриваемой области спектра дает сильно завышенную величину и нефизическую температурную зависимость параметра порядка $\langle P_4 \rangle$, полученного из дихроизма двухфотонного поглощения [335]. Необходимость учета поправок к дихроизму на межмолекулярное взаимодействие в предложенной форме [780—782] не подтверждается результатами независимых измерений [312, 315, 317, 391] параметра порядка для гомологов ряда nCB и других ЖК. Значения S, найденные из ИК дихроизма с корректным учетом поправок на локальное поле, даже для интенсивных полос поглощения полностью согласуются с независимыми измерениями без учета поправок [780—782], что свидетельствует о пренебрежимой малости последних.

Неконтролируемое искажение рассмотренных высокосимметричных примесных молекул в ЖК матрицах, зависимость степени искажения от ориентационного порядка матрицы и различие амплитуды искажения в разных матрицах вносят неопределенность в интерпретацию эксперимента и не позволяют использовать эти объекты в качестве оптических зондов в ИК или УФ областях спектра при реализации метода оптического зондирования [2, 273] для определения параметров локального поля в ЖК. Вместе с тем для ЖК с известными из независимых измерений параметрами локального поля можно использовать наблюдаемый дихроизм высокосимметричных молекул для исследования характера самих искажений, как это делается в смесях холестерических ЖК [761] или растянутых полимерных пленках [766] с пренебрежимо малыми значениями Δn и Δf.

4.1.2. Высокосимметричные молекулы-зонды в спектроскопии комбинационного рассеяния света ЖК

Использование примесных молекул симметрии O, O_h, T, T_d, T_h в спектроскопии КРС ЖК в качестве спектральных зондов для определения параметров локального поля осложняется тем, что даже в отсутствие их искажения в одноосной ЖК матрице при $S_p = 0$ для таких молекул $\langle P_4 \rangle \neq 0$ [табл. П3.2 Прил. 3]. Малые искажения примесных молекул и их частичная ориентация приводят к существенному изменению наблюдаемых степеней деполяризации $R_{1\ldots3}(\langle P_4 \rangle)$ для примесных полос КРС в ЖК матрице. Рассмотрим эти вопросы подробнее, следуя работе [261].

Для полносимметричного колебания сферически-симметричной примеси с параметрами тензора КРС $a = b = 1$ из (3.9.8) — (3.9.10) следует, что отличны от нуля только коэффициенты $E_{xx} = E_{zz}$. Отсюда, как видно из (3.9.12) и (3.9.14) — (3.9.16), все четыре параметра $R_{1\ldots3,i} = 0$. Наблюдение $R_i \neq 0$ свидетельствует об искажении примесной молекулы в локально одноосном окружении изотропной фазы матрицы. Наиболее вероятная симметрия C_{3v} искаженной тетраэдрической молекулы соответствует одноосному тензору КРС с $a < 1$ в (3.9.12). Такое искажение фактически обнаружено в работе [783] по степени деполяризации R_i полосы КРС, относящейся к полносимметричному колебанию связей C—D ($\nu = 2116$ см$^{-1}$) дейтерированного тетраметилсилана (ДТМС) $Si(CD_3)_4$, растворенного в матрице 5СВ. Если в чистом ДТМС $R = 0.006$, то в изотропной фазе 5СВ $R_i = 0.023$ [783], чему соответствует величина $a = 0.574$, т.е. деформация сферического тензора КРС α значительная.

В нематической фазе 5СВ все параметры $R_{1\ldots3}$ обсуждаемой полосы ДТМС имеют значительную величину порядка $0.07 \div 0.1$ [783], причем величина R_3 (3.9.6), не зависящая от поправок на локальное поле и флуктуаций его анизотропии, возрастает в сравнении с R_i в 2 раза. Это однозначно свидетельствует о дополнительном искажении примесных молекул при фазовом переходе I—N и их частичной ориентационной упорядоченности в матрице.

Другой причиной появления $R_{1,2} \neq 0$ для сферически-симметричных молекул в ЖК может быть дополнительная деполяризация полос КРС за счет флуктуаций анизотропии Δf [783], обусловленных поперечными тепловыми флуктуациями локального направления директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Согласно [783], для полносимметричных колебаний неискаженных высокосимметричных примесных молекул измеряемые параметры $R_{1\ldots3}$ полос КРС даются выражениями

$$R_1 \left(\frac{n_\perp + n}{n_\parallel + n} \right)^2 = \varphi (1 - q^2)^2,$$

$$R_2\left(\frac{n_\parallel + n}{n_\perp + n}\right)^2 = \varphi\frac{(1-q^2)^2}{q^4},\quad R_3 = 0, \tag{4.1.2}$$

где $q = f_\perp/f_\parallel$, $f_{\perp,\parallel}$ — компоненты тензора f (2.1.12), диагонального в системе локального директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ матрицы. В рамках континуальной теории [170], переоценивающей влияние флуктуаций директора на разупорядоченность ЖК, параметр φ связан с параметром порядка матрицы S соотношением

$$S = \exp(-3\varphi/2). \tag{4.1.3}$$

Из (4.1.2) видно, что в отсутствие искажений примеси, т.е. при $R_3 = 0$, можно из экспериментальных значений $R_{1,2}$ определить оба неизвестных параметра q и φ с проверкой последнего по соотношению (4.1.3). Из (4.1.2) имеем

$$q = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{1/4}\left(\frac{n_\perp + n}{n_\parallel + n}\right). \tag{4.1.4}$$

Экспериментальные данные для ДТМС в 5СВ показывают, что во всей области мезофазы $R_1 < R_2$, т.е. параметр $q < 1$ и $f_\parallel > f\perp$. Выясним, к чему приводит пренебрежение искажением молекулы примеси. При $\Delta T = 8$ °С имеем $R_1 = 0.063$, $R_2 = 0.075$ [783], $n = 1.516$, $n_\parallel = 1.725$, $n_\perp = 1.540$ ($\lambda = 577.4$ нм — длина волны рассеянного света). Отсюда находим $q = f_\perp/f_\parallel = 0.9$, что согласуется с приведенной выше (п. 4.1.1) величиной этого отношения, полученной для данной примесной системы из ИК дихроизма [780, 781] без учета искажения примеси. Этому значению q соответствуют нереальные значения $\varphi = 1.552$ и $S = 0.1$. При $\Delta T = 1$ °С имеем $R_1 = 0.1$, $R_2 = 0.13$ [783], $n_\parallel = 1.675$, $n_\perp = 1.56$ ($\lambda = 577.4$ нм), подстановка чего в (4.1.2)—(4.1.4) дает $q = 0.9$, $\varphi = 2.5$ и $S = 0.023$. Таким образом, неучет искажения молекул примеси и объяснение наблюдаемых значений $R_{1,2}$ только деполяризацией, обусловленной флуктуациями анизотропии Δf [783], приводят к нефизическим следствиям.

Кроме того, сопоставление сравнимых между собой экспериментальных значений R_k [783] с (4.1.2) показывает, что значения $R_{1,2}$ обусловлены в основном искажением примесных молекул, а не флуктуациями анизотропии локального поля. Действительно, при $\Delta T = 8$ °С подстановка экспериментальных значений $S = 0.57$ (см. рис. 3.13) и $q = 1.1$ при $\lambda = 577.4$ нм [312, 315, 317, 335, 391] в (4.1.2) и (4.1.3) дает $\varphi = 0.375$ и величины $R_1 = 0.018$, $R_2 = 0.01$, которые меньше, чем R_i, находятся на уровне величины R в чистом ДТМС [783] и значительно меньше ошибки экспериментального определения параметров $R_{1,2}$. Таким образом, даже явная переоценка параметра φ по формуле (4.1.3) приводит к пренебрежимо малой поправке к $R_{1,2}$ за счет деполяризующего влияния флуктуаций анизотропии Δf. В действительности же экспериментальные значения φ для локальных флуктуаций директора не превышают значений 0.03 [169], т.е. реальный вклад флуктуаций анизотропии Δf в значения $R_{1,2}$ исчезающе мал.

Реальное искажение высокосимметричных примесных молекул в ЖК матрицах не позволяет использовать эти объекты в качестве зондов в рамках метода КРС для исследования анизотропии локального поля и ее флуктуаций.

4.2. Спектральные методы исследования локального поля в чистых и примесных жидких кристаллах

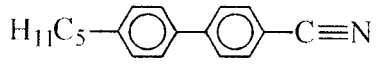
Под спектральными здесь понимаются методы определения эффективных параметров L и f из спектральных данных, основанные на использовании соотношений (3.6.51), (3.6.55) и (3.6.60) — (3.6.66) в рамках абсорбционной спектроскопии или соотношения (3.9.25) в рамках спектроскопии поглощения света и спонтанного или резонансного КРС. Метод оптического зондирования — предельный случай применения уравнений (3.6.51) в отношении молекул или ионов жесткой высокосимметричной формы. Перейдем к рассмотрению основных результатов экспериментального исследования ЖК в рамках этих методов и сравнению их с известными теоретическими представлениями.

4.2.1. Соответствие результатов определения параметров порядка спектральными и независимыми физическими методами

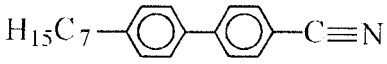
Определение параметров L_j и $U(S, G)$ в рамках соотношений (3.6.52), (3.6.55) проводится взаимосогласованно, поэтому одним из критериев корректности получаемых значений L_j является степень соответствия величин S и G результатам их определения другими физическими методами, не зависящими от учета поправок на локальное поле. Величина и вид этих поправок к S для разных спектральных методов поглощения света и КРС различаются между собой. Дополнительным критерием корректности определения L_j может служить

степень соответствия значений S, даваемых разными методами, между собой и с данными неоптических измерений.

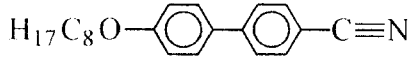
Удобные объекты экспериментального исследования представляют собой следующие ЖК:



K 22.5° N 35.0° I 7



K 29.1° N 41.1° I **46**



K 53.0° S_A 65.8° N 78.8° I **47**

с указанными температурами (°C) фазовых переходов кристалл (K) — смектик A (S_A) — нематик (N) — изотропная жидкость (I). Ориентационная упорядоченность цианобифенилов исследовалась неоптическими методами ЯМР (5CB) [401] и измерением анизотропии диамагнитной восприимчивости (5CB, 7CB) [603], а также методом КРС на валентном колебании связи C ≡ N в приближении изотропного локального поля (7CB, 8OCB) [327]. Полоса ИК поглощения, соответствующая валентному колебанию связи C ≡ N, удовлетворяет спектральным требованиям реализации обсуждаемого метода определения L_j. Для данного колебания $\beta = 0$, $U = S$ и отличие G от нуля [401] не влияет на дихроизм рассматриваемой полосы поглощения или на степени деполяризации полосы спектра КРС.

В работе [312] для приведенных ЖК эффективные значения $L_{\parallel,\perp}$ находились путем решения системы уравнений

$$S_1 \equiv \frac{N_1 g_1 - 1}{N_1 g_1 + 2} = 1 - N_2 g_2 \equiv S_2, \quad \mathrm{Sp}\boldsymbol{L} = 1 \qquad (4.2.1)$$

с использованием дихроичных отношений N_1 и N_2 (3.6.49), которые измерялись соответственно на образцах с планарной и гомеотропной ориентацией молекул. Экспериментальные данные для 5CB представлены на рис. 4.3.

Как видно из рисунка, изотропное приближение приводит к большому нефизическому различию $S_{1i} < S_{2i}$, что согласно (3.6.53) означает $\Delta f < 0$ для ИК области спектра. Это неравенство выполняется во всей видимой области прозрачности 5CB, так как $L_\perp > L_\perp^o(\lambda) > L_\perp^{(i)}(\lambda)$. Здесь при $\Delta\varepsilon \ll 3(\bar{\varepsilon} - 1)$ параметр

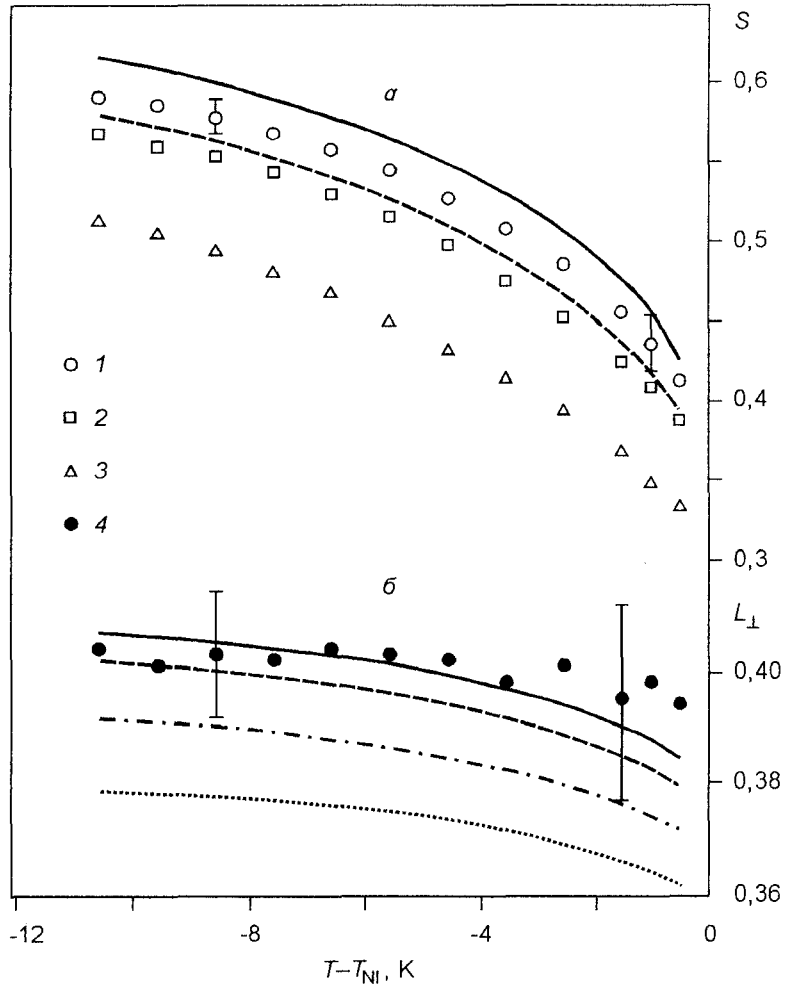


Рис. 4.3. Температурные зависимости в нематической фазе 5CB.

а — параметра порядка S, полученные разными методами: значения $S_1 = S_2$ (*1*) учитывают анизотропию локального поля и удовлетворяют уравнениям (4.2.1); значения S_{2i} (*2*) и S_{1i} (3) найдены по формулам (3.6.49) — (3.6.52) в изотропном приближении $\Delta f = 0$. Сплошная и штриховая линии — интерполяция результатов магнитных [603] и ЯМР [401] измерений.

б — экспериментальных (4) и теоретических значений $L_\perp$. Сплошная и штриховая линии — расчет $L_\perp$ соответственно по формулам (2.3.18) и (2.4.4), (2.4.5) с параметром τ_0^D из табл. 2.1, рассчитанным по (2.4.2); штрихпунктирная и пунктирная линии — расчет $L_\perp^\nu$ по формуле (2.3.7) при $\lambda = 0.42$ и 4.5 мкм.

$$L_{\perp}^{v} = \frac{1}{3}\left[1 + \frac{\Delta\varepsilon}{3(\bar{\varepsilon} - 1)} + \frac{(\Delta\varepsilon)^2}{9(\bar{\varepsilon} - 1)^2} + \cdots\right], \qquad (4.2.2)$$

соотвстствующий изотропному тензору f (2.2.7), незначительно отличается от параметра

$$L_{\perp}^{(i)} = \frac{1}{3} + \frac{\Delta\varepsilon}{9(\bar{\varepsilon} - 1 + \Delta\varepsilon/3)}, \qquad (4.2.3)$$

соответствующего изотропному тензору $f^{(i)}$ (2.3.6). Величины $S_1 = S_2$, полученные с учетом анизотропии локального поля, в пределах ошибки эксперимента согласуются с независимыми данными метода ЯМР [401] и магнитных измерений [603], что свидетельствует о корректности найденных параметров $L_{\parallel,\perp}$. Отметим, что значения $S_1 = S_2$ расходятся с S_{2i} в гораздо меньшей степени, чем с S_{1i}, и разность $S_2 - S_{2i}$ слабо зависит от температуры. Последнее объясняется тем, что в формуле (3.6.53) для $U_2 = S_2$ рост Δf с понижением температуры частично компенсируется снижением разности $(1 - S_{2i})$, обеспечивая слабую температурную зависимость их произведения.

Из рис. 4.4 видно, что параметр порядка $S_1 = S_2$ для 7CB полностью согласуется с результатами магнитных измерений [603] во всей области мезофазы. Значения S_i, полученные методом КРС в изотропном приближении [327], существенно ниже найденных из ИК дихроизма. Однако это различие устраняется при учете анизотропии локального поля. Валентное колебание C ≡ N имеет сильно анизотропный тензор КРС с параметром $a = 0.05 \div 0.07$ [111, 323, 326]. Как следует из рис. 3.20, при анализе влияния анизотропии Δf на определяемые из КРС значения S для таких колебаний можно положить $a = 0$ и в линейном по Δf приближении оценить S по формуле (3.9.22). Использование в (3.9.22) параметров S_i, $R_{1,2}$, C_n [327] и представленных на рис. 4.4 экспериментальных значений $L_{\parallel,\perp}$ приводит к согласованию в пределах ошибки эксперимента результатов трех независимых методов, из которых два оптических относятся к разным (ИК и видимый диапазон) областям спектра. Таким образом, экспериментальные значения $L_{\parallel,\perp}$, полученные в рамках одного метода абсорбционной спектроскопии, удовлетворяют сформулированным в п. 2.10 требованиям адекватности модели (2.1.12) тензора локального поля.

Кроме того, согласно тем же требованиям, можно в основу определения компонент $L_{\parallel,\perp}$ положить условие равенства параметров порядка

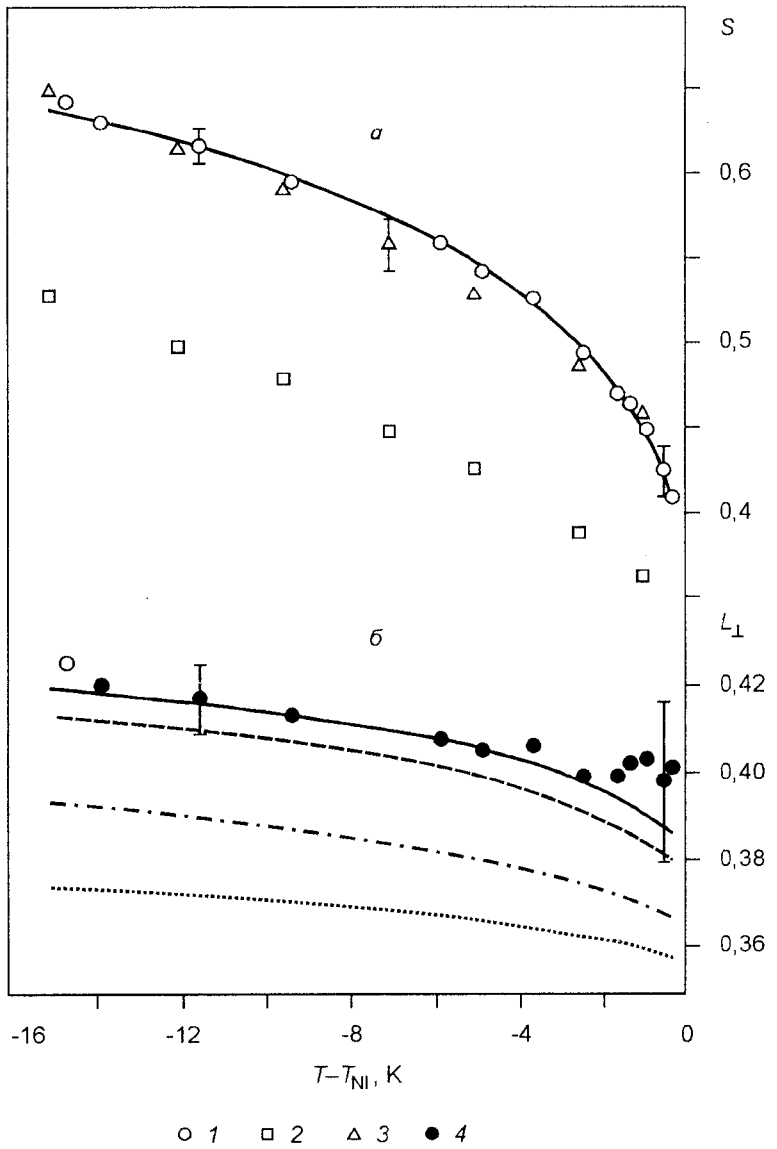


Рис. 4.4. Температурные зависимости в нематической фазе 7CB.

а — параметра порядка S, полученные разными методами: из ИК дихроизма с учетом анизотропии локального поля (*1*), из КРС без учета (*2*) [327] и с учетом (*3*) анизотропии локального поля по формуле (3.9.22). Сплошная линия — интерполяция результатов магнитных измерений [603].

б — экспериментальных (*4*) и теоретических значений $L_\perp$ в 7CB. Обозн. см. на рис. 4.3, *б*.

S, даваемых методами абсорбционной спектроскопии и КРС, однако при этом значительно увеличивается объем экспериментальных исследований и в определяемых параметрах $L_{\parallel,\perp}$ аккумулируются экспериментальные ошибки обоих спектральных методов. В отличие от спонтанного, резонансного и нелинейно-оптических методов КРС, весьма чувствительных к деполяризации рассеянного излучения на флуктуациях директора во всем интервале нематической фазы, современные методы измерения дихроизма поглощения достигают точности 10^{-6} [708, 709, 784, 785] и позволяют исследовать тонкие особенности локального поля в различных типах одноосных статистически упорядоченных молекулярных сред.

Для 8ОСВ расхождение величин $S_1 = S_2$ с параметром S_i, измеренным методом КРС [327], также устраняется при учете поправки на локальное поле по формуле (3.9.22) с использованием экспериментальных значений $L_{\parallel,\perp}$ (рис. 4.5). Параметры $L_\perp$ и S в пределах экспериментальной точности нечувствительны к переходу $N - S_A$, что согласуется с известным фактом близости этого перехода в данном ЖК к непрерывному [399]. Возрастание квазидальнего трансляционного порядка в смектической А фазе 8ОСВ не влияет на параметры локального поля, что может свидетельствовать как о малой амплитуде волны плотности смектических слоев [399], так и о преимущественной роли ориентационного порядка молекул в формировании локального поля.

На рис. 4.3—4.5 приведены зависимости $L_\perp(\Delta T)$, рассчитанные в рамках модели эффективной эллипсоидальной полости Лорентца по формулам (2.3.18), (2.4.2), (2.4.4), (2.4.5) с использованием данных табл. 2.1 и молекулярных параметров a_D и c_D [397, 399], соответствующих парным ассоциатам молекул с антипараллельными перекрытыми ароматическими остовами. Рассчитанные параметры $L_\perp$ в пределах ошибки совпадают с полученными из эксперимента. Расхождение результатов вблизи T_{NI} может быть обусловлено деполяризацией ИК спектра в ячейках с планарной ориентацией молекул за счет рассеяния проходящего через образец света на тепловых флуктуациях директора. Последнее вероятно для данных объектов, как ЖК с большим двулучепреломлением, и приводит к эффективному уменьшению дихроизма N_1 с последующим завышением определяемых по (4.2.1) значений $L_\perp$.

Расхождение параметров $L_\perp$, рассчитанных по формулам (2.3.18) и (2.4.4) и (2.4.5), значительно меньше ошибки экспериментального определения $L_\perp$, причем в обоих случаях $\Delta f < 0$ и Δf уменьшается по абсолютной величине с уменьшением λ. Значения $L_\perp^{SMN}$, соответствующие условию (2.5.7), меньше $L_\perp^{(i)}$, чему соответствует $\Delta f > 0$ и возрастание Δf с уменьшением λ. Из (3.6.53) и (3.9.22) следует, что модель SMN даст отрицательные поправки к величине S_i и неравенство $S_{1i} < S_{2i}$ еще сильнее, чем в случае изотропного приближения.

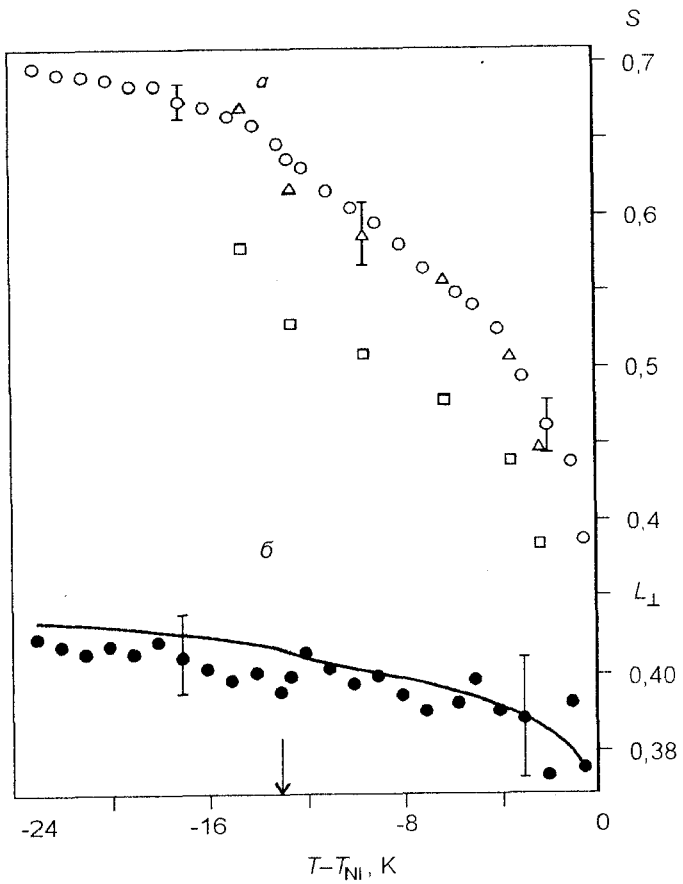


Рис. 4.5. Температурные зависимости параметра порядка S (*а*) и компоненты $L_\perp$ (*б*) тензора Лоренца в мезофазе 8ОСВ.

Обозн. те же, что на рис. 4.4. Стрелкой показана температура перехода $N - S_A$.

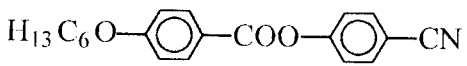
4.2.2. Сравнение результатов спектрального метода и метода сферического зонда

Сопоставление данных по L и f, полученных указанными методами на одном и том же ЖК в различных спектральных областях, дает экспериментальные ответы на следующие вопросы:

а) соотношение эффективных тензоров L и f для молекул матрицы и примеси; *б*) влияние межмолекулярных корреляций примесь — мат-

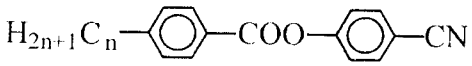
рица на эффективные параметры $\boldsymbol{L}$ и f для примесной подсистемы; *в)* дисперсия эффективного тензора f.

Для выяснения этих вопросов в работе [313] исследовался ЖК



K 68° N 81° I, **48**

молекулы которого изоморфны гомологам ряда **12**



12

эвтектическая смесь которых с $n = 4, 6, 7$ исследовалась в работах [273, 274] методом сферического зонда. В отличие от цианобифенилов, направление связи C ≡ N составляет угол $\beta \approx 10°$ с продольной осью ароматического остова и по дихроизму $N_{1,2}$ ИК полосы, связанной с этим колебанием, измеряется полный параметр U (3.6.50). Из-за разрыва цепи π-сопряжения фенильных колец остова фрагментом COO возможное искажение конформации молекулярного остова в мезофазе, связанное с изменением двугранного угла между плоскостями бензонитрильного фрагмента и мостика COO, не может заметно влиять на интенсивность выбранной полосы поглощения. Смешиванием полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям C ≡ N ($\nu = 2225$ см$^{-1}$) и C = O ($\nu = 1740$ см$^{-1}$), можно пренебречь из-за спектральной удаленности этих полос (п. 3.7.6).

Экспериментальные значения $L_\perp$ для ЖК **48**, удовлетворяющие системе уравнений (4.2.1), приведены на рис. 4.6. Экстраполяция возрастающей экспериментальной зависимости $L_\perp(\Delta T)$ в область $\Delta T \approx 25°$, соответствующую условиям проведения эксперимента [273], дает значение $L_\perp \approx 0.4$ в согласии с данными [273], т.е. эффективный тензор f для сферически-симметричной примесной молекулы сильно анизотропен и совпадает в пределах ошибки эксперимента с тем же для молекул матрицы. Это не соответствует предположению [15], что анизотропия локального поля на примеси в нематической фазе связана с анизотропией формы примесных молекул, и согласуется с предположением [247], что локальное поле на примеси в основном определяется свойствами матрицы. Результаты работы [313] подтверждают вывод [275, 276] о том, что наблюдение изотропности тензора f для глобульных примесных молекул в ЖК **12** [273] связано с близостью полосы поглощения зонда к спектральной точке λ_0 инверсии знака Δf для матрицы.

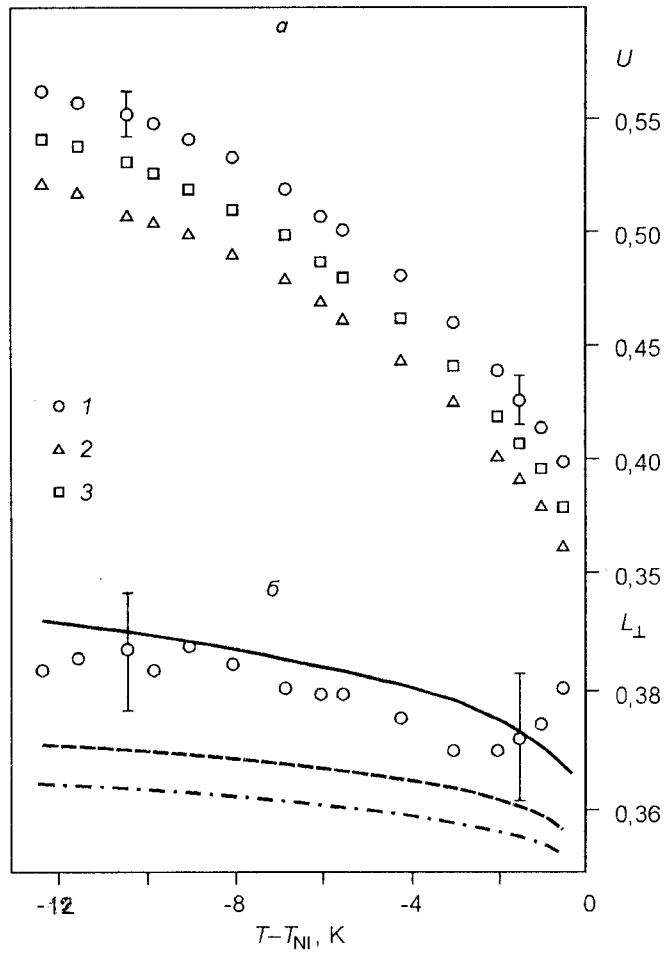


Рис. 4.6. Температурные зависимости параметра $U_1 = U_2$ (3.6.50) (*а*) и компоненты $L_\perp$ (*б*) тензора Лоренца в нематической фазе ЖК **48** (*1*), удовлетворяющие уравнениям (4.2.1).

Значения U_{1i} (*2*) и U_{2i} (*3*) рассчитаны по формулам (3.6.51) и (3.6.52) в приближении $\Delta f = 0$. Сплошная линия — расчет $L_\perp$ по (2.4.2), (2.4.4), (2.4.5); штриховая и штрихпунктирная — расчет $L_\perp^{(i)}$ (4.2.3) при $\lambda = 0.42$ и 4.5 мкм.

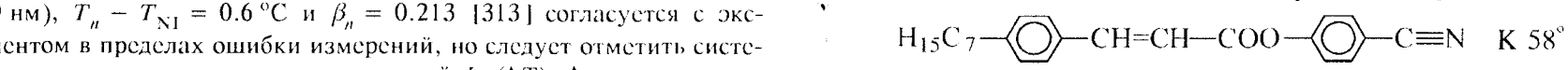
Одинаковые значения $L_\perp$ получены из дихроизма поглощения в существенно разных спектральных областях: 0.34 ÷ 0.36 мкм [273] и 4.5 мкм [313]. Поскольку в обоих случаях для интерпретации эксперимента использовалась одна и та же форма (2.1.12) тензора f, согласие параметров $L_\perp$ означает, что частотная дисперсия тензора f определяется дисперсией компонент ε_j ЖК. Из рис. 4.6 видно, что во всей области $\lambda = 0.42 \div 4.5$ мкм выполняются неравенства $L_\perp^{(I)} < L_\perp$, $\Delta f < 0$ и возрастание $L_\perp^{(I)}$ с уменьшением λ соответствует уменьшению $|\Delta f|$, а при $\lambda < 0.4$ мкм тензор f близок к изотропному. Это качественно согласуется с результатами [273]. Таким образом, имеется соответствие результатов двух независимых методов по абсолютной величине компонент $L_{\parallel,\perp}$ и по дисперсии компонент $f_{\parallel,\perp}$.

Расчет зависимости $L_\perp(\Delta T)$ в рамках модели (2.4.2) — (2.4.5) с параметрами $2a = 7$ Å, $2c = 23.5$ Å, $\tau_0 = -0.12$, $\Delta n_0 = 0.313$ ($\lambda =$ $= 589$ нм), $T_n - T_{NI} = 0.6$ °C и $\beta_n = 0.213$ [313] согласуется с экспериментом в пределах ошибки измерений, но следует отметить систематическое завышение расчетных значений $L_\perp(\Delta T)$. Аномальное возрастание найденных из эксперимента значений $L_\perp(\Delta T)$ вблизи T_{NI} может быть обусловлено причинами, указанными для цианобифенилов.

Соответствие параметров $L_{\parallel,\perp}$ [273] с полученными из эксперимента и рассчитанными в рамках модели эффективной эллипсоидальной полости для молекул матрицы [313] показывает, что форма полости для глобульных примесных молекул в ЖК подобна той же для молекул матрицы. Это согласуется с выводами работ [322, 786] для примесных ЖК с молекулами примеси, имеющими меньшие размеры, чем молекулы матрицы. Близость локальных полей для молекул матрицы и примеси становится понятной, если учесть медленную сходимость дипольных сумм $B_j \sim r_n^{-3}$ (2.5.3), характеризующих величину компонент L_j (2.5.6), поскольку с ростом радиуса суммирования r_n число молекул в пределах сферы суммирования увеличивается пропорционально r_n^3. В результате локальное поле на примеси в основном определяется вкладом большого числа молекул матрицы, расположенных на больших расстояниях от рассматриваемой примесной молекулы. Этот вклад не зависит от особенностей межмолекулярных корреляций примесь — матрица в ближайшем координационном окружении примесной молекулы и соответственно от формы примесных молекул, если их размеры не сильно превышают размеры молекул матрицы. С точки зрения молекулярно-статистической теории корректное описание анизотропии координационного окружения примесных молекул требует учета многочастичных межмолекулярных корреляций в пределах ближнего координационного окружения. В случае больших глобульных молекул примеси в ЖК [273] дополнительной причиной анизотропии примесного координационного окружения может быть упругость одноосной ЖК среды.

4.2.3. Зависимость тензора Лорентца от ориентационной упорядоченности ЖК

На примере рассмотренных ЖК **46**—**48** с относительно узкими интервалами нематической фазы видно, что температурная зависимость анизотропии τ эффективного тензора Лорентца L хорошо аппроксимируется формулами (2.3.18) и (2.4.4) за исключением узкой предпереходной области температур. Более детальная проверка соотношений (2.3.18) была выполнена в работе [459] для ЖК



49

с широкими интервалами нематической фазы и изменения S. Это позволило выяснить влияние предпереходного аномального изменения $L_\perp(\Delta T)$ на температурную зависимость параметра порядка S.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4.7, показывают, что пропорциональность (2.3.18) нарушается вблизи T_{NI}, причем это вызывает излом на зависимости $\lg S$ от $\lg(T_S - T)$, хотя в остальной области мезофазы зависимость (3.1.38) хорошо выполняется с параметрами $S_0 = 1$, $\beta_S = 0.15$ и $T_S - T_{NI} = 0.5$ °C [459]. Линейная экстраполяция зависимости $L_\perp(\Delta\varepsilon)$ в предпереходную область температур приводит к согласованию температурного поведения $S(\Delta T)$ (3.1.38) во всем интервале мезофазы. Это указывает на то, что аномальное поведение $L_\perp(\Delta T)$ вблизи T_{NI} обусловлено паразитными факторами типа деполяризующего влияния рассеяния света на флуктуациях директора, а не особенностями ориентационной статистики молекул вблизи T_{NI}. Все исследованные ЖК **7**, **46**—**49** с предпереходной аномалией $L_\perp(\Delta T)$ имеют большое двулучепреломление в ИК области [591], что усиливает деполяризующий эффект рассеяния, имеющий аномалию в узкой ($\approx$1—3 °C) области $T \leqslant T_{NI}$ [600]. Подтверждением такого вывода служит отсутствие предпереходной аномалии $L_\perp(\Delta T)$ в ЖК с малой оптической анизотропией и при исследовании параметров локального поля рефрактометрическим методом, не чувствительным к деполяризации света.

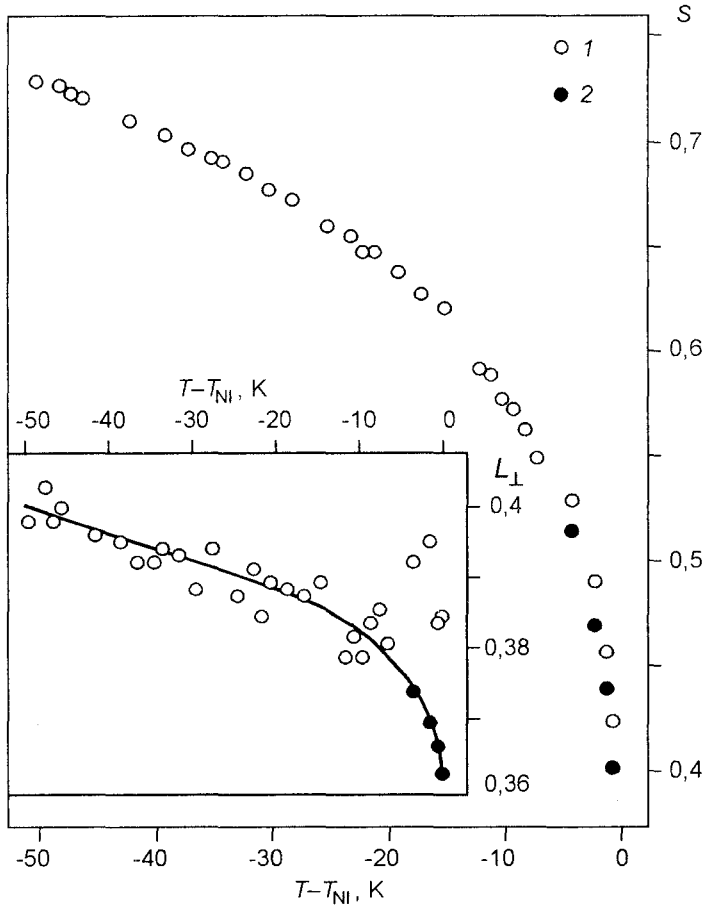


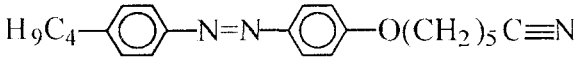
Рис. 4.7. Температурные зависимости параметра порядка S (*1*) и компоненты $L_\perp$ (*1*) тензора Лоренца в нематической фазе ЖК **49**, удовлетворяющие уравнениям (4.2.1).

Значения S (*2*) соответствуют параметрам $L_\perp$ (2), полученным экстраполяцией линейной зависимости $L_\perp(\Delta\varepsilon)$ (сплошная линия на вставке) в область $T \leqslant T_{NI}$.

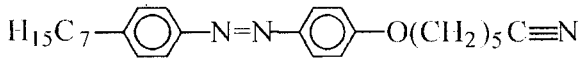
4.2.4. Эффективное локальное поле для разных молекулярных фрагментов

В рассмотренных выше соединениях исследовалось эффективное локальное поле на фрагменте C ≡ N, связанном с жестким молекулярным остовом, анизотропия которого определяет анизотропию стерического и дисперсионного межмолекулярных взаимодействий, а также характер межмолекулярных корреляций. Представляют интерес параметры локального поля для концевых, слабо упорядоченных фрагментов гибких цепей, относительное пространственное положение и ориентация которых слабо скоррелированы не только для разных молекул, но и с остовом той же самой молекулы [147].

Такое исследование было выполнено в работе [63] для концевых фрагментов $C \equiv N$ молекул в нематической фазе смеси (50:50 вес. %) гомологов **50*a***:



K 62.0° S_{AI} 74.3° N 79.2° I



50a

Параметр порядка S_c для жестких молекулярных остовов получен из дихроизма N_2 дублетной полосы (ν = 1585 и 1600 см$^{-1}$), связанной с колебаниями 4,4′-замещенного фенильного кольца, поляризованными вдоль направления N ... O.

Как видно из рис. 4.8, концевые фрагменты цепей имеют меньшую степень ориентационной упорядоченности, чем ароматические остовы молекул **50*a***. Здесь реализуется промежуточная ситуация между измерением локального поля на сферически-симметричном оптическом зонде и жестко связанной с молекулярным остовом оптической метке. Полученные значения $L_\perp$ по величине и зависимости $L_\perp(\Delta\varepsilon)$ при фиксированном значении S_c (п. 4.2.8) хорошо согласуются с данными аналогичных измерений на других ЖК с меткой C ≡ N в молекулярном остове. Это означает, что эффективные значения L_j слабо чувствительны к межмолекулярным корреляциям и степени упорядоченности фрагмента, с которым связана исследуемая полоса поглощения, а также то, что на различные фрагменты молекул в нематическом ЖК действует одинаковое, в пределах экспериментальной точности, эффективное локальное поле. Последнее обусловлено отсутствием корреляции в расположении центров тяжести молекул вдоль директора. Таким образом, определяемые из спектральных данных параметры

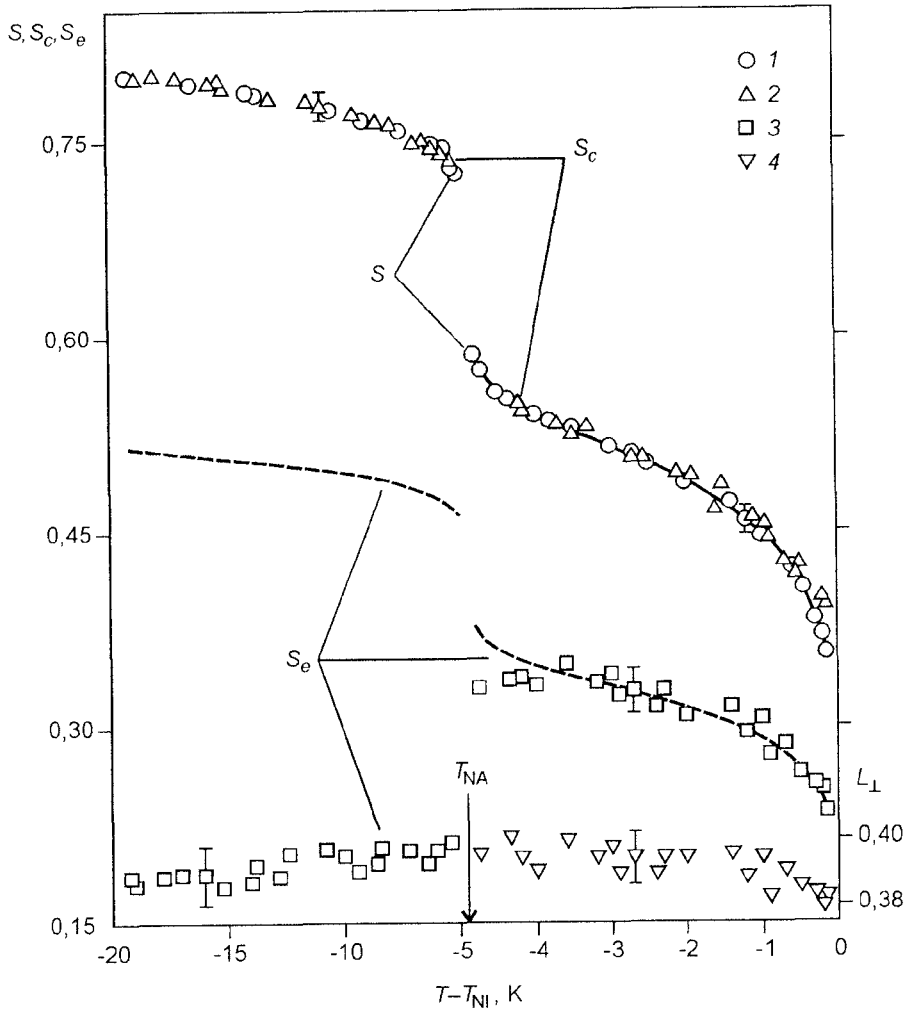


Рис. 4.8. Температурные зависимости макроскопического параметра порядка $S \sim \Delta\varepsilon$ (*1*), параметров ориентационного порядка жестких молекулярных остовов S_c (*2*), концевых фрагментов C ≡ N гибких цепей молекул S_e (*3*) и компоненты $L_\perp$ тензора Лоренца (*4*) в нематической фазе смеси **50***a* [63].

Сплошная линия — интерполяция значений S, штриховые — расчет зависимостей $S_e(S)$ в нематической и смектической фазах при $\lambda_1 \chi = 0.642$.

эффективного локального поля в ЖК слабо чувствительны к особенностям локальной ориентационной упорядоченности образца и ближним межмолекулярным корреляциям, что согласуется с совпадением эффективных параметров L_j для собственной и примесной подсистем в ЖК **48**.

4.2.5. Ориентационная упорядоченность молекулярных фрагментов и характер фазового перехода нематик — смектик А

Изменения ориентационной упорядоченности различных молекулярных фрагментов в мезофазе и при фазовых переходах представляют значительный интерес для выяснения молекулярной природы переходов. Сегрегация молекул в смектиках с пространственным разделением областей, занятых ароматическими остовами и алифатическими цепями, приводит к существенному изменению характера межмолекулярных взаимодействий для этих фрагментов, что отражается на их конформационном состоянии и ориентационной упорядоченности. С физической точки зрения наиболее интересна взаимосвязь характера перехода N—A и положения трикритической точки (ТКТ) на линии указанных переходов с молекулярными свойствами. Такая взаимосвязь имеет два аспекта, в каждом из которых реализуются возможности колебательной спектроскопии.

Первый аспект связан с влиянием молекулярных свойств (химической и электронной структуры остова, конформации фрагментов остова, соотношения длин остова и цепей, длины цепей и т.п.) на температуру и характер перехода N—A. Для колебаний остова, поляризованных под малым углом β к его продольной оси, изменения дихроичных отношений (3.6.49) являются весьма чувствительными индикаторами изменения ΔS_c степени упорядоченности остовов в точке перехода T_{NA}, положения и характера самого перехода, поскольку $\Delta S_c \sim \psi^2(T_{NA})$ [1]. Здесь ψ — амплитуда плотности смектических слоев, или модуль параметра порядка смектика А. В этом аспекте ИК дихроизм широко используется для изучения ориентационной упорядоченности смектиков А в сэндвичевых ячейках (рис. 3.13) и свободно подвешенных пленках, изменения упорядоченности в гомологических рядах, локализации ТКТ в смесях гомологов.

Второй аспект касается обратного влияния перехода N—A на конформацию и упорядоченность молекулярных фрагментов, прежде всего гибких цепей, поскольку стабильность смектической волны плотности обусловлена сильным взаимодействием молекул в соседних слоях

через эти фрагменты. «Накопление» ориентационной разупорядоченности метиленовых фрагментов по мере их удаления от остова делает концевые фрагменты цепей наиболее чувствительным индикатором конформационного состояния цепей в смектиках. Перекрытие слабых полос симметричных валентных (ν_s = 2872 см$^{-1}$) и деформационных колебаний (δ_s = 1375 см$^{-1}$) концевых метильных групп CH_3 с полосами валентных и веерных колебаний групп CH_2 затрудняет использование этих полос с известным направлением момента перехода (вдоль оси симметрии C_3) в качестве индикатора упорядоченности метильных групп. Задача решается путем дейтерирования метильных групп, смещающим частоту ν_s в область прозрачности ЖК, или замещением группы CH_3 фрагментом C ≡ N с сохранением направления момента перехода, как в соединении **50*а***. Рассмотрим на примере данного ЖК изменения ориентационной упорядоченности различных молекулярных фрагментов при переходе N—A и физические следствия таких изменений.

В смектической фазе ЖК **50*а*** при определении параметров порядка $S_{c,e}$ было принято значение $L_\perp$ = 0.395. Макроскопический параметр порядка нематической фазы $S \sim (n_\parallel^2 - n_\perp^2)$ [1], найденный по показателям преломления при λ = 589 нм и нормированный на значение S_c в смектической фазе при ΔT = 14 °C, хорошо согласуется с S_c во всей области существования нематической и смектической фаз. Это является следствием высокой поляризуемости молекулярного остова в обсуждаемом соединении и малого вклада поляризуемости концевых цепей в двулучепреломление ЖК (п. 3.5). При $T \to T_{NA}$ в нематической фазе наблюдается предпереходное возрастание S, обусловленной флуктуациями смектического упорядочения [12], что указывает на близость перехода N—A к ТКТ. Параметр Мак-Миллана $\Delta = 1 - T_{NA}/T_{NI}$ [12, 17, 159, 160] для данного ЖК равен 0.014 и близок к значениям Δ_T для известных объектов с ТКТ [12, 17, 18]. При переходе N—A параметры порядка S и S_c существенно возрастают. С ростом S в нематической фазе параметр S_e тоже возрастает, но вблизи T_{NA} рост замедляется, а при переходе в смектическую фазу S_e резко снижается до значений, меньших, чем $S_e(T = T_{NI})$. С понижением температуры А-фазы наблюдается снижение S_e, в то время как S заметно возрастает. Таким образом, фазовый переход N—A сопровождается ориентационным плавлением концевых фрагментов гибких цепей, а вклады ориентационного и одномерного трансляционного упорядочения молекул ЖК в изменение S_e противоположны по знаку.

Качественно подобное, но гораздо менее выраженное изменение S_e при слабом переходе N—A первого рода в 8CB (рис. 3.13) обнаружено методом ЯКР для образцов 8CB-d_{17} с дейтерированной алкильной цепью [152] и методом ЯМР на ^{13}C для недейтерированных образцов [813]. Существенно, что аномальное изменение при переходе N—A характерно только для S_e, тогда как для всех остальных метиленовых фрагментов цепи 8CB параметры порядка S_k и среднее по цепи значение $S_{ch} = \Sigma_k S_k/8$ изменяются качественно аналогично параметру порядка S_c. Это указывает на выделенный вклад ориентационной упорядоченности концевых фрагментов цепей в термодинамический потенциал смектика.

Осуждаемые данные и результаты работ [144—153] указывают на необходимость введения нескольких параметров ориентационного порядка, связанных с отдельными фрагментами конформационно-неустойчивых молекул, для описания термодинамического поведения ЖК в области фазовых переходов и учета специфики строения мезогенных молекул при выяснении природы этих переходов. В частности, для адекватного описания наблюдаемых молекулярных превращений при переходе N—A необходимо наряду с макроскопическим параметром порядка S, фактически описывающим ориентационное упорядочение молекулярных остовов ($S \sim S_c$), учитывать и особенности упорядочения молекулярных цепей. Хотя вклад цепей в модуль S мал, их вклад в энергию стерического и дисперсионного межмолекулярных взаимодействий и особенно в энтропию ЖК может быть значительным из-за большого числа возможных конформационных состояний гибких цепей.

Первым приближением к интерпретации экспериментальных данных, учитывающим различный характер упорядоченности молекулярных фрагментов при фазовом переходе, может служить феноменологический подход, основанный на учете в термодинамическом потенциале ЖК вкладов, связанных с упорядочением этих фрагментов и взаимодействием соответствующих им параметров порядка [63, 80, 81]. Тогда разложение термодинамического потенциала ЖК вблизи перехода N—A, согласно теории Ландау — Де Жена [1, 18], запишется в виде [63]

$$\Delta\Phi = 1/2A_1S^2 - 1/3B_1S^3 + 1/4C_1S^4 + 1/2A_2\psi^2 +$$

$$+ 1/4C_2\psi^4 - \lambda_0 S\psi^2 + \frac{1}{2\chi}S_e^2 - \lambda_1 S_e S + \lambda_2 S_e\psi^2, \qquad (4.2.4)$$

где $A_1 = a_1(T - T^*_{NI})$; $A_2 = a_2(T - T^*_{NA})$; λ_0 — константа затравочного взаимодействия параметров порядка S и ψ, не учитывающего влияния концевых фрагментов молекулярных цепей на фазовый переход N—A; χ — восприимчивость ЖК фазы к изменению S_e, $\lambda_{0,1,2} > 0$. Здесь учтено, что упорядочение цепей молекул является следствием упорядочения молекулярных остовов, и температурной зависимостью обратной восприимчивости $1/\chi$ можно пренебречь по сравнению с зависимостью $A_{1,2}(T)$; удержаны инварианты низшего порядка, описывающие взаимодействие параметров порядка S с ψ и S_e.

Минимизация $\Delta\Phi$ относительно S_e дает

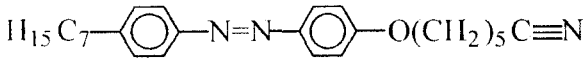
$$S_e = \chi(\lambda_1 S - \lambda_2\psi^2), \qquad (4.2.5)$$

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_S + 1/2A_2\psi^2 + 1/4(C_2 - 2\lambda_2^2\chi)\psi^4 - \\ - (\lambda_0 - \lambda_1\lambda_2\chi)S\psi^2, \qquad (4.2.6)$$

где $\Delta\Phi_S$ отличается от $\Delta\Phi$ (4.2.4) перенормированным значением $\tilde{T}^*_{NI} = T^*_{NI} + \lambda_1^2\chi/a_1$. Из рис. 4.8 видно, что полученная зависимость $S_e(S)$ хорошо описывает эксперимент в нематической фазе при фиксированном значении $\lambda_1\chi = 0.642$, найденном по экспериментальным значениям S_e и S при $\Delta T = 0.2$ °C. Вблизи перехода N—A при $T \to T_{NA}$ ожидаемая и наблюдаемая зависимости $S_e(S)$ различаются, что указывает на ориентационное плавление концевых фрагментов за счет флуктуаций смектического упорядочения молекул в нематической фазе. В смектической фазе рассчитанные значения S_e гораздо выше экспериментальных. Сравнение расчета и эксперимента для S_e при $\Delta T = 19$ °C и оценка $\psi^2 \approx 0.1$ [12] дают $\lambda_2/\lambda_1 \approx 5$, т.е. упорядоченность концевых фрагментов цепей гораздо более чувствительна к особенностям смектического упорядочения, чем нематического. Именно поэтому характер упорядочения концевых фрагментов цепей качественно отличается от того же для жестких молекулярных остовов даже при фазовых переходах между смектическими фазами [144, 150].

Как следует из (4.2.6), ориентационное плавление концевых фрагментов цепей приводит к двум эффектам, влияющим на характер перехода N—A: уменьшению эффективной константы взаимодействия $\lambda = \lambda_0 - \lambda_1\lambda_2\chi$ параметров порядка S и ψ в слагаемом $\Delta\Phi_{S\psi} = -\lambda_0 S\psi^2$

[1] и к уменьшению коэффициента $C_2' = C_2 - 2\lambda_2^2\chi$ перед ψ^4 в слагаемом $\Delta\Phi_{\psi}$. Уменьшение λ должно вызывать сужение нематического интервала Δ_T [1, 12], соответствующего трикритической природе перехода N—A. Действительно, ориентационное плавление концевых фрагментов молекул стабилизирует смектическую структуру, препятствуя диффузии молекул из слоя в слой, и непрерывный переход N—A может реализоваться при низких значениях S, т.е. при малых Δ. Физическая природа плавления гибких цепей связана с увеличением свободного объема, приходящегося на цепи, при переходе N—A. Таким образом, плавление концевых цепей в чистых или смешанных ЖК следует ожидать для молекул трех типов: молекул, у которых в силу особенностей химической структуры остова площадь его поперечного сечения (или параметр σ, п. 1.1.3) заметно больше площади (или параметра σ_p) для гибких цепей; молекул с гибкими цепями различной длины, как в ЖК **50***a*; молекул с одной гибкой цепью и сильно полярным остовом, склонных к образованию ассоциатов и бислойных смектических фаз (п. 1.1.3). Последним двум типам объектов соответствуют известные ЖК с аномально малыми значениями $\Delta_T = 10^{-2} \div 10^{-3}$ [12] по сравнению с предсказываемым теорией Мак-Миллана значением $\Delta_T \approx 0.1$ [159, 160]. Для ЖК



K 67° S_{A1} 87° I **50b**

с одинаковыми по длине концевыми цепями наблюдалось слабое влияние смектического упорядочения молекул на ориентационное плавление концевых фрагментов цепей [63]. Итак, присущее природе смектогенных молекул наличие достаточно длинных гибких цепей и особенности молекулярного строения накладывают ограничения на характер взаимодействия параметров порядка S и ψ, приводящие к неуниверсальности параметра Мак-Миллана T_{NA}/T_{NI} для характеристики рода перехода N—A.

Уменьшение коэффициента C_2' перед ψ^4, не зависящее от ширины нематического интервала, приводит к близости перехода N—A второго рода к трикритической точке. Это коррелирует с известной широкой областью значений $\Delta > \Delta_T$, в которой характер перехода N—A изменяется от трикритического к критическому [12, 18], и которая наблюдается для ЖК отмеченных выше типов с ориентационным плавлением концевых фрагментов цепей. Последнее должно иметь место и при фазовом переходе нематик — смектик C (N—C) с аналогичным влия-

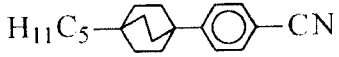
нием на характер данного перехода. Возможно, с этим связана близость точки пересечения линий переходов N—A, N—C и A—C (NAC-точки) к трикритической [12, 18], поскольку исследованные ЖК смеси с NAC-точкой состоят из молекул с асимметричными по длине концевыми цепями.

4.2.6. Изотропизация эффективных тензоров Лоренца и локального поля в ЖК с малым двулучепреломлением

Нематические ЖК с малым двулучепреломлением являются удобными объектами для проверки рассмотренных в гл. 2 теоретических подходов к расчету эффективного тензора L. Согласно этим представлениям, тензор L — структурная характеристика ЖК и в силу принципа плотной упаковки анизотропных молекул [348, 386—388] определяется анизотропией функции радиального распределения молекул [276, 277, 352, 353], анизотропией молекулярной формы [15], анизотропией и ориентационной упорядоченностью молекул [275, 276, 350] и, кроме того, характером ближних ориентационных и позиционных межмолекулярных корреляций [267—270]. Причем не учитываются особенности распределения поляризуемости по молекулярному объему, но именно этой характеристикой существенно отличаются ЖК с большой и малой оптической анизотропией [356]. Особенности локального поля в указанных двух классах ЖК явились предметом дискуссии [331, 332, 677], внести ясность в которую можно только на основе экспериментального решения вопроса.

Из общего соотношения (2.3.1) следует изотропизация тензора f в ЖК с малой анизотропией $\Delta\gamma$ молекулярной поляризуемости и двулучепреломлением Δn, что косвенно подтверждается на примере эфиров холестерина 6 (п. 3.3) для рассматриваемой здесь формы (2.1.12) тензора f. Этот эффект изотропизации не является следствием какой-либо существующей теории локального поля и требует экспериментальной проверки в двух аспектах. Во-первых, представляет интерес сравнение двух ЖК, молекулы которых близки по химической структуре, имеют близкую анизотропию молекулярной формы, значения S и $\bar{\gamma}$, но различаются значениями Δn и $\Delta\gamma$. Здесь важно проверить выполнение соотношения (2.3.17) для обоих ЖК и соотношения (2.3.21), т.е. наличие эффекта изотропизации. Во-вторых, с точки зрения универсальности эффекта изотропизации, следующей из (2.3.1) и связанной с отсутствием в этом соотношении характеристик формы молекул, интересно проверить (2.3.21) как следствие (2.3.1) для молекул различной химической структуры и формы при фиксированных значениях S и λ.

Первый аспект эффекта изотропизации был исследован в работах [306, 309] на примере 5BCO:



K 60.5° N 101° I 8

молекулы которого по форме изоморфны молекулам 5CB и имеют близкие значения $\bar{\gamma}$, но различаются электронной структурой и анизотропией $\Delta\gamma$. Экспериментальные значения S и $L_\perp$, удовлетворяющие уравнениям (4.2.1), представлены на рис. 4.9.

Параметры $L_\perp$ для 5BCO при одинаковых значениях ΔT заметно ниже, чем для 5CB, хотя значения S близки. Данные рентгеновских исследований [787] свидетельствуют об одинаковом типе ближних позиционных корреляций молекул в мезофазе 5CB и 5BCO, т.е. наблюдаемый эффект изотропизации тензора L связан с различием анизотропных свойств тензоров поляризуемости γ для рассматриваемой пары молекул, а не с их геометрическими, ориентационными или корреляционными свойствами в мезофазе. При $S = 0.5$ и $\lambda = 589$ нм соотношение (2.3.21) приближенно выполняется, причем параметр τ возрастает быстрее, чем τ_k при переходе от 5BCO к 5CB.

Экспериментальные значения $L_\perp$ для 5BCO слабо отличаются от $L_\perp^{(i)}$ (4.2.3), т.е. анизотропия $\Delta f < 0$ мала во всей области значений $\lambda = 0.42 \div 4.5$ мкм. С уменьшением λ форма зависимости $L_\perp^{(i)}(\Delta T)$ приближается к зависимости $L_\perp(\Delta T)$, т.е. пропорциональность (2.3.17) выполняется. Отметим, что при переходе от 5CB к 5BCO величина Δf уменьшается значительно быстрее, чем τ. При $\Delta T = 10\,^\circ$C и $\lambda =$ $= 589$ нм отношение $(\Delta f/f) = -0.11$ и -0.013 соответственно для 5CB и 5BCO [312], т.е. для 5BCO анизотропией локального поля можно пренебречь во всей видимой области спектра. Проверкой корректности найденных значений L и f является сравнение величины $(\Delta\gamma/\bar{\gamma})$, полученной для 5BCO из рефрактометрических данных нематической фазы, с независимо измеренной. Поскольку для 5BCO можно пренебречь анизотропией Δf во всей области ΔT, справедливо соотношение (3.1.34). Температурная зависимость Q ($\lambda = 589$ нм), показанная на рис. 4.10, описывается формулой (3.1.35) с параметрами $Q_0 = 0.385$, $\beta_Q = 0.135$ и $T_Q = T_1 = T_{NI} + 0.8^\circ$. Температурная зависимость S описывается формулой (3.1.38) с теми же значениями β, T_1 и $S_0 = 0.886$. Это означает, что отношение $(\Delta\gamma/\bar{\gamma}) = 0.435$ не зависит от фазового состояния и хорошо согласуется с величиной 0.43, независимо измеренной по эффекту Керра в изотропном растворе [356]. Для 5CB

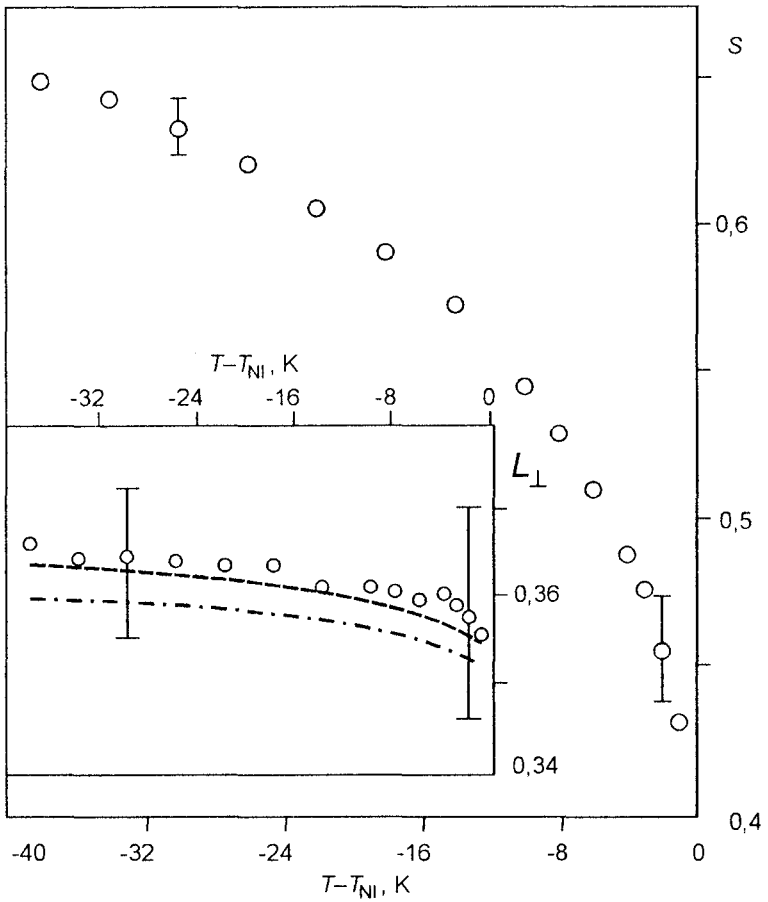


Рис. 4.9. Температурные зависимости параметра порядка S и компоненты $L_\perp$ тензора Лоренца (вставка) в нематической фазе 5BCO.

Штриховая и штрихпунктирная линии соответствуют значениям $L_\perp^{(i)}$ (4.2.3) при $\lambda = 0.42$ и 4.5 мкм.

при той же длине волны имеем $(\Delta\gamma/\overline{\gamma}) = 0.818$ [312, 364, 475] и соотношение величин $(\Delta\gamma/\overline{\gamma})$ для 5CB и 5BCO при фиксированном S близко к соотношению величин Δn, т.е. изотропизация f является результатом одновременного уменьшения параметров $\Delta\gamma$ и Δn. Для количественной проверки формулы (2.3.1) найдем отношение $f_\perp/f_\parallel$ для 5CB при $\Delta T = 10$ °C и $\lambda = 589$ нм, используя параметры $n_{\parallel,\perp}$

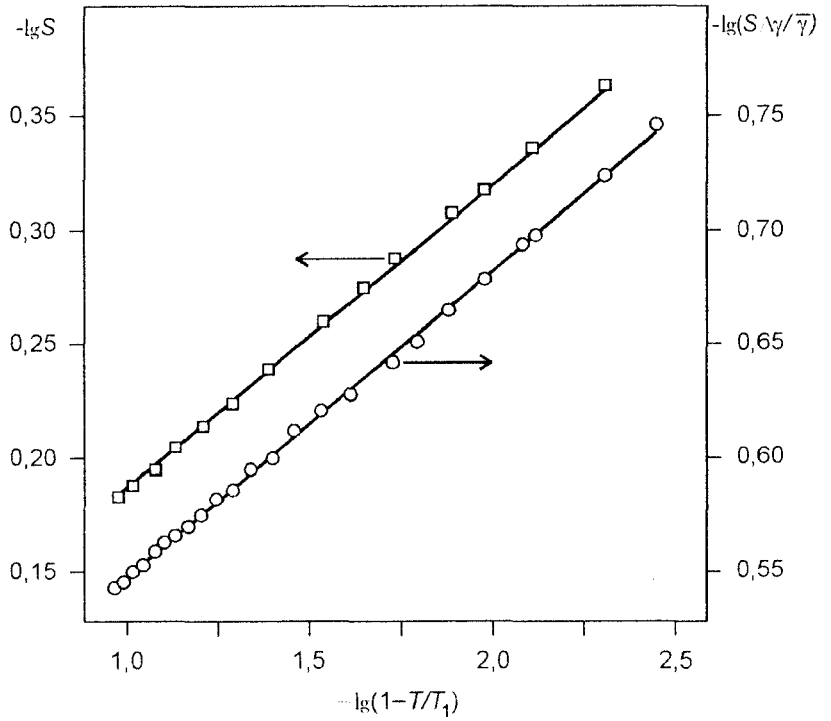


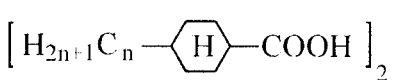
Рис. 4.10. Температурные зависимости абсолютных значений S и $(\Delta\Delta\gamma/\overline{\gamma})$ в нематической фазе 5BCO [306].

[364], приведенную выше величину $(\Delta\gamma/\overline{\gamma})$ и $S = 0.595$ (среднее значение результатов магнитных и радиоспектроскопических измерений, рис. 4.3). Пренебрегая в (2.3.1) малыми слагаемыми $\sim G\Delta\gamma'$, получаем оценку $f_\perp/f_\parallel = 1.09$ в хорошем согласии с экспериментом — 1.11 [312].

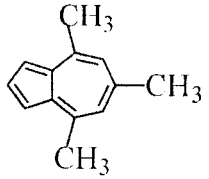
4.2.7. Примесные ЖК и анизотропные полимерные пленки

Ранее было показано хорошее соответствие экспериментальных значений $L_\perp$ для молекул матрицы и примеси в ЖК с большой оптической анизотропией. В работе [283] спектральный метод применялся для определения тензора L для малых дискообразных молекул примеси **51** в нематической смеси алкилциклогексанкарбоновых кислот **5** с рекордно низкой величиной $\Delta n \approx 0.04$ ($\Delta T = 10$ °C, $\lambda = 589$ нм) в сравнении с известными нематиками [15]. Малая оптическая анизотропия матрицы значительно ослабляет рассеяние света на флукту-

ациях директора и повышает ее прозрачность, уменьшается также и паразитное деполяризующее влияние этого рассеяния на дихроизм поглощения примесных молекул:



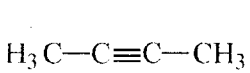
5



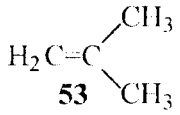
51

Параметры L_j находились из системы уравнений (4.2.1) с использованием дихроичных отношений $N_{1,2}$, измеренных на планарно-ориентированных образцах для дублетной полосы второго электронного перехода **51**, поляризованного вдоль длинной оси молекулы. Обе компоненты дублета имеют одинаковые значения $N_{1,2}$. Экспериментальные значения L_j и f_j дают отношение $(\Delta f/\bar{f}) \leqslant 0.01$ во всей видимой области спектра. В пределах всей мезофазы выполняется соотношение (2.3.17) и $\Delta f > 0$. Таким образом, для примесного ЖК с малым Δn наблюдается эффект изотропизации f с предсказанной на основе (2.3.1) сменой знака Δf, т.е. и в этом случае локальное поле на примеси определяется в основном свойствами матрицы, не зависит от формы и характера ориентационной упорядоченности примесных молекул.

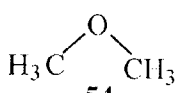
Использование изложенного в п. 3.6.5 подхода к определению параметра g_1 для примесных молекул в анизотропных полимерных пленках с различной степенью вытяжки позволяет исследовать тонкие особенности влияния свойств матрицы и примеси на параметры локального поля для примесной подсистемы с высокой точностью, поскольку в данном случае исключается деполяризующее влияние рассеяния света на флуктуациях директора. Такое исследование было выполнено в работах [22, 23] для примесных молекул **52**—**65** в растянутых пленках полиэтилена (PE), дейтерированного полиэтилена (PED) и в нематической матрице четвертого гомолога ряда 3 (4CCH):



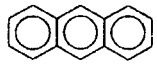
52



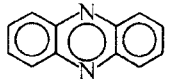
53



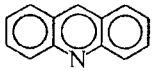
54



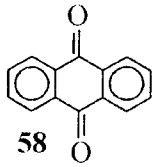
55



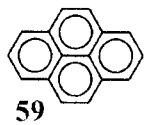
56



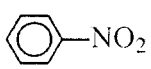
57



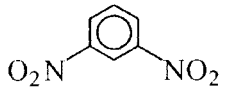
58



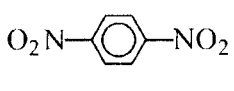
59



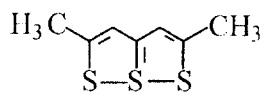
60



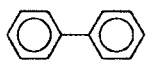
61



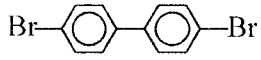
62



63



64



65

Примесные молекулы имеют различную химическую природу и отличаются друг от друга электронной структурой и формой, которая изменяется от стержнеобразной до дискообразной, что важно с точки зрения зависимости параметров локального поля от характера межмолекулярных корреляций примесь — матрица. Оси координат молекулярной системы xyz соответствуют неравенствам $S_{xx} < S_{yy} < S_{zz}$. Результаты определения параметров g_1 (3.6.64), $S = S_{1zz}$ и $G = S_{1yy} - S_{1xx}$ по известным величинам C_k (3.6.67) представлены в табл. 4.1.

Параметры C_k были получены из указанных литературных источников посредством усреднения соответствующих величин по большому числу спектральных полос в ИК области с одинаковой поляризацией для исключения деполяризующего влияния близких или перекрытых полос с различной поляризацией на измеряемые значения N_{1k}. В результате такого усреднения величины C_k практически нечувствительны к возможному отклонению ориентации моментов переходов от осей молекулярной системы координат. Зависимость $g_1(\Sigma C_k)$ для исследованных систем приведена на рис. 4.11. Величины g_1, рассчитанные по (3.6.69), отличаются от точных значений (3.6.64) не более чем на 0.002.

Несмотря на различие типов примесных молекул в матрице PE для систем 21—26 с $g_1 \leqslant 1$ зависимость $g_1(\Sigma C_k)$ имеет форму (3.6.69) с параметром $B = 1.6$ независимо от электронной структуры и особенностей ориентационной упорядоченности примесных молекул. Для систем с $g_1 \geqslant 1$ все значения $g_1(\Sigma C_k)$ находятся в пределах узкой области между линиями (3.6.69) с параметрами $B = 1.6$ и 1.805. Такое совпадение зависимостей (3.6.69) для различных молекул в той же самой матрице (системы 1, 2, 4, 8 и 3, 5, 7, 9, 12—15) подтверждает определяющую роль матрицы в особенностях локального поля, действующего на примесную молекулу. Это позволяет использовать фиксированную молекулу-зонд с известной поляризацией полос погло-

Таблица 4.1

Состав примесных систем и соответствующие им параметры C_k, g_1, S и G

№ п/п	Примесь	Матрица	C_x	C_y	C_z	ΣC_k	Литература	g_1	S	G
1	52	PED	0.287	0.287	0.390	0.964	596	1.057	0.105	0
2	53	PED	0.267	0.346	0.361	0.974	То же	1.040	0.055	0.120
3		PE	0.248	0.358	0.371	0.977	»	1.039	0.070	0.164
4	54	PED	0.284	0.313	0.366	0.963	»	1.058	0.069	0.045
5		PE	0.260	0.310	0.423	0.993	»	1.011	0.138	0.075
6	55	PED	0.123	0.265	0.597	0.985	594	1.027	0.405	0.216
7		PE	0.112	0.261	0.626	0.999	То же	1.002	0.441	0.225
8	56	PED	0.220	0.280	0.485	0.985	»	1.024	0.236	0.090
9		PE	0.212	0.258	0.521	0.991	»	1.015	0.286	0.069
10		4CCH	0.200	0.280	0.520	1.000	598	1.000	0.280	0.120
11	57	PED	0.141	0.281	0.542	0.964	594	1.065	0.336	0.218
12		PE	0.138	0.259	0.580	0.977	То же	1.042	0.385	0.187
13	58	PE	0.150	0.250	0.590	0.990	590	1.018	0.391	0.152
14	59	PE	0.120	0.340	0.520	0.980	592	1.036	0.294	0.338
15		PE	0.120	0.330	0.530	0.980	590	1.037	0.309	0.323
16		4CCH	0.10	0.340	0.530	0.980	598	1.036	0.308	0.352
17	60	PE	0.170	0.310	0.490	0.970	593	1.050	0.253	0.215
18		4CCH	0.290	0.340	0.370	1.000	598	1.000	0.055	0.075
19	61	4CCH	0.220	0.350	0.400	0.970	То же	1.048	0.117	0.198
20	62	4CCH	0.170	0.320	0.480	0.970	»	1.051	0.238	0.230
21	63	PE	0.210	0.280	0.520	1.010	597	0.984	0.274	0.104
22		PE	0.220	0.290	0.510	1.020	То же	0.968	0.253	0.103
23		PE	0.200	0.290	0.510	1.000	»	1.000	0.265	0.135
24		PE	0.230	0.290	0.490	1.010	»	0.984	0.229	0.089
25	64	PE	0.065	0.413	0.525	1.003	595	0.995	0.286	0.522
26	65	PE	0.226	0.285	0.502	1.013	То же	0.979	0.245	0.087
27		PE	0.217	0.290	0.488	0.995	»	1.009	0.235	0.110

щения для исследования локального поля в различных анизотропных матрицах.

Общей чертой всех представленных матриц является их малая оптическая анизотропия, что объясняет близость зависимостей (3.6.69) для одних и тех же молекул в различных матрицах (системы 4—5, 6—7, 8—10, 14—16, 17—18) и малую анизотропию локального поля.

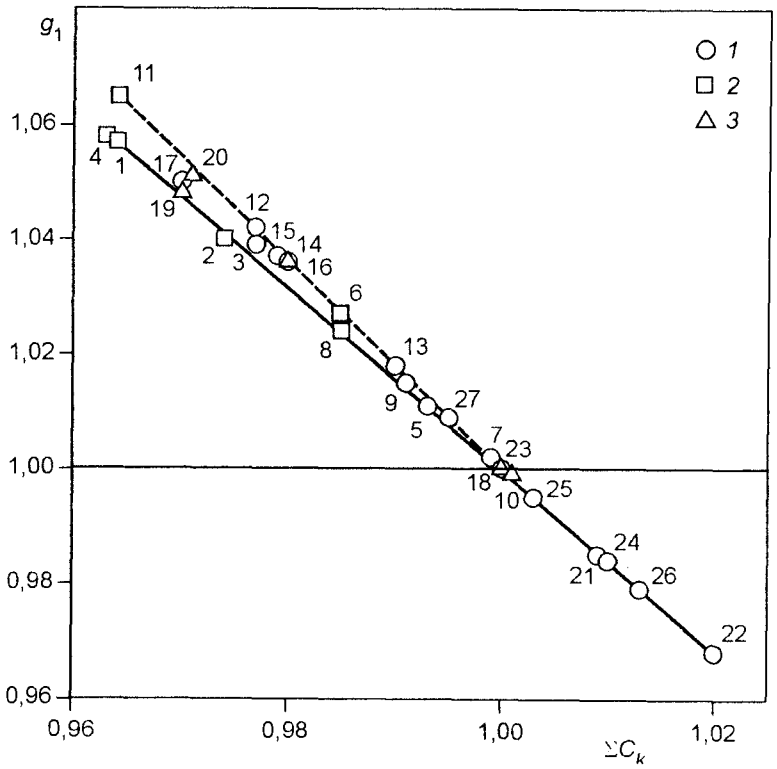


Рис. 4.11. Зависимость параметра g_1 (3.6.64) от суммы ΣC_k параметров C_k (3.6.67) для молекул, представленных в табл. 4.1 в матрицах PE (*1*), PED (*2*) и 4CCH (*3*).

Числа 1—27 соответствуют номерам примесных систем из табл. 4.1. Сплошная и штриховая линии представляют зависимость (3.6.69) при значениях $B = 1.6$ и 1.805.

Для пленок PE с показателем преломления в изотропном состоянии $n_i = 1.51$ шестикратной степени растяжения [592, 594, 596] соответствует двулучепреломление $n_\parallel - n_\perp \approx 0.04$ и $n_\parallel / n_\perp \approx 1.026$. Для всех систем $f_\parallel \approx f_\perp$, что соответствует ожидаемой изотропизации тензора f.

Следует отметить отсутствие корреляции между анизотропией Δf и параметрами ориентационной упорядоченности молекул S и G для разных молекул в одной и той же матрице. Например, для систем 1, 4, 14 значения g_1 близки между собой, хотя форма примесных молекул, величины S и соотношение параметров S и G существенно различаются. То же самое относится к системам 19 и 20. Это свидетельствует о

пренебрежимо слабой зависимости параметров локального поля от формы и характера ориентационной упорядоченности примесных молекул и соответствует экспериментальным данным для примеси **51** в нематической матрице.

На фоне малой анизотропии тензора f, обусловленной свойствами матрицы, проявляются слабые особенности f, связанные с особенностями электронной структуры примесных молекул. Так, в матрице PE для систем 3, 12, 14, 15 и 17 имеет место неравенство $f_\perp > f_\parallel$, тогда как для систем 5, 7, 9, 13, 21—27 выполняется $f_\perp < f_\parallel$. Аналогичные соотношения компонент f_j наблюдаются для разных молекул в матрицах PED и 4CCH. Различие между параметрами g_1 для систем 6 и 11, а также для систем 12 и 13 с близкими значениями S и G отражает зависимость анизотропии Δf от специфических особенностей электронной структуры примесных молекул. Эта зависимость сильнее проявляется в ЖК с большими значениями двулучепреломления и Δf.

4.2.8. Зависимость анизотропии тензора Лорентца от химической и электронной структуры молекул

Как следует из сравнения формул (2.3.1), (2.3.9) и (3.1.22), при фиксированных значениях S и λ зависимость тензоров L и f от химической и электронной структуры молекул проявляется в их зависимости от величины $\Delta\varepsilon$, соответствующей заданному значению S. На рис. 4.12 для чистых и примесных ЖК представлена зависимость экспериментальных и рассчитанных по формулам (2.4.2) — (2.4.5) значений $L_\perp$ от $\Delta\varepsilon$ при типичном для нематических ЖК значении $S = 0.5$ и $\lambda = 589$ нм. В этой области спектра, достаточно удаленной от длинноволновых полос поглощения ЖК, значения $\Delta\varepsilon$ определяются всей совокупностью электронных переходов молекул и являются интегральной характеристикой электронной структуры молекул.

Несмотря на различие химической структуры молекул, средних значений $\bar{\varepsilon}$ и приведенных температур ΔT, соответствующих значению $S = 0.5$, для всех ЖК значения $L_\perp^{(i)}$ укладываются на универсальную зависимость $L_\perp^{(i)}(\Delta\varepsilon)$, для которой $\Delta f(\Delta\varepsilon) = 0$. В пределах ошибки эксперимента зависимость $L_\perp(\Delta\varepsilon)$ имеет линейный характер и $L_\perp(0) = 1/3$. При малых $\Delta\varepsilon$ отмечается пропорциональность $\tau \sim \tau_k$, а с ростом $\Delta\varepsilon$ различие $L_\perp(\Delta\varepsilon) > L_\perp^{(i)}(\Delta\varepsilon)$ увеличивается быстрее, что согласуется с формулой (2.3.21).

При типичных для мезогенных молекул значениях $m = c/a = 3 \div 6$ модели эффективной эллипсоидальной полости Лорентца при

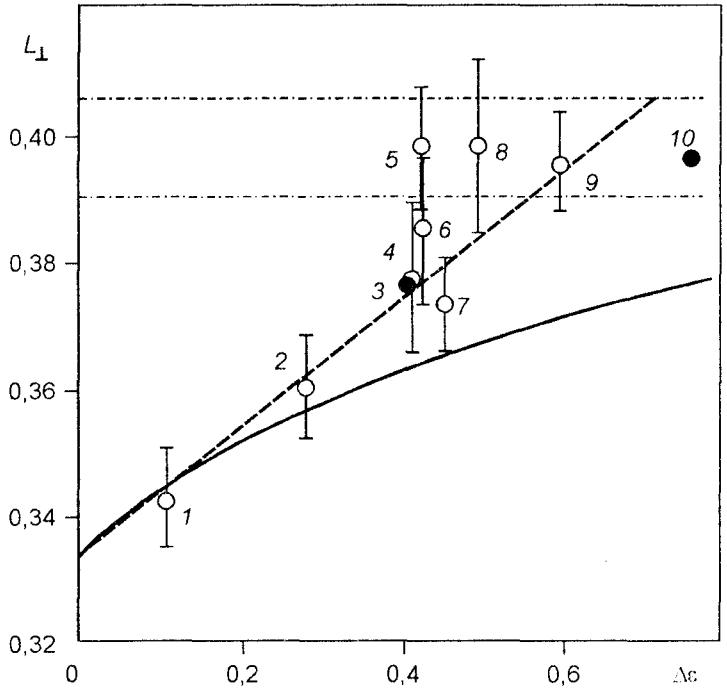


Рис. 4.12. Корреляция экспериментальных (○) и рассчитанных по формулам (2.4.2) — (2.4.5) (●) компонент $L_\perp$ эффективного тензора Лорентца с соответствующими значениями $\Delta\varepsilon = n_\parallel^2 - n_\perp^2$ при $S = 0.5$ и $\lambda = 589$ нм для разных ЖК. *1* — **5** [283]; *2* — **8** [306]; *3* — **17** [304]; *4* — **48** [313]; *5* — **46** и *6* — **47** [312]; *7* — **49** [459]; *8*—**7** [312]; *9* — **50** [63]; *10* — **4** [275, 276]. Сплошная линия — интерполяция значений $L_\perp^{(i)}$ (4.2.3); штрихпунктирные ограничивают интервал значений $L_\perp$, рассчитанных по (2.4.2) и (2.4.4) при $m = c/a = 3$—6.

$S = 0.5$ соответствует узкий интервал значений $L_\perp$, рассчитанных по формулам (2.3.18), (2.4.2). В пределах экспериментальной точности эта модель дает близкие к эксперименту значения $L_\perp$ для ЖК с $\Delta\varepsilon = 0.5 \div 0.7$ (см. рис. 4.12). Использование соотношений (2.4.2), (2.4.4) расширяет интервал до значений $\Delta\varepsilon = 0.4 \div 0.75$, устанавливающих пределы применимости данной модели. В этой области лежат значения $\Delta\varepsilon(S = 0.5, \lambda = 589$ нм) для гомологов **23** [326, 392] и **36**—**38** [116, 324, 325, 328]. Для ЖК с $\Delta\varepsilon(S = 0.5) < 0.4$ обсуждаемая модель приводит к завышенным значениям τ и Δf. Менее ясна ситуация для ЖК с $\Delta\varepsilon > 0.7$, хотя для гомологов **4** и **10** модель

эллипсоидальной полости Лоренца вполне удовлетворительна (см. рис. 3.2 и 3.3). Как видно из рис. 4.12, при $\Delta\varepsilon > 0.5$ имеющиеся данные указывают на отсутствие возрастания $L_\perp(\Delta\varepsilon)$. При наличии такого эффекта насыщения увеличение параметра $L_\perp^{(i)}(\Delta\varepsilon)$ с ростом $\Delta\varepsilon$ приводило бы к изотропизации тензора f аналогично спектральной изотропизации f с уменьшением λ для фиксированного ЖК и при фиксированном значении S. Для ЖК с молекулами, содержащими в своем остове гетероатомы с неподеленной парой электронов, экспериментальные значения $L_\perp$ могут быть ниже ожидаемых в рамках модели лоренцевой полости даже в эмпирической области применимости последней [788]. Это свидетельство влияния тонких особенностей электронной структуры молекул на эффективные параметры L и f.

4.2.9. Дискотический ЖК

Анизотропия диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий в дискоидных нематических (N_D) и колоночных дискотических ($D_{h(o,h)}$) фазах является в последнее время предметом интенсивного обсуждения в связи с возможностью существования сегнетоэлектрической нематической и антисегнетоэлектрической колоночной фаз [37, 38]. В связи с этим важна разработка методов определения параметров локального поля в дискотических фазах из экспериментальных данных.

Типичные дискообразные молекулы, образующие фазы N_D и $D_{h(o,d)}$, имеют ось симметрии $C_n (n \geqslant 3)$, перпендикулярную плоскости их жесткого ароматического остова, который часто содержит фенильные кольца. В спектре ИК поглощения последних имеются характеристические изолированные полосы с дипольными моментами переходов $d_z \| C_n$ и $d_x \perp C_n$. Получение совершенных образцов дискотиков с однородной планарной ориентацией сопряжено с большими трудностями. При гомеотропной ориентации молекул в ячейке измеряемыми параметрами являются дихроичные отношения $N_{2k} = D_\perp(\nu_k)/D_i(\nu_k)$ интегральных оптических плотностей полос $\nu_k (k = x, z)$ в мезофазе (при электрическом векторе световой волны $E \perp n$) и изотропной жидкости. При независимости сил осцилляторов исследуемых полос от фазового состояния из (3.6.58) следуют соотношения

$$S = 1 - N_{2z} g_{2z}, \quad S = 2(N_{2x} g_{2x} - 1), \qquad (4.2.7)$$

где $S = \langle 3\cos^2\theta_{zn} - 1\rangle/2$ — параметр ориентационного порядка молекулярных осей $z \| C_n$, а параметры g_{2k} даются выражением (3.6.52). Для хорошо изолированных полос ИК поглощения дисперсией величин g_{2k} можно пренебречь и положить $g_{2k} = g_2$, с учетом чего из (4.2.7) следует

$$S = 1 - 3N_{2z}/(N_{2z} + 2N_{2x}), \quad g_2 = 3/(N_{2z} + 2N_{2x}). \qquad (4.2.8)$$

Таким образом, корректные взаимосогласованные значения S и g_2 выражаются только через измеряемые параметры N_{2k}. При наличии дополнительной информации о параметрах n_{bj}, ρ и ρ_i можно из (3.6.52) получить значение

$$L_\perp = \frac{1}{n_{b\perp}^2 - 1}\left[f_{bi}\left(\frac{n_{b\perp}\rho_i}{g_2 n_{bi}\rho}\right)^{1/2} - 1\right]. \qquad (4.2.9)$$

Приближение ориентированного газа $g_{2k} = 1$ в (4.2.7) приводит к различию значений $S_{k0} = S_k(g_{2k} = 1)$ для $k = x, z$. Величины S и g_2 (4.2.8) связаны с параметрами S_{z0} и S_{x0} соотношениями

$$S = S_{z0}\frac{1 + (S_{x0} - S_{z0})/3S_{z0}}{1 + (S_{x0} - S_{z0})/3}, \quad g_2 = [1 + (S_{x0} - S_{z0})/3]^{-1}. \qquad (4.2.10)$$

Отсюда видно, что значение S лежит между S_{z0} и S_{x0} и незначительно отличается от S_{z0}, поскольку $|S_{z0} - S_{x0}| \ll 3$. При $S_{z0} \to 1$ величина S стремится к тому же физическому пределу.

Формулы (4.2.7) — (4.2.10) справедливы при отсутствии смешивания полос ν_k с соседними полосами. Если каждая из полос ν_k смешивается с соседними полосами ν_n с теми же самыми значениями углов $\beta_n = \beta_k$, то вместо (4.2.7) следует использовать выражения

$$S = 1 - N_{2z}\delta_z g_{2z}, \quad S = 2[N_{2x}\delta_x g_{2x} - 1], \qquad (4.2.11)$$

где поправки δ_k к дихроизму N_{2k} на смешивание молекулярных возбуждений даются аналогичной (3.7.59) формулой

$$\delta_k = \frac{1 + \sum_{n\neq k} D_\perp(\nu_n)/D_\perp(\nu_k)}{1 + \sum_{n\neq k} D_i(\nu_n)/D_i(\nu_k)}. \qquad (4.2.12)$$

В результате параметры S и g_2 будут определяться выражениями

$$S = 1 - 3N_{2z}\delta_z/(N_{2z}\delta_z + 2N_{2x}\delta_x),$$
$$g_2 = 3/(N_{2z}\delta_z + 2N_{2x}\delta_x), \qquad (4.2.13)$$

которые также зависят только от измеряемых величин.

Если каждая из полос ν_k смешивается с соседними полосами ν_n, для которых $\beta_n \neq \beta_k$, то для определения параметров $L_{\parallel,\perp}$ следует использовать каждый из мультиплетов близких смешанных полос путем решения системы уравнений $\mathrm{Sp}L = 1$, $S_p^* = S_h^*$ (3.7.55).

При планарной ориентации нематиков N_D или дискотиков $D_{h(o,d)}$ и измерении дихроичных отношений $N_{1k} = D_\parallel(\nu_k)/D_\perp(\nu_k)$ интегральных оптических плотностей хорошо изолированных полос $\nu_k (k = x, z)$ для определения параметра $g_{1k} = g_1$ можно применять метод, изложенный в п. 3.6.5. При $N_{1x} = N_{1y}$ уравнение (3.6.63) сводится к следующему:

$$g_1^2 + \frac{g_1}{N_{1z}} - \frac{2}{N_{1x}N_{1z}} = 0, \qquad (4.2.14)$$

физическое решение которого имеет вид

$$g_1 = \frac{1}{2N_{1z}}\left[(1 + 8N_{1z}/N_{1x})^{1/2} - 1\right]. \qquad (4.2.15)$$

Выше обсуждались спектральные методы определения параметров локального поля, основанные на использовании дихроизма полос поглощения. Для тех же целей можно привлекать дополнительную информацию о положении максимумов исследуемых полос. В соответствии с рис. 3.11—3.12 для полос поглощения с $\beta < \beta_M (\beta > \beta_M)$ в одноосных каламитных (дискоидных) ЖК в эксперименте может реализоваться случай $\omega_{m\parallel}^{(W)} \approx \omega_{m\perp}^{(W)} > \omega_{mi}^{(W)}$. Наблюдение этого эффекта позволяет использовать его для оценки компонент L_j. Как следует из (3.6.23) и (3.6.51), равенство $\omega_{m\parallel}^{(W)} = \omega_{m\perp}^{(W)}$ эквивалентно выполнению условия

$$N_1 \frac{n_{b\perp}f_{b\perp}}{n_{b\parallel}f_{b\parallel}} = \frac{L_\perp(3\varepsilon_{b\perp} + 1) - 1}{L_\parallel(3\varepsilon_{b\parallel} + 1) - 1} \qquad (4.2.16)$$

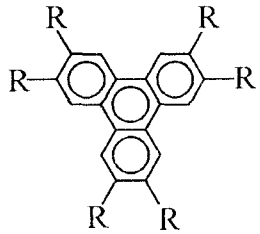
либо условия

$$\frac{\varepsilon_{b\perp}f_{b\parallel}(3 - 2N_2g_2)}{\varepsilon_{b\parallel}f_{b\perp}N_2g_2} = \frac{L_\perp(3\varepsilon_{b\perp} + 1) - 1}{L_\parallel(3\varepsilon_{b\parallel} + 1) - 1}. \qquad (4.2.17)$$

В предположении $\mathrm{Sp}L = 1$ соотношения (4.2.16) и (4.2.17) являются уравнениями относительно $L_\parallel$ или $L_\perp$. Отметим, что они не зависят от

силы осциллятора перехода и угла β ориентации момента перехода. Приравнивание левых частей (4.2.16) и (4.2.17) дает уравнение (3.6.56), а использование последнего вместе с (4.2.16) или (4.2.17) — систему двух уравнений относительно $L_{\parallel,\perp}$, решение которой позволяет проверить выполнимость условия $\mathrm{Sp}L = 1$.

В качестве примера применения рассмотренных методов обратимся к результатам первого экспериментального определения параметров локального поля в D_{ho}-фазе [885]. Однородно ориентированные образцы ЖК 2, 3, 6, 7, 10, 11-гексагептилокситрифенилена



R : —OC_7H_{15}

K 68 D_{ho} 92.5 I **THE7**

толщиной 10 ÷ 20 мкм с совершенной однородной планарной ориентацией колонок были получены из образца с исходной гомеотропной ориентацией путем последовательных относительных сдвигов обкладок плоскопараллельной ячейки из KBr до полного насыщения оптической плотности $D_e(\nu_k)$ полос ИК поглощения для необыкновенной световой волны, поляризованной в плоскости Ns. Здесь N — нормаль к поверхности ячейки, совпадающая с направлением распространения световой волны, а s — направление относительного смещения подложек. Положение и оптическая плотность $D_\perp(\nu_k)$ полос для обыкновенной световой волны, поляризованной перпендикулярно плоскости Ns, не изменяются в процессе ориентации ЖК и совпадают с теми же для исходной гомеотропной и конечной планарной ориентаций.

Для определения параметров локального поля использовалась изолированная группа близких полос поглощения $\nu_{mi}^{(2)} = 780$, $\nu_{mi}^{(2)} = 811$, $\nu_{mi}^{(3)} = 836$, $\nu_{mi}^{(4)} = 869.5$ и $\nu_{mi}^{(5)} = 908$ см$^{-1}$, а также одиночная хорошо изолированная полоса $\nu_{mi}^{(6)} = 1613.5$ см$^{-1}$. Полосы $\nu_{mi}^{(n)}$ характеризуются различными значениями β_n, причем $\beta_{\min} = \beta_3 \geqslant 0$ и $\beta_{\max} = \beta_6 \leqslant 90°$. Полосу $\nu_{mi}^{(3)}$ обычно относят к неплоскому деформационному колебанию связей C—H в 4,5-, 8,9- и 1,12-положениях фенильных колец трифениленового остова молекулы THE7 и принимают $\beta_3 = 0$. В действительности из-за стерических эффектов атомов H в этих положениях фенильных колец трифенилена плоскости внешних колец не компланарны между собой и с плоскостью внутреннего кольца. Это

изменяет форму деформационных колебаний связей C—H и повышает эффективный угол β_3. По этой же причине для полосы $\nu_{mi}^{(6)}$, относящейся к плоским колебаниям фенильных колец, эффективный угол β_6 несколько ниже обычно принимаемого значения 90°. Относительная интенсивность полос $\nu_{mi}^{(1)} \div \nu_{mi}^{(5)}$ изменяется при переходе от раствора к изотропной фазе ЖК, что свидетельствует о наличии смешивания этих полос за счет эффектов локального поля (п. 3.7). Полоса $\nu_{mi}^{(6)}$ слабо смешивается с полосой $\nu_{mi}^{(7)} = 1507\ \text{см}^{-1}$, для которой $\beta_7 = \beta_6$. В фазе D_{ho} наблюдаются соотношения $\nu_{m\perp}^{(n)} > \nu_{mi}^{(n)} > \nu_{m\parallel}^{(n)}$ для $n = 1 \div 5$, и $\nu_{m\parallel}^{(k)} \approx \nu_{m\perp}^{(k)} > \nu_{mi}^{(k)}$ для $k = 6, 7$. Наиболее сильное смещение характерно для $\nu_{m\parallel}^{(3)} = 829.5\ \text{см}^{-1}$ (это соответствует рис. 3.11, *б*). Для определения компонент L_j использовались дихроичные отношения $N_{1,2}^{(n)}$ (3.6.49) интегральных оптических плотностей D_j, полученных при делении контура перекрытых полос $\nu_{mj}^{(1)} \div \nu_{mj}^{(5)}$ ($j = \parallel, \perp, i$) на составляющие. Поправки к параметрам $N_{1,2}^{(6)}$ на смешивание с полосой ν_7 учитывались по формулам, аналогичным (4.2.12). Фоновые показатели преломления $n_{b\perp} = 1.527$ ($\Delta T = T_{\text{DhI}} - T = 22\ ^\circ\text{C}$) и $n_{bi} = 1.487$ ($\Delta T = -10\ ^\circ\text{C}$) в области прозрачности $\nu = 1900 \div 2500\ \text{см}^{-1}$ измерены интерференционным методом и использованы для расчета показателя $n_{b\parallel} = 1.452$ по формуле (2.2.5) с измеренным значением $\rho/\rho_i = 1.026$. Результаты представлены в табл. 4.2.

Как видно из таблицы, при учете смешивания молекулярных возбуждений различные методы и различные группы полос дают близкие значения параметров L_j и $g_{1,2}$. При $\beta_6 \approx 90^\circ$ значения $S = 0.87 \div 0.95$ согласуются с аналогичными величинами 0.85 и

Таблица 4.2

Параметры локального поля для D_{ho}-фазы ЖК THE7 при $T_{\text{DhI}} - T = 22\ ^\circ\text{C}$, полученные разными методами для полос ИК поглощения [885]

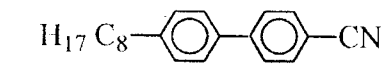
$\nu_{mi}(\text{см}^{-1})$	780 ÷ 908	1613.5	
Метод	$S_p^* = S_h^*$(3.7.55)	$S_p^* = S_h^*$(3.7.55)	(4.2.17), SpL = 1
$L_\parallel$	0.679	0.670	0.694
$L_\perp$	0.161	0.165	0.153
τ_0	—	0.192	0.190
g_1	0.457	0.466	0.441
g_2	1.338	1.325	1.360
SS_β	$S^* = 0.197$	−0.437	−0.475

0.88 ÷ 0.93, полученными методами ЯМР соответственно для пятого [793a] и шестого [793] гомологов ряда THEn при том же значении $\Delta T = 22\ ^\circ\text{C}$. Величина $\tau_{01} = 0.227$, рассчитанная по формуле (2.4.3) с экспериментальными значениями диаметра колонки $2a = 21.94$ Å и межмолекулярного расстояния в колонке $2c = 3.59$ Å для THE7 [70], согласуется с той же для других дискоидных ЖК (п. 3.2), но выше экспериментального значения $\tau_0 = 0.19$ для D_{ho}фазы. Поскольку формула (2.4.3) не учитывает трансляционного упорядочения молекул в колонках и двумерного позиционного упорядочения самих колонок, соотношение $\tau_{01} > \tau_0$ свидетельствует о снижении анизотропии тензора L в D_{ho}-фазе за счет различия дискотического и нематического упорядочения молекул. Для выяснения особенностей совместного влияния позиционного и ориентационного упорядочения молекул на параметры локального поля необходимы дальнейшие поляризационные спектральные исследования фаз N_D и $D_{h(o,d)}$ в рамках рассмотренных методов с учетом влияния смешивания молекулярных возбуждений на измеряемый дихроизм полос поглощения.

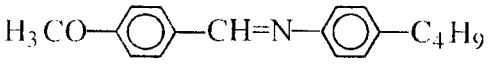
4.3. Рефрактометрический метод исследования локального поля в одноосных ЖК

В спектральном методе определяется эффективный тензор f для фрагмента молекулы, с которым связана полоса исследуемого электронного или колебательного перехода. Для интерпретации эксперимента в ряде оптических методов требуется информация о тензоре f, усредненном по молекулярному объему (рефрактометрия) или по электронной системе ароматического остова (УФ спектроскопия, флуоресценция, многоквантовые и нелинейные процессы), причем в электронном спектре могут отсутствовать изолированные полосы, связанные с электронной системой остова и удовлетворяющие требованиям реализации спектрального метода. В таком случае подходящим методом исследования свойств эффективного тензора f является рефрактометрический метод [310, 311], рассмотренный в п. 3.1.4.

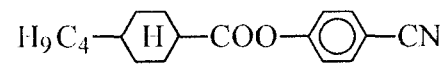
В работе [311] данный метод был использован для оценки параметров локального поля в ЖК 5CB и следующих объектах:



K 20.9° S_A 33.5° N 40.3° I 8CB



K 20.0° N 45.1° I MBBA



K 54.0° N 67.4° I 66

с близкой анизотропией молекулярной формы, но отличающихся химической и электронной структурой ароматического остова.

Дисперсионные зависимости $\gamma_t^{(i)}(\lambda)$, рассчитанные по формуле (3.1.30), представлены на рис. 4.13. Дисперсионные кривые $b(\lambda)$ и $\tau_k(\lambda)$ для входящих в выражения (3.1.31), (3.1.32) параметров не имеют каких-либо особенностей во всей области изменения λ [311]. Однако для всех зависимостей $\gamma_t^{(i)}(\lambda)$ наблюдаются точки максимумов λ_1 и области аномальной дисперсии при $\lambda < \lambda_1$. Эти предсказанные ранее [310] аномалии в области прозрачности ЖК свидетельствуют о дисперсии анизотропии $\Delta f(\lambda)$ и спектральной инверсии ее знака (п. 3.1.4). Измерение параметров $n_{\parallel,\perp}(\lambda)$ при различных температурах мезофазы показывает [311], что для 5CB изменение значений $\gamma_t^{(i)}(\lambda)$ с изменением S не превышает ошибки эксперимента и положение λ_1 не зависит от температуры мезофазы. Последнее согласуется с (2.3.17) и указывает на близость λ_1 к точке λ_0 спектральной инверсии знака Δf. Для зависимостей $\gamma_t^{(i)}(\lambda)$ с размытым максимумом $\lambda_1 \pm \delta\lambda$ за величину λ_0 можно принять нижнюю границу интервала, где дисперсия $\gamma_t^{(i)}(\lambda)$ становится аномальной. Для 5CB это соответствует оценке $\lambda_0 \approx$ $\approx$ 350 нм и при ΔT = 8 °C получаем $\tau = \tau_k(\lambda_0) = -0.051$, $L_\perp = 0.384$. При неопределенности $\delta\lambda_0 \approx 20$ нм величина $L_\perp = 0.380 \div 0.393$ согласуется с нижним пределом величины $L_\perp = 0.4 \pm 0.015$, независимо измеренной спектральным методом (см. рис. 4.3). Параметр $L_\perp$ = = 0.384 при ΔT = 8 °C и λ = 590 нм соответствует отношению $f_\perp/f_\parallel$ = = 1.06, что согласуется с независимой оценкой 1.075 [335] и оценкой по формуле (2.3.1), не зависящей от конкретной формы тензора f и условия SpL = 1. Используя значение S = 0.554 [401] и величины $\bar{\gamma}$ = 33 Å^3 и $\Delta\gamma$ = 27 Å^3, полученные в изотропной фазе соответственно из данных рефрактометрии [364] и оптического эффекта Керра [475] при λ = 590 нм, находим из (2.3.1) $f_\perp/f_\parallel$ = 1.083. Таким образом, для 5CB рефрактометрический метод дает параметры τ и $\Delta f < 0$, близкие к полученным спектральным методам.

Для 8CB положение λ_1 не изменяется при фазовом переходе N—S_A, что свидетельствует о слабом влиянии смектического слоевого упорядочения молекул на анизотропные свойства тензора f. Это согласуется с результатами независимых измерений для 8OCB (рис. 4.5) и

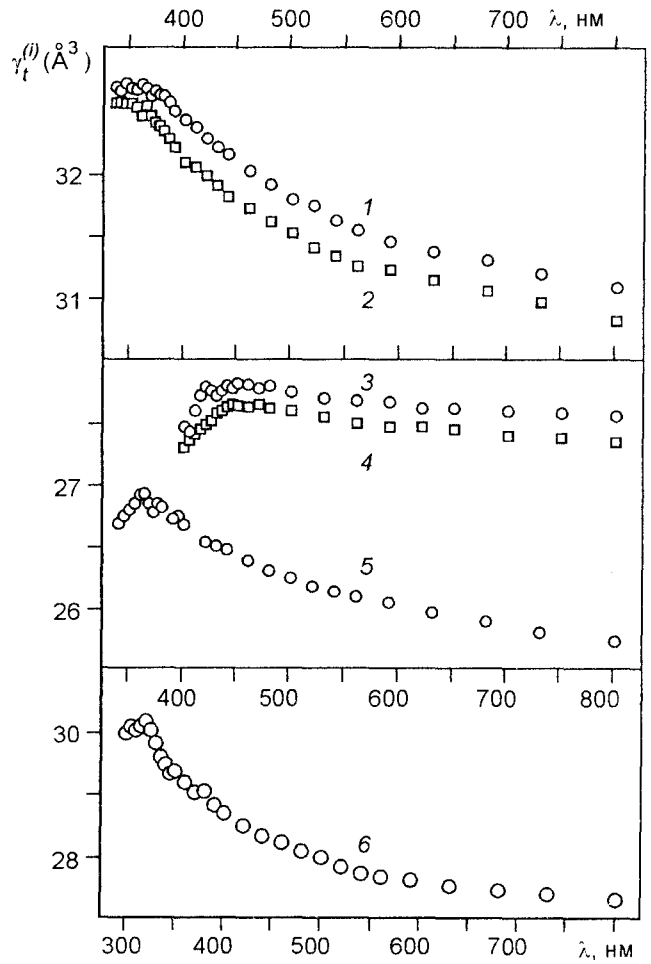


Рис. 4.13. Дисперсионные зависимости рассчитанных по формуле (3.1.30) поперечных компонент $\gamma_t^{(i)}(\lambda)$ эффективной поляризуемости молекул в мезофазе 8CB при $T_{NI} - T$ = 11 °C (*1*) и 4 °C (*2*); MBBA при ΔT = 2 °C (*3*) и 17 °C (*4*); 5CB при ΔT = 8 °C (*5*) и ЖК **66** при ΔT = 2 °C (*6*).

объясняется малостью амплитуды смектической волны плотности в этих объектах. Форма графиков $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ в области $\lambda \approx \lambda_1$ для нематической и смектической А фаз одинакова, что говорит о незначительном влиянии флуктуаций анизотропии Δf в нематической фазе на размытие спектральной области изотропизации f и результаты определения параметров $L_{\parallel,\perp}$ рефрактометрическим методом. В качестве нижнего предела параметра $L_\perp$ в 8CB можно принять значение $L_\perp^{(i)}$ при $\lambda \approx 340$ нм. При $\Delta T = 4$ °C этому соответствует $L_\perp = 0.38$ и при $\lambda = 589$ нм получаем отношение $f_\perp / f_\parallel = 1.052$.

Для MBBA эффект аномальной дисперсии $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ проявляется наиболее сильно среди исследованных ЖК. Положение размытого максимума λ_1 не зависит от температуры мезофазы, и можно принять $\lambda_0 \approx 430$ нм. При $\Delta T = 2$ и 17 °C этому соответствуют параметры $L_\perp = 0.368$ и 0.384, что при $\lambda = 589$ нм дает соответственно $f_\perp / f_\parallel = 1.025$ и 1.034, т.е. анизотропия тензора f во всей области мезофазы мала. Данный результат подтверждается оценкой отношения $f_\perp / f_\parallel$ по формуле (2.3.1) [310]. Малостью анизотропии Δf объясняется хорошее соответствие параметров $\langle P_{2,4} \rangle$ в MBBA, полученных методом генерации третьей гармоники [340] без учета анизотропии локального поля, с результатами независимых измерений. Отметим, что $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ слабо снижается с уменьшением ΔT для 8CB и возрастает для MBBA.

Более сильная дисперсия компоненты $\gamma_l^{(i)}(\lambda)$ в ЖК **66** по сравнению с nCB и MBBA обусловлена тем, что в последних длинноволновые электронные переходы, вносящие основной вклад в дисперсию компонент $\gamma_{l,l}$ в УФ области, поляризованы вдоль длинной молекулярной оси [282, 318, 562], а в молекуле **66** — под углом к ней [313]. Как видно из рис. 4.13, для **66** значение $\lambda_1 \approx 310$ нм и можно принять $\tau = \tau_k(\lambda_0)$ с $\lambda_0 \approx 300$ нм. При $\Delta T = 2$ °C этому соответствует $L_\perp = 0.354$ и при $\lambda = 589$ нм отношение $f_\perp / f_\parallel = 1.01$, т.е. во всей видимой области тензор f для **66** изотропен. Замена фенильного кольца в молекуле **48** на циклогексановое в **66** приводит к заметному уменьшению двулучепреломления ЖК, анизотропии поляризуемости и анизотропии тензоров L и f. Таким образом, все основные качественные особенности тензоров L и f, установленные рефрактометрическим методом для ЖК с различной химической и электронной структурой молекул, согласуются с найденными независимыми спектральными методами.

4.4. Двуосные ЖК

4.4.1. Определение параметров локального поля

Рассмотрим двуосные ЖК с точечной группой симметрии C_{2v}, D_{2h} или D_2, для которых оси лабораторной системы координат XYZ совпадают с осями эллипсоида рефракции и тензора ε_f мнимой части диэлектрической проницаемости. В окрестности изолированного невырожденного молекулярного перехода с силой осциллятора F и направлением дипольного момента перехода, заданным единичным вектором $\boldsymbol{d}$, компоненты поляризуемости молекулы с ориентацией $\Omega(\Phi, \theta, \psi)$ можно представить в виде

$$\gamma_{ij}(\omega, \Omega) = \gamma_{bij}(\Omega) + \frac{e^2 F_{ij}(\Omega)/m}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \qquad (4.4.1)$$

где компоненты $F_{ij}(\Omega) = F d_{ij}(\Omega)$ выражаются через компоненты диады $d_{ij} = \{\boldsymbol{d} \otimes \boldsymbol{d}\}_{ij}$. При усреднении по молекулярным ориентациям в одноосном ЖК это выражение переходит в (3.6.3), а в общем случае можно записать

$$F_j = F\langle (\boldsymbol{d} \cdot \mathbf{e}_j)^2 \rangle = F\langle d_j^2 \rangle \equiv F d_{jj} \quad (j = X, Y, Z), \qquad (4.4.2)$$

где $\boldsymbol{e}_j$ — орт оси лабораторной системы. Из (3.6.38) следуют аналогичные (3.6.48) выражения для мезофазы и изотропной жидкости

$$C \frac{n_{bj}}{\rho f_{bj}^2} D_j = F d_{jj}, \quad C \frac{n_{bi}}{\rho_i f_{bi}^2} D_i = F/3. \qquad (4.4.3)$$

Фоновые компоненты тензора локального поля f_{bj} даются выражениями (2.1.12) с заменой ε_j на ε_{bj} и параметрами L_j, которые подлежат определению из экспериментальных данных. Для k-го молекулярного перехода с длиной волны λ_k определим дихроичные отношения

$$N_j^{(k)} = D_j(\lambda_k) / D_i(\lambda_k) \qquad (4.4.4)$$

интегральных оптических плотностей или коэффициентов поглощения поляризованных компонент D_j в мезофазе и D_i в изотропной жидкости. С учетом (4.4.3) имеем

$$N_j^{(k)} g_j^{(k)} = 3d_{jj}^{(k)}, \tag{4.4.5}$$

где поправочные факторы

$$g_j^{(k)} = \frac{\rho_i n_{bj}(\lambda_k)}{\rho n_{bi}(\lambda_k)} \left[\frac{f_{bi}(\lambda_k)}{f_{bj}(\lambda_k)}\right]^2. \tag{4.4.6}$$

Поскольку $\Sigma_j d_{jj} = 1$, из (4.4.5) получаем уравнение

$$\sum_j N_j^{(k)} g_j^{(k)} = 3, \tag{4.4.7}$$

связывающее три неизвестных параметра L_j. При выборе трех переходов с произвольными (неизвестными) направлениями моментов $\boldsymbol{d}^{(k)}$ из системы трех уравнений (4.4.7) можно определить значения L_j без использования условия $\mathrm{Sp}\boldsymbol{L} = 1$. Выбор четырех переходов позволяет найти параметры L_{ij} и без дополнительного условия $L_i = 1/3$. Это решает проблему определения параметров эффективного локального поля в двуосных ЖК и других аналогичных анизотропных статистически упорядоченных молекулярных средах с рассматриваемой симметрией. Отметим, что непременным условием реализации данного метода является независимость сил осцилляторов F_k используемых переходов от фазового состояния среды.

Рассмотрим некоторые частные случаи. Если полосы поглощения для трех выбранных переходов лежат в одной спектральной области и дисперсией фоновых значений $n_{bij}(\lambda_k)$ можно пренебречь, то $g_j^{(k)} = g_j$ и эти параметры выражаются только через дихроичные отношения $N_j^{(k)}$. Если направления трех моментов $\boldsymbol{d}^{(k)}$ взаимно перпендикулярны, то $\Sigma_k d_{jj}^{(k)} = 1$ и

$$\sum_k N_j^{(k)} g_j^{(k)} = 3, \tag{4.4.8}$$

отсюда в случае $g_j^{(k)} = g_j$ получаем

$$g_j = 3\left[\sum_k N_j^{(k)}\right]^{-1}. \tag{4.4.9}$$

Для одноосных сред значениям $N_j^{(k)}$ и $g_j^{(k)}$ соответствуют значения $N_{(2,3)k}$ и $g_{(2,3)k}$, а формулы (4.4.7) и (4.4.9) переходят в формулы (3.6.55)

и (3.6.60). При выборе двух молекулярных переходов из системы двух уравнений (4.4.7) можно найти компоненты $L_{\parallel,\perp}$ без использования условия $\mathrm{Sp}\boldsymbol{L} = 1$. Это обобщает метод, рассмотренный в разд. 3.6.4 и 4.2. При выполнении условия $g_j^{(k)} = g_j$ и учете соотношений $N_3^{(k)} = N_1^{(k)} N_2^{(k)}$ в (3.6.49) и $g_3 = g_1 g_2$ в (3.6.52) параметры g_q даются выражениями

$$g_1 = 2\frac{N_2^{(2)} - N_2^{(1)}}{N_3^{(1)} - N_3^{(2)}}, \quad g_2 = \frac{3[N_3^{(1)} - N_3^{(2)}]}{2\left[N_3^{(1)} N_2^{(2)} - N_2^{(1)} N_3^{(2)}\right]}. \tag{4.4.10}$$

В холестерических ЖК ось X лабораторной системы координат квазинематического слоя параллельна оси спирали и для измерения дихроичных отношений $N_X^{(k)}$ можно использовать текстуру "отпечатков пальцев" при распространении света нормально оси спирали с поляризацией $\boldsymbol{E} \parallel X$. Только эта компонента свободна от влияния двулучепреломления, оптической активности среды и дифракционных эффектов, связанных с наличием холестерической спирали. При выборе трех молекулярных переходов со взаимно перпендикулярными направлениями моментов $\boldsymbol{d}^{(k)}$ можно определить компоненту L_X по (4.4.8) или параметр g_X по (4.4.9).

В смектиках С, С* (с раскрученным геликоидом) при распространении света вдоль нормали к смектическим слоям Z_1 с поляризацией $\boldsymbol{E} \parallel Y_1 (Y)$ возможно измерение дихроичных отношений $N_Y^{(k)}$. Компонента L_Y и параметр g_Y находятся соответственно по (4.4.8) и (4.4.9). При том же направлении распространения световой волны, поляризованной в плоскости $X_1 Z_1$, эта волна является необыкновенной и вектор $\boldsymbol{E}$ светового луча не параллелен оси X_1. Приближение ориентированного газа $n_{XYZ} = 1$ [802] неприменимо при анализе поглощения света. Если предположить, что лабораторная система XYZ — собственная система тензоров $\boldsymbol{S}$ (1.6.3), $\boldsymbol{Q}$ (1.6.6), ε_R и ε_I, то дихроичное отношение $N_p(\omega) = D_p(\omega)/D_i(\omega)$ для необыкновенной световой волны в пределах полосы поглощения запишется выражением

$$N_p = \frac{N_X n_Z^3 + (N_Z n_X^3 - N_X n_Z^3)\sin^2\vartheta}{\left[n_Z^2 - (n_Z^2 - n_X^2)\sin^2\vartheta\right]^{3/2}}. \tag{4.4.11}$$

Здесь ϑ — угол наклона директора $\mathbf{n} \parallel Z$ к оси Z_1; $N_j(\omega) = D_j(\omega)/D_i(\omega)$, $n_j(\omega)$ — дисперсионные зависимости показателей преломления в пределах полосы поглощения. Для полос примесного поглощения в смек-

тиках C, C* при малой концентрации примеси можно в (4.4.11) в качестве n_j использовать показатели преломления ЖК матрицы.

4.4.2. Поляризованное поглощение света с угловым разрешением

При планарной ориентации смектика C, C* (текстура «book-shelf») и распространении света вдоль оси $Y_1 \| Y$ возможно измерение дихроичных отношений N_{XZ}. При поляризации световой волны, падающей на ячейку, под углом δ к директору оптическое пропускание ячейки $T_\delta = I/I_0(\delta)$ в исследуемой полосе поглощения связано с величинами T_{XZ} соотношением

$$T_\delta = T_Z - (T_Z - T_X)\sin^2\delta. \qquad (4.4.12)$$

Для молекулярных переходов с моментами d, составляющими угол $\beta \geqslant 0$ с продольной осью молекулы, пропускание T_δ минимально (максимально) при $E \| \mathbf{n}$ ($E \perp \mathbf{n}$), что можно использовать для определения угла ϑ [802—806]. Эксперимент показывает [802, 805, 806], что экстремумы пропускания T_δ ячейки в области полос ИК поглощения совпадают с осями X и Z оптической индикатрисы в видимой области, т.е. заметная дисперсия в ориентации осей отсутствует и различие собственных осей тензоров ε_R и ε_I пренебрежимо мало. Несовпадение значений ϑ по данным ИК спектроскопии и коноскопических (или электрооптических) измерений может быть вызвано несовершенством доменной структуры образца на большей площади, требуемой для съемки качественных спектров поглощения, чем при микроскопических или электрооптических исследованиях [804].

Форма графика $\alpha(\delta)$ для коэффициента поглощения α существенно зависит от анизотропии поглощения $\Delta\alpha = \alpha_Z - \alpha_X$ и толщины ячейки d [807—812]. При учете выражений $T_j = \exp(-\alpha_j d)$ в формуле (4.4.12) из нее получим

$$\alpha(\delta) = \alpha_Z - \frac{1}{d}\ln\{1 + |\exp(\Delta\alpha d) - 1|\sin^2\delta\}. \qquad (4.4.13)$$

При фиксированном значении $\Delta\alpha$, или при заданной температуре ЖК, форма графика $\alpha(\delta)$ различна для ячеек разной толщины d. Угол δ_m, соответствующий условию $\alpha(\delta_m) = (\alpha_X + \alpha_Z)/2$, дается выражением

$$\delta_m = \arcsin[1 + \exp(\Delta\alpha d/2)]^{-1/2}. \qquad (4.4.14)$$

При условии $0 < \Delta\alpha d \ll 2$ имеем $\delta_m \approx \pi/4$, а условию $\Delta\alpha d > 4$ соответствует малое значение $\delta_m \approx \exp(-\Delta\alpha d/4)$. При $\Delta\alpha < 0$ и $|\Delta\alpha| d > 4$ имеем $\delta_m \approx \pi/2 - \exp(-|\Delta\alpha| d/4)$. Зависимость (4.4.13) точно соответствует эксперименту для собственных полос ИК поглощения и примесных полос электронного поглощения разной интенсивности с $\Delta\alpha > 0$ и $\Delta\alpha < 0$ в одноосных ЖК [807—809, 812]. Зависимость (4.4.13) является чисто макроскопической и не содержит каких-либо предположений о локальном поле световой волны. Поправки на локальное поле становятся необходимыми при анализе взаимосвязи формы графика $\alpha(\delta)$ с ориентационным порядком молекул и ориентацией момента перехода относительно молекулярной системы координат.

При $\Delta\alpha d \ll 1$ из (4.4.13) следует выражение

$$\alpha(\delta) = \alpha_Z - \Delta\alpha\sin^2\delta, \qquad (4.4.15)$$

не зависящее от толщины ячейки. Для одноосных ЖК подстановка сюда выражений (3.6.4), (3.6.38) при $G = 0$ и использование приближения ориентированного газа дает зависимость

$$F(\delta) = \frac{F}{3}[1 + 2SS_\beta S_\delta], \qquad (4.4.16)$$

аналогичную примененной в работе [810]. Здесь $S_\delta = (3\cos^2\delta - 1)/2$ и $F(\delta) = \text{Const}$ либо при $\beta = \beta_M$, либо при $\delta = \beta_M$. С учетом (4.4.13) и поправок на локальное поле и оптическую анизотропию среды в (3.6.4), (3.6.38) условие $\alpha(\delta) = \text{Const}$ реализуется в одноосных ЖК для молекулярных переходов, составляющих с продольной осью молекулы угол

$$\beta_c \approx \beta_M - \frac{g_1 - 1}{S\sqrt{2}(g_1 + 2)}, \qquad (4.4.17)$$

где поправка g_1 дается выражением (3.6.52). При типичных значениях $g_1 = 1.5$ и $S = 0.6$ для ЖК типа 5CB [312, 315, 317] отсюда получаем $\beta_c = 45°$ вместо $54.7°$ в приближении ориентированного газа $g_1 = 1$ [810—812].

Если положение максимумов ω_{mj} поляризованных полос $\alpha_j(\omega)$ собственного или примесного поглощения ЖК зависит от поляризации j (X, Y, Z) световой волны, а форма полос не зависит от поляризации, то при распространении света вдоль оси индикатрисы Y и поляризации

под углом δ к оси Z максимум поглощения этой волны находится на частоте [807]

$$\omega_{m\delta} = \frac{N\omega_{mZ}\exp(-\Delta\alpha d)\cos^2\delta + \omega_{mX}\sin^2\delta}{N\exp(-\Delta\alpha d)\cos^2\delta + \sin^2\delta}, \qquad (4.4.18)$$

где $N = \alpha_Z/\alpha_X$, $\alpha_j = \alpha_j(\omega_{mj})$ и $\Delta\alpha = \alpha_Z - \alpha_X$. Угол δ_n, соответствующий условию $\omega_m(\delta_n) = (\omega_{mX} + \omega_{mZ})/2$, дается выражением

$$\delta_n = \arcsin\left[1 + \frac{1}{N}\exp(\Delta\alpha d)\right]^{-1/2}. \qquad (4.4.19)$$

Для полос первого типа с $\Delta\alpha > 0$ и $\exp(\Delta\alpha d) \gg N$ получаем $\delta_n \approx \sqrt{N}\exp(-\Delta\alpha d/2)$, а для полос второго типа с $\Delta\alpha < 0$ и $N\exp(|\Delta\alpha|d) \gg 1$ имеем $\delta_n \approx \pi/2 - N^{-1/2}\exp(-|\Delta\alpha|d/2)$. Отсюда следуют жесткие требования к совершенству поляризаторов и точности их установки по осям эллипсоида рефракции для получения надежных значений ω_{mj}. Малое отклонение оси поляризатора от оси Z (X) приводит к заметному смещению наблюдаемого значения ω_m от действительной величины ω_{mZ} (ω_{mX}) в сторону ω_{mX} (ω_{mZ}) для полос первого типа (второго типа).

Для одноосных ЖК с учетом (3.6.50) и использованием параметров

$$\overline{\omega}_m = \frac{1}{3}(\omega_{m\parallel} + 2\omega_{m\perp}) + \frac{2}{3}U(\omega_{m\parallel} - \omega_{m\perp}),$$

$$a = \frac{3(\omega_{m\parallel} - \overline{\omega}_m)(\overline{\omega}_m - \omega_{m\perp})}{2(\omega_{m\parallel} - \omega_{m\perp})} \qquad (4.4.20)$$

и $q = g_1\exp(\Delta\alpha d)$ можно преобразовать (4.4.18) к виду

$$\omega_{m\delta} = \overline{\omega}_m + \frac{a|(q+2)\cos^2\delta - q|}{q(1-U) + |1 - q + (q+2)U|\cos^2\delta}. \qquad (4.4.21)$$

Условие $\omega_{m\delta} = \overline{\omega}_m$ реализуется при $\delta = \delta_c = \arccos[q/(q+2)]^{1/2}$. Формула (4.4.21) хорошо описывает экспериментальную зависимость $\omega_m(\delta)$ для полос примесного поглощения в ЖК матрицах с большим и малым двулучепреломлением [808, 809].

4.4.3. Определение параметров порядка

Подстановка выражений d_{jj} (П4.20) в (4.4.5) дает

$$N_X g_X = 1 - U + B, \quad N_Y g_Y = 1 - U - B,$$
$$N_Z g_Z = 1 + 2U. \qquad (4.4.22)$$

При планарной ориентации молекул с плоскостью XZ, лежащей в плоскости подложки, отсюда следует

$$U = \frac{1}{2}(N_Z g_Z - 1), \quad B = N_X g_X + \frac{1}{2}(N_Z g_Z - 3), \qquad (4.4.23)$$

а при гомеотропной ориентации с плоскостью XY в плоскости подложки

$$U = 1 - \frac{1}{2}(N_X g_X + N_Y g_Y), \quad B = \frac{1}{2}(N_X g_X - N_Y g_Y). \qquad (4.4.24)$$

При известных значениях углов β, φ (или параметров S_β, $G_{\beta\varphi}$) для двух моментов переходов из этих выражений можно найти все параметры порядка S, G, R, C (1.6.1). Для известных термотропных двуосных нематиков выполняется неравенство $(n_Y - n_X) \ll (n_Z - n_{XY})$ [50], вследствие чего можно принять $g_X \approx g_Y$, а высокая точность современных методов измерения разности $N_X - N_Y$ [784, 785] позволяет исследовать тонкие особенности изменения параметров порядка при фазовых переходах I—$N_{b1(2)}$ и $N_{u1(2)}$ — $N_{b1(2)}$ (п. 1.6.1).

В холестерических ЖК при доступном измерению дихроичном отношении N_X определение всех параметров порядка (1.6.1) возможно при использовании четырех полос поглощения с известной ориентацией моментов переходов. То же относится к смектикам C, C* при использовании дихроичного отношения N_Y. Интерпретация известных экспериментов по собственному или примесному поглощению смектиков C, C* предполагает одноосность этих фаз [575, 804—806, 810] или расположение молекул в плоскости X_1Z_1 с отсутствием корреляции в изменении углов Эйлера θ и ψ [811] наряду с приближением ориентированного газа, характерным для всех работ. Последнее проявляется в различии значений $U_{1i} < U_{2i}$, измеренных для молекулярных переходов с $\beta \geq 0$ на образцах с планарной (U_{1i}, текстура «book-shelf») и гомеотропной ориентацией молекул (U_{2i}, распространение света вдоль оси Z_1) [802]. Это соответствует следствиям формул (3.6.53) при $\Delta f = [f_Z - f_{X(Y)}] < 0$. Другим следствием приближения ориентиро-

ванного газа является наблюдаемое неравенство $U_{1i}(\beta = 0) < U_{1i}(\beta = 90^\circ)$ [806], которое вытекает из (3.6.53) и (3.6.54) при $\Delta f < 0$. Наконец, заметное различие параметра порядка $S^*_{1p}(\nu = 1514\ \text{см}^{-1}) > S^*_{1p}$ $(1542\ \text{см}^{-1}) > S^*_{1p}$ $(1608\ \text{см}^{-1})$ для близких по частоте молекулярных переходов с одинаковой поляризацией [806] является следствием смешивания молекулярных возбуждений за счет эффектов локального поля (п. 3.7.6) и соответствует тому же, наблюдаемому в одноосных низкомолекулярных нематиках [316, 317, 623] и сегнетоэлектрических гребнеобразных полимерах [624]. Эти факты указывают на реальное проявление анизотропии локального поля в спектральных свойствах смектиков C, C* и необходимость ее корректного учета при исследованиях таких ЖК оптическими и спектральными методами.

4.4.4. "Магические" конусы

При фиксированной температуре мезофазы параметры U и B зависят от ориентации момента перехода $\boldsymbol{d}$ относительно молекулярных осей и могут обращаться в нуль для континуума направлений $\boldsymbol{d}$. В молекулярной системе (x, y, z) с использованием формул (П4.8) и (П4.22) уравнение $U = 0$ можно записать в виде

$$S_x x^2 + S_y y^2 + S_z z^2 = 0, \qquad (4.4.25)$$

где $S_i = S_{ZZ,ii}$. Из трех параметров S_i два имеют одинаковый знак. Обозначая их абсолютные значения как S_u и S_v, с учетом $\Sigma_i S_{ZZ,ii} = 0$ получаем из (4.4.25) уравнение

$$S_u u^2 + S_v v^2 - (S_u + S_v) w^2 = 0, \qquad (4.4.26)$$

которое является уравнением эллиптического конуса с вершиной в начале координат и осью w. В сечении, перпендикулярном оси w и отстоящем от начала координат на расстоянии $c = \pm(S_u + S_v)^{-1/2}$, направляющей кривой конуса будет эллипс с полуосями $a = (S_u)^{-1/2}$ и $b = (S_v)^{-1/2}$. Углы β_u и β_v, определяющие половину апертуры конуса, даются выражениями

$$\beta_u = \operatorname{arctg}(1 + S_v/S_u)^{1/2},$$
$$\beta_v = \operatorname{arctg}(1 + S_u/S_v)^{1/2}. \qquad (4.4.27)$$

Для всех направлений $\boldsymbol{d}$, лежащих на этом "магическом" конусе $C_U(xyz)$, выполняется $U = 0$. Диагонали $|u| = |v| = |w|$ лежат на

конусе $C_U(xyz)$ и соответствуют значениям $S_\beta = G_{\beta\varphi} = 0$. Для одноосных молекул с осью $z = w$ и $S_u = S_v$ круговой конус $C_U(xyz)$ имеет половинный угол апертуры $\beta = \beta_M \approx 54.74^\circ$.

Форма конуса $C_U(xyz)$ не зависит от макроскопической двуосности молекулярного упорядочения и задается параметрами S и G в одноосных и двуосных нематиках с двуосными молекулами. Форма конуса $C_U(xyz)$ изменяется при изменении температуры мезофазы и соотношения параметров S_u и S_v. Кроме того, для отдельных объектов возможна смена знака одного из параметров S_i в (4.4.25) с изменением температуры мезофазы, поскольку зависимость G(S) имеет немонотонный характер (см. рис. 1.9). Этому будет соответствовать смена направления оси w с одной из осей системы (x, y, z) на другую. Например, при $S > G > 0$ компонентах $S_x = -(S - G)/2$, $S_y = -(S + G)/2$ и $S_z = S$ имеем $u = x$, $v = y$, $w = z$. Возрастание G при снижении S сопровождается увеличением полуоси a и обращением ее в бесконечность при $G = S$, когда конус $C_U(xyz)$ вырождается в две взаимно перпендикулярные плоскости, пересекающиеся по оси x и составляющие углы $\beta_c = \pm 45^\circ$ с осью z. Переход к неравенству $G > S$ сопровождается трансформацией этих плоскостей в конус $C_U(xyz)$ с осями $u = x$, $v = z$, $w = y$ и полуосями эллипса $a \gg b$. Каждой точке внутри ориентационного треугольника $G(S)$ на рис. 1.9 соответствует свой "магический" конус $C_U(xyz)$, а диагонали $|x| = |y| = |z|$ октантов молекулярной системы координат — линии пересечения всех этих конусов.

Второй "магический" конус $C_B(xyz)$ направлений $\boldsymbol{d}$ соответствует равенству $B = 0$, которое с использованием формул (П4.8), (П4.12) и (П4.22) можно записать в виде

$$(R - C)x^2 + (R + C)y^2 - 2Rz^2 = 0. \qquad (4.4.28)$$

Из коэффициентов $(R - C)$, $(R + C)$ и $(-2R)$ два имеют одинаковые знаки. Обозначая их абсолютные значения как Q_u и Q_v, можно переписать уравнение (4.4.28) в следующем виде:

$$Q_u u^2 + Q_v v^2 - (Q_u + Q_v) w^2 = 0, \qquad (4.4.29)$$

аналогичном (4.2.26). В отличие от конуса $C_U(xyz)$ форма конуса $C_B(xyz)$ определяется только соотношением между параметрами двуосного ориентационного порядка R и C, а каждой температурной точке

двуосного нематика соответствует свой конус $C_B(xyz)$. Конусы $C_U(xyz)$ и $C_B(xyz)$ являются независимыми и пересекаются по диагоналям $|x| = |y| = |z|$ молекулярной системы координат. Наблюдение $B \approx 0$ в одной температурной точке для одной из полос поглощения еще не свидетельствует об отсутствии двуосности ориентационного упорядочения молекул и может быть связано с ориентацией соответствующего момента перехода $\boldsymbol{d}$ параллельно одной из образующих конуса $C_B(xyz)$ для данной температуры ЖК. Для исследования двуосности молекулярного упорядочения оптимальными будут полосы поглощения, для которых моменты переходов $\boldsymbol{d}$ максимально отклонены от образующих конуса $C_B(xyz)$, т.е. характеризуются углами β, $\varphi = 0$ и 90°.

Можно определить еще два "магических" конуса $C_{U-B}(xyz)$ и $C_{U+B}(xyz)$ направлений $\boldsymbol{d}$, для которых выполняются соответственно условия $U - B = 0$ и $U + B = 0$. С использованием формул (П4.8) и (П4.12) условие $U - B = 0$ ($d_{XX} = 1/3$) запишется в виде

$$(S - R - G + C)x^2 + (S - R + G - C)y^2 - 2(S - R)z^2 = 0, \qquad (4.4.30)$$

а условие $U + B = 0$ ($d_{YY} = 1/3$) — в виде

$$(S + R - G - C)x^2 + (S + R + G + C)y^2 - 2(S + R)z^2 = 0. \qquad (4.4.31)$$

Переход от этих уравнений к соответствующим им уравнениям вида (4.4.29) для конусов $C_{U-B}(xyz)$ и $C_{U+B}(xyz)$ проводится аналогично изложенному выше. Конусы $C_{U-B}(xyz)$ и $C_{U+B}(xyz)$ пересекаются между собой и с конусами $C_U(xyz)$ и $C_B(xyz)$ по диагоналям $|x| = |y| = |z|$ молекулярной системы координат.

Глава 5

ИЗМЕНЕНИЯ КОНФОРМАЦИИ, ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

5.1. Конформация молекул и силы осцилляторов молекулярных переходов

Изменение конформации молекул влияет на частоту, форму и амплитуду молекулярных колебаний, ориентацию моментов переходов в молекулярной системе координат, силы осцилляторов этих переходов и смешивание молекулярных переходов. То же относится к электронным переходам. Далее будут рассматриваться только колебательные или электронные переходы, чувствительные к π-электронному сопряжению фрагментов молекулярного остова. Силы осцилляторов $F_k\{\varphi\}$ этих переходов зависят от углов $\varphi(\varphi_1,\ldots,\varphi_N)$ внутреннего вращения фрагментов, а коэффициенты поглощения соответствующих им спектральных полос являются чувствительными индикаторами конформационного состояния молекулярного ансамбля. В анизотропной молекулярной среде в общем случае имеется корреляция между конформационным состоянием молекул и анизотропией их ориентационного распределения. Тогда для двуосного нематика или смектика орторомбической симметрии вместо выражений (4.4.3) имеем

$$\langle F\{\varphi\} d_{jj}(\Omega) \rangle = \frac{Cn_{bj}}{\rho f_{bj}^2} D_j \quad (j = X, Y, Z), \qquad (5.1.1)$$

где скобки $\langle \ldots \rangle$ означают усреднение по молекулярному ансамблю с функцией распределения $f(\varphi, \Omega)$ (1.3.27) для нематика или с функцией распределения $f(\varphi, \Omega, Z)$ типа (1.4.6) для смектика. При использовании интегральных коэффициентов поглощения α_j для собственных или примесных полос вместо интегральных оптических плотностей D_j в (5.1.1) следует отношение C/ρ заменить отношением $2c/\pi\omega_p^2$, где c — скорость света в вакууме. В этом случае правая часть формулы (5.1.1) не содержит неопределенных параметров. Покомпонентное суммирование обеих частей (5.1.1) дает

$$F \equiv \langle F\{\varphi\} \rangle = \frac{C}{\rho} \sum_j \frac{n_{bj}}{f_{bj}^2} D_j, \qquad (5.1.2)$$

здесь усреднение проводится с функцией конформационного распределения молекул $f(\varphi)$ (1.3.29) для нематика или с функцией $f(\varphi)$ для смектика, полученной из $f(\varphi, \Omega, Z)$ интегрированием по переменным Ω и Z. В изотропной фазе это выражение переходит в следующее:

$$F_i \equiv \langle F\{\varphi\} \rangle_i = \frac{3Cn_{bi}}{\rho_i f_{bi}^2} D_i, \qquad (5.1.3)$$

где усреднение проводится с функцией распределения для изотропной фазы $f_i(\varphi)$, которая отличается от $f(\varphi)$ в упорядоченных фазах. Величина F не зависит непосредственно от пространственного упорядочения молекул и является индикатором конформационного состояния молекулярного ансамбля и (или) особенностей анизотропных межмолекулярных взаимодействий вследствие наличия перекрестных по переменным φ, Ω и Z слагаемых, входящих в $f(\varphi, \Omega)$ или $f(\varphi, \Omega, Z)$. Исследование особенностей изменения F при взаимосогласованном характере молекулярных и структурных превращений в ЖК требует поляризационных измерений при корректном учете оптической анизотропии среды и анизотропии локального поля. Использование интенсивности полос собственного электронного поглощения ЖК осложняется необходимостью исследования сверхтонких образцов [575—579], спектральным положением этих полос в УФ области, отсутствием информации об их поляризации, а также отсутствием данных по фоновым значениям показателей преломления $n_{bi,j}$ в (5.1.2) и (5.1.3). Более удобно использовать примесные молекулы с известной электронной структурой и поглощением в области прозрачности матрицы, с широкими возможностями варьирования их формы, химической структуры, числа актуальных конформационных степеней свободы и спектральных свойств.

Взаимосвязь величины F с параметрами конформационного состояния ансамбля $f^{(n)}_{q_1 \cdots q_N}$ (п. 1.2) устанавливается разложением функции $F\{\varphi\}$ в N-кратный ряд Фурье, подобный (1.2.21), с последующим усреднением по ансамблю с функцией распределения (1.2.21). Число, тип, величины и знаки отличных от нуля коэффициентов разложения $F^{(n)}_{q_1 \cdots q_N}$ определяются симметрией молекулы или рассматриваемого фрагмента, типом и формой нормального колебания (типом электронного перехода). Для многоатомных низкосимметричных мезогенных молекул последовательный расчет частот и форм нормальных колебаний с учетом π-электронного сопряжения молекулярных фрагментов достаточно сложен и проведен в рамках валентно-оптической схемы лишь для отдельных объектов [87, 814, 815]. Более подробно изучена

зависимость $F(\varphi)$ для ИК полос отдельных характеристических колебаний и электронных переходов в мезогенных молекулах с одной актуальной степенью свободы внутреннего вращения для фрагментов, связанных π-сопряжением. Для характеристических нормальных колебаний бифенила с симметрией B_{2u} и частотами $\nu = 700 \div 980$ см$^{-1}$ [79, 104], поляризованных нормально плоскостям фенильных колец и не зависящих от их сопряжения, в формуле типа (1.2.6) для F отличны от нуля только коэффициенты $F_{0,1}$ [104]. Это позволило определить величину $f_1 = Q_1 = \langle \cos\varphi \rangle$ и эффективное значение $\overline{\varphi}_1 = \arccos Q_1 \approx 37°$ для бифенила в изотропном растворе [104], а также исследовать зависимость $\overline{\varphi}_1$ от внешнего давления для той же системы [816].

При π-электронно-донорном или акцепторном *пара*-замещении бифенила поляризация π-электронной системы молекулы в основном электронном состоянии (мезомерный эффект заместителя [41]) приводит к появлению дипольного момента $\mu_\pi(l)$ π-системы (мезомерного момента), линейно зависящего от длины l цепи сопряжения. При переходе от замещенного бензола к замещенному бифенилу приращение μ_π зависит от угла φ закрутки фенильных колец (рис. 1.4) [41]

$$\Delta\mu_\pi = \Delta\mu_\pi(\max)\cos^2\varphi. \qquad (5.1.4)$$

Характеристическое валентное колебание связи С—С между фенильными кольцами с частотой $\nu = 1287$ см$^{-1}$ сопровождается изменением длины цепи сопряжения и величины $\Delta\mu_\pi$, а интенсивность соответствующей полосы ИК поглощения становится индикатором конформационного состояния молекул [103, 563, 817, 818]. При определяющем вкладе производной $\partial\Delta\mu_\pi/\partial l$ в изменение полного дипольного момента $\partial\Delta\mu/\partial l$ бифенильного фрагмента в сравнении с вкладом $\partial\Delta\mu_\sigma/\partial l$ σ-электронов выполняется пропорциональность $F \sim \langle (\partial\Delta\mu/\partial l)^2 \rangle \sim Q_4$ [103], тогда как при сравнимых вкладах этих производных величина F зависит от параметров $Q_{2,4}$. По изменению интенсивности данной ИК полосы было установлено различие эффективных значений $\overline{\varphi}_4$ в изотропной, нематической и смектической А фазах гомологов ряда nCB [103], а также различие конформационного состояния молекул nOCB в полиморфных кристаллических модификациях (конформационный полиморфизм) [563]. Следует отметить, что в работах [563, 815, 817, 818] анализировались относительные интенсивности полос неполяризованного ИК поглощения поликристаллов исследуемых соединений или неориентированных образцов ЖК. В отличие от би-

фенила, для его мезогенных производных nCB и nOCB угол φ между фенильными кольцами в кристалле существенно зависит от длины гибких концевых цепей, влияющих на характер упаковки молекул [819, 820]. Для разных гомологов одного ряда переход мезофаза — кристалл может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением φ [106, 107, 817, 819, 820], причем достаточно обычным для мезогенных соединений является наличие нескольких типов конформеров в одной полиморфной кристаллической модификации.

В мезогенных молекулах с π-сопряженными фрагментами изменение сопряжения, вызванное относительным поворотом фрагментов вокруг соединяющих их одинарных связей, существенно влияет на длинноволновые $\pi \to \pi^*$ и $n \to \pi^*$ переходы, лежащие в видимой области спектра [91, 92]. Относительное изменение сил осцилляторов этих переходов гораздо более чувствительно к изменению φ, чем положение максимумов соответствующих полос поглощения. Квантово-химический расчет электронных спектров MBBA [562] показывает, что для наиболее длинноволнового электронного $\pi \to \pi^*$ перехода и близкого к нему более коротковолнового $n \to \pi^*$ перехода, поляризованных вдоль длинной оси молекулярного остова (рис. 1.4), выполняются соответственно зависимости $F_{\pi\pi}(\varphi) = a_{\pi\pi}\cos^2\varphi_2$ и $F_{n\pi}(\varphi) = a_{n\pi}\sin^2\varphi_2$, причем $a_{\pi\pi} + a_{n\pi} \approx \text{Const}$. По относительной интенсивности полос дублета или абсолютной интенсивности $\pi \to \pi^*$ полосы (при соответствующей нормировке) можно исследовать зависимость величины $Q_2 = \langle \cos^2\varphi_2 \rangle$, или параметра $\overline{\varphi}_2$ в мезогенных производных азометинов, от фазового состояния среды [562] или электронной природы концевых заместителей [40, 821, 822]. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Для молекул с одной актуальной степенью свободы внутреннего вращения при наличии симметрии $F(\pm\varphi) = F(\varphi \pm \pi)$ можно записать

$$F(\varphi) = F_0 + F_2\cos^2\varphi + \ldots = F_2(b + \cos^2\varphi + \ldots), \qquad (5.1.5)$$

где величина $F_0 = F(\varphi = \pi/2)$ соответствует отсутствию π-сопряжения фрагментов. После усреднения по молекулярному ансамблю получаем эмпирическую формулу [823, 824]

$$Q_2 = \langle \cos^2\varphi \rangle = \frac{F - F(\pi/2)}{F(0) - F(\pi/2)}, \qquad (5.1.6)$$

которая при $F(\pi/2) = 0$ переходит в известную формулу Брауде [91, 92]. Они обе широко используются для определения значения φ (фактически — $\overline{\varphi}_2$) из спектральных данных растворов без учета

конформационной статистики молекул. Формулу (5.1.6) можно использовать и в ЖК фазах при корректном определении F по (5.1.2). При малых φ и заметных коэффициентах $F_n (n > 2)$ для отдельных объектов пренебрежение следующими членами разложения (5.1.5) может оказаться недостаточно точным, что согласуется с экспериментальными выводами работы [824]. Однако для большинства типичных молекул с внутренним вращением (бифенила, стильбена, бензилиденанилина и др.), или молекулярных фрагментов, входящих в ароматический остов мезогенных молекул, формула (5.1.5) является хорошим приближением во всей области изменения φ [91, 92].

5.1.1. Молекулярная упорядоченность в ЖК и силы осцилляторов переходов

Изменение фазового состояния ЖК или молекулярной упорядоченности в пределах одной фазы, сопровождаемое изменением плотности ρ и молекулярной упаковки, проявляется в изменении параметров $Q_q = \langle \cos^q\varphi \rangle$, весьма чувствительных к этим факторам ([816] и табл. 1.8). Кроме того, изменение Q_q отражает изменение молекулярных свойств и межмолекулярных взаимодействий, влияющих на степень упорядоченности молекул и термодинамические свойства мезофазы. Эту взаимосвязь конформационного состояния молекул с их макроскопической упорядоченностью можно интерпретировать как взаимодействие скалярного параметра конформационного состояния ЖК $Q_2 \equiv Q$ с параметрами макроскопической ориентационной и трансляционной упорядоченности ЖК [80, 81]. Для одноосных нематиков и смектиков А в качестве последних выступают тензорный нематический параметр порядка S_{ik} (1.1.2) и комплексный смектический параметр порядка $\psi = \psi\exp(i\Phi)$ [1]. Инвариантные члены взаимодействия в низшем порядке пропорциональны произведениям $Q\mathrm{Sp}(S^2)$ и $Q\psi^2$, а соответствующие добавки к плотности свободной энергии ЖК даются выражением [81]

$$\Delta\Phi_{SQ} + \Delta\Phi_{\psi Q} = -\Delta Q(\lambda_1 S^2 + \lambda_2\psi^2), \qquad (5.1.7)$$

где $\Delta Q = Q - Q_i$; $\lambda_{1,2}$ — константы взаимодействия. Молекулярный вклад в энергию мезофазы, связанный с изменением ΔQ, имеет вид

$$\Delta\Phi_Q = (\Delta Q)^2/2\chi_Q, \qquad (5.1.8)$$

где χ_Q — восприимчивость молекулярного ансамбля к изменению Q. Минимизация суммы этих слагаемых относительно ΔQ дает

$$Q = Q_i + \chi_Q(\lambda_1 S^2 + \lambda_2 \psi^2). \qquad (5.1.9)$$

Эта формула описывает зависимость $Q_2(S)$ и $Q_4(S)$ в нематической фазе MBBA [80, 825] и nCB [80, 103], а также качественно соответствует изменению конформационного состояния молекул 8CB [103] и TBBA [826] при переходе N—A. Квадратичная зависимость ΔQ от S и ψ следует также из зависимости $\Delta Q(\rho)$ [816] и квадратичной зависимости $\Delta\rho = \rho - \rho_i$ от S и ψ [179, 353, 827]. При наличии в молекуле нескольких степеней свободы внутреннего вращения и корреляции в изменении углов $\varphi\{\varphi_1, \ldots, \varphi_N\}$ скалярные параметры конформационного состояния ЖК $f^{(n)}_{q_1 \ldots q_N}$ в первом приближении зависят от S и ψ аналогично (5.1.9). Формулы (5.1.7) и (5.1.9) отражают взаимосвязь молекулярного и макроскопического уровней структурной организации мезофазы как взаимодействие соответствующих им параметров упорядоченности.

Для молекулярных переходов, у которых сила осциллятора F (5.1.6) линейно зависит от параметра Q, из (5.1.9) следует универсальная зависимость [283, 318]

$$F = F_i(1 + \varkappa_1 S^2 + \varkappa_2 \psi^2 + \ldots), \qquad (5.1.10)$$

вид которой в первом приближении сохраняется и для молекул с несколькими степенями свободы внутреннего вращения. Эта зависимость не связана с конкретным типом межмолекулярных взаимодействий или конкретными причинами изменения конформационного состояния молекул при их структурном упорядочении. Для разных переходов параметры $\varkappa_{1,2}$ могут быть как положительны, так и отрицательны. Для одноосного ЖК из (5.1.2) следует

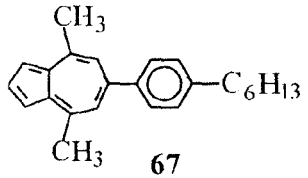
$$F = \frac{C}{\rho}\left(\frac{n_{b\parallel}}{f^2_{b\parallel}} D_\parallel + 2\frac{n_{b\perp}}{f^2_{b\perp}} D_\perp\right). \qquad (5.1.11)$$

Отсюда видно, что измеряемое значение F существенно зависит от оптической анизотропии ЖК и анизотропии локального поля, которые могут заметно различаться для полос собственного поглощения ЖК и полос примесного поглощения в разных матрицах.

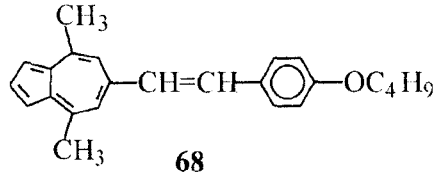
5.1.2. Сравнение с экспериментом

Проверка (5.1.10) проводилась для длинноволновых собственных электронных полос поглощения ЖК 8OCB [318], 5CB и MBBA [828], а также полос поглощения красителей в нематических матрицах [283, 321, 448]. Для длинноволнового электронного перехода 8OCB зависимость (5.1.10) с $\varkappa_1 = 0.6$ выполняется во всем интервале нематической фазы [318], а значение $F(S = 0)$, полученное экстраполяцией линейной зависимости $F(S^2)$, совпадает с F_i. В смектической A-фазе 8OCB систематическое отклонение F от значений $F(S^2)$, экстраполированных из нематической фазы, соответствует величине $\varkappa_2 > 0$, а непрерывное изменение F в точке перехода N—A отражает непрерывный характер этого перехода и малую величину ψ в смектической A-фазе [12]. Для длинноволновых электронных переходов, отмеченных ЖК, наблюдаемые значения $\varkappa_{1,2} > 0$ свидетельствуют, с учетом (5.1.6), о росте параметра Q с ростом ориентационной и трансляционной упорядоченности молекул.

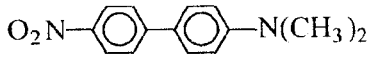
В отличие от рассмотренных выше ЖК с большой оптической анизотропией, использование примесных молекул красителей в нематических матрицах с предельно малым двупреломлением и изотропным тензором локального поля позволяет непосредственно связать наблюдаемые изменения F (5.1.11) с компонентами оптической плотности D_j. Такое исследование было проведено для представленных ниже красителей [283, 321]



67

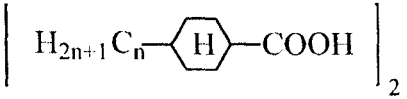


68



69

в нематической матрице 5



5

В ароматическом остове этих красителей имеется соответственно 1, 2 и 3 одинарных связи, вокруг каждой из которых вращение фрагментов остова изменяет их π-электронное сопряжение, а также частоты, поляризацию и силы осцилляторов электронных переходов.

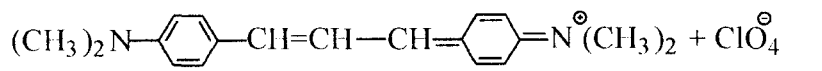
Таблица 5.1

Толщины образцов d, концентрации примесных молекул c красителей 9 и 67—69 в нематических матрицах 5 и 5CB, положения максимумов λ_{max}, коэффициент экстинкции $\varepsilon_i(\lambda_{max})$, угол $\beta(\lambda = \lambda_{max})$ наклона момента перехода к продольной оси молекулярного остова, экстраполированные к $S = 0$ значения F_{extr}/C, экспериментальные значения F_i и параметры $\varkappa_1$ в (5.1.10) для электронных переходов этих красителей [283, 321, 448]

Краситель	Матрица	d, мкм	c, моль/л	λ_{max}, нм	$\varepsilon_i(\lambda_{max})$, 10^3 л/(моль·см)	β, град	F_{extr}/C	F_i/C	$\varkappa_1$
67	5	43	0.029	355	6.09	17	1.98	1.91	−0.454
		43	0.029	373	4.71	0	1.54	1.48	−0.291
		68	0.137	565	0.34	54	0.76	0.76	0
68	5	18	0.020	340	26.37	12	2.49	2.45	−0.689
		18	0.020	404	21.98	0	2.00	2.04	−0.425
		68	0.140	590	0.44	35	1.07	1.07	0.216
69	5	70	0.010	395	20.71	0	3.56	3.67	−0.886
68	5CB	28	0.021	407	—	0	3.81	3.68	−0.367
		28	0.134	580	—	40	0.49	0.48	0.248
9	5CB	50	0.0027	735	—	0	0.83	0.84	0.333

Спектральные характеристики электронных полос поглощения этих красителей в матрицах 5 и 5CB представлены в табл. 5.1.

Длинноволновая полоса электронного поглощения молекул **67** и **68** в видимой области спектра представляет собой плавную огибающую серии неразрешенных вибронных полос, относящихся к первому электронному переходу замещенного азулена **51**, значительно возмущенному заместителями в *пара*-положении. При переходе от **51** к **67** и **68** эта полоса смещается батохромно соответственно на 17 и 42 нм. Ее интенсивность при переходе от **51** к **67** изменяется меньше, чем при переходе от **67** к **68**. Существенно, что в ряду **51**—**67**—**68** изменяется и ориентация момента вибронного перехода, соответствующего максимуму длинноволновой полосы. Удлинение цепи сопряжения в этом ряду приводит к сильному возрастанию коэффициентов экстинкции $\varepsilon_i(\lambda_{max})$ более коротковолновых полос, для которых моменты переходов направлены вдоль длинной оси молекулярного остова и цепи сопряжения его фрагментов. Следовательно, обе пары коротковолновых полос в **67** и **68** можно отнести к возбуждениям π-электронной системы всего ароматического остова. Длинноволновая полоса **69** в нематической матрице **5** по положению и интенсивности согласуется с литературными данными [91, 257] для этого объекта в изотропных растворителях и идентифицируется как электронное возбуждение π-сопряженной системы всей молекулы, поляризованное вдоль ее длинной оси. Красители **67**, **68** и ионный краситель



9

были исследованы также в нематической матрице 5CB с большой анизотропией локального поля.

При определении F_i, F по формулам (5.1.3), (5.1.11) использовались только экспериментальные значения входящих в них величин. Для матрицы **5** макроскопический параметр порядка $S = \Delta\varepsilon/\Delta\varepsilon_{max}$ найден по показателям преломления $n_{\parallel,\perp}$ (λ = 589 нм) из аппроксимации $\Delta\varepsilon = (n_\parallel^2 - n_\perp^2)$ формулой $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{max}(1 - T/T_1)^\beta$ в температурном интервале $T_{NI} - T = 75\,^\circ$C с параметрами $\Delta\varepsilon_{max} = 0.216$, $T_1 - T_{NI} = 0.3\,^\circ$C и $\beta = 0.177$. Зависимости $F(S^2)$ для ряда полос красителей **67**—**69** в матрице **5** приведены на рис. 5.1. Для красителей **9** и **68** в матрице 5CB в (5.1.11) использовались экспериментальные значения S и компонент $L_{\parallel,\perp}$ из рис. 4.3. Зависимости $F(S^2)$ для полос красителей **9** и **68** в 5CB приведены на рис. 5.2.

Как видно из рисунков, для всех примесных систем во всем интервале нематической фазы зависимость $F(S^2)$ (5.1.10) выполняется независимо от природы электронных переходов (связанных с возбуждением отдельного молекулярного фрагмента или системы всех охваченных сопряжением фрагментов) и числа степеней свободы внутреннего вращения. Значения $F(S = 0)$, полученные экстраполяцией зависимостей (5.1.10), хорошо согласуются с экспериментальными значениями F_i в изотропной фазе. Для разных переходов одной примеси параметры $\varkappa_1$ различаются величиной и знаком, а корреляция между величинами $|\varkappa_1|$ и F_i отсутствует. Механизмы возмущения электронной структуры примесных молекул, обусловленные поляризационным индуктивно-резонансным взаимодействием возбужденных примесных молекул с матрицей [257], представляются в данном случае маловероятными. Для полос одного типа в разных молекулах с ростом числа степеней свободы внутреннего вращения фрагментов, охваченных сопряжением, наблюдается монотонное возрастание $|\varkappa_1|$. Параметры $\varkappa_1$ для одних и тех же переходов зависят от ЖК матрицы. Так, переход от матрицы **5** к матрице 5CB сопровождается снижением $|\varkappa_1|$ для полосы красителя **68** с λ_{max} = 404 нм, но возрастанием $\varkappa_1$ для полосы 590 нм того же красителя. Максимальные значения $|\varkappa_1| = 0.7 \div 0.9$

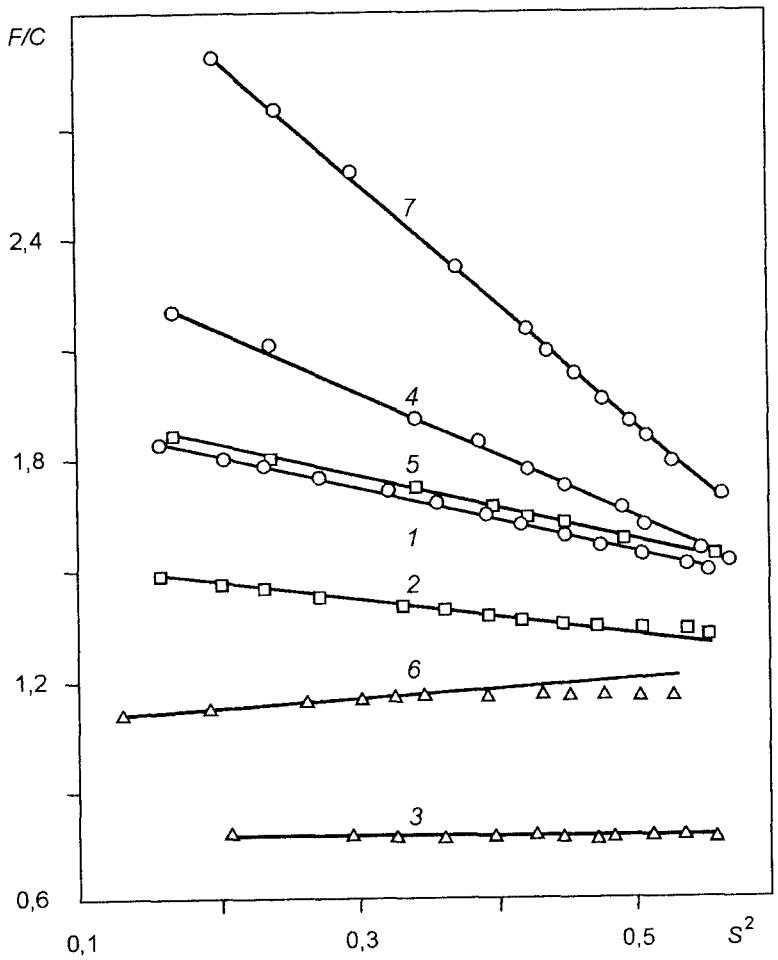


Рис. 5.1. Зависимости $F(S^2)$ для полос λ_{max} = 355 (*1*), 373 (*2*) и 565 нм (*3*) красителя **67**; λ_{max} = 340 (*4*), 404 (*5*) и 590 нм (*6*) красителя **68** и λ_{max} = 395 нм (*7*) красителя **69** в нематической матрице **5** [283].

для отдельных переходов в **68**, **69** свидетельствуют о существенном возмущении электронной структуры примесных молекул с внутренним вращением в ЖК матрицах и изменении ближних межмолекулярных корреляций при возникновении в системе дальнего ориентационного порядка.

Отмеченная выше корреляция между $\varepsilon_i(\lambda_{max})$ и длиной цепи сопряжения в молекулах **67**, **68** и отрицательные значения $\varkappa_1$ для тех же полос в ЖК показывают, что с ростом S наблюдается увеличение углов

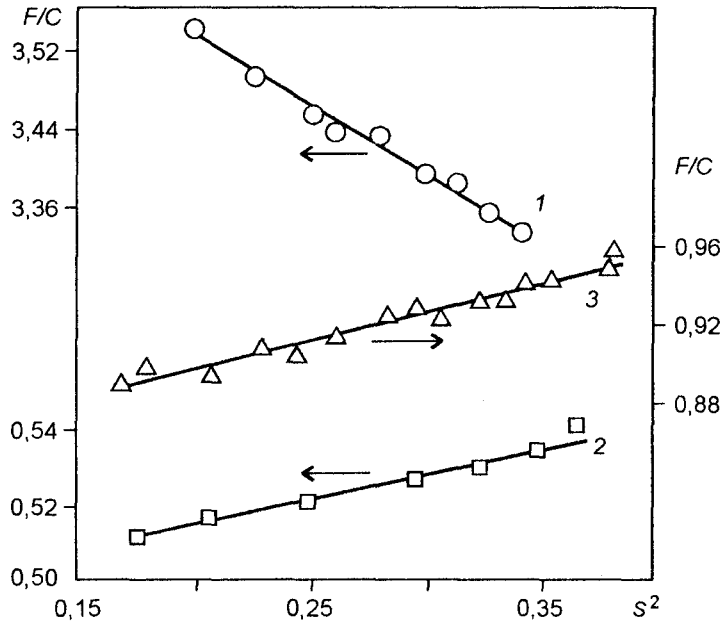


Рис. 5.2. Зависимости $F(S^2)$ для полос λ_{max} = 407 (*1*) и 580 нм (*2*) красителя **68** [321] и λ_{max} = 735 нм (*3*) красителя **9** в матрице *5*CB [448].

φ_k между сопряженными фрагментами **67**—**69** и снижение их сопряжения. Для красителей **67**, **68** это легко понять, исходя из пространственной структуры фрагментов их остова. Действительно, при отличном от нуля значении φ между азуленовым и фенильным (мостиковым CH = CH) фрагментами остова **67** (**68**) отклонение продольной оси z остова от директора **n** сопровождается увеличением поперечника остова в направлении нормали к плоскости z**n**, что соответствует сильному возмущению структуры матрицы. Минимизации этих стерических взаимодействий примесь—матрица соответствует снижение φ и уплощение молекулярного остова примеси, сопровождаемое ростом сопряжения фрагментов и соответственно величины F. В предельном случае $\varphi = 0$ и совпадении плоскости остова с плоскостью z**n** поперечник молекулы примеси в направлении нормали к этой плоскости минимален и не зависит от угла отклонения оси z остова от директора. В молекуле **69** концевой донорный фрагмент $N(CH_3)_2$ неплоский и минимизация энергии стерических взаимодействий примесь—матрица может достигаться в результате поворота данного фрагмента вокруг

связи, соединяющей его с фенильным кольцом. Такой поворот, как известно [91, 92], приводит к тем же спектральным изменениям, что и обнаруженные для этой молекулы в матрице **5**.

Наряду со стерическими взаимодействиями, ориентационная упорядоченность и конформация примеси зависят от вклада анизотропных дисперсионных взаимодействий примесь—матрица. Снижение φ сопровождается ростом продольной компоненты γ_{zz} и анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$ примесной молекулы, усилением анизотропного притяжения примесь—матрица и снижением энергии мезофазы. В реальных системах изменение конформационного состояния молекул при изменении их ориентационной упорядоченности определяется балансом вкладов анизотропных стерических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий. Если изменение углов φ_k слабо влияет на форму молекулы и энергию стерических взаимодействий примесь—матрица, то с ростом S следует ожидать снижения φ_k, усиления сопряжения молекулярных фрагментов и увеличения F для $\pi \to \pi^*$ переходов, как это отмечается для длинноволновых полос собственного поглощения ЖК 5CB, 8OCB, MBBA [318, 562, 828] и красителя **9** в матрице 5CB [448].

5.2. Анизотропия поглощения света молекулами с внутренним вращением в нематике

Изменение конформационного состояния молекул при фазовых переходах в ЖК и в пределах мезофазы сопровождается изменением интенсивности, положения и формы поляризованных компонент $\alpha_j(\nu)$ коэффициента поглощения или компонент $D_j(\nu)$ оптической плотности образца. Рассмотрим одноосный нематик с одноосными (или свободно вращающимися вокруг продольной оси) молекулами, которые имеют одну степень свободы внутреннего вращения с осью, параллельной длинной оси молекулы. В таком случае изменение φ не влияет на угол β ориентации момента перехода относительно этой оси и

$$d_{\parallel}(\theta) = \frac{1}{3}\,[1 + 2S_\beta P_2(\cos\theta)],$$

$$d_{\perp}(\theta) = \frac{1}{3}\,[1 - S_\beta P_2(\cos\theta)]. \qquad (5.2.1)$$

Подстановка формул (5.2.1) в (5.1.1) и (5.1.3) дает выражения

$$\frac{N_1 g_1 - 1}{N_1 g_1 + 2} = S_\beta \langle\, F(\varphi) P_2(\cos\theta)\,\rangle / F, \qquad (5.2.2)$$

$$N_2 g_2 = [F - S_\beta \langle\, F(\varphi) P_2(\cos\theta)\,\rangle]/F_i,$$

$$N_3 g_3 = [F + 2S_\beta \langle\, F(\varphi) P_2(\cos\theta)\,\rangle]/F_i,$$

которые обобщают формулы (3.6.51) при $G = 0$ и сводятся к ним при $F(\varphi) = \text{Const}$. Формулы (5.2.2), справедливые для полос собственного и примесного поглощения ЖК, показывают ошибочность распространенного в литературе утверждения, что использование дихроизма N_1 позволяет исключить зависимость сил осцилляторов молекулярных переходов от температуры и фазового состояния ЖК. При этом фактически измеряется параметр $S^* = \langle\, F(\varphi) P_2(\cos\theta)\,\rangle / F$, который может различаться для разных переходов с одинаковым значением угла β, но различной зависимостью $F(\varphi)$. Это свидетельствует еще об одной причине возможного различия значений дихроизма N_1 для полос поглощения с одинаковой поляризацией переходов в дополнение к смешиванию молекулярных возбуждений (п. 3.7.6).

В пределах мезофазы параметр S^* можно представить в виде

$$S^* = k(\Delta T) S,$$

где $k(\Delta T) > 1$ ($k < 1$) при симбатном (антибатном) изменении $F(\varphi)$ и $P_2(\cos\theta)$ для отдельной молекулы. Для полос поглощения красителей **67—69** с уменьшением F при возрастании S следует ожидать значений $k < 1$, что соответствует наблюдаемым низким значениям $S_p^*(\Delta T)$ (Σ — в обозначениях рис. 3 работы [283]) для этих полос, причем наиболее низкие значения S_p^* соответствуют полосе поглощения красителя **69** с максимальным отрицательным значением $\varkappa_1$ (табл. 5.1) [283]. Интересно отметить, что для электронных переходов примесных молекул **9**, **67—69** с $\beta = 0$ и сильной зависимостью $F(S)$ изменение $S_p^*(\Delta T)$ описывается универсальной зависимостью (2.8.1) во всем интервале нематической фазы [445—448]. Это может свидетельствовать о слабой температурной зависимости $k(\Delta T)$ для обсуждаемых полос.

С использованием принципа максимума информационной энтропии по экспериментальным значениям параметров

$$F = \frac{2c}{\pi\omega_p^2}\left(\frac{n_{b\parallel}}{f_{b\parallel}^2}\alpha_{\parallel} + 2\frac{n_{b\perp}}{f_{b\perp}^2}\alpha_{\perp}\right),$$

$$S_\beta \langle\, F(\varphi) P_2(\cos\theta)\,\rangle = \frac{2c}{\pi\omega_p^2}\left(\frac{n_{b\parallel}}{f_{b\parallel}^2}\alpha_{\parallel} - \frac{n_{b\perp}}{f_{b\perp}^2}\alpha_{\perp}\right) \qquad (5.2.3)$$

можно восстановить функцию распределения $f(\varphi, \theta)$ в следующем виде:

$$f(\varphi, \theta) = \frac{1}{Z(\lambda_{1,2})} \exp\left[\lambda_1 F(\varphi) + \lambda_2 F(\varphi) P_2(\cos\theta)\right], \qquad (5.2.4)$$

$$Z(\lambda_{1,2}) = \int d\varphi \sin\theta d\theta \exp\left[\lambda_1 F(\varphi) + \lambda_2 F(\varphi) P_2(\cos\theta)\right],$$

где параметры $\lambda_{1,2}$ находятся из системы уравнений

$$F = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_1}, \quad \langle F(\varphi) P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_2}.$$

При конкретном виде $F(\varphi)$ (5.1.5) отсюда получаем функцию

$$f(\varphi, \theta) = \frac{1}{Z(\lambda_P, \lambda_{PQ}, \lambda_Q)} \exp\left[\lambda_P P_2(\cos\theta) + \right.$$
$$\left. + \lambda_{PQ} P_2(\cos\theta)\cos^2\varphi + \lambda_Q \cos^2\varphi\right], \qquad (5.2.5)$$

аналогичную (1.4.6) с параметрами $\lambda_P = \lambda_2 F_0$, $\lambda_{PQ} = \lambda_2 F_2$, $\lambda_Q = \lambda_1 F_2$. Для полос примесного поглощения в (5.2.3) следует ω_p^2 заменить на $x\omega_p^2$, где x — концентрация примеси.

5.2.1. Форма полос поглощения примесных молекул с внутренним вращением в ЖК

Кроме интенсивности поглощения, конформационная статистика молекул существенно влияет на форму полос поглощения молекулярного ансамбля. Произвольная форма поляризованных компонент $\alpha_j(\nu)$ коэффициента поглощения ЖК характеризуется экспериментальными значениями интегральной интенсивности

$$\alpha_j = \int \alpha_j(\nu) d\nu \quad (j = \parallel, \perp, i), \qquad (5.2.6)$$

центра тяжести

$$\nu_j = \frac{1}{\alpha_j} \int \nu \alpha_j(\nu) d\nu \qquad (5.2.7)$$

и ограниченного числа нормированных центральных моментов

$$M_{nj} = \frac{1}{\alpha_j} \int [\nu - \nu_j]^n \alpha_j(\nu) d\nu \quad (n = 2, \ldots, N). \qquad (5.2.8)$$

Наилучшей аппроксимацией истинной формы $\alpha_j(\nu)$ при известных экспериментальных данных (5.2.6)—(5.2.8) является функция $\alpha_{aj}(\nu)$, максимизирующая функционал информационной энтропии

$$\Xi[\alpha_{aj}(\nu)] = -\int \alpha_{aj}(\nu) \ln \alpha_{aj}(\nu) d\nu. \qquad (5.2.9)$$

Максимуму этого функционала при дополнительных ограничениях (5.2.6)—(5.2.8) удовлетворяет функция [567]

$$\alpha_{aj}(\nu) = \frac{\alpha_j}{Z_j} \exp\left[-\lambda_{1j}\nu - \sum_{n=2}^{N} \lambda_{nj} (\nu - \nu_j)^n\right], \qquad (5.2.10)$$

$$Z_j = Z_j(\lambda_{1j}, \ldots, \lambda_{Nj}) = \int \exp\left[-\lambda_{1j}\nu - \sum_{n=2}^{N} \lambda_{nj} (\nu - \nu_j)^n\right] d\nu, \qquad (5.2.11)$$

где множители Лагранжа λ_{nj} — решение системы уравнений

$$\nu_j = -\frac{\partial \ln Z_j}{\partial \lambda_{1j}}, \quad M_{nj} = -\frac{\partial \ln Z_j}{\partial \lambda_{nj}} \quad (n = 2, \ldots, N). \qquad (5.2.12)$$

Представление (5.2.10) предпочтительнее выражения $\alpha_{aj}(\nu)$ через моменты M_{nj} в виде асимптотического ряда Эджворта или разложений по ортогональным полиномам типа ряда Грама — Шарлье [829] тем, в частности, что не приводит к нефизическим отрицательным значениям $\alpha_{aj}(\nu)$ при больших значениях $\nu - \nu_j$ и позволяет рассчитать неизвестные моменты M_{kj} с $k > N$. Таким образом, исследование формы компонент $\alpha_j(\nu)$ поглощения в ЖК сводится к вычислению центров тяжести ν_j и моментов M_{nj} этих компонент при известной информации о величинах ν_i и M_{ni} в изотропной фазе.

5.2.2. Изотропная фаза

Следуя работе [474], рассмотрим полосы электронного поглощения примесных молекул с одной степенью свободы внутреннего вращения в изотропной матрице. Обратимся к типичной экспериментальной ситуации примесных молекул малой концентрации, поглощающих свет в области прозрачности матрицы. Форма полосы поглощения молекулы $\rho(\nu, \varphi)$ связана с особенностями электронной структуры молекул [92] и межмолекулярными взаимодействиями и, вообще говоря, зависит от молекулярной конформации. Не усложняя физической стороны вопроса, в качестве первого приближения можно принять, что зависимость $\rho(\nu, \varphi)$ от φ сводится только к зависимости спектрального положения полосы $\rho(\nu, \varphi)$ от φ при ее низменной форме. В таком случае интегральная интенсивность полосы $\rho(\nu, \varphi)$

$$\sigma = \int \rho(\nu, \varphi)d\nu \qquad (5.2.13)$$

и ее нормированные центральные спектральные моменты

$$\mu_n = \frac{1}{\sigma}\int [\nu - \nu_1(\varphi)]^n \rho(\nu, \varphi)d\nu \qquad (5.2.14)$$

не зависят от φ, тогда как положение центра тяжести полосы $\rho(\nu, \varphi)$

$$\nu_1(\varphi) = \frac{1}{\sigma}\int \nu\rho(\nu, \varphi)d\nu \qquad (5.2.15)$$

зависит от φ. Нормированный коэффициент поглощения молекулы можно представить в виде

$$\alpha_i(\nu, \varphi) = F(\varphi)\rho(\nu, \varphi), \qquad (5.2.16)$$

где опущены коэффициенты, не зависящие от ν, φ. Спектральное распределение полосы поглощения молекулярного ансамбля дается выражением

$$\alpha_i(\nu) = \int \alpha_i(\nu, \varphi)f_i(\varphi)d\varphi = \langle F(\varphi)\rho(\nu, \varphi)\rangle_i . \qquad (5.2.17)$$

Интегральная интенсивность поглощения ансамбля равна

$$\alpha_i = \sigma F_i, \qquad (5.2.18)$$

где F_i имеет смысл (5.1.3). Положение центра тяжести (5.2.7) полосы $\alpha_i(\nu)$

$$\nu_i = \langle F(\varphi)\nu_1(\varphi)\rangle_i / F_i \qquad (5.2.19)$$

существенно зависит от корреляции зависимостей $F(\varphi)$ и $\nu_1(\varphi)$ и конформационной статистики. Даже при $F_0 \gg F_n$ в (5.1.5) и отсутствии такой корреляции положение $\nu_i = \langle \nu_1(\varphi)\rangle_i$ определяется конформационной статистикой молекул и отличается от $\nu_{1i} = \nu_1(\varphi)$ [92] при фик сированном значении φ. В наиболее общей форме зависимость $\nu_1(\varphi) = \nu_1(-\varphi)$ имеет вид

$$\nu_1(\varphi) = \varepsilon_0 - \Sigma\varepsilon_n\cos^n\varphi \equiv \varepsilon_0 - A_i(\varphi), \qquad (5.2.20)$$

где $\varepsilon_0 = \nu_1(\pi/2)$, а коэффициенты ε_n могут быть как положительны, так и отрицательны [92]. В конденсированной молекулярной среде для каждого отдельного электронного или вибронного перехода параметры ε_n ($n \geq 0$) являются эффективными величинами, зависящими от особенностей электронной структуры молекул и межмолекулярных взаимодействий различного типа. Соотношения между ε_n с разными индексами n могут изменяться при изменении растворителя.

Выражение для моментов M_{ni} (5.2.8) можно преобразовать к следующему виду [474]:

$$M_{ni} = \mu_n + \sum_{k=2}^{n} C_n^k \mu_{n-k}\langle F(\varphi)[\nu_1(\varphi) - \nu_i]^k\rangle_i / F_i, \qquad (5.2.21)$$

где C_n^k — биномиальные коэффициенты. Отсюда видно, что независимо от вида функции распределения $f_i(\varphi)$ и знака $A_i(\varphi)$ при $n = k = 2$ всегда $M_2 \geq \mu_2$, т.е. полоса $\alpha_i(\nu)$ неоднородно уширена по сравнению с $\rho(\nu, \varphi)$. При $n = 4$ и $k = 2,4$ всегда $M_4 \geq \mu_4$, и полоса $\alpha_i(\nu)/\alpha_i$ имеет более острую вершину, чем $\rho(\nu, \varphi)$. Однако при $n = k = 3$ соотношение моментов M_3 и μ_3 зависит от знака $A_i(\varphi)$ и вида функции $f_i(\varphi)$. Вообще говоря, могут наблюдаться оба типа неравенств: $M_3 > \mu_3$ и $M_3 < \mu_3$. Асимметрия полосы $\alpha_i(\nu)$ отличается от асимметрии полосы $\rho(\nu, \varphi)$ и может быть как положительной, так и отрицательной. Таким образом, для заданного ансамбля примесных молекул изменение функции распределения $f_i(\varphi)$, вызванное изменением фазового состояния или термодинамических параметров матрицы, сопровождается смещением центра тяжести ν_1, изменением полуширины, асимметрии, островершинности и других характеристик формы полосы $\alpha_i(\nu)$ примесного поглощения. Это качественно согласуется с экспериментальными данными [830].

Для количественных оценок с использованием (5.2.20) преобразуем (5.2.21) к виду

$$M_{ni} = \mu_n + \sum_{k=2}^{n}\sum_{l=0}^{k} C_n^k C_k^l (-1)^{k+l} \frac{\langle F(\varphi)A_i^{k-l}(\varphi)\rangle_i \langle F(\varphi)A_i(\varphi)\rangle_i^l}{F_i^{l+1}} \mu_{n-k} \qquad (5.2.22)$$

и ограничимся в (5.2.20) членами с $n = 1,2$. Анализ данных квантовохимических расчетов [92] для молекул бифенила и стильбена (соответственно табл. 12.1 и 14.3 [92]) показывает, что функция

$$\nu_1(\varphi) = \varepsilon_0 - \varepsilon_1|\cos\varphi| - \varepsilon_2\cos^2\varphi \qquad (5.2.23)$$

с параметрами $\varepsilon_1 > 0$ и $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2$ хорошо описывает зависимость положения их длинноволновых электронных полос поглощения от угла φ между фенильными кольцами (бифенил) или фенильным кольцом и мостиковым фрагментом CH = CH (стильбен). Это справедливо также для ряда электронных полос поглощения 4-нитро-4′-N,N-диметиланилина при изменении углов вращения нитрогруппы или N,N-диме-

тиламиногруппы относительно фенильного кольца (рис. 11.4 работы [831]), причем для разных переходов параметр ε_1 имеет разные знаки. В рамках выражений (5.1.5) и (5.2.22) рассмотрим случаи $\varepsilon_1 \neq 0$, $\varepsilon_2 = 0$ и $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 \neq 0$ при полном конформационном беспорядке молекулярного ансамбля, или функции распределения $f(\varphi) = \text{const}$.

1. $A_i(\varphi) = \varepsilon|\cos\varphi|$. При этом нормированное смещение центра тяжести полосы $\alpha_i(\nu)$

$$\varkappa = (\varepsilon_0 - \nu_i)/\varepsilon \tag{5.2.24}$$

изменяется от $\varkappa = |\cos\varphi|$ при полном конформационном порядке до

$$\varkappa(b) = 4(2 + 3b)/3\pi(1 + 2b) \tag{5.2.25}$$

при полном конформационном беспорядке. В последнем случае рост параметра b в (5.1.5) сопровождается монотонным снижением $\varkappa(b)$ от $\varkappa(0) = 0.849$ до $\varkappa(b \gg 1) = 0.637$. Для отдельных электронных переходов при $\varepsilon > 0$ параметр b может быть отрицательным, как, например, для длинноволнового $n \to \pi^*$ перехода в бензилиденанилине и MBBA [562] при изменении угла φ_2 (рис. 1.4). В этом случае при возрастании $|b|$ от физически допустимого минимального значения $|b| = 1$ параметр $\varkappa(b)$ (5.2.25) монотонно возрастает от $\varkappa(|b| = 1) = \varkappa(0)/2$ до $\varkappa(|b| \gg 1) = \varkappa(b \gg 1)$. Относительные величины

$$\delta M_{ni} = (M_{ni} - \mu_n)/\varepsilon^n \tag{5.2.26}$$

отличны от нуля при наличии конформационной статистики молекул и существенно зависят от параметра b. Зависимости $\delta M_{ni}(b)$ при полном конформационном беспорядке молекулярного ансамбля приведены на рис. 5.3. При $b > 0$ функция

$$\delta M_{2i}(b) = \frac{1}{4(1 + 2b)^2}\left[(1 + 2b)(3 + 4b) - \frac{64}{9\pi^2}(2 + 3b)^2\right] \tag{5.2.27}$$

монотонно возрастает от $\delta M_{2i}(0) = 0.0295$ до асимптотического значения $\delta M_{2i}(b \gg 1) = 0.0947$. При типичной полуширине $\Gamma_0 = 2(\mu_2)^{1/2} \approx 200\ \text{см}^{-1}$ неоднородно уширенных полос электронного поглощения конформационно-жестких молекул примеси в кристаллах [830], типичных значениях $\varepsilon = (1 \div 5)\cdot 10^3\ \text{см}^{-1}$ [92, 831] и минимальной величине $b = 0$ полуширина полосы α_i равна $\Gamma_i = 2(M_{2i})^{1/2} = 400 \div 1730\ \text{см}^{-1}$. При $b < 0$ функция (5.2.27) изменяется немонотонно от $\delta M_{2i}(|b| = 1) = 0.0699$ до $\delta M_{2i}(|b| \gg 1) = \delta M_{2i}(b \gg 1)$,

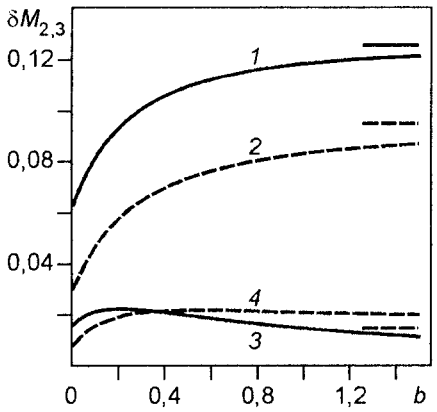


Рис. 5.3. Зависимости функций δM_{ni} (5.2.26) от параметра b (5.1.5) при $n = 2$ (*1*, *2*) и 3 (*3*, *4*).
1, *3* — расчет по (5.2.31), (5.2.32); *2*, *4* — расчет по (5.2.27), (5.2.28). Сплошные и штриховые реперы, параллельные оси абсцисс, дают асимптотические значения для кривых *1*, *2* и *4*.

проходя через максимум 0.097 при $|b| = 2.73$. Таким образом, при $\varepsilon = (1 \div 5)\cdot 10^3\ \text{см}^{-1}$ и том же значении Γ_0 имеем минимальное значение $\Gamma_i(|b| = 1) = 565 \div 2650\ \text{см}^{-1}$.

В отличие от $\delta M_{2i}(b)$ функция

$$\delta M_{3i}(b) = \frac{4}{3\pi(1 + 2b)^3}\left[\frac{29}{10} - \frac{256}{9\pi^2} + b\left(\frac{267}{20} - \frac{128}{\pi^2}\right) + 3b^2\left(\frac{67}{10} - \frac{64}{\pi^2}\right) + 2b^3\left(5 - \frac{48}{\pi^2}\right)\right] \tag{5.2.28}$$

изменяется немонотонно. Как видно из рис. 5.3, при $b > 0$ она возрастает от $\delta M_{3i}(0) = 0.0076$ до асимптотического значения $\delta M_{3i}(b \gg 1) = 0.0145$, проходя через максимум при $b = 0.55$. При $b < 0$ функция (5.2.28) изменяется от $\delta M_{3i}(|b| = 1) = -0.0044$ до $\delta M_{3i}(|b| \gg 1) = \delta M_{3i}(b \gg 1)$, проходя через слабый минимум -0.0046 при $|b| = 1.04$.

Коэффициент асимметрии [829]

$$\gamma = M_{3i}/(M_{2i})^{3/2} \tag{5.2.29}$$

полосы $\alpha_i(\nu)$ также немонотонно зависит от b. При $b > 0$, $\mu_3 = 0$, $\mu_2 = 10^4\ \text{см}^{-2}$ и $\varepsilon = 10^3\ \text{см}^{-1}$ максимальное значение $\gamma = 1.147$ соответствует величине $b = 0.083$. При $b < 0$ и тех же параметрах $\mu_{2,3}$ и ε величина γ изменяется от $\gamma(|b| = 1) = -0.193$ до асимптотического значения $\gamma(|b| \gg 1) = 0.427$.

2. $A_i(\varphi) = \varepsilon\cos^2\varphi$. В этом случае при полном конформационном беспорядке качественное поведение функций

$$\varkappa(b) = (3 + 4b)/4(1 + 2b), \qquad (5.2.30)$$

$$\delta M_{2i}(b) = [1 + 8b(1 + b)]/16(1 + 2b)^2, \qquad (5.2.31)$$

$$\delta M_{3i}(b) = [1 + 12b(1 + b)]/64(1 + 2b)^3 \qquad (5.2.32)$$

аналогично поведению функций (5.2.25), (5.2.27) и (5.2.28). Количественное различие заключается в более сильном уширении полосы $\alpha_i(\nu)$ при $b > 0$. С ростом $b > 0$ функция $\delta M_{3i}(b)$ асимптотически стремится к нулю, а при $b < 0$ функция $\delta M_{3i}(|b|)$ изменяется немонотонно от $\delta M_{3i}(|b| = 1) = -0.0156$ до нуля при $|b| \gg 1$, проходя через минимум -0.0221 при $|b| = 1.22$. Из (5.2.31) видно, что при $b = 0$ $(b \geqslant 0)$ и $|b| = 1$ $(b < 0)$ значения δM_{2i} совпадают, а при $\Gamma_0 = 200\ \text{см}^{-1}$ и $\varepsilon = (1 \div 5)\cdot 10^3\ \text{см}^{-1}$ им соответствует величина $\Gamma_i = 540 \div 2500\ \text{см}^{-1}$.

Рассмотренная ситуация полного конформационного беспорядка молекулярного ансамбля близка к реальной для примесных молекул в кристаллических матрицах при неизоморфном замещении [830]. Полученные минимальные ($b = 0$, $|b| = 1$) оценки Γ_i перекрывают интервал наблюдаемых значений Γ и объясняют аномально большое неоднородное уширение электронных полос примесных молекул с внутренним вращением [830]. Ожидаемое взаимосогласованное изменение положения, полуширины и асимметрии полосы $\alpha_i(\nu)$ с изменением конформационного распределения молекулярного ансамбля качественно согласуются с экспериментом [830].

5.2.3. Нематическая фаза

В нематической фазе нормированный коэффициент поглощения одноосной примесной молекулы можно представить в виде

$$\alpha_j(\nu, \varphi, \theta, \beta) = F(\varphi)\rho(\nu, \varphi, \theta)d_{jj}(\theta, \beta), \qquad (5.2.33)$$

где компоненты $d_{jj}(\theta, \beta)$ даются формулами (5.2.1). Как и ранее, будем предполагать, что форма полосы $\rho(\nu, \varphi, \theta)$ не зависит от φ и θ, но спектральное положение полосы зависит от конформации молекулы и изменения анизотропных статических взаимодействий примесь—матрица при электронном возбуждении примеси, т.е. от угла ориентации θ молекулы относительно директора. Полосы $\rho(\nu, \varphi)$ и $\rho(\nu, \varphi, \theta)$ в изотропной и нематической фазах имеют одинаковые интегральные интенсивности σ (5.2.13) и спектральные моменты μ_n (5.2.14), но положение центра тяжести полосы $\rho(\nu, \varphi, \theta)$

$$\nu_1(\varphi, \theta) = \frac{1}{\sigma}\int \nu\rho(\nu, \varphi, \theta)d\nu \qquad (5.2.34)$$

зависит от φ и θ. Спектральное распределение в компоненте $\alpha_j(\nu)$ дается выражением

$$\alpha_j(\nu, \beta) = \int \alpha_j(\nu, \varphi, \theta, \beta)f(\varphi, \theta)d\varphi\sin\theta d\theta =$$

$$= \langle F(\varphi)\rho(\nu, \varphi, \theta)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle. \qquad (5.2.35)$$

Интегральная интенсивность компоненты $\alpha_j(\nu, \beta)$ равна

$$\alpha_j(\beta) = \sigma\langle F(\varphi)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle. \qquad (5.2.36)$$

Положение центра тяжести (5.2.7) компоненты $\alpha_j(\nu, \beta)$ определяется выражением

$$\nu_j(\beta) = \frac{\langle F(\varphi)\nu_1(\varphi, \theta)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle}{\langle F(\varphi)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle}. \qquad (5.2.37)$$

Зависимость $\nu_1(\varphi, \theta)$ представим в виде

$$\nu_1(\varphi, \theta) = \varepsilon_0 - A(\varphi, \theta) \equiv \varepsilon_0 - A_i(\varphi) - \Delta A(\varphi, \theta). \qquad (5.2.38)$$

Здесь эффективные параметры $\varepsilon_0 = \nu_1(\varphi = \pi/2)$ и $A_i(\varphi)$ зависят как от особенностей электронной структуры примесной молекулы, так и от изотропных статических взаимодействий примесь—матрица в нематической фазе, и совпадают с теми же в изотропной фазе ЖК. Слагаемое $\Delta A(\varphi, \theta)$ характеризует вклады анизотропных статических взаимодействий примесь—матрица в смещение центра тяжести полосы $\rho(\nu, \varphi, \theta)$, которые зависят от конформации молекулы и ее ориентации относительно директора. В изотропной фазе матрицы функция $\Delta A(\varphi, \theta)$ должна обращаться в нуль, поэтому в первом приближении $\Delta A(\varphi, \theta) \sim S_M$, где S_M — параметр порядка матрицы. С учетом свойств симметрии $\Delta A(\varphi, \theta) = \Delta A(\varphi, \pi \pm \theta) = \Delta A(-\varphi, \theta)$ для нематика и рассматриваемых молекул наиболее общая форма зависимости $\Delta A(\varphi, \theta)$ имеет вид

$$\Delta A(\varphi, \theta) = S_M \sum_{n \geq 2} \sum_{q \geq 0} A_{nq}\cos^q\varphi P_n(\cos\theta), \qquad (5.2.39)$$

где суммирование проводится по четным n и целым q. При фиксированном $\varphi = \varphi_0$ и $\Sigma_q A_{nq}\cos^q\varphi_0 = A_n(\varphi_0) = A_n$ это выражение соответствует случаю смещения полос $\rho(\nu, \theta)$ для жестких примесных

молекул [564—567]. Параметры A_n характеризуют изменения анизотропных статических взаимодействий примесь—матрица при электронном возбуждении примеси и определяются молекулярными свойствами матрицы и примеси [139, 162, 224, 322]. Эксперимент показывает, что для неполярных [139, 162] и полярных примесных молекул [224, 322] в слабо- и сильнополярных нематических матрицах с различным знаком анизотропии диэлектрической проницаемости в разложении (5.2.39) достаточно ограничиться слагаемыми с $n = 2$.

Подстановка (5.2.38) в (5.2.37) дает

$$\nu_j(\beta) = \varepsilon_0 - \frac{\langle F(\varphi)A_i(\varphi)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle}{\langle F(\varphi)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle} - S_M \frac{\langle F(\varphi)A_2(\varphi)P_2(\cos\theta)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle}{\langle F(\varphi)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle}. \quad (5.2.40)$$

Корреляция зависимостей $F(\varphi)$ и $A_i(\varphi)$ влияет на положение компонент ν_j. При $\beta = \beta_M$ отличие функции распределения $f_i(\varphi)$ от $f(\varphi)$ (1.3.29) приводит к отличию суммы первых двух слагаемых в правой части (5.2.40) от значения ν_{1i} (5.2.19). При отсутствии корреляции между изменениями углов φ и θ в нематической фазе выполняется $f(\varphi, \theta) = f(\varphi)f(\theta) = f_i(\varphi)f(\theta)$ и из (5.2.40) следует

$$\nu_\parallel = \nu_{1i} - S_M \frac{\langle F(\varphi)A_2(\varphi)\rangle_i}{F_i}\left[S + \frac{2S_\beta\Lambda_{22}}{1 + 2SS_\beta}\right], \quad (5.2.41)$$

где ν_{1i} совпадает с (5.2.19). Переход к $\nu_\perp$ проводится здесь заменой $2S_\beta$ на $(-S_\beta)$ и $\nu_\perp(\beta = 0) = \nu_\parallel$ ($\beta = 90°$). Корреляция зависимостей $F(\varphi)$ и $A_2(\varphi)$ и конформационная статистика молекул влияют на значения ν_j и в рассматриваемом случае.

Спектральные моменты M_{nj} (5.2.8) записываются выражением

$$M_{nj}(\beta) = \mu_n + \sum_{k=2}^{n}\sum_{l=0}^{k} C_n^k C_k^l (-1)^{k+l} \times \frac{\langle F(\varphi)A^{k-l}(\varphi, \theta)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle\langle F(\varphi)A(\varphi, \theta)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle^l}{\langle F(\varphi)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle^{l+1}} \mu_{n-k}. \quad (5.2.42)$$

Для жестких молекул с заменой $A(\varphi, \theta)$ на $\Delta A(\theta)$ оно переходит в полученное ранее [567] и исследованное для различных функций

распределения $f(\theta)$. С учетом независимости моментов μ_n от фазового состояния ЖК из сравнения (5.2.22) и (5.2.42) получаем окончательно

$$M_{nj}(\beta) = M_{ni} + \sum_{k=2}^{n}\sum_{l=0}^{k} C_n^k C_k^l (-1)^{k+l}\mu_{n-k} \times \left[\frac{\langle F(\varphi)A^{k-l}(\varphi, \theta)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle\langle F(\varphi)A(\varphi, \theta)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle^l}{\langle F(\varphi)d_{jj}(\theta, \beta)\rangle^{l+1}} - \frac{\langle F(\varphi)A_i^{k-l}(\varphi)\rangle_i\langle F(\varphi)A_i(\varphi)\rangle_i^l}{F_i^{l+1}}\right]. \quad (5.2.43)$$

Поскольку $\mu_0 = 1$ и $\mu_1 = 0$, при $n = k = 2$ и 3 моменты M_{nj} не зависят от моментов μ_n и конкретной формы полосы $\rho(\nu, \varphi, \theta)$. Из (5.2.1) следует соотношение $M_{n\perp}(\beta = 0) = M_{n\parallel}$ ($\beta = 90°$).

Совместное использование данных по дихроизму, положению и форме полос поляризованного примесного поглощения в ЖК может дать новую информацию о параметрах конформационного состояния молекулярного ансамбля и особенностях корреляции между ориентационным и конформационным распределениями молекул при взаимосогласованном характере молекулярных и структурных превращений в ЖК.

5.3. Изменение поляризуемости конформационно-неустойчивых молекул в нематической фазе

Тензор поляризуемости $\hat{\alpha}$ изолированной молекулы непосредственно связан с ее конформацией, структурой электронного и колебательного спектров. В конденсированной среде и, в частности, в ЖК изменение конформации и спектральных свойств молекул за счет межмолекулярных взаимодействий различной природы сопровождается изменением эффективной молекулярной поляризуемости $\hat{\gamma}$. При корректном учете поправок на анизотропию локального поля экспериментально измеряемые компоненты $\gamma_j(\omega)$ (2.1.14) и параметры $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ могут служить чувствительными индикаторами взаимосогласованного характера молекулярных и структурных превращений в пределах мезофазы и при фазовых переходах. Для типичных мезогенных молекул ароматический остов, включающий систему π-сопряженных фрагментов,

вносит определяющий вклад в параметры $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$. Наиболее сильной зависимости параметров $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ от упорядоченности и фазового состояния ЖК следует ожидать для молекул с внутренним вращением фрагментов, влияющим на их сопряжение.

Рассмотрим изменение параметров $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ для одноосных молекул с одной актуальной степенью свободы внутреннего вращения вокруг связи, параллельной длинной молекулярной оси. В области прозрачности ЖК компоненты $\gamma_j(\omega)$ (2.1.14) можно представить следующим образом:

$$\gamma_j(\omega) = C \sum_k \left\langle \frac{F_k(\varphi) d_{jj}(\theta, \beta_k)}{\omega_k^2(\varphi, \theta) - \omega^2 + i\omega\Gamma_k(\varphi, \theta)} \right\rangle, \qquad (5.3.1)$$

где $C = \omega_p^2/4\pi N$, суммирование ведется по всем молекулярным переходам, параметры $d_{jj}(\theta, \beta_k)$ даются формулами (5.2.1) и усреднение проводится с функцией распределения $f(\varphi, \theta)$. В области прозрачности при $(\omega_k - \omega) \gg \Gamma_k/2$ и $(\omega_k - \omega) \gg (\omega_k - \langle \omega_k \rangle)$ можно пренебречь зависимостью величин ω_k и Γ_k от φ, θ. Зависимость $F_k(\varphi)$ выберем в виде

$$F_k(\varphi) = F_{0k} + F_{2k}\cos^2\varphi, \qquad (5.3.2)$$

где все F_{0k} положительны, а F_{2k} могут быть положительны и отрицательны. В (5.3.1) выделим группу переходов, для которых параметры $F_n = F_{0n}$ не зависят от конформации молекулы, и представим $\gamma_j(\omega)$ суммой слагаемых:

$$\gamma_j(\omega) = \gamma_{0j}(\omega) + \gamma_{Qj}(\omega), \qquad (5.3.3)$$

которые даются выражениями

$$\gamma_{0j}(\omega) = C \sum_n \frac{F_n \langle d_{jj}(\theta, \beta_n) \rangle}{\omega_n^2 - \omega^2}, \quad \gamma_{Qj}(\omega) = C \sum_q \frac{\langle F_q(\varphi) d_{jj}(\theta, \beta_q) \rangle}{\omega_q^2 - \omega^2}. \qquad (5.3.4)$$

Среднее значение поляризуемости $\bar{\gamma}(\omega)$ — аналогичная (5.3.3) сумма слагаемых

$$\bar{\gamma}_0(\omega) = \frac{C}{3} \sum_k \frac{F_{0k}}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad \bar{\gamma}_Q(\omega) = Q \frac{C}{3} \sum_q \frac{F_{2q}}{\omega_q^2 - \omega^2}, \qquad (5.3.5)$$

где $Q = \langle \cos^2\varphi \rangle$. Относительный вклад $\bar{\gamma}_Q(\omega)$ в значение $\bar{\gamma}(\omega)$ определяется спектральным положением переходов и знаками параметров F_{2q}. При взаимной компенсации слагаемых в $\bar{\gamma}_Q(\omega)$ и фиксированном

значении ω зависимость величины $\bar{\gamma}(\omega) = \bar{\gamma}_0(\omega)$ от температуры и фазового состояния ЖК будет следствием изменения межмолекулярных взаимодействий. В общем случае величина $\bar{\gamma}_Q(\omega)$ обусловлена изменением параметра Q и согласно (5.1.9) для $\bar{\gamma}(\omega)$ можно ожидать зависимость типа (5.1.10) от ориентационной и трансляционной упорядоченности молекул. Для молекул, у которых дисперсия $\gamma(\omega)$ в видимой области характеризуется одним длинноволновым электронным переходом, зависящим от изменения Q, формулы (5.3.5) дают обоснование известному эмпирическому методу [93, 94] определения Q в изотропной фазе по экзальтации молекулярной рефракции, которая пропорциональна величине $\bar{\gamma}_Q(\omega)$. Отсюда следует установленная ранее эмпирическим путем пропорциональность между коэффициентом экстинкции чувствительного к сопряжению электронного перехода молекулы с $F_0 = 0$ и экзальтацией молекулярной рефракции [91].

Анизотропия поляризуемости $\Delta\gamma = (\gamma_\parallel - \gamma_\perp)/S$ состоит из слагаемых

$$\Delta\gamma_0(\omega) = C \sum_k \frac{F_{0k} S_{\beta k}}{\omega_k^2 - \omega^2},$$

$$\Delta\gamma_Q(\omega) = QCK(\Delta T) \sum_q \frac{F_{2q} S_{\beta q}}{\omega_q^2 - \omega^2}, \qquad (5.3.6)$$

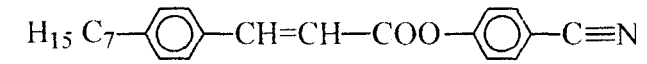
где $K(\Delta T) = \langle P_2(\cos\theta)\cos^2\varphi \rangle / SQ$. При слабом изменении $K(\Delta T)$ в пределах мезофазы для $\Delta\gamma(\omega)$ следует ожидать выполнения зависимости типа (5.1.10). Продольная $\gamma_l = \bar{\gamma} + 2\Delta\gamma/3$ и поперечная $\gamma_t = \bar{\gamma} - \Delta\gamma/3$ компоненты поляризуемости записываются выражениями

$$\gamma_l = \frac{C}{3} \left\{ \sum_k \frac{F_{0k}(1 + 2S_{\beta k})}{\omega_k^2 - \omega^2} + Q \sum_q \frac{F_{2q}[1 + 2K(\Delta T)S_{\beta q}]}{\omega_q^2 - \omega^2} \right\}, \qquad (5.3.7)$$

$$\gamma_t = \frac{C}{3} \left\{ \sum_k \frac{F_{0k}(1 - S_{\beta k})}{\omega_k^2 - \omega^2} + Q \sum_q \frac{F_{2q}[1 - K(\Delta T)S_{\beta q}]}{\omega_q^2 - \omega^2} \right\}. \qquad (5.3.8)$$

Поскольку $S_{\beta q} \leqslant 1$, в общем случае $\Delta\gamma_Q/\bar{\gamma}_Q \leqslant 3K(\Delta T)$. Если дисперсия $\gamma(\omega)$ в видимой области определяется одним длинноволновым электронным переходом с $\beta = 0$, то $\Delta\gamma_Q/\bar{\gamma}_Q = 3K(\Delta T)$ и при $K(\Delta T) \approx 1$ компонента γ_t не зависит от Q, а при $\beta = 90^\circ$ компонента γ_l не зависит

от Q. Все эти особенности изменения параметров $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ и $\gamma_{l,t}$ были исследованы для гомологов ряда nCB [364] и ЖК **49** [459]



49

с учетом анизотропии локального поля, использованием рефрактометрических данных и значений $L_{\parallel,\perp}$ и S, приведенных на рис. 3.13, 3.14 и 4.7.

В молекулах nCB длинноволновый электронный переход поляризован вдоль длинной оси молекулярного остова (п. 3.7.8) и не дает вклад в компоненту поляризуемости γ_l, в соответствие с чем наблюдается независимость γ_l от фазового состояния ЖК вблизи данного перехода при $\lambda = 420$ нм и слабое снижение γ_l с ростом S^2 при $\lambda = 589$ нм. На рис. 5.4 приведены экспериментальные зависимости $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ от S^2 для 5CB и 7CB. Параметры их аппроксимации теоретическими зависимостями

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}(0)[1 + \varkappa_1(\bar{\gamma})S^2], \quad \Delta\gamma = \Delta\gamma(0)[1 + \varkappa_1(\Delta\gamma)S^2] \qquad (5.3.9)$$

представлены в табл. 5.2. Как видно из рисунка, экспериментальные зависимости хорошо аппроксимируются теоретическими с коэффициентом корреляции не ниже 0.946. Табличные значения $\bar{\gamma}(0)$ согласуются с экспериментальными значениями γ_i в изотропной фазе. При $\lambda = 589$ нм инкремент $\delta[\bar{\gamma}(0)]$ на CH_2-группу составляет 1.71 Å^3 и близок к экспериментальному 1.76 Å^3 для $\bar{\gamma}_i$. Инкремент $\delta[\Delta\gamma(0)] = 0.20$ Å^3 на CH_2-группу для рассматриваемых гомологов ниже, чем для эфиров холестерина (п. 3.3), что связано с конформационной подвижностью концевых метиленовых фрагментов цепей (п. 4.2.5) при квазисмектическом ближнем порядке нематической фазы nCB [396—398]. При $\lambda = 420$ нм отношение

Таблица 5.2

Экспериментальные значения $\bar{\gamma}_i$ (Å^3) в изотропной фазе и параметры аппроксимации $\bar{\gamma}(0)$, $\Delta\gamma(0)$ (Å^3) и $\varkappa_1(\bar{\gamma},\Delta\gamma)$ зависимостей $\bar{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ формулами (5.3.9) в нематической фазе ЖК 5CB и 7CB при различных значениях длины световой волны λ

ЖК	λ, нм	γ_i	$\bar{\gamma}(0)$	$\varkappa_1(\bar{\gamma})$	$\Delta\gamma(0)$	$\varkappa_1(\Delta\gamma)$
5CB	589	33.10	32.98	0.084	24.70	0.520
7CB	589	36.62	36.39	0.111	25.09	0.807
5CB	420	34.98	34.78	0.128	29.61	0.469

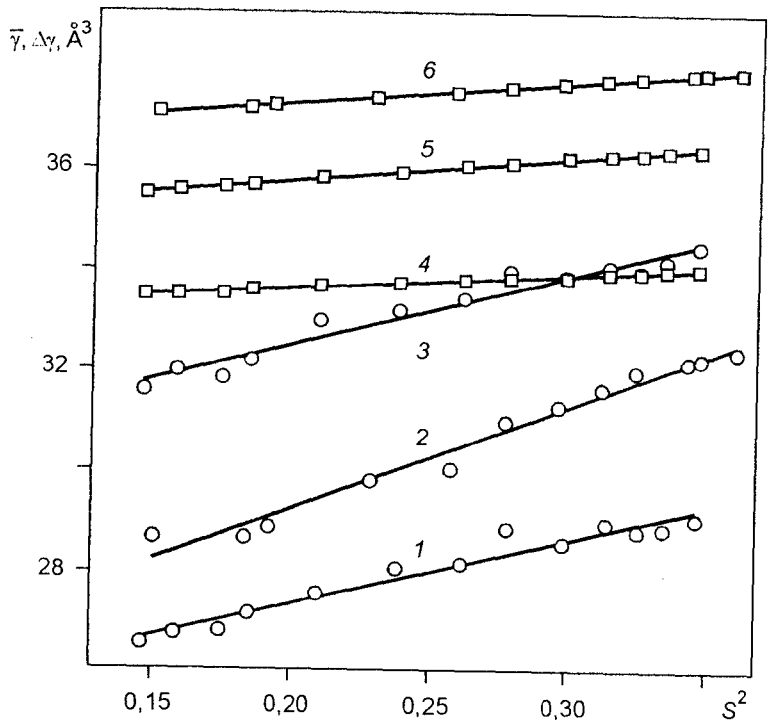


Рис. 5.4. Зависимости параметров $\Delta\gamma$ (*1—3*) и $\bar{\gamma}$ (*4—6*) в нематической фазе ЖК 5CB (*1*, *3—5*) и 7CB (*2*, *6*) от параметра порядка S при $\lambda = 589$ (*1*, *2*, *4*, *6*) и 420 нм (*3*, *5*).

$$\frac{\Delta\gamma_Q}{\bar{\gamma}_Q} = \frac{\Delta\gamma_S}{\bar{\gamma}_S} = \frac{\varkappa_1(\Delta\gamma)\Delta\gamma(0)}{\varkappa_1(\bar{\gamma})\,\bar{\gamma}(0)}$$

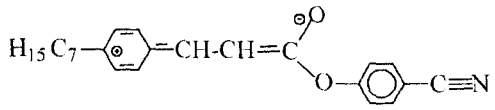
равно 3.12, что с учетом значения $\beta_2 \leqslant \beta_M$ для второго электронного перехода 5CB (п. 3.7.8) свидетельствует о значении $K(\Delta T) > 1$ и возрастании $\cos^2\varphi$ с ростом $P_2(\cos\theta)$.

В нематической фазе ЖК **49** в пределах ошибки эксперимента величина $\bar{\gamma}(\omega)$ не зависит от температуры. Это соответствует взаимной компенсации слагаемых в $\bar{\gamma}_Q(\omega)$ (5.3.5). С ростом ориентационного порядка компонента γ_l увеличивается, а γ_t уменьшается, что приводит к быстрому росту анизотропии $\Delta\gamma$. Дисперсия компонент $\gamma_{l,t}$ заметно различается. При $\Delta T = 10$ °C изменение λ от 589 до 420 нм приводит

к увеличению γ_l на 1.3 Å^3, в то время как $\delta\gamma_l$ = 8.4 Å^3. Это свидетельствует о том, что в данной области спектра в дисперсию γ_l основной вклад дает длинноволновый электронный переход, поляризованный вдоль цепи сопряжения остова. Компонента γ_t определяется более коротковолновым электронным переходом, поляризованным перпендикулярно длинной оси остова.

Из-за разрыва цепи сопряжения остова фрагментом COO следует ожидать, что длинноволновые электронные переходы молекулы **49** определяются π-сопряжением акцепторного фрагмента COO с мостиковым фрагментом CH = CH и фенильным кольцом, и длинноволновая структура спектра **49** подобна той же для стильбена. При увеличении ориентационного порядка мезофазы оптимальная конформация остова **49** может изменяться за счет поворота фенильного кольца относительно мостикового фрагмента CH = CH вокруг соединяющей их одинарной связи. Известно, что уменьшение угла φ между этими фрагментами в стильбене сопровождается ростом силы осциллятора длинноволнового электронного перехода (q = 1), поляризованного вдоль оси сопряжения, и снижением силы осциллятора второго перехода (q = 2), поляризованного перпендикулярно оси сопряжения [832]. Для молекулы **49** это означает, что $F_{21} > 0$ и $F_{22} < 0$, и объясняет температурное поведение и дисперсию компонент $\gamma_{l,t}$. Отсюда следует также, что для обоих рассматриваемых переходов произведения $F_{2q}S_{\beta q}$ положительны и увеличивают значение $\Delta\gamma_Q(\omega)$(5.3.6).

Приведенные на рис. 5.5 данные, полученные с использованием экспериментальных значений $L_{\parallel,\perp}$, подтверждают ожидаемую зависимость (5.3.9). Эффект влияния упорядоченности молекул на $\Delta\gamma$ не мал и $\varkappa_1(\Delta\gamma)$ = 0.7, а полное изменение $\Delta\gamma$ в нематической фазе составляет около 30 %. Усиление сопряжения фрагмента COO и фенильного кольца с ростом ориентационной упорядоченности нематической фазы подтверждается приведенной на рис. 5.5 зависимостью $F(S^2)$ (5.1.10) для силы осциллятора (5.1.11) полосы ИК поглощения ν = 1740 см$^{-1}$, относящейся к валентному колебанию C = O фрагмента COO. Наличие резонансной структуры



усиливает полярный характер связи C = O и повышает интенсивность соответствующей ей полосы ИК поглощения. Уменьшение угла φ между фенильным кольцом и мостиковым фрагментом усиливает их

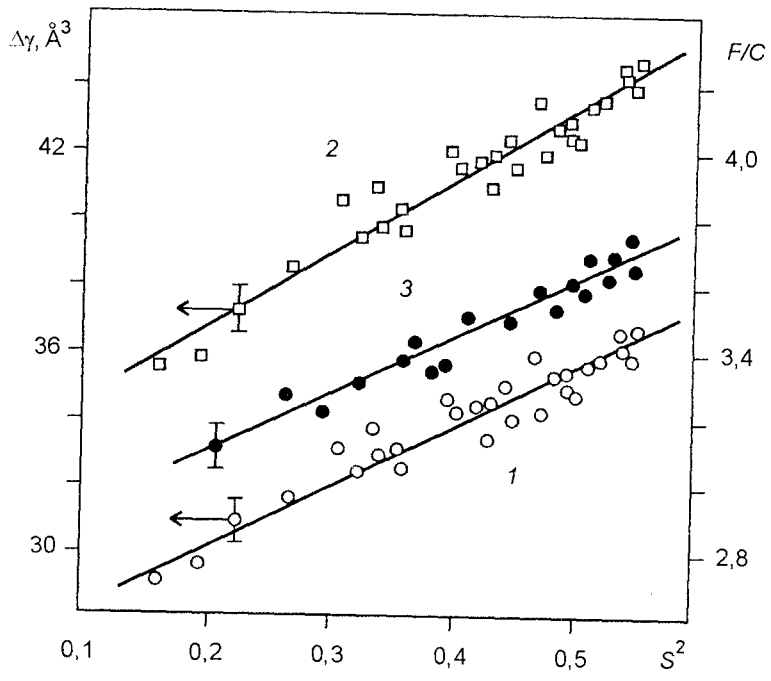


Рис. 5.5. Зависимости анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$ при λ = 589 (*1*) и 420 нм (*2*) [459], а также нормированной силы осциллятора F/C (*3*) (5.1.11) валентного колебания C = O молекул **49** от параметра порядка S в нематической фазе.

сопряжение и стабилизирует рассматриваемую резонансную структуру. Рост отношения F/F_i для обсуждаемой полосы поглощения непосредственно следует из (5.2.2) при экспериментально наблюдаемом постоянстве дихроизма $N_1 = D_\parallel/D_\perp \approx 1$ и возрастании дихроизма $N_2 = D_\perp/D_i$ с ростом ΔT. Параметр $\varkappa_1$ = 0.63 в (5.1.10) для данной полосы близок к параметру $\varkappa_1(\Delta\gamma)$.

Из представленных данных для типичных ЖК следует, что изменения структурной упорядоченности, конформационного состояния, электронной структуры и электрооптических свойств (поляризуемости) мезогенных молекул в ЖК носят взаимосогласованный характер. Эти эффекты присущи всем мезогенным молекулам, а степень их проявления определяется конкретными физико-химическими свойствами молекул. Расширение круга объектов и выяснение новых проявлений зависимости молекулярных свойств от фазового состояния ЖК

предполагает количественную интерпретацию данных молекулярной оптики и спектроскопии с использованием экспериментальных значений параметров локального поля.

5.4. Физические следствия взаимосогласованного характера молекулярных и структурных превращений в ЖК

Для молекул с одной степенью свободы внутреннего вращения термодинамический потенциал ЖК включает следующие слагаемые [80, 81]:

$$\Delta\Phi = \Phi_S(Q_i) + \Phi_\psi(Q_i) + (\Delta Q)^2/2\chi_Q - \Delta Q(\lambda_1 S^2 + \lambda_2\psi^2). \qquad (5.4.1)$$

Здесь слагаемые Φ_S и Φ_ψ даются выражениями

$$\Delta\Phi_S + \Delta\Phi_\psi = 1/2a_1(T - T^*_{NI})S^2 - 1/3B_1S^3 + 1/4C_1S^4 +$$
$$+ \ldots 1/2a_2(T - T^*_{NA})\psi^2 + 1/4C_2\psi^4 + \ldots, \qquad (5.4.2)$$

где T^*_{NI} и T^*_{NA} — предельные температуры переохлаждения изотропной и нематической фаз. Их зависимость от Q_i имеет вид

$$T^*_{NI}(Q_i) = T^*_{NI}(0) + 2\lambda_1 Q_i/a'_1,$$
$$T^*_{NA}(Q_i) = T^*_{NA}(0) + 2\lambda_2 Q_i/a'_2, \qquad (5.4.3)$$

где параметры $a'_{1,2}$ соответствуют значению $Q = 0$ при $\varphi = 90°$ и отсутствии π-сопряжения молекулярных фрагментов. Эти формулы не зависят от конкретных причин изменения Q_i и конкретных особенностей влияния Q_i на геометрические, электрооптические и другие молекулярные свойства, определяющие температуры фазовых переходов. Зависимости (5.4.3) должны выполняться и для истинных температур T_{NI} и T_{NA} переходов N—I и N—A, так как последние отличаются от T^*_{NI} и T^*_{NA} на величину порядка 1° [12].

Это подтверждается всеми известными в настоящее время данными для сотен мезогенных соединений различных химических классов [40, 110, 461] во всей области изменения $Q_i = 0 \div 1$ при варьировании Q_i за счет стерического эффекта боковых заместителей или стерического эффекта, индуцированного в молекулярном остове азометинов мезомерным эффектом концевых заместителей. Исследованы

объекты с одной и двумя невзаимодействующими и взаимодействующими степенями свободы внутреннего вращения. Обнаружено, что для всех исследованных соединений величины dT_{NI}/dQ_i и dT_{NA}/dQ_i не зависят от следующих факторов: центрального или периферийного положения актуального фрагмента с внутренним вращением в ароматическом остове молекулы; степени π-сопряжения актуального фрагмента с другими фрагментами остова; химической структуры других фрагментов остова, содержащего, в частности, хиральные фрагменты; геометрической анизотропии остова при фиксированной длине концевых цепей; абсолютной величины T_{NI}, зависящей от химической, электронной и геометрической структуры остова; наличия других актуальных фрагментов в остове при отсутствии взаимодействия соответствующих степеней свободы внутреннего вращения. Величины dT_{NI}/dQ_i и dT_{NA}/dQ_i, и соответственно отношения λ_1/a'_1 и λ_2/a'_2 являются характеристикой фрагмента с внутренним вращением и имеет то же самое значение для различных мезогенов. В частности, при переходе N—I для бифенильного фрагмента $dT_{NI}/dQ_i = 85°$, а для азометинового (по отношению к $Q = \langle \cos^2\varphi_2 \rangle$, рис. 1.4) $dT_{NI}/dQ_i = 22°$. При переходе N—A для бифенильного фрагмента $dT_{NA}/dQ_i = 185°$, что свидетельствует о большой величине отношения λ_2/a'_2.

Подстановка оптимального значения ΔQ (5.1.9) в (5.4.1) приводит к выражению

$$\Delta\Phi = 1/2a_1(T - T^*_{NI})S^2 - 1/3B_1S^3 + 1/4(C_1 - 2\lambda_1^2\chi_Q)S^4 + \ldots$$
$$+ 1/2a_2(T - T^*_{NA})\psi^2 + 1/4(C_2 - 2\lambda_2^2\chi_Q)\psi^4 + \ldots - \lambda_1\lambda_2\chi_Q S^2\psi^2. \qquad (5.4.4)$$

Перенормировка параметров $C_{1,2}$, не зависящая от знака параметров $\lambda_{1,2}$, соответствует близости переходов N—I и N—A к трикритической точке и показывает необходимость учета следующих членов разложения по S и ψ. Взаимосвязь конформационного состояния молекул с их ориентационной упорядоченностью является естественной и пока единственной известной причиной аномальной малости параметра C_1 в реальных ЖК [80, 81, 460]. Это отвечает на дискутирующийся вопрос о причинах перенормировки C_1 (см. разд. 2.3.4 в [18]).

Взаимосвязь параметров порядка S и ψ с Q приводит к взаимодействию их между собой в более высоком порядке, чем в (4.2.6). Учет в (5.4.4) слагаемого $-\lambda S\psi^2$ [1] и относительного изменения $\Delta S = S - S_N$ в смектической фазе по сравнению с S_N в нематической

позволяет переписать $\Delta\Phi$ для смектика в низшем порядке по ΔS в следующем виде:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_S(S_N) + (\Delta S)^2/2\chi + 1/2a_2(T - T^*_{NA})\psi^2 + \\ + 1/4(C_2 - 2\lambda_2^2\chi_Q)\psi^4 + \ldots - (\lambda + 2\lambda_1\lambda_2\chi_Q S_N)\Delta S\psi^2, \quad (5.4.5)$$

где $\chi = (\partial^2\Delta\Phi_S/\partial S^2)^{-1}_{S=S_N}$ — восприимчивость нематической фазы. Минимизация этого выражения относительно ΔS дает

$$\Delta S = (\lambda + 2\lambda_1\lambda_2\chi_Q S_N)\chi\psi^2, \quad (5.4.6)$$

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_S(S_N) + 1/2a_2(T - T^*_{NA})\psi^2 + 1/4C\psi^4 + \ldots, \quad (5.4.7)$$

$$C = C_2 - 2\lambda_2^2\chi_Q - 2\chi(\lambda + 2\lambda_1\lambda_2\chi_Q S_N)^2. \quad (5.4.8)$$

Характер фазового перехода N—A определяется знаком коэффициента C, зависящим от молекулярных свойств и параметра Мак-Миллана $\Delta = 1 - T_{NA}/T_{NI}$. С ростом $\Delta T = T_{NI} - T$ восприимчивость χ снижается быстро при малых ΔT и медленно — при больших ΔT [85]. При больших значениях χ_Q и $C_2 \leqslant 2\lambda_2^2\chi_Q$ переход N—A является переходом первого рода при всех значениях ΔT и происходит при температуре $T_{NA} > T^*_{NA}$. Как видно из (5.4.6), в этом случае при больших ΔT и малых значениях $\chi(T_{NA})$ скачок $\Delta S(T_{NA})$ может быть практически ненаблюдаемым, что, однако, не свидетельствует о приближении к трикритической точке, как в случае жестких молекул [1, 12]. При $C_2 > 2\lambda_2^2\chi_Q$ мезогенам с более высокими значениями χ_Q соответствуют и более высокие значения параметра Δ_T для трикритической точки на линии переходов N—A. С учетом неравенства $\chi_Q(\text{MBBA}) \gg \chi_Q(\text{nCB})$ [833] это объясняет известный факт более высоких значений Δ_T для мезогенов с бензилиденанилиновым остовом (например, CBOOA [6, 12]), чем с бифенильным.

Для параметра конформационного состояния гибких цепей молекул q (п. 3.5) зависимость (3.5.1) аналогична зависимости (5.1.9) и $\Lambda = \lambda'_1\chi_q$. При учете зависимости конформационного состояния цепей от ориентационной и трансляционной упорядоченности молекул в смектике A формулы (5.4.1)—(5.4.8) имеют тот же вид с заменой Q на q, χ_Q на χ_q и параметров $\lambda_{1,2}$ на $\lambda'_{1,2}$. При фиксированном числе метиленовых фрагментов в цепи среднее значение q_i можно увеличить путем альтернантной замены одинарных связей C—C двойными C=C,

включенными в π-сопряжение. Тогда в соответствии с (5.4.3) следует ожидать возрастания T_{NI} с увеличением числа сопряженных двойных связей в цепи, что и наблюдается в действительности [834].

В работе [835] зависимость конформационного состояния концевых цепей молекул от фазового состояния ЖК характеризовалась параметром

$$f = 1 - \frac{P_{ti}P_{gn}}{P_{gi}P_{tn}}, \quad (5.4.9)$$

где эффективные вероятности $P_{t,g}$ *транс-* и *гош*-состояний метиленовых фрагментов цепей в изотропной (i) и нематической (n) фазах нескольких ЖК определялись по относительной интенсивности характеристических линий комбинационного рассеяния света, соответствующих этим состояниям метиленовых фрагментов. Здесь экстаполированное в область $T < T_{NI}$ значение $P_{gi}(\Delta T) \approx P_{gi}(T_{NI})(1 - \varepsilon\Delta T/T_{NI})$, где $\Delta T = T_{NI} - T$ и $\varepsilon = E_{gt}/RT$. При полностью вытянутой t-конформации цепей $P_{gn} = 0$ и $f = 1$. В отсутствии влияния упорядоченности молекул на конформационное состояние их цепей имеем $P_{gn} = P_{gi}$ и $f = 0$. При переходе в нематическую фазу параметры $P_{t,g}$ изменяются, причем $(|\Delta P_g|/P_{gi}) \gg (\Delta P_t/P_{ti})$. Полагая $P_{ti} \approx P_{tn}$, при учете (3.5.2) получаем [460]

$$f = \frac{4\lambda'_1\chi_q}{9P_{gi}}S^2 = KS^2, \quad (5.4.10)$$

где слабой температурной зависимостью $P_{gi}(\Delta T)$ в узком интервале нематической фазы можно пренебречь.

На рис. 5.6 представлены экспериментальные и рассчитанные по (5.4.10) зависимости $f(\Delta T)$ для MBBA и гомолога 1O5T ряда 37 по известным значениям S, приведенным в работе [111] и на рис. 3.20. Значения $K = 0.81$ (MBBA) и 0.86 (1O5T) найдены из условия равенства теоретических и экспериментальных значений $f(T_{NI})$. С учетом упрощающих предположений, принятых при получении (5.4.10), рассчитанные зависимости $f(\Delta T)$ хорошо согласуются с экспериментальными. Отметим, что экстраполяция к $S = 1$ дает $f < 1$, т.е. совершенный одноосный порядок молекул несовместим с существованием всех цепей в *транс*-состоянии. Из-за ненулевого угла между осью цепи в этом состоянии и продольной осью молекулярного остова жесткая *транс*-конформация цепей приводила бы к банановидной форме молекул и препятствовала вращению молекул вокруг продольной оси,

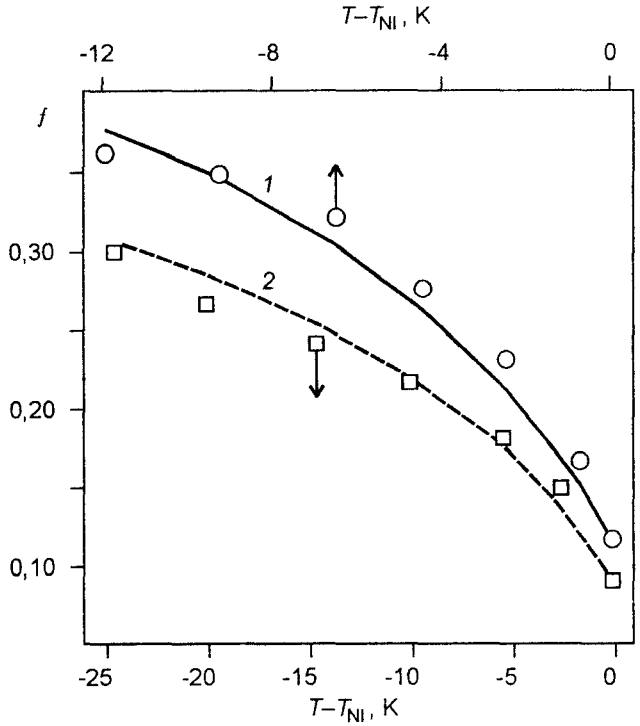


Рис. 5.6. Экспериментальные [835] и рассчитанные по (5.4.10) температурные зависимости параметра f (5.4.9.) для нематических ЖК 105Т (*1*, сплошная линия) и MBBA (*2*, штриховая линия) [460].

увеличивая приходящееся на них эффективное поперечное сечение σ_M (п. 1.1.3). С учетом (3.5.2) и (5.4.10) получаем для флуктуации изгиба цепей $\langle \sin^2\Phi \rangle_N = 3P_{gi}(1 - f)/2$, подбором значения $T_1 \geqslant T_{NI}$ можно во всем интервале нематической фазы изменение $\langle \sin^2\Phi \rangle_N$ аппроксимировать установленной ранее [151] степенной зависимостью $\langle \sin^2\Phi \rangle_N \sim (1 - T/T_1)^{-\eta}$. Приведенные на рис. 5.6 теоретические зависимости $f(\Delta T)$ дают $T_1 - T_{NI} = 5\,^\circ$, $\eta = 0.17$ (MBBA) и $T_1 - T_{NI} = 3\,^\circ$, $\eta = 0.24$ (105Т). Тенденция увеличения η со снижением $T_1 - T_{NI}$ соответствует данным для 5СВ [151] с параметрами $\eta = 0.33$ и $T_1 \geqslant T_{NI}$.

При переходе N—A увеличение свободного объема, приходящегося на концевые цепи, приводит к усилению их конформационной подвижности и снижению параметра q, что соответствует отрицательному значению параметра λ'_2 при положительном λ'_1. Это снижает скачок ΔS в (5.4.6) и увеличивает коэффициент C в (5.4.8), что должно способствовать снижению Δ_T. Особенно низких значений Δ_T можно ожидать для мезогенных молекул следующих типов: асимметричных молекул с одной концевой цепью, образующих димеры с антипараллельными перекрытыми остовами и бислойную фазу A_d; смесей таких молекул из одного гомологического ряда с разной длиной цепей; асимметричных молекул с двумя концевыми цепями разной длины, образующих смектическую фазу A_1. Это согласуется с известными экспериментальными данными [12].

С понижением температуры смектической фазы при соответствующем соотношении параметров $\lambda'_{1,2}$ может произойти переход $A—N_R$ в возвратную нематическую фазу [12, 18]. Взаимосвязь конформационного состояния молекул с их нематической и смектической упорядоченностью естественным образом приводит к наличию в $\Delta\Phi$ положительного слагаемого $\sim S^2\psi^2$, которое обычно вводится феноменологически [12, 18, 827] и важно для описания температурного поведения эффективной нематической восприимчивости в изотропной фазе при наличии смектических флуктуаций [12, 18, 799].

5.5. Исследования поляризации молекулярных переходов

Связь колебательных (электронных) возбуждений молекул с отдельными молекулярными фрагментами (хромофорными группами) позволяет по дихроизму соответствующих им характеристических полос поглощения судить об относительной ориентации моментов переходов d_k, т.е. колебательной и электронной структуре молекул. Изменения этой структуры, связанные с изменением молекулярной конформации, влиянием внутри- и межмолекулярных взаимодействий несут информацию о роли различных молекулярных фрагментов в особенностях фазовых переходов в ЖК. Ниже будут рассматриваться молекулярные переходы, не чувствительные к изменению π-электронного сопряжения молекулярных фрагментов, связанному с изменением конформации. Согласно (1.6.9), ориентация момента $\boldsymbol{d}$ в молекулярной системе координат задается параметрами S_β и $G_{\beta\varphi}$, определению которых для изолированных полос молекулярного спектра будет посвящено дальнейшее обсуждение.

Наиболее распространенным приближением в спектроскопии ЖК является предположение о свободном вращении молекул вокруг про-

дольной оси (эффективной молекулярной одноосности), чему в (3.6.51) соответствует $G = 0$ и $U_q = SS_\beta$ [2, 16]. В этом приближении, дополненном приближением ориентированного газа $g_q = 1$, для оценки преимущественной ориентации момента вдоль ($S_\beta > 0$) или поперек ($S_\beta < 0$) продольной оси молекулы служат соотношения $N_1 > 1$, $N_2 < 1$ или $N_1 < 1$, $N_2 > 1$. Из (3.6.51) следует соотношение

$$U_1 = SS_\beta = \frac{N_1 - 1}{N_1 + 2} + \frac{3N_1}{(N_1 + 2)^2}(g_1 - 1) + \ldots . \qquad (5.5.1)$$

При $g_1 > 1$ и фиксированном значении S приближение $g_1 = 1$ приводит к заниженным значениям $S_{\beta 1}$ при $N_1 > 1$ и завышенным $|S_{\beta 1}|$ при $N_1 < 1$, что было продемонстрировано для полос ИК поглощения МВВА и 5СВ [315]. Кроме того, значения $S_{\beta q}$, полученные из различных дихроичных отношений N_q (3.6.49) для одной и той же полосы поглощения, различаются между собой. К этим же нефизическим следствиям приводит изотропное приближение $\Delta f = 0$ при действительной анизотропии $\Delta f \neq 0$.

При типичных значениях $S > 0.4$ температурные зависимости параметров S и G различны (рис. 1.9), поэтому критерием равенства $G = 0$ в одноосных ЖК является неизменность отношения $U(m)/U(n)$ для полос ν_m и ν_n во всем интервале мезофазы. В таком случае параметр $S_\beta(m)$ находится по известному значению $S_\beta(n)$ для реперной полосы [2, 224, 315, 561]. Температурная зависимость отношения $U(m)/U(n)$ свидетельствует о $G \neq 0$ [283, 316, 321] и для определения параметров $S_\beta^{(m)}$, $G_{\beta\varphi}^{(m)}$ для момента $\boldsymbol{d}_m$ необходимы значения этих величин для двух других моментов $\boldsymbol{d}_{n,k}$ [283, 320, 321, 708]. Если последние ориентированы по осям x и z молекулярной системы, а $\boldsymbol{d}_m$ лежит в плоскости xz, то $\varphi_m = 0$, а угол β_m записывается выражением [708]

$$\mathrm{tg}^2\beta_m = [U_k(z) - U_m]/[U_m - U_n(x)]. \qquad (5.5.2)$$

Данное соотношение широко используется при исследованиях поляризации переходов для высокосимметричных плоских примесных молекул в анизотропных (растянутых) полимерных пленках при фиксированной степени вытяжки или в жидкокристаллических матрицах при фиксированной температуре [708, 709, 715, 784, 785].

Возможность варьирования ориентационного распределения молекул в ЖК при изменении температуры расширяет возможности исследования поляризации переходов. В общем случае произвольной ориентации трех моментов $\boldsymbol{d}_{m-k}$ при фиксированной температуре ЖК из (1.6.9) следует выражение

$$U_m(T)/U_k(T) = aU_n(T)/U_k(T) + b, \qquad (5.5.3)$$

где коэффициенты имеют вид

$$a = \frac{S_\beta^{(m)}G_{\beta\varphi}^{(k)} - S_\beta^{(k)}G_{\beta\varphi}^{(m)}}{S_\beta^{(n)}G_{\beta\varphi}^{(k)} - S_\beta^{(k)}G_{\beta\varphi}^{(n)}}, \quad b = \frac{S_\beta^{(n)}G_{\beta\varphi}^{(m)} - S_\beta^{(m)}G_{\beta\varphi}^{(n)}}{S_\beta^{(n)}G_{\beta\varphi}^{(k)} - S_\beta^{(k)}G_{\beta\varphi}^{(n)}}. \qquad (5.5.4)$$

Если ориентация моментов $\boldsymbol{d}_{m-k}$ относительно молекулярных осей не изменяется с температурой мезофазы, то линейная зависимость (5.5.3) с постоянными коэффициентами (5.5.4) будет выполняться во всем интервале мезофазы несмотря на температурное изменение параметров U_{m-k}, которое может быть достаточно сложным. Это иллюстрируется рис. 5.7 для полос электронного поглощения красителя 67 в нематической матрице 5. По линейной зависимости (5.5.3) и экспериментальным значениям коэффициентов a и b можно определить величины

$$S_\beta^{(m)} = aS_\beta^{(n)} + bS_\beta^{(k)}, \quad G_{\beta\varphi}^{(m)} = aG_{\beta\varphi}^{(n)} + bG_{\beta\varphi}^{(k)} \qquad (5.5.5)$$

для момента $\boldsymbol{d}_m$, если известны величины $S_\beta^{(n,k)}$ и $G_{\beta\varphi}^{(n,k)}$ для двух других моментов. Возможна комбинация параметров U_i, относящихся с изолированным полосам колебательных, электронных или вибронных молекулярных переходов.

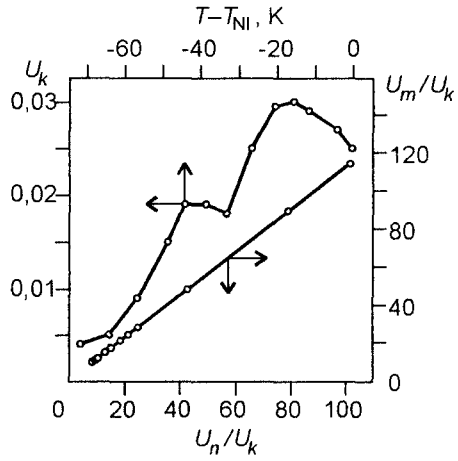
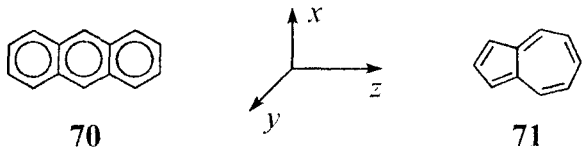


Рис. 5.7. Температурная зависимость параметра U_k для полосы $\lambda_k = 567$ нм красителя 67 в матрице 5 и зависимость отношения U_m/U_k от U_n/U_k для $\lambda_m = 373$ и $\lambda_n = 355$ нм [321].

Данный метод применим к изучению колебательной и электронной структуры примесных молекул в любых одноосных молекулярных средах с варьируемой степенью ориентационной упорядоченности. Использование анизотропных полимерных пленок при разных степенях вытяжки для получения зависимости (5.5.3) позволяет избежать априорного предположения $\varphi_m = 0$, накладывающего ограничение на получаемое из (5.5.2) значение β_m. При неизменных значениях $S_\beta^{(m-k)}$ и $G_{\beta\varphi}^{(m-k)}$ зависимость (5.5.3) не должна изменяться при фазовом переходе N—A. Нарушение линейности (5.5.3) может свидетельствовать об изменении ориентации моментов переходов в молекулярной системе вследствие изменения молекулярной конформации или смешивания молекулярных состояний в кристаллическом поле мезофазы, возмущения электронной и колебательной структуры молекул при их ориентационном или трансляционном упорядочении. Проверка линейности (5.5.3) для различных характеристических колебаний позволяет выяснить спектр конформационных состояний молекул, совместимый с природой образуемой ими мезофазы.

Обсуждаемый метод использовался при изучении поляризации вибронных переходов примесных молекул антрацена 70 [320], азулена 71



70 **71**

и красителей 67, 68 в нематических матрицах [321]. На рис. 5.8 приведены зависимости (5.5.3) для серии $\nu_k = \nu_1 + (k-1)\nu_q$ ($k = 2 - 5$) вибронных полос поглощения антрацена, относящихся к комбинации первого чисто электронного 0—0 перехода с молекулярным колебанием $\nu_q = 1420\ \text{см}^{-1}$. Первый ($\nu_1$) и второй ($\nu_6$) электронные переходы антрацена поляризованы соответственно вдоль осей x и z молекулярной системы координат, а поляризация вибронных переходов отличается от поляризации электронных переходов. Интересно отметить, что в пределах серии эквидистантных вибронных полос антрацена зависимости $S_\beta(\nu_k)$, $G_{\beta\varphi}(\nu_k)$ имеют линейный характер [139]. Следствием этого является линейная зависимость $U(\nu_k)$. В азулене первый электронный переход поляризован вдоль оси x молекулы и имеет серию неэквидистантных вибронных полос ν_k, для которой также наблюдается линейная зависимость $U(\nu_k)$ [321]. Позднее линейная

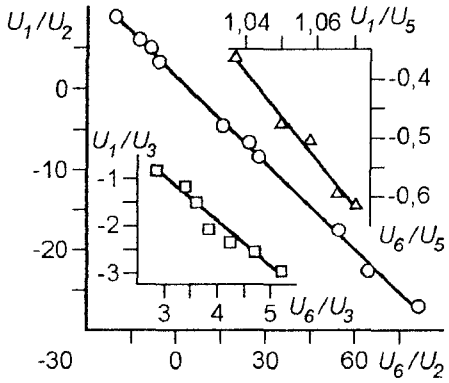


Рис. 5.8. Зависимости (5.5.3) для первого (U_1) и второго (U_6) чисто электронных, а также вибронных (U_k, $k = 2 - 5$) переходов антрацена 70 в матрице 5 [320].

зависимость $U(\nu_k)$ в пределах вибронных серий для обсуждаемых и других объектов была подтверждена в работе [836]. Вероятно, линейные зависимости $S_\beta(\nu_k)$, $G_{\beta\varphi}(\nu_k)$ для вибронных серий являются общим свойством электронных спектров молекул с различной поляризацией чисто электронных переходов.

Для двуосных ЖК с точечной группой симметрии D_{2h}, C_{2v} и D_2 величины S_β и $G_{\beta\varphi}$ входят в экспериментально определяемые параметры U и B (1.6.9) одинаковым образом, поэтому в (5.5.3) наряду с U можно использовать значения B, $(U + B)$ или $(U - B)$, определяемые из (4.4.22)—(4.4.24). Преимуществом двуосной среды является возможность определения параметров a и b (5.5.4) при фиксированной температуре из системы двух уравнений

$$U_m(T)/U_k(T) = aU_n(T)/U_k(T) + b,$$

$$B_m(T)/B_k(T) = aB_n(T)/B_k(T) + b. \qquad (5.5.6)$$

Это позволяет более детально исследовать зависимость ориентации моментов d_{m-k} и конформации молекул от особенностей их ориентационного упорядочения. При неизменной ориентации моментов d_{m-k} относительно молекулярных осей зависимости (5.5.6) в одноосной N_u и двуосной N_b нематических фазах совпадают и не изменяются при фазовом переходе N_u—N_b.

Глава 6

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Абсолютная величина и температурная зависимость параметра ориентационного порядка $S(T)$ — важные характеристики нематических ЖК в научном и прикладном аспектах. Величина S определяет анизотропию физических свойств ЖК (диамагнитной и диэлектрической проницаемости, двупреломления, модулей упругой деформации и др.), от которых зависят технологические параметры жидкокристаллических материалов в традиционных областях их практического применения [2, 15—20]. В гораздо меньшей степени осознана важность зависимости $S(T)$, связанной с особенностями фазовых переходов N—I и N—A [1, 12, 18, 85], критическим изменением физических свойств ЖК в окрестности перехода N—I и откликом нематика на полевые воздействия, приводящие к изменению S при фиксированном направлении директора $\mathbf{n}$ [33]. Высокая точность рефрактометрии ЖК и слабая температурная зависимость поправки на анизотропию локального поля σ в формулах (3.1.22) и (3.1.37) позволяют исследовать тонкие особенности изменения $S(T)$ в окрестности фазовых переходов. В данной главе будут рассмотрены особенности температурного поведения $S(T)$ в нематических ЖК, в рамках теории Ландау — Де Жена дано обоснование аппроксимационной процедуры Халлера для $S(T)$ [298], широко используемой в рефрактометрии нематиков, а также выяснены физические следствия зависимости $S(T)$ в отношении критических свойств нематиков и их отклика на внешние воздействия.

6.1. Аппроксимации зависимости $S(T)$

Для характеристики жидкокристаллических материалов часто требуется аналитическая зависимость двупреломления $\Delta n(\Delta T)$, $S(\Delta T)$ или другой экспериментальной величины $f(\Delta T)$ от приведенной температуры $\Delta T = T_{NI} - T$. Одним из типов такой зависимости является аппроксимация функции $f(x)$ многочленом $P(x)$, где $x = \Delta T$. Если в точках x_i $(i = 1, \ldots, N)$ известны экспериментальные значения функции $f(x_i) = \alpha_{i0}$ и ее первых k производных $f^{(j)}(x_i) = \alpha_{ij}(x_i)$ $(j =$

$= 1, \ldots, k)$, то можно построить интерполяционный многочлен $P(x)$, который в каждой точке x_i имеет значение α_{i0}, а его j-я производная — значение α_{ij} [837]. Искомый многочлен $P(x)$ имеет вид

$$P(x) = \sum_{i=1}^{N} \varphi_i(x)\Phi_i(x), \tag{6.1.1}$$

где функции $\varphi_i(x)$ и $\Phi_i(x)$ даются выражениями

$$\varphi_i(x) = \sum_{m=0}^{k} \beta_{im}(x - x_i)^m, \quad \Phi_i(x) = \prod_{n \neq i}^{N} (x - x_n)^{k+1}. \tag{6.1.2}$$

Коэффициенты β_{im} определяются последовательно из соотношений

$$\alpha_{ij} = \sum_{k=0}^{j} \frac{j!}{k!} \beta_{i,j-k}\Phi_i^{(k)}(x_i) \quad (j = 0, 1, \ldots, k). \tag{6.1.3}$$

В простейшем случае с использованием только известных значений α_{i0} отсюда получаем $\beta_{i0} = \alpha_{i0}/\Phi_i(x_i)$ и многочлен

$$P(x) = \sum_{i=1}^{N} \alpha_{i0} \prod_{n \neq i}^{N} \frac{(x - x_n)}{(x_i - x_n)} \tag{6.1.4}$$

является известным интерполяционным многочленом Лагранжа степени N—1. В следующем приближении по известным значениям α_{i0} и α_{i1} можно найти искомый многочлен

$$P(x) = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \alpha_{i0} + (x - x_i) \left[\alpha_{i1} - 2\alpha_{i0} \sum_{n \neq i}^{N} \frac{1}{(x_i - x_n)} \right] \right\} \times \prod_{n \neq i}^{N} \left(\frac{x - x_n}{x_i - x_n} \right)^2 \tag{6.1.5}$$

степени 2N — 1. Эти формы интерполяционных многочленов могут быть полезны в практическом отношении, но их коэффициенты не связаны непосредственно с термодинамическими свойствами ЖК и особенностями перехода N—I.

Для фазового перехода N—I первого рода, кроме температуры перехода T_{NI}, существуют еще две характерные температуры $T^* < T_{NI}$ и $T_1 > T_{NI}$, соответствующие пределам переохлаждения изотропной и

перегрева нематической фаз. Распространенной эмпирической аппроксимацией экспериментальной зависимости $S(T)$, учитывающей эти особенности перехода N—I, является формула [12, 18, 603, 838—842]

$$S = S_1 + (S_0 - S_1)t^{\beta} \qquad (6.1.6)$$

с приведенной температурой $t = 1 - T/T_1$ и постоянными подгоночными параметрами $S_0 = S(T = 0)$, $S_1 = S(T = T_1)$, T_1 и β. Это выражение позволяет аппроксимировать экспериментальную зависимость $S(T)$ в узком интервале ΔT только ценой сильно заниженных [841, 842] или нефизических отрицательных значений S_1 [838, 840]. Последнее соответствует величинам $\beta = \text{Const} \approx 0.25$. Положительным параметрам S_1 для термотропных каламитных и мицеллярных дискоидных нематиков обычно отвечают величины $\beta = (0.34 \div 0.40) \pm 0.06$, природа которых остается дискуссионной [760, 840—842].

В простейшем варианте молекулярно-статистической теории Майера — Заупе [1, 6] при постоянном объеме образца зависимость $S(T)$ дается решением уравнения самосогласования

$$S = \frac{1}{Z}\int_0^1 P_2(x)\exp[\lambda_2(S)P_2(x)]dx,$$

$$Z = \int_0^1 \exp[\lambda_2(S)P_2(x)]dx, \qquad (6.1.7)$$

где $\lambda_2(S) = vS/kT$, $v = \text{Const}$. Решение $S = 0$ соответствует изотропной фазе. Для нематической фазы равновесное физическое решение $S_e \neq 0$ соответствует минимуму свободной энергии

$$F(S)/N \equiv F(S) = vS^2/2 - kT\ln Z, \qquad (6.1.8)$$

приходящейся на одну молекулу. Универсальная функция $S_{MS}(T)$ для обсуждаемого варианта теории Майера — Заупе, не зависящая от природы конкретных молекул, представлена на рис. 6.1. При $S = 0$ имеем $F = 0$. Температуре перехода T_{NI} соответствует равенство $F(S_e) = 0$ свободных энергий нематической и изотропной фаз, или $Z(T_{NI}) = \exp(vS_{NI}^2/2kT_{NI})$. Это уравнение вместе с уравнением (6.1.7) при $T = T_{NI}$ дают $T_{NI} = 0.2202v/k$ и $S_{NI} = 0.4289$. Границы T^* и T_1 стабильности изотропной и нематической фаз определяются условием $(\partial^2 F/\partial S^2)_T = 0$, или

$$\Delta_P = kT/v, \qquad (6.1.9)$$

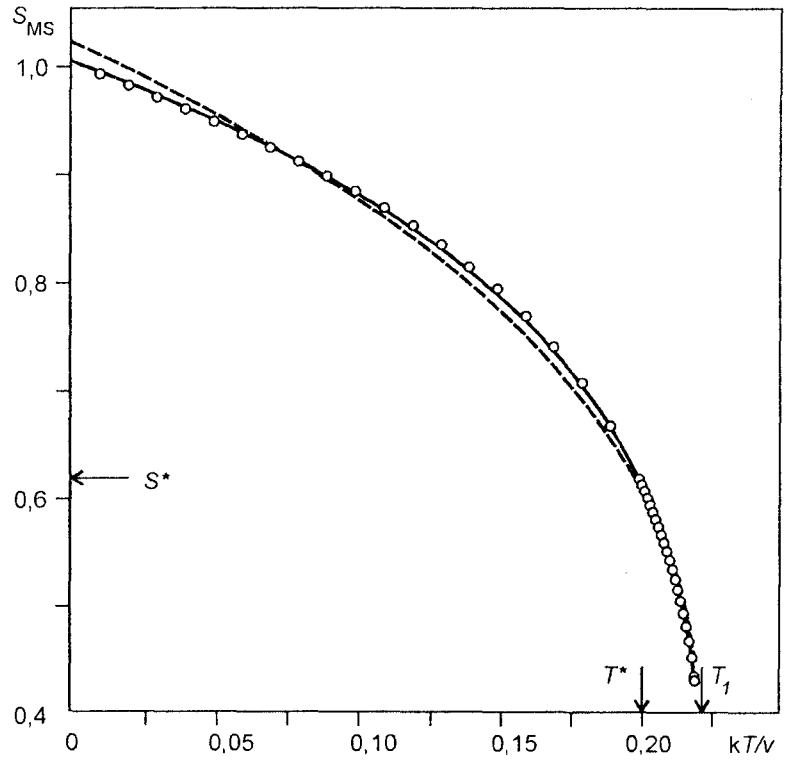


Рис. 6.1. Зависимость $S(T)$, удовлетворяющая уравнению (6.1.7)(○) и ее аппроксимации формулами (6.1.6) (штриховая линия) и (6.1.14) (сплошная линия).

где дисперсия $\Delta_P = \Delta_{22}$ (1.3.4) записывается выражением

$$\Delta_P = \frac{18}{35}\langle P_4 \rangle + \frac{2}{7}S + \frac{1}{5} - S^2. \qquad (6.1.10)$$

В изотропной фазе $\Delta_P = 1/5$ и $T^* = 0.2v/k$, чему в (6.1.7) соответствует значение $S^* = 0.6148$. Для нематической фазы из (6.1.10) с учетом (1.3.11) получаем

$$\Delta_P = \frac{1}{2}(1 + S - 2S^2 - 3kT/v). \qquad (6.1.11)$$

Подстановка последнего выражения в (6.1.9) дает уравнение

$$T_1 = \frac{\upsilon}{5k}(1 + S_1 - 2S_1^2), \qquad (6.1.12)$$

которое вместе с (6.1.7) имеет решение $T_1 = 0.2228\upsilon/k$, $S_1 = 0.3235$. Отметим значения $S^*/S_{NI} = 1.43 \approx 1.5$ и $(T_{NI} - T^*)/(T_1 - T_{NI}) = 7.77 \approx 8$.

Как видно из рис. 6.1, при типичных для нематиков значениях $T_{NI} \approx 300$ K теория Майера — Заупе предсказывает величину $T_{NI} - T^* \approx 28°$, тогда как экспериментальные значения $T_{NI} - T^*$, полученные экстраполяцией обратной восприимчивости $1/\chi$ изотропной фазы в область $T < T_{NI}$, составляют 1—2° [6, 12, 17, 18]. Экспериментальные значения S^* отличаются от S_{NI} на 10—20 % вместо предсказываемого отличия на 43 %. Аппроксимация теоретической зависимости $S(T)$ формулой (6.1.6) во всем интервале изменения S при фиксированных $T_1 = 0.2228\upsilon/k$ и $S_1 = 0.3235$ показана на рис. 6.1 штриховой линией и соответствует минимальному среднеквадратичному отклонению при $S_0 = 1.020 \pm 0.004$ и $\beta = 0.391 \pm 0.004$. Сужение интервала аппроксимации $S(T)$ при тех же фиксированных значениях T_1 и S_1 приводит к росту нефизических значений $S_0 > 1$ и приближению параметра β к $1/2$.

Учет температурной зависимости молярного объема $V(T)$ в рамках рассматриваемой теории проводится заменой параметра υ на $\upsilon_0 V^{-\gamma}$, где γ — подгоночный параметр, подлежащий экспериментальному определению. Поскольку в теории $T_{NI} = 0.2202\upsilon_0/kV_{NI}^{\gamma}$, а параметры T_{NI} и V_{NI} можно варьировать при изменении внешнего давления, $\gamma_{exp} = -(d\ln T_{NI}/d\ln V_{NI})_S$. Значения γ_{exp} изменяются в широких пределах от 2.6 (MBBA) до 6 (5CB) [843]. Использование в (6.1.7) функции распределения [122]

$$f(x) = \frac{1}{Z}\exp\left\{\frac{\upsilon_0}{kTV^{\gamma}}[SP_2(x) + \lambda\langle P_4\rangle P_4(x)]\right\} \qquad (6.1.13)$$

с подгоночными параметрами γ и λ позволяет хорошо аппроксимировать экспериментальные зависимости $S(T)$. При фиксированном γ положительные (отрицательные) значения λ смещают зависимость $S_{MS}(T)$ вверх (вниз) без изменения ее формы, а увеличение γ при фиксированном λ изменяет кривизну зависимости $S(T)$, не влияя на

значение S_{NI} [122]. Однако значения γ, найденные такой подгонкой теоретической зависимости $S(T)$ под экспериментальную, отличаются от γ_{exp}. Так, например, для MBBA получено $\lambda = -0.55$ и $\gamma = 10$ [111] в сравнении с $\gamma_{exp} = 2.6$ [843]. Кроме того, использование параметров γ и λ при расчете термодинамических свойств нематической фазы несущественно влияет на отмеченные расхождения теоретических и экспериментальных значений разности $T_{NI} - T^*$ и других термодинамических параметров перехода N—I [7, 122].

Наилучшей аппроксимацией зависимости $S(T)$ для известных нематических и холестерических ЖК является формула Халлера [298]

$$S = S_0(1 - T/T_H)^{\beta_H} \qquad (6.1.14)$$

с подгоночными параметрами S_0, β_H и $T_H > T_{NI}$, типичные значения которых приведены в табл. 3.3. Параметры аппроксимации (6.1.14) для относительных значений $S = Q/Q_0$ в нематической фазе MBBA, рассчитанных в изотропном приближении по (3.1.34) и показателям преломления $n_{\parallel,\perp}(\lambda)$ [291], представлены в табл. 6.1. При изменении λ величины β_H и T_H слабо флуктуируют в пределах узкого интервала, ограниченного наибольшими и наименьшими значениями β_H, S соответственно при $\lambda = 480$ и 589 нм. Как видно из рис. 6.2, для MBBA относительные значения S, рассчитанные по (6.1.14), хорошо согласуются с абсолютными, измеренными методами ЯМР. Это указывает на близкое к единице значение S_0 для MBBA и слабое влияние поправки σ на зависимость $S(T)$ в (3.1.37), а также согласуется с малостью σ для данного ЖК (п. 4.3).

Формула (6.1.14) хорошо аппроксимирует зависимость $S_{MS}(T)$ на рис. 6.1 при $S_0 = 1.0020 \pm 0.0008$, $\beta_H = 0.2215 \pm 0.0009$ и $T_{NI}/T_H = 0.9788 \pm 0.0005$, чему при $T_{NI} \approx 300$ K соответствует разность $T_H - T_{NI} = 6.5°$, которая значительно больше типичных значений для реальных нематиков. Совпадение значений S_0 и β_H для зависимостей $S_{MS}(T)$ и $S(T)$ в MBBA при 28-кратном различии разности $T_{NI} - T^*$ указывает на существенную связь этой разности с величиной $T_H - T_{NI}$ при фик-

Таблица 6.1

Параметры аппроксимации относительных значений $S = Q/Q_0$ в нематической фазе MBBA формулой (6.1.14) и соответствующие ей значения S_{NI} и $S_p = S(T_{NI} - T_p = 20°)$ [310]

λ, нм	β_H	$T_H - T_{NI}$, °C	S_{NI}	S_p
468	0.220	1.08	0.2863	0.5504
480	0.213	0.92	0.2879	0.5601
509	0.222	1.12	0.2853	0.5476
589	0.222	0.85	0.2684	0.5461

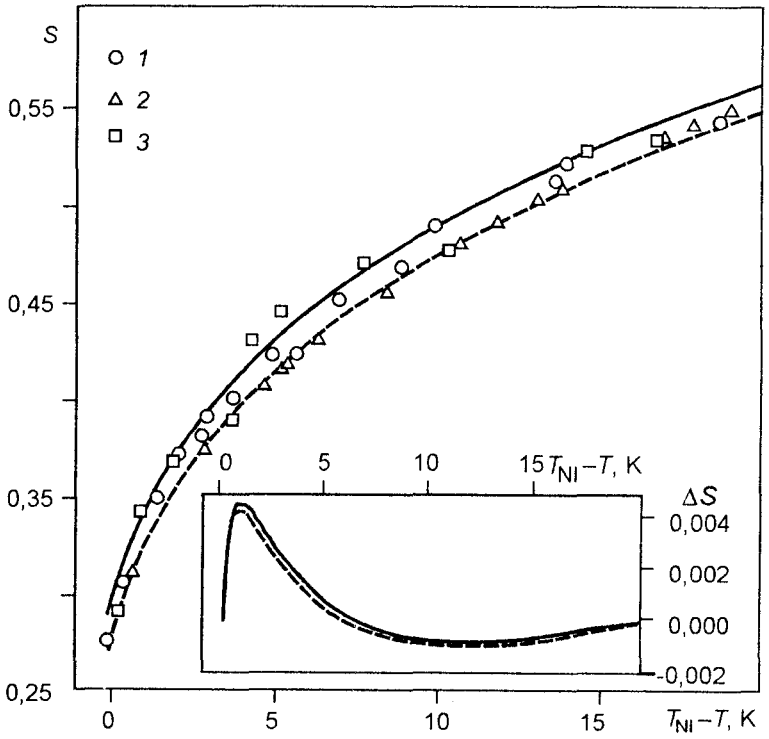


Рис. 6.2. Температурные зависимости параметра порядка S в нематической фазе МВВА по данным ЯКР [449, 450] (*1*) и [844] (*2*) на частично дейтерированных образцах и ЯМР на ^{13}C [845] (*3*).

Сплошная и штриховая линии — зависимости (6.1.14) с $S_0 = 1$, $T_{NI} = 317.16$ K и приведенными в табл. 6.1 параметрами β_H, T_H соответственно при $\lambda = 480$ и 589 нм. На вставке — температурные зависимости разности ΔS значений S, рассчитанных по уравнению состояния (6.2.2) при $P = 0$ и $Q = R$ с приведенными в тексте параметрам и по формуле (6.1.14) при $\lambda = 480$ (сплошная линия) и 589 нм (штриховая).

сированном β_H. С использованием (6.1.14) данную связь можно выразить в следующем виде:

$$\frac{S^*}{S_{NI}} = \left(1 + \frac{T_{NI} - T^*}{T_H - T_{NI}}\right)^{\beta_H}. \qquad (6.1.15)$$

Для МВВА при $T_{NI} - T^* \approx 1^\circ$ [12, 17, 18], $T_H - T_{NI} \approx 1^\circ$ и $\beta_H \approx$ ≈ 0.22 (табл. 6.1) отсюда получаем $S^*/S_{NI} \approx 1.165$. Наличие связи (6.1.15) показывает, что для адекватного описания экспериментальных

зависимостей $S(T)$ и термодинамических особенностей перехода N—I в теории должны использоваться параметры $T_H - T_{NI}$ и β_H. Это было реализовано в рамках теории Ландау — Де Жена в работах [33, 502].

6.2. Зависимость $S(T)$ и теория Ландау — Де Жена

В нематической фазе изменение конформационного состояния молекул, анизотропии молекулярной формы и молекулярных свойств происходит взаимосогласованно с изменением S (гл. 5). Это проявляется в температурной зависимости $S(T)$ и характере перехода N—I, или в функциональной зависимости $\Delta\Phi(T, S)$ плотности термодинамического потенциала нематической фазы. В рамках теории Ландау — Де Жена [1, 18] используется разложение $\Delta\Phi(T, S)$ в ряд по инвариантам $\mathrm{Sp}(S^n)$ тензорного параметра порядка S [Прил. 4, 6]. Для одноосных нематиков $\mathrm{Sp}(S^n) \sim S^n$ и для однородно ориентированного образца запишем $\Delta\Phi(T, S)$ в виде

$$\Delta\Phi(T, S) = \frac{1}{2}a(T - T^*)S^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \frac{1}{5}ES^5 + \frac{1}{6}DS^6, \qquad (6.2.1)$$

который позволяет учесть возможную близость перехода N—I к изолированной критической точке Ландау ($B = 0$) и трикритической точке ($C = 0$). В относительно узком интервале нематической фазы по сравнению с температурой перехода T_{NI} коэффициенты разложения (6.2.1) предполагаются независящими от температуры. В эксперименте часто определяются относительные значения S, поэтому перейдем к переменной $y = S/S_1$ и преобразуем уравнение состояния $(\partial\Delta\Phi/\partial S)_T = 0$ к следующему виду:

$$(y - 1)^2[y^2 + y(2 + P) + Q] = Qt/t^*, \qquad (6.2.2)$$

где $t = 1 - T/T_1$, $t^* = 1 - T^*/T_1$, а коэффициенты разложения (6.2.1) даются выражениями

$$\frac{a}{D} = \frac{S_1^4 Q}{T_1 - T^*}, \quad \frac{B}{D} = S_1^3[2(1 - Q) + P],$$

$$\frac{C}{D} = S_1^2(Q - 3 - 2P), \quad \frac{E}{D} = S_1 P. \qquad (6.2.3)$$

Параметры P и Q определяют относительные величины и знаки коэффициентов разложения (6.2.1) и связаны с характером перехода N—I. Их можно выразить через величины $y_c = S_{NI}/S_1$ и $y_2 = S^*/S_1$. Подстановка (6.2.3) в (6.2.1) и использование (6.2.2) для исключения t дают

$$\Delta\Phi(y) = -\frac{y^3 DS_1^6}{60}\{20y^3 + 18Py^2 + 15(Q - 3 - 2P)y + 10[2(1 - Q) + P]\}. \quad (6.2.4)$$

При $y > 1$ зависимость $\Delta\Phi(y)$ представляет собой геометрическое место точек, соответствующих локальному ($y \leqslant y_c$) и глобальному ($y > y_c$) минимумам функций $\Delta\Phi(y, T)$ при фиксированных значениях T. Максимум функции $\Delta\Phi(y)$ соответствует значению $y = 1$. При $T = T_{NI}$ выполняется $\Delta\Phi(y_c) = 0$, откуда следуют соотношения

$$Q = R + PH, \quad R = \frac{4y_c^3 - 9y_c + 4}{4 - 3y_c},$$

$$H = \frac{2(9y_c^2 - 15y_c + 5)}{5(4 - 3y_c)}. \quad (6.2.5)$$

Из (6.2.2) при $T = T^*$ имеем

$$Q = N + PL, \; N = \frac{(y_2 + 2)(y_2 - 1)^2}{2 - y_2}, \; L = \frac{(y_2 - 1)^2}{2 - y_2}. \quad (6.2.6)$$

Из формул (6.2.5) и (6.2.6) получаем

$$P = (R - N)/(L - H), \; Q = (RL - NH)/(L - H). \quad (6.2.7)$$

Обратная восприимчивость нематической фазы дается выражением

$$\chi^{-1} = DS_1^4 y(y - 1)[4y^2 + (4 + 3P)y + 2(Q - 1) - P], \quad (6.2.8)$$

и условия $\chi(y_c) > 0$, $\chi(y_2) > 0$ с учетом (6.2.7) определяют ограничения

$$[4y_c^2 + (4 + 3P)y_c + 2(Q - 1) - P] > 0,$$

$$[4y_2^2 + (4 + 3P)y_2 + 2(Q - 1) - P] > 0 \quad (6.2.9)$$

на физически допустимые значения параметров P, Q или y_c, y_2. Из (6.2.2) следует выражение для отношения

Таблица 6.2

Параметры уравнения состояния (6.2.2) и соотношения величин S_1, S_{NI}, S^*, $T_{NI} - T^*$ и $T_1 - T_{NI}$ для трехчленных вариантов разложения (6.2.1)

Вариант	P	Q	S_{NI}/S_1	S^*/S_{NI}	S^*/S_1	$(T_{NI} - T^*)/(T_1 - T_{NI})$
2—3—4	0	$(Q = R)^{-1} = 0$	4/3	3/2	2	8
2—3—6	0	$R = N = 3$	$(2)^{1/3}$	$(2)^{1/3}$	$(4)^{1/3}$	$2^{4/3}/(3 - 2^{4/3})$
2—4—6	0	$R = N = 1$	$(3/2)^{1/2}$	$(4/3)^{1/2}$	$(2)^{1/2}$	3
2—5—6	−4/3	1/3	6/5	10/9	4/3	432/193

$$\varkappa = \frac{T_{NI} - T^*}{T_1 - T_{NI}} = \frac{Q}{(y_c - 1)^2[y_c^2 + (2 + P)y_c + Q]} - 1, \quad (6.2.10)$$

характеризующего асимметрию интервалов двухфазной области по обе стороны от температуры перехода. Приведенные выражения удобны для определения параметров y_c, y_2 и $\varkappa$ для вариантов разложения (6.2.1), учитывающих ограниченное число слагаемых. Значения этих параметров представлены в табл. 6.2, где варианты разложения (6.2.1) обозначены цифрами, соответствующими степеням параметра порядка S для принятых во внимание слагаемых ряда (6.2.1).

При выполнении неравенства $(P + Q + 3) \gg (P + 4)(y - 1)$ вблизи T_1 из (6.2.2) следует

$$S \approx S_1 + t^{1/2} S_1 \left[\frac{Q}{t^*(P + Q + 3)}\right]^{1/2} \quad (6.2.11)$$

и для всех вариантов разложения (6.2.1) в формуле (6.1.6) имеем $\beta = 1/2$. Вариант (2—3—4) является базовой моделью при анализе изменения физических свойств нематика в области перехода N—I [1, 12, 17, 18, 847]. По значениям параметров y_c, y_2 и $\varkappa$ он очень близок к теории Майера — Заупе и не соответствует экспериментальным зависимостям $S(T)$. Вариант (2—3—6), учитывающий близость перехода N—I к трикритической точке, также используется при обсуждении зависимости $S(T)$ [847, 848], однако ему соответствует завышенное значение $S^*/S_{NI} = 1.2599$ в сравнении с экспериментом. Иногда данному варианту ошибочно приписывается значение $\beta = 1/4$ в (6.1.6) [848].

Для варианта (2—4—6), учитывающего близость перехода N—I к изолированной критической точке Ландау, значение $S^*/S_{NI} = 1.1547$

близко к экспериментальному для ряда нематиков и, в частности, для МВВА (п. 6.1). Из (6.2.2) для данного варианта следует соотношение

$$f(S) \equiv 3(S/S_{NI})^2 - 2 = 2(t/t^*)^{1/2} = \\ = [1 + 3\Delta T/(T_{NI} - T^*)]^{1/2}, \qquad (6.2.12)$$

подтвержденное для МВВА с использованием расщепления $\Delta H \sim S$ линий ЯМР [849]. Наклон линейной зависимости $f^2(\Delta H)$ от $\Delta T = T_{NI} - T$ [849] дал значение $T_{NI} - T^* \approx 1^\circ$ в согласии с данными независимых измерений в изотропной фазе [12, 17, 18]. Для нематической фазы гомологов 5ОСВ и 8ОСВ использование экспериментальных значений S, найденных из ИК дихроизма, и параметров $T_{NI} - T^*$, полученных из независимых измерений магнитного двулучепреломления изотропной фазы [850], дает линейную зависимость $\lg f(S)$ от $\lg t$ с тангенсом угла наклона $\delta = 0.51 \pm 0.05$ во всем интервале мезофазы [392] за исключением узкой области вблизи T_{NI}. Эти методы проверки (6.2.12) дают величины $T_{NI} - T^*$ и δ, усредненные по определенному интервалу значений ΔT. Более точный анализ адекватности варианта (2—4—6) состоит в проверке соотношения

$$T_{NI} - T^* = 3\Delta T\left\{[3(1 + \Delta T/(T_H - T_{NI}))^{2\beta_H} - 2]^2 - 1\right\}^{-1}, \qquad (6.2.13)$$

вытекающего из (6.1.14) и (6.2.12). Для 5СВ (табл. 3.3) изменение ΔT от 1 до 20 °С не влияет на получаемое отсюда значение $T_{NI} - T^* \approx 1$ °С, которое соответствует данным 0.6—1.4° независимых измерений в изотропной фазе [851—853]. Однако обычно значения $T_{NI} - T^*$, рассчитанные по (6.2.13), зависят от ΔT и занижены в сравнении с экспериментальными. Это указывает на необходимость учета в (6.2.1) слагаемого $\sim S^3$, принципиальная неустранимость которого связана с симметрией нематика и тензорной природой параметра порядка S [1].

Для четырехчленных вариантов разложения (6.2.1) параметры P, Q можно выразить только через y_c или y_2. Варианту (2—3—5—6) соответствуют параметры

$$P = (Q - 3)/2,$$

$$Q = (2R - 3H)/(2 - H) = (2N - 3L)/(2 - L), \qquad (6.2.14)$$

а варианту (2—4—5—6) параметры

$$P = 2(Q - 1),$$

$$Q = (R - 2H)/(1 - 2H) = (N - 2L)/(1 - 2L). \qquad (6.2.15)$$

Среди четырехчленных вариантов наиболее адекватным является вариант (2—3—4—6), учитывающий возможность варьирования коэффициентов B и C, а учет слагаемого $\sim S^5$ при $B \neq 0$ приводит к несущественным поправкам при описании термодинамических свойств нематика [12, 854]. Для нематической фазы МВВА вариант (2—3—4—6) позволил согласовать акустические данные с температурной зависимостью теплоемкости, скачками параметра порядка и энтропии при $T = T_{NI}$ [855]. Рассмотрим возможность описания экспериментальной зависимости $S(T)$ уравнением состояния (6.2.2) в рамках данного варианта, следуя работам [33, 502].

6.2.1. Вариант (2—3—4—6)

Дифференцируя обе части (6.2.2) по t, умножая затем их на t и используя (6.2.2), получаем

$$\beta_1^{eff} \equiv \frac{d\ln y}{d\ln t} = \frac{(y - 1)[y^2 + (2 + P)y + Q]}{y[4y^2 + (4 + 3P)y + 2(Q - 1) - P]}. \qquad (6.2.16)$$

При $P = 0$ здесь $Q = R$ и из первого неравенства (6.2.9) с учетом $D \geqslant 0$ следуют ограничения $y_c \leqslant 4/3$, $1/R \geqslant 0$. В интервале температур нематической фазы, где экспериментальная зависимость $S(T)$, аппроксимируемая формулой (6.1.14), совпадает с той же из уравнения состояния (6.2.2), справедливо соотношение

$$-\frac{d\ln S}{dT} = \frac{\beta_H}{T_H - T} = \frac{\beta_1^{eff}(T)}{T_1 - T}. \qquad (6.2.17)$$

При $(T_1 - T) \gg (T_H - T_1)$ выполняется равенство $\beta_1^{eff} \approx \beta_H$, устанавливающее связь значений β_H с характером перехода N—I. При выборе реперной точки T_p из условия $\Delta T_p = (T_{NI} - T_p) \gg (T_H - T_{NI})$ величина $\beta_1^{eff}(T_p)$ зависит от числа и вида слагаемых ряда (6.2.1), а по экспериментальному значению $\beta_H \approx \beta_1^{eff}(T_p)$ для конкретного соединения можно судить о виде ряда (6.2.1), описывающего экспериментальную зависимость $S(T)$ в интервале ΔT_p для данного объекта. Для известных мезогенных соединений, образующих каламитные и дискоидные нематические фазы, неравенство $\Delta T_p \gg (T_H - T_{NI})$ заведомо выполняется при $S_p = S(T_p) = 2S_{NI}$. Конкретному

виду ряда (6.2.1) при $P = 0$ с интервалом изменения $0 \leqslant 1/R < 1$ соответствует интервал $5/24 < \beta_1^{eff}(2S_{NI}) \leqslant 5/16$. Описание зависимости $S(T) \leqslant 2S_{NI}$ для нематиков с $\beta_H \approx \beta_1^{eff}(2S_{NI}) \leqslant 0.2$ требует учета более высоких членов разложения (6.2.1). Сужение интервала изменения $S(T) \leqslant 2S_{NI}$ при выполнении неравенства $\Delta T_p \gg (T_H - T_{NI})$ позволяет использовать (6.2.1) для описания $S(T)$ в нематиках при $\beta_H < 0.2$, так как функция $\beta_1^{eff}(S_p)$ убывает с уменьшением S_p при фиксированном R.

Полагая в (6.2.16) $\beta_H = \beta_1^{eff}(S_p)$, с учетом $y(S_p) = y_p = py_c$, $p = S_p/S_{NI}$ и зависимости $R(y_c)$ (6.2.5) получаем следующее уравнение:

$$y_c^4 p[2 + (2 - 3p^2)(1 - 4\beta_H)] + y_c^3[p^2(4p - 3)(1 - 4\beta_H) - 4] +$$

$$+ y_c^2 p(4p - 3)(1 - 4\beta_H) + y_c(9 - 4p) - 4 = 0, \quad (6.2.18)$$

физическое решение которого дает y_c, S_1, R и коэффициенты (6.2.3). Далее из (6.2.2) при $y = y_c$ и $y = y_p$ находятся значения $T_{NI} - T^*$ и $T_1 - T_{NI}$. Отметим, что в отличие от известных схем [12, 847], в рамках обсуждаемого подхода все отмеченные параметры находятся только из данных по зависимости $S(T)$ в нематической фазе без привлечения дополнительной информации об изменении других физических величин в нематической и изотропной фазах или в точке перехода T_{NI}. Значения y_c, R, $T_1 - T_{NI}$ и $T_{NI} - T^*$ не зависят от абсолютной величины S, но существенно зависят от β_H и $T_{II} - T_{NI}$. Значения S_1 и коэффициенты (6.2.3) зависят от абсолютной величины S.

Рассмотрим результаты использования данного подхода для трех ЖК различной природы: каламитных нематиков MBBA и 6CB и дискоидного нематика **24** (n = 8). Эти объекты существенно различаются структурой и свойствами молекул, природой структурных единиц, образующих нематическую фазу, и локальной симметрией данной фазы. Структурными единицами MBBA являются отдельные молекулы, а для 6CB — молекулярные димеры (рис. 1.2) с локальной квазисмектической упаковкой в нематической фазе [6, 396].

Для MBBA использование репера $\Delta T_p = 20$ °C и данных табл. 6.1 при $\lambda = 480$ нм дает физический корень уравнения (6.2.20) $y_c = 1.248$, которому соответствуют параметры: $S_1 = 0.231$, $R = 2.115$, $T_1 - T_{NI} = 0.293°$, $T_{NI} - T^* = 1.343°$,

$$aT_{NI}/D = 1.161, \quad B/D = -0.027, \quad C/D = -0.047. \quad (6.2.19)$$

При $\lambda = 589$ нм физическому корню $y_c = 1.262$ соответствуют параметры: $S_1 = 0.213$, $R = 3.176$, $T_1 - T_{NI} = 0.277°$, $T_{NI} - T^* = 1.482°$,

$$aT_{NI}/D = 1.172, \quad B/D = -0.042, \quad C/D = 0.008. \quad (6.2.20)$$

Полученные значения $T_1 - T_{NI} \approx 0.28$ °C и $T_{NI} - T^* \approx 1.4$ °C близки к экспериментальным значениям 0.24 ° [12] и 0.7 ÷ 1.3 °C [856, 857] по данным независимых измерений. Разность ΔS между значениями $S(T)$, рассчитанными по уравнению состояния (6.2.2) с приведенными параметрами, и по формуле (6.1.14), показана на рис. 6.2. Максимальное значение $\Delta S \approx 0.004$ соответствует значениям $T_{NI} - T \approx 0.8$ °C и существенно меньше ошибки 0.01 ÷ 0.02 экспериментального измерения S методами ЯМР. Значения $S_0 = S(T = 0)$, рассчитанные по (6.2.2), равны 1.055 ($\lambda = 480$ нм) и 1.047 (589 нм) и хорошо согласуются с ожидаемой величиной $S_0 = 1$ при относительном интервале экстраполяции к $T = 0$ равном $T_p/\Delta T_p \approx 15 \gg 1$. При небольшом различии зависимостей $S(T)$ и $\Delta S(T)$ на рис. 6.2 для двух значений λ параметр a/D для них в (6.2.19) и (6.2.20) изменяется незначительно, тогда как параметры B/D и C/D существенно различаются. Это свидетельствует о сильной взаимной корреляции коэффициентов B и C и их зависимости от тонких особенностей изменения $S(T)$.

Для 6CB использование репера $\Delta T_p = 8$ °C и данных табл. 3.3 дает физический корень уравнения (6.2.18) $y_c = 1.272$, которому соответствуют параметры: $S_1 = 0.229$, $R = 4.313$, $T_1 - T_{NI} = 0.186°$, $T_{NI} - T^* = 1.087°$,

$$aT_{NI}/D = 2.789, \quad B/D = -0.079, \quad C/D = 0.069. \quad (6.2.21)$$

Найденное значение $T_{NI} - T^*$ совпадает с экспериментальным 1.1 °C по данным электрического и магнитного двулучепреломления в изотропной фазе [6, 17]. Максимальное различие между зависимостями $S(T)$, рассчитанными по (6.2.2) и (3.1.38), составляет $\Delta S \approx 0.003$ при $T_{NI} - T \approx 0.4$ °C.

Для дискоидного нематика **24** (n = 8) использование репера $\Delta T_p = 38°$, параметров $\beta_H = 0.247$ и $S_{NI} = 0.212$ дает физический корень уравнения (6.2.18) $y_c = 1.284$, которому соответствуют параметры: $S_1 = 0.165$, $R = 6.159$, $T_1 - T_{NI} = 0.211$ °C, $T_{NI} - T^* = 1.344$ °C,

$$aT_{NI}/D = 1.094, \quad B/D = -0.046, \quad C/D = 0.086. \quad (6.2.22)$$

Полученное значение $T_{NI} - T^*$ согласуется с экспериментальным $1.2 \div 1.6$ °C для седьмого гомолога ряда **24** по данным электрического двулучепреломления и времени его релаксации в изотропной фазе [44]. Максимальное различие между зависимостями $S(T)$, рассчитанными по (6.2.2) и (6.1.14), составляет $\Delta S \approx 0.004$ при $T_{NI} - T \approx$ ≈ 1 °C, а зависимость $\Delta S(T)$ подобна той же для МВВА на рис. 6.2. При $T = 0$ из (6.2.2) следует $S_0 = 1.013$. При неучете поправки на локальное поле в (3.2.1) и использовании $\beta_H = 0.255$, $S_{NI} = 0.202$ физический корень уравнения (6.2.18) равен $y_c = 1.293$, чему соответствуют параметры: $S_1 = 0.156$, $R = 8.348$, $T_1 - T_{NI} = 0.216$ °C, $T_{NI} -$ $- T^* = 1.443$ °C,

$$aT_{NI}/D = 1.110, \quad B/D = -0.056, \quad C/D = 0.130. \qquad (6.2.23)$$

При $T = 0$ уравнение (6.2.2) дает $S_0 = 1.009$. Сравнение этих данных с приведенными выше показывает слабое влияние поправки σ в (3.2.1) и зависимости $\sigma(T)$ на параметры, характеризующие особенности перехода N—I.

Как видно из (6.2.19)—(6.2.23), для рассмотренных объектов характерны низкие значения параметров B/D и C/D. Для каламитных нематиков малость коэффициента B обычно связывается с двуосностью молекулярной формы или тензора поляризуемости [7, 12, 18, 132, 133]. Пример ЖК **24** с одноосными молекулами показывает, что это не так, и вопрос о причинах малости B остается открытым. Одной из причин малости коэффициента C может быть взаимосогласованный характер молекулярных и структурных изменений в нематической фазе (п. 5.4). Для ЖК **24** при $\beta_H \approx 1/4$ имеем $C/D \neq 0$, тогда как для МВВА значения β_H далеки от $1/4$, однако $C/D \approx 0$. Это свидетельствует об отсутствии обычно предполагаемой связи между близкими к $1/4$ значениями β_H и близостью перехода N—I к трикритической точке ($C = 0$). Действительно, при $\beta_H = 1/4$ уравнение (6.2.18) принимает вид

$$y_c p = 2R(y_c)/[R(y_c) - 3] \qquad (6.2.24)$$

и его решения y_c, $R(y_c)$ зависят от ширины интервала $S_{NI} \leqslant S \leqslant S_p$ и значения p, причем $R \neq 3$ и в (6.2.3) $C \neq 0$. Пример МВВА показывает, что сильное изменение параметров B/D и C/D соответствует слабому изменению величины $T_{NI} - T^*$. Для выяснения разброса параметров B/D и C/D, соответствующего реальному разбросу экспериментальных значений разности $T_{NI} - T^*$, обратимся к полному разложению (6.2.1).

6.2.2. Вариант (2—3—4—5—6)

В рамках данного варианта разложения (6.2.1) параметры P, Q (6.2.7) выражаются через значения y_c и y_2, для определения которых необходимы два уравнения. Первое из них по-прежнему соответствует условию $\beta_H = \beta_1^{eff}(S_p)$ и имеет вид

$$\beta_H = \frac{(y_p - 1)[y_p^2 + (2 + P)y_p + Q]}{y_p[4y_p^2 + (4 + 3P)y_p + 2(Q - 1) - P]}. \qquad (6.2.25)$$

Второе уравнение следует из комбинации уравнений (6.2.2), записанных при температурах $T_p < T_q < T_{NI}$:

$$\frac{\Delta T_p}{\Delta T_q} = \frac{(y_c - 1)^2[y_c^2 + (2 + P)y_c + Q] - (y_p - 1)^2[y_p^2 + (2 + P)y_p + Q]}{(y_c - 1)^2[y_c^2 + (2 + P)y_c + Q] - (y_q - 1)^2[y_q^2 + (2 + P)y_q + Q]}, \qquad (6.2.26)$$

где $y_q = y_c S_q / S_{NI}$, $\Delta T_q = T_{NI} - T_q$. Физические решения y_c и y_2 этой системы уравнений с учетом (6.2.5)—(6.2.7) должны удовлетворять условиям $y_2 > y_c > 1$ и неравенствам (6.2.9).

Применение данного подхода к рассмотренным выше объектам показывает, что при фиксированном значении ΔT_p физические решения y_c, y_2 существуют при изменении ΔT_q в интервале $\Delta T_q^{(min)} < \Delta T_q < \Delta T_q^{(max)}$, включающем точку ΔT_{q0}, для которой $\Delta S = 0$ при $P = 0$ (вставка к рис. 6.2). Значения $P > 0$ соответствуют интервалу $\Delta T_{q0} < \Delta T_q < \Delta T_q^{(max)}$, в котором увеличению P соответствует снижение разности $T_{NI} - T^*$. При $P > 0$ зависимости $\Delta S(T)$ имеют тот же вид, что и на вставке к рис. 6.2, но значения $\Delta S(T)$ несколько выше тех же, соответствующих величине $P = 0$. Значения $P < 0$ соответствуют интервалу $\Delta T_q^{(min)} < \Delta T_q < \Delta T_{q0}$, в котором с ростом $|P|$ наблюдается рост $T_{NI} - T^*$, а значения $\Delta S(T)$ ниже тех же при $P = 0$.

Для МВВА использование данных табл. 6.1 ($\lambda = 480$ нм) в рамках изложенной процедуры позволило получить значения y_c, y_2, S_1, P, Q, $T_1 - T_{NI}$, $T_{NI} - T^*$ и коэффициенты (6.2.3), которые представлены на рис. 6.3 и 6.4. Значения $T_1 - T_{NI}$ и $T_{NI} - T^*$ линейно зависят от ΔT_q и среднему экспериментальному значению $T_{NI} - T^* = 1$ °C [17, 856,

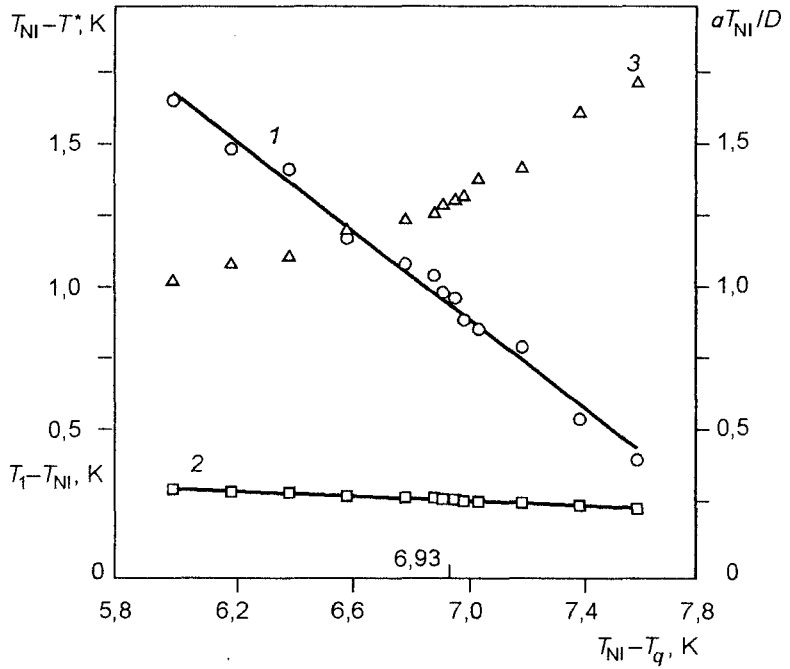


Рис. 6.3. Зависимости параметров $T_{NI} - T^*$ (*1*), $T_1 - T_{NI}$ (*2*) и aT_{NI}/D (*3*), соответствующих физическим решениям системы уравнений (6.2.25) и (6.2.26) для МВВА, от $\Delta T_q = T_{NI} - T_q$.

857] соответствуют $\Delta T_q = 6.93$ ° и $T_1 - T_{NI} = 0.27$ °C, что ближе к независимым данным 0.24 °C [12], чем для варианта (2—3—4—6). Зависимость aT_{NI}/D от ΔT_q слабая и близка к линейной. Параметры B/D, C/D и E/D нелинейно зависят от ΔT_q и изменяют знак соответственно при $\Delta T_q = 7.1$, 6.2 и 6.5 °C. При $\Delta T_q = 6.93$ °C имеем $y_c = 1.239$, $y_2 = 1.476$, $S_1 = 0.233$, $P = 0.787$, $Q = 1.843$ и коэффициенты (6.2.3) равны

$$aT_{NI}/D = 1.304, \quad B/D = -0.011,$$
$$C/D = -0.148, \quad E/D = 0.183. \qquad (6.2.27)$$

Сравнение с (6.2.19) показывает, что обсуждаемый вариант разложения (6.2.1) соответствует еще более низким значениям B/D и отрицательным C/D. Как видно из сравнения рис. 6.3 и 6.4, последнее относится ко всей области экспериментальных значений $T_{NI} - T^* =$

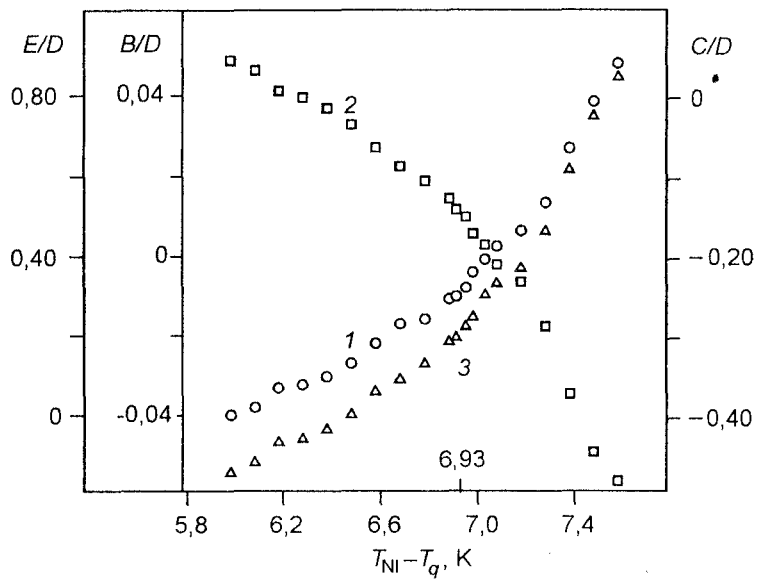


Рис. 6.4. Зависимости параметров B/D (*1*), C/D (*2*) и E/D (*3*), соответствующих физическим решениям системы уравнений (6.2.25) и (6.2.26) для МВВА, от $\Delta T_q = T_{NI} - T_q$.

$= 0.7 \div 1.3$ °C [17, 856, 857]. Зависимость $\Delta S(T)$ для данного варианта с параметрами (6.2.27) несущественно отличается от представленной на рис. 6.2, а максимальная величина $\Delta S = 0.005$ соответствует значениям $\Delta T = 0.8 \div 1$ °C. При $T = 0$ уравнение состояния (6.2.2) дает $S_0 = 1.059$. Для коэффициентов (6.2.19) и (6.2.27) значение $(-dS/dT)_{T_{NI}} = S_{NI}\beta_1^{eff}(y_c)/(T_1 - T_{NI})$ равно соответственно 0.089 и 0.092.

Таким образом, с точностью, превосходящей экспериментальную, для типичных каламитных и дискоидного нематиков теория Ландау — Де Жена количественно описывает зависимость $S(T)$ во всем интервале мезофазы с экстраполированным значением $S_0 \approx 1$. Это дает обоснование эмпирической аппроксимации Халлера (6.1.14). Для конкретных объектов в разложении вида (6.2.1) необходим учет соответствующего числа слагаемых.

6.3. Продольная восприимчивость одноосного нематика

Большинство практических применений ЖК основано на использовании различных типов отклика этих материалов на внешние воздействия [1—6, 15—20]. При фиксированной амплитуде возмущения отклик нематика максимален для таких воздействий, которые изменяют анизотропию среды на низкоэнергетических длинноволновых модах, соответствующих изменению дальних межмолекулярных корреляций, или параметра порядка $\boldsymbol{S}$ (1.1.2). В соответствии со структурой тензора $\boldsymbol{S}$, возможны два типа откликов, связанных с искажением поля директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ при фиксированном значении модуля $S(\mathbf{r})$ (1.1.1) либо с изменением $S(\mathbf{r})$ при однородной ориентации $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Основные технические применения нематиков используют первый тип отклика, время релаксации которого $\tau_{\mathbf{n}}(q) = \gamma_1/Kq^2$ определяется гидродинамической природой переменной $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ и велико для длинноволновых искажений поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ с малой величиной волнового вектора q. Это налагает естественное ограничение на быстродействие соответствующих устройств.

Второй тип отклика, который будет рассматриваться далее, имеет значительно меньшие времена релаксации (п. 1.7) и перспективен для использования в жидкокристаллических устройствах нового поколения. Широкому кругу внешних воздействий можно сопоставить тензорное поле h_{ik}, термодинамически сопряженное параметру порядка S_{ik}, причем компоненты h_{ik} определяются физической природой возмущения ($h_{ik} \sim E_i E_k$, $\nabla_i E_k$, $\nabla_i T \nabla_k T$ и т.д.). Будем рассматривать поля h_{ik}, приводящие к изменению модуля S при однородной ориентации $\mathbf{n}$. Плотность термодинамического потенциала нематика представим в виде

$$\Delta\Phi(S, T, h) = \Delta\Phi(S, T) - hS, \tag{6.3.1}$$

где в обеих частях подразумевается зависимость Φ от давления. Уравнение состояния

$$\partial\Phi(S, T)/\partial S = h \tag{6.3.2}$$

при $h \neq 0$ и $h = 0$ имеет соответственно решения $S(T, h)$ и $S_e(T) = S(T, h = 0)$. Мерой линейного отклика нематика на поле h является продольная восприимчивость [858]

$$\chi = (\partial S/\partial h)_{T; h \to 0}, \tag{6.3.3}$$

или, в эквивалентной форме,

$$\chi = (\partial^2\Phi/\partial S^2)^{-1}_{S=S_e}. \tag{6.3.4}$$

Прямые экспериментальные измерения χ (6.3.3) в нематической фазе до настоящего времени отсутствуют. Определение χ в нематике по изменению двулучепреломления $\Delta n \sim S$ в магнитном или электрическом полях невозможно, так как изменение $\delta(\Delta n)$ в поле $\boldsymbol{H} \parallel \mathbf{n}$ за счет подавления поперечных тепловых флуктуаций локального направления директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ зависит от H (или $|E|$) линейно при достаточно низких полях [1, 18, 858—861] и нелинейно — при высоких полях [862, 863], а для нахождения χ требуется знать изменение $\delta(\Delta n) \sim H^2$. В относительно слабых полях линейный эффект на два порядка сильнее квадратичного [862], а для последнего необходимо разделение вкладов, обусловленных подавлением флуктуаций $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ и изменением S [863]. Определение χ по (6.3.4) для каждого конкретного объекта требует получения коэффициентов ряда (6.2.1), величины и знаки которых зависят от числа и типа членов данного ряда, принятых во внимание. Это делает задачу определения χ в нематической фазе слишком трудоемкой.

Новый подход к определению χ в нематике из экспериментальных данных, позволяющий избежать указанных трудностей, был предложен в работе [85]. Уравнение состояния (6.3.2) представляет собой функциональную связь $f(S, T, h) = 0$ переменных S, T и h, для которой справедливо тождество

$$\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_h \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)^{-1}_S, \tag{6.3.5}$$

не зависящее от конкретного вида потенциала $\Delta\Phi(S, T)$. Для физических систем, описываемых потенциалами Ландау типа

$$\Delta\Phi(S, T) = \sum_{n=2}^{N} \frac{a_n}{n} S^n \tag{6.3.6}$$

с $a_2 = a(T - T^*)$ и остальными температурно-независимыми коэффициентами a_n, из (6.3.5) следует выражение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T = -\frac{1}{aS}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_h, \tag{6.3.7}$$

не зависящее от числа и типа слагаемых ряда (6.3.6). В пределе $h \to 0$ входящее сюда значение S переходит в соответствующее равновесное значение S_e, удовлетворяющее уравнению состояния (6.3.2) при $h = 0$

и описывающее экспериментальную зависимость $S(T)$ для конкретных объектов при учете соответствующего числа и типа слагаемых ряда (6.3.6). Окончательное выражение для χ через экспериментально измеряемые величины имеет вид [85]

$$\chi = -\frac{\partial \ln S}{a\partial T}, \qquad (6.3.8)$$

где параметр a находится из соотношения для скрытой теплоты перехода $\Delta H = aS_{NI}^2 T_{NI}/2$ или других независимых измерений.

Преимущества выражения (6.3.8) состоят в отсутствии необходимости проведения полевых исследований и использовании относительных значений S, которые задаются с высокой точностью по (3.1.22) или (3.1.34) из рефрактометрических данных и слабо зависят от поправки на анизотропию локального поля. При использовании в (6.3.8) экспериментальных значений S получаемая величина χ содержит вклад от поперечных тепловых флуктуаций директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ в силу принципа сохранения модуля параметра порядка S для нематика как вырожденной системы [864]. Однако поскольку относительное изменение $\delta(\Delta n)/\Delta n$ в сильных полях за счет подавления флуктуаций директора пренебрежимо мало [1, 859—863], основной вклад в величину χ вносит температурная зависимость локальной ориентационной упорядоченности молекул. Аппроксимация экспериментальной зависимости $S(T)$ интерполяционным многочленом $P(\Delta T)$ (6.1.5) и его применение в (6.3.8) гарантирует корректные значения восприимчивости χ в точках ΔT_i.

С учетом определения (6.2.16) для степенного показателя β_1^{eff} можно переписать (6.3.8) в виде

$$\chi = \frac{\beta_1^{eff}(T)}{a(T_1 - T)}. \qquad (6.3.9)$$

Зависимость $\beta_1^{eff}(T)$ в нематической фазе отражает отличие температурной зависимости χ от закона Кюри — Вейсса $\chi \sim (T_1 - T)^{-1}$. Восприимчивость χ связана с равновесными флуктуациями параметра порядка S. Среднеквадратичная длинноволновая флуктуация $\langle (\delta S)^2 \rangle_V$ в заданном объеме V образца дается в гауссовом приближении формулой [858]

$$\langle (\delta S)^2 \rangle_V = kT\chi/V, \qquad (6.3.10)$$

сравнение которой с (6.3.8) устанавливает связь равновесных флуктуаций модуля S с его температурной зависимостью. Пренебрегая слабой

анизотропией корреляционных длин $\xi_{n,t}$ для направлений вдоль и перпендикулярно директору, при учете в (6.2.1) градиентного слагаемого $L_1(\nabla S)^2/2$ можно получить выражение для корреляционной длины $\xi = (L_1\chi)^{1/2}$ равновесных флуктуаций модуля S. В нематической фазе с учетом (6.2.17) и (6.3.9) при $T = 0$ имеем выражение для прямой корреляционной длины $\xi_0 = [L_1\beta_1^{eff}(T=0)/aT_1]^{1/2} \approx [L_1\beta_H/aT_1]^{1/2}$, которая связана с аналогичной величиной $\xi_{0i} = [L_1/aT^*]^{1/2}$ [5, 12] в изотропной фазе соотношением $\xi_0 \approx \xi_{0i}(\beta_H)^{1/2}$. Все известные экспериментальные значения ξ_0 относятся к изотропной фазе [12], и различие величин ξ_0 и ξ_{0i} обычно не учитывается, хотя при типичных для нематиков значениях $\beta_H = 0.25 \div 0.15$ они могут различаться в 2—2.6 раза. Единственное экспериментальное указание на различие параметров ξ_0 по обе стороны от точки фазового перехода относится к переходу N_u — N_b [865], где величина ξ_0 определена для флуктуаций двуосного параметра порядка в одноосной и двуосной нематических фазах мицеллярного ЖК. Полученное соотношение $\xi_0(N_b) \approx \approx 2\xi_0(N_u)/3$ [865] хорошо согласуется с ожидаемым, поскольку для перехода N_u — N_b второго рода параметр $\beta_H = \beta = 1/2$.

Аппроксимируем зависимости $S(t)$, $\chi(t)$ и $\xi(t)$ выражениями

$$S = S_0 t^{\beta_1}, \quad \chi = \chi_0 t^{-\gamma'}, \quad \xi = \xi_0 t^{-\nu'} \qquad (6.3.11)$$

с температурно-зависимыми степенными показателями β_1, γ' и $\nu' = \gamma'/2$. С учетом (6.3.10) в корреляционном объеме образца $V_\xi = 4\pi\xi^3/3$ имеем

$$\varkappa = \frac{\langle (\delta S)^2 \rangle_V}{S^2} = \frac{3kTt^{\varepsilon}}{4\pi S_0^2 L_1 \xi_0}, \qquad (6.3.12)$$

где $\varepsilon = (\gamma' - 4\beta_1)/2$. Необходимое условие применимости теории Ландау в нематической фазе выражается критерием Леванюка — Гинзбурга [858]

$$\varkappa \ll 1. \qquad (6.3.13)$$

Значения параметра a, получаемые разными авторами для одних и тех же объектов из скрытой теплоты перехода ΔH, различаются в результате использования различных абсолютных значений S_{NI}. С целью исключения этой неопределенности при экспериментальной проверке критерия (6.3.13) удобно переписать выражение (6.3.12) в форме

$$\varkappa = \frac{3k\Lambda T T_{NI} S_{NI}^2 t^{3\gamma'/2}}{8\pi\xi_{0i}^3 \beta_H^{3/2} S^2 T_1 \Delta H}, \qquad (6.3.14)$$

зависящей от относительных значений S и экспериментально измеряемых параметров. Здесь величина $\Lambda = \chi a T_1$ определяется либо из (6.3.8), либо из выражения

$$\chi a T_1 = \frac{Q T_1}{(T_1 - T^*) y (y-1)[4y^2 + (4+3P)y + 2(Q-1) - P]}, \qquad (6.3.15)$$

следующего из (6.2.3) и (6.2.8). Для MBBA при $T = T_{NI}$ параметрам (6.2.27) соответствуют значения $\gamma' = 0.8586$, $\Lambda = 104.14$ и с учетом экспериментальных значений $\xi_{0i} \approx 6$ Å, $\Delta H = 1.12$ Дж/см^3 [12, 854] получаем из (6.3.14) $\varkappa(T_{NI}) = 0.2$. Приближение $\xi_0 = \xi_{0i}$ дает $\varkappa(T_{NI}) = 0.02$. Для дискоидного нематика **24** (n = 8) при $T = T_{NI}$ параметрам (6.2.22) соответствуют значения $\gamma' = 0.8804$, $\Lambda = 183.7$ и с учетом оценочных значений $\xi_{0i} \geqslant 30$ Å ([33] и п. 3.2), $\Delta H = 0.12$ Дж/см^3 [43] получаем $\varkappa(T_{NI}) \leqslant 0.02$. Во всем интервале мезофазы данного ЖК в (6.3.12) $t^{\varepsilon} \approx 1$. Таким образом, для рассмотренных типичных представителей термотропных каламитных и дискоидных нематиков критерий (6.3.13) выполняется во всем интервале мезофазы, включая точку перехода N—I, что обосновывает применимость разложения (6.2.1).

Характер зависимости $\chi(T)$ в нематической фазе представляет интерес для решения ряда физических вопросов [85]. На рис. 6.5 приведены зависимости $\chi(t)$, вычисленные по (6.3.15) и (6.2.2) для рассматриваемых объектов в интервале $\Delta T = 0 \div \Delta T_p$. Для MBBA значения χ, рассчитанные с параметрами (6.2.27), лежат между теми же, рассчитанными с параметрами (6.2.19) и (6.2.20) и пренебрежимо мало различающимися между собой. С ростом ΔT восприимчивость χ снижается быстро вблизи T_{NI} и медленно — вдали от T_{NI}. Уменьшение χ на порядок по сравнению с $\chi(T_{NI})$ происходит уже при $\Delta T = 5.5$ (MBBA), 3.5 (6CB) и 4.5 °C (ЖК **24**), а на два порядка — только при $\Delta T = 40 - 50$ °C. Это связано с природой перехода N—I и неравенством $\gamma' < 1$. В результате в нематиках основное изменение χ приходится на узкую область температур $T \leqslant T_{NI}$. Это объясняет узость интервала нематической фазы $\Delta_T = 1 - T_{NA}/T_{NI} = 10^{-2} \div 10^{-3}$ [12, 18], соответствующего положению трикритической точки на линии фазовых переходов N—A. К появлению трикритической точки приводит обращение в нуль коэффициента

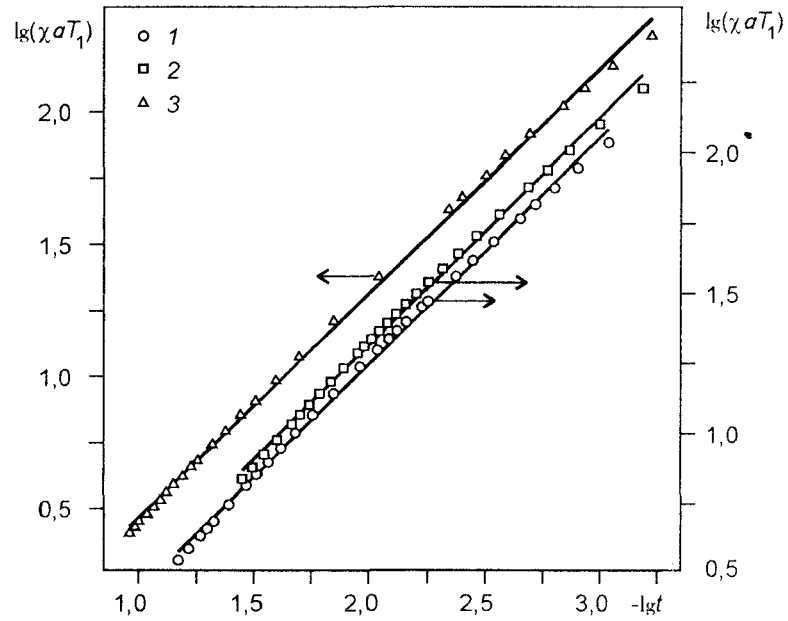


Рис. 6.5. Температурные зависимости произведения $\chi a T_1$ (6.3.15) для нематической фазы MBBA (*1*), 6CB (*2*) и ЖК **24** (n = 8) (*3*), рассчитанные соответственно с параметрами (6.2.27), (6.2.21) и (6.2.22). Сплошные линии — линейная интерполяция с минимальным среднеквадратичным отклонением.

$$C' = C - \lambda^2 \chi / 2 \qquad (6.3.16)$$

при инварианте $|\psi|^4$ в разложении плотности термодинамического потенциала смектика A по модулю $|\psi|$ смектического параметра порядка [1, 18]. Перенормировка коэффициента C, возникающая за счет взаимодействия параметров нематического и смектического порядков, определяется продольной восприимчивостью χ, которая в реальных нематиках имеет заметную величину лишь в узкой окрестности T_{NI}. Это и приводит к малой величине Δ_T. В рамках теории Майера — Заупе, на которой основана теория Мак-Миллана для фазового перехода N—A [159], значениям $T_1 = 300$ K соответствует интервал $T_1 - T_{NI} = 3.6°$ и уменьшение χ на порядок по сравнению с $\chi(T_{NI})$ происходит при $\Delta T \approx 30 - 40°$, чему как раз и соответствует предсказываемое значение $\Delta_T \approx 0.13$ [159]. Дополнительным фактором, уменьшающим константу взаимодействия λ в (6.3.16) и соответственно

величину Δ_T, является ориентационное плавление концевых фрагментов гибких цепей молекул при переходе N—A ([63] и п. 4.2.5).

Наличие кубического инварианта в (6.2.1) разрушает универсальную связь между температурными аномалиями различных физических величин в области перехода N—I, и эти аномалии не описываются простыми степенными законами. Однако универсальность можно восстановить [12, 855], если вместо шкалы приведенных температур $\Delta T = T_{NI} - T$ выбрать в качестве "масштаба" восприимчивость χ или время релаксации флуктуаций модуля S

$$\tau_c = \chi\nu. \tag{6.3.17}$$

Последнее справедливо, если кинетический коэффициент ν в нематической фазе не имеет самостоятельной особенности, подобной той, которая существует в изотропной фазе [866]. Определение $\chi(T)$ в нематической фазе из экспериментальных данных и сравнение с независимо измеренной величиной $\tau_c(T)$ способствует выяснению универсальных свойств перехода N—I и зависимости $\nu(T)$. Линейная интерполяция представленных на рис. 6.5 зависимостей дает эффективные значения показателей $\gamma'_a = 0.804$ (MBBA), 0.808 (6CB) и 0.848 (24). Они зависят от температурного интервала интерполяции и значения разности $T_1 - T_{NI}$, поэтому проверка (6.3.17) возможна при выборе одинаковых значений $T_1 - T_{NI}$. Для MBBA при величине $T_1 - T_{NI} = 0.1$ °C, соответствующей измерениям теплоемкости [867], использование экспериментальных значений S в (6.3.8) дает те же значения χ, что и на рис. 6.5, но более низкое значение $\gamma'_a = 0.68$ [868]. В том же интервале температур и при том же значении разности $T_1 - T_{NI}$ по данным акустических измерений в MBBA [12, 855] является постоянным отношение $\alpha_a/z_a = 1/2$ эффективных степенных показателей теплоемкости (α_a) и времени релаксации (z_a) флуктуаций модуля S. Использование эффективных значений $\alpha_a = 0.32 \div 0.35$ [867] дает $z_a = 0.64 \div 0.70$ в согласии с приведенным выше значением γ'_a. Это показывает, что для нематической фазы MBBA в соотношении (6.3.17) кинетический коэффициент ν не имеет заметной самостоятельной особенности вблизи T_{NI}. В изотропной фазе MBBA аномальное изменение ν, отличное от зависимости $\nu = \nu_0 \exp(\theta/T)$ [855], выражено вблизи T_{NI} гораздо слабее, чем для нематика BMOAB [866]. Таким образом, результаты независимых исследований зависимостей $\chi(t)$ и $\tau_c(t)$ в нематической фазе MBBA хорошо согласуются между собой в рамках соотношения (6.3.17).

Для практических приложений использование (6.3.8) дает возможность получить количественную информацию о восприимчивости χ. Она служит дополнительной характеристикой жидкокристаллических материалов наряду с обычно рассматриваемыми величинами типа анизотропии статической диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$, двулучепреломления Δn, отношения упругих модулей K_{33}/K_{11} и параметра порядка S [2, 10, 15, 16, 19]. Через χ (6.3.8) выражается отклик $\chi_q = K_q\chi$ нематика на любое физическое воздействие, которое приводит к изменению модуля S и которому в термодинамическом потенциале (6.3.1) можно сопоставить член $-K_q hS$. Например, для постоянного электрического поля $\boldsymbol{E} \parallel \mathbf{n}$ имеем $h = E^2$ и $K_{E\parallel} = \Delta\varepsilon_0/(12\pi)$, где $\Delta\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon(S = 1)$. При $\boldsymbol{E} \perp \mathbf{n}$ получаем то же с $K_{E\perp} = -K_{E\parallel}/2$. Для магнитного поля $\boldsymbol{H} \parallel \mathbf{n}$ имеем $h = H^2$ и $K_{H\parallel} = \Delta\chi_{m0}/3$. Роль внешнего возмущения могут играть и резонансные воздействия на внутримолекулярные степени свободы, что приводит к изменению внутреннего состояния молекул, межмолекулярного взаимодействия и модуля S в образце.

Сравнение (6.3.9) с (6.2.17) показывает, что при температурах, далеких от T_{NI}, где обычно работают жидкокристаллические устройства, восприимчивость χ записывается выражением

$$\chi \approx \frac{\beta_H}{a(T_H - T)}, \tag{6.3.18}$$

устанавливающим связь параметров аппроксимации Халлера (6.1.14) с откликом нематика на внешние воздействия. Как видно из рис. 6.5, при фиксированном значении $T_H - T$ произведение χa несущественно отличается для ЖК различной химической природы. Для известных нематиков β_H также варьирует в узком интервале $0.15 \div 0.25$, поэтому соединения с максимальной величиной χ определяются минимальной величиной параметра a или теплоты перехода ΔH. В этом отношении перспективны термотропные дискоидные нематики, характеризуемые аномально низкими значениями ΔH в сравнении с каламитными нематиками [43—46, 789]. Для объектов с высокими значениями χ может оказаться заметным и нелинейный отклик нематика на поля h, приводящий к изменению модуля S. Применимость теории Ландау — Де Жена в нематической фазе существенно упрощает задачу получения количественной информации о нелинейных восприимчивостях нематической фазы [33].

6.4. Нелинейный отклик нематика на полевые воздействия

Мерой нелинейного отклика одноосного нематика на поле h, приводящее к изменению модуля параметра порядка S при фиксированной ориентации директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, являются восприимчивости

$$S^{(n)} = (\partial^n S/\partial h^n)_{T;h\to 0}. \tag{6.4.1}$$

Разлагая левую часть (6.3.2) в ряд по $\delta = S - S_e$ в окрестности S_e при фиксированном T, получаем

$$h = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \Phi^{(n+1)}(S_e)\delta^n \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \delta^n \quad , \tag{6.4.2}$$

где $\Phi^{(n)}(S_e) = [\partial^n \Phi(S, T)/\partial S^n]_{S=S_e}$. Обращение этого ряда дает

$$\delta = \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m h^m, \tag{6.4.3}$$

где коэффициенты β_m выражаются через коэффициенты α_n посредством решения системы последовательных уравнений, получаемых приравниванием к нулю коэффициентов при всех степенях δ ($p = 1, 2, 3,\ldots$) в уравнении

$$\delta - \sum_{p=1}^{\infty} \delta^p \sum_{m=1}^{p} \beta_m \sum_{\{m_k\}} C_m(m_1, \ldots, m_p) \prod_k \alpha_k^{m_k} = 0.$$

Здесь полиномиальный коэффициент

$$C_m(m_1, \ldots, m_p) = m! \left[\prod_{k=1}^{p} (m_k!)\right]^{-1}$$

и суммирование проводится по всем возможным наборам $\{m_k\}$ неотрицательных целых чисел $m_k = 0, 1, 2,\ldots$, удовлетворяющих условиям

$$\sum_k m_k = m, \quad \sum_k k m_k = p.$$

Для дальнейшего обсуждения приведем несколько первых коэффициентов:

$$\beta_1 = \alpha_1^{-1}, \quad \beta_2 = -\alpha_1^{-3}\alpha_2, \quad \beta_3 = \alpha_1^{-5}(2\alpha_2^2 - \alpha_1\alpha_3),$$

$$\beta_4 = \alpha_1^{-7}(5\alpha_1\alpha_2\alpha_3 - \alpha_1^2\alpha_4 - 5\alpha_2^3), \tag{6.4.4}$$

$$\beta_5 = \alpha_1^{-9}(6\alpha_1^2\alpha_2\alpha_4 + 3\alpha_1^2\alpha_3 + 14\alpha_2^4 - \alpha_1^3\alpha_5 - 21\alpha_1\alpha_2^2\alpha_3).$$

Сравнение (6.4.3) с разложением

$$\delta = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} S^{(m)} h^m \tag{6.4.5}$$

дает искомое соотношение

$$S^{(n)} = n!\beta_n. \tag{6.4.6}$$

При конкретизации физической природы воздействия или сравнении величин $S^{(n)}$ для разных объектов при определенном типе воздействия в (6.3.1) следует h заменить на Kh, где параметр K обусловлен природой воздействия и физическими свойствами объекта. Тогда $S_K^{(n)} = K^n S^{(n)}$, что указывает на большие нелинейные восприимчивости для объектов с большими значениями K. Кроме того, из (6.4.4) и (6.4.6) видно, что выбор нематика с большим значением $\chi = 1/\alpha_1$ обеспечивает большие восприимчивости $S^{(n)}$ для всех типов полей h, сопряженных модулю S.

Для конкретной формы (6.3.6) потенциала $\Delta\Phi(S, T)$ в (6.3.1) имеем $a_n(n-1)! = [\partial^n \Phi(S, T)/\partial S^n]_{S=0} \equiv \Phi^{(n)}(0)$. Для изотропной фазы с $S_e = 0$ коэффициенты рядов (6.3.6) и (6.4.2) связаны соотношением $\alpha_n = a_{n+1}$ и в (6.4.6) выполняется $S^{(2)} \sim (T - T^*)^{-3}$, а восприимчивости более высокого порядка не являются степенными функциями от $(T - T^*)$. Как следует из (6.4.4), наличие нечетных степеней параметра порядка в потенциале (6.3.6) обеспечивает ненулевые значения четных восприимчивостей $S^{(n)}$ в изотропной фазе. Для переходов, близких одновременно к изолированной критической точке Ландау и трикритической точке ($\alpha_{2,3} = 0$), в изотропной фазе выполняются соотношения $S^{(n)} \sim (T - T^*)^{-(n+1)}$ ($n = 4 - 6$).

При $h = 0$ уравнение состояния (6.3.2) с потенциалом (6.3.6) имеет вид

$$a(T - T^*) = -\sum_{n=3}^{N} a_n S^{n-2}. \tag{6.4.7}$$

Далее из (6.3.6) следует

$$\Phi^{(2)}(S, T) = a(T - T^*) + \sum_n (n-1)a_n S^{n-2}. \tag{6.4.8}$$

Подстановка (6.4.7) в (6.4.8) дает

$$\Phi^{(2)}(S_e) = \sum_n (n-2)a_n S_e^{n-2}. \qquad (6.4.9)$$

Дифференцируя обе части (6.4.7) по T, умножая их затем на S и сравнивая с (6.4.9) при $S = S_e(T)$, получаем выражение

$$\Phi^{(2)}(S_e) \equiv \chi^{-1} = \left[\frac{d(\ln S_e)}{aT_1 dt}\right]^{-1}, \qquad (6.4.10)$$

эквивалентное (6.3.8). С учетом (6.4.9) выражение для производной

$$\Phi^{(3)}(S_e) = \sum_n (n-2)^2 a_n S_e^{n-3} + \sum_n (n-2)a_n S_e^{n-3}$$

можно представить в виде

$$\Phi^{(3)}(S_e) = \frac{d\Phi^{(2)}(S_e)}{dS_e} + \frac{\Phi^{(2)}(S_e)}{S_e},$$

откуда с учетом (6.4.10) получаем

$$\Phi^{(3)}(S_e) = -\frac{1}{aT_1\chi^3}\cdot\frac{d(\chi/S_e)}{dt}. \qquad (6.4.11)$$

Для производных более высокого порядка в (6.4.2) использование (6.4.10) дает рекуррентное соотношение

$$\Phi^{(n+1)}(S_e) = \frac{1}{aT_1 S_e \chi}\cdot\frac{d\Phi^{(n)}(S_e)}{dt} \quad (n \geqslant 3) \qquad (6.4.12)$$

которое вместе с (6.4.10), (6.4.11) позволяет выразить величины α_n, β_n и $S^{(n)}$ через функцию $S_e(T)$ и ее производные по температуре. Поскольку зависимости $S_e(T)$ в реальных ЖК совпадают с экспериментальными $S(T)$ при учете соответствующего числа и типа слагаемых в правой части (6.4.7) для каждого конкретного объекта (п. 6.2), зависимости $S(T)$ можно использовать в выражениях (6.4.2), (6.4.4), (6.4.6), (6.4.10)—(6.4.12) для определения нелинейных восприимчивостей $S^{(n)}$ аналогично χ [85, 868]. Это позволяет избежать разделения вкладов разного порядка по h в $\delta(h)$ [167, 841, 863], смещения $T_{NI}(h)$ в сильном поле и других трудностей прямого экспериментального определения $S^{(n)}$, что важно при исследовании критического поведения $S^{(n)}$ в области перехода $N(N_D)$—I.

6.5. Критическое поведение нематика

Критическое поведение нематиков в области перехода $N(N_D)$—I характеризуется температурно-зависимыми степенными показателями β (6.1.6), β_1, γ' и ν' (6.3.11), а также щелевым показателем Δ', который определяется соотношением [847]

$$f \equiv S^{(2)}/\chi = f_0 t^{-\Delta'}. \qquad (6.5.1)$$

С учетом выражений (6.4.4) и (6.4.6) отсюда следует

$$f \equiv -\chi^2\Phi^{(3)}(S_e) = -\chi_0^2\Phi^{(3)}(S_0)t^{-\Delta'}. \qquad (6.5.2)$$

Изобарную теплоемкость нематической фазы $\Delta C_P = -aTS(\partial S/\partial T)_P$ с учетом (6.3.8) можно представить в виде $\Delta C_p = a^2TS^2\chi = a^2S_0^2\chi_0 T t^{-\alpha'}$, где $\alpha' = \gamma' - 2\beta_1$ и $\chi_0 = \beta_1^{eff}(T=0)/aT_1$.

Для физических величин $M(t)$ экспериментально определяемые степенные показатели m_a (*apparent exponents*), которые соответствуют линейным (или близким к линейным) участкам логарифмических зависимостей $\lg M(t) = m_a(\Delta t)\lg t$ в ограниченном интервале температур Δt [12], отличаются от истинных значений этих показателей и зависят от положения и ширины интервала Δt. Примером могут служить линейные интерполяции зависимостей $\chi(t)$, представленных на рис. 6.5, и соответствующие им значения показателя γ'_a. Значения показателей $m_a(\Delta t)$, полученных путем спрямления зависимостей $\lg M(t) = m_a(\Delta t)\lg t$ в интервале $\Delta t = t_{NI} - t_p$ при варьировании $T_1 - T_{NI}$ [12], также зависят от Δt и не связаны с характером перехода $N(N_D)$—I, а подгоночные значения T_1 не соответствуют действительным. Кроме того, такая процедура приводит к различным значениям разности $T_1 - T_{NI}$ для различных физических величин $M(t)$. Например, при переходе к шкале приведенных температур $T_H - T$, где $T_H > T_1$, можно в ограниченном интервале температур ниже T_{NI} аппроксимировать экспериментальные зависимости $\chi(T)$ и $\xi(T)$ выражениями $\chi(T) \sim (T_H - T)^{-\gamma'_a}$ и $\xi(T) \sim (T_H - T)^{-\nu'_a}$ с постоянными значениями $\gamma'_a \approx 1$ и $\nu'_a \approx 1/2$. Данная процедура определения параметров $m_a(\Delta t)$ аналогична аппроксимации (6.1.14) и процедуре определения ν'_a, использованной в работах [869, 870], что объясняет полученные в них значения $\nu'_a \approx 1/2$ для МВВА и ряда других нематиков. Вполне естественно, что значения показателей $m_a(\Delta t)$, найденных отмеченными способами для нематической фазы, часто не вписываются ни в одну из теоретических схем [12, 18, 847].

Истинные степенные показатели (*true exponents*), отмеченные выше, даются выражениями

$$\beta_1 = \frac{\ln(y/y_0)}{\ln t}, \quad \beta = \frac{\ln[(y-1)/(y_0-1)]}{\ln t},$$

$$\gamma' = -\frac{\ln(\chi/\chi_0)}{\ln t}, \quad \Delta' = 2\gamma' - \frac{\ln[\Phi^{(3)}(y)/\Phi^{(3)}(y_0)]}{\ln t}. \qquad (6.5.3)$$

Их нельзя непосредственно получить из экспериментальных данных, если значения S_0, χ_0, f_0 и $T_1 - T_{NI}$ заранее не известны. Однако они могут быть рассчитаны при известном уравнении состояния, описывающем экспериментальную зависимость $S(T)$ для конкретного объекта. Так, из уравнения состояния (6.2.2) следует

$$t = \frac{(y-1)^2[y^2 + y(2+P) + Q]}{(y_0-1)^2[y_0^2 + y_0(2+P) + Q]}, \qquad (6.5.4)$$

а выражение для $\Phi^{(3)}(y)$ имеет вид

$$\Phi^{(3)}(y) = 2DS_1^3[10y^3 + 6Py^2 + 3y(Q - 2P - 3) + 2(1 - Q) + P]. \qquad (6.5.5)$$

Подстановка этих формул в (6.5.3) дает выражение степенных показателей в виде функций от y и P, Q. При $t \to 1$, $y \to y_0$ асимптотическое поведение показателей (6.5.3) описывается формулами $\beta_1 = \beta_1^{eff}$ (6.2.16), $\beta = \beta_{eff}$, $\gamma' = \gamma'_{eff}$ и $\Delta' = \Delta'_{eff}$, где

$$\beta_{eff} = \frac{d\ln(y-1)}{d\ln t} = \frac{y}{y-1}\beta_1^{eff}(y), \qquad (6.5.6)$$

$$\gamma'_{eff} = -\frac{d\ln\chi}{d\ln t} = 1 - y\frac{d\beta_1^{eff}}{dy}, \qquad (6.5.7)$$

$$\Delta'_{eff} = -\frac{d\ln f}{d\ln t} = 2\gamma'_{eff} - y\beta_1^{eff}\frac{\Phi^{(4)}(y)}{\Phi^{(3)}(y)}. \qquad (6.5.8)$$

Здесь при получении (6.5.7) было использовано выражение (6.3.9). При известном значении $T_1 - T_{NI}$ показатели β_1^{eff}, γ'_{eff} и Δ'_{eff} (*effective exponents*) могут быть определены в каждой температурной точке мезофазы из экспериментальных зависимостей $S(t)$, $\chi(t)$ и $f(t)$. Подстановка (6.4.11) в (6.5.2) дает выражение

$$f = \frac{\beta_1^{eff} + \gamma'_{eff}}{aS(T - T_1)}, \qquad (6.5.9)$$

с использованием которого и учетом (6.5.7) находим

$$\Delta'_{eff} = 1 + \beta_1^{eff} + \frac{\beta_1^{eff}S^2}{\beta_1^{eff} + \gamma'_{eff}} \cdot \frac{d^2\beta_1^{eff}}{dS^2}. \qquad (6.5.10)$$

Формулы (6.5.7), (6.5.9) и (6.5.10) не зависят от вида и числа слагаемых в (6.4.7) с $a_n = \text{Const}$, а формулы (6.5.6), (6.5.8) не зависят от вида $\Delta\Phi(S, T)$. Для потенциала (6.2.1) из выражений (6.2.16), (6.5.5)—(6.5.8) получаем

$$\gamma'_{eff} = \beta_{eff} + \beta_1^{eff}\left[1 + \frac{y(8y + 3P + 4)}{4y^2 + y(3P+4) + 2(Q-1) - P}\right], \qquad (6.5.11)$$

$$\Delta'_{eff} = 2\gamma'_{eff} - \frac{3\beta_1^{eff}y(10y^2 + 4Py + Q - 2P - 3)}{10y^3 + 6Py^2 + 3y(Q - 2P - 3) + 2(1 - Q) + P}. \qquad (6.5.12)$$

При $t \to 0$, $y \to 1$ асимптотическое поведение показателей β, γ' также описывается формулами (6.5.6), (6.5.7), и при $t = 0$ имеем $\beta_1 = 0$, $\beta_{eff} = \gamma'_{eff} = \alpha'_{eff} = 0.5$, $\nu'_{eff} = 0.25$, $\Delta' = 2\gamma'_{eff} = 1$ независимо от числа слагаемых в (6.4.7). Для изотропной фазы в этом пределе уравнению состояния (6.4.7) соответствуют показатели $\gamma = 1 = 2\gamma'_{eff}$, $\nu = 0.5 = 2\nu'_{eff}$, $\Delta = 2 = 2\Delta'_{eff}$. В рамках варианта (2—3—4) разложения (6.2.1) такие соотношения были установлены в работе [871]. В отличие от показателя Δ' (6.5.3), эффективный показатель Δ'_{eff} (6.5.12) при $y \to 1$ изменяется немонотонно и в интервале $1 < y < y_c$ имеет минимум. Поскольку величины β_1, γ' и Δ' возрастают с ростом t, во всем интервале мезофазы выполняются неравенства $\beta_1^{eff} < \beta_1$, $\gamma'_{eff} < \gamma'$, $\Delta'_{eff} < \Delta'$, однако $\beta_{eff} > \beta$.

При $E = D = 0$ в (6.2.1), $1/R = 0$, малых S_1 и $y \gg 1$ степенные показатели стремятся к асимптотическим значениям $\beta_{eff} = \beta_1^{eff} = \nu'_{eff} = 0.5$, $\gamma'_{eff} = 1$, $\alpha'_{eff} = 0$ и $\Delta'_{eff} = 1.5$ для фазовых переходов второго рода [858]. При $E = 0$ в (6.2.1), $y \gg 1$ и $y^2 \gg (R - 1)$ показатели стремятся к трикритическим значениям $\beta_{eff} = \beta_1^{eff} = 0.25$, $\nu'_{eff} = \alpha'_{eff} = 0.5$, $\gamma'_{eff} = 1$ и $\Delta'_{eff} = 1.25$ [858].

На рис. 6.6 представлены температурные зависимости истинных и эффективных степенных показателей в нематической фазе МВВА для двух вариантов разложения (6.2.1). Несмотря на различие коэффи-

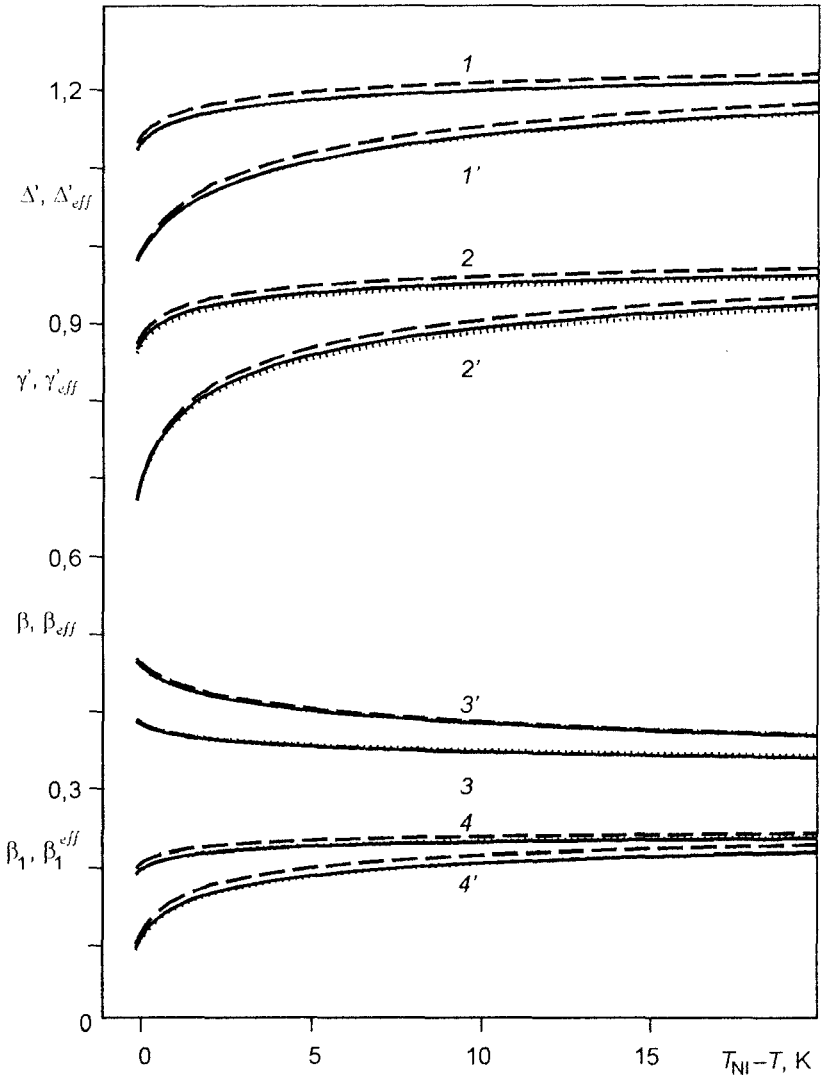


Рис. 6.6. Температурные зависимости истинных (кривые *1*—*4*) и эффективных (*1'*—*4'*) степенных показателей Δ' (*1*, *1'*), γ' (*2*, *2'*), β (*3*, *3'*) и β_1 (*4*, *4'*) в нематической фазе МВВА.

Показатели рассчитаны по формулам (6.2.16), (6.5.3)—(6.5.6) и (6.5.11), (6.5.12) с параметрами P и Q, соответствующими коэффициентам (6.2.19) (сплошные линии), (6.2.20) (штриховые) и (6.2.27) (пунктирные).

циентов (6.2.19) и (6.2.27), степенные показатели для этих вариантов разложения (6.2.1) практически не различаются, т.е. учет слагаемого $\sim S^5$ в (6.2.1) не влияет на описание критического поведения нематика. Различие коэффициентов (6.2.19) и (6.2.20) в рамках одного варианта разложения (6.2.1) соответствует различию степенных показателей, которое значительно меньше погрешности их экспериментального определения. Для дискоидного нематика **24** использование двух наборов (6.2.22) и (6.2.23) коэффициентов разложения (6.2.1) приводит к пренебрежимо малому различию степенных показателей [33], т.е. учет анизотропии локального поля несуществен при описании критического поведения нематика.

Вдали от T_{NI} различие истинных и эффективных степенных показателей быстро уменьшается, тогда как другая асимптотическая область малых t, где $\beta \approx \beta_{eff}$ и $\gamma' \approx \gamma'_{eff}$, в эксперименте недостижима. Неравенство $\Delta'_{eff}(T_{NI}) < 1$ свидетельствует о немонотонном изменении Δ'_{eff} в интервале $T_1 < T < T_{NI}$. Для наборов коэффициентов (6.2.19) и (6.2.27) минимуму Δ'_{eff} соответствуют значения $y_{min} = 1.122$ и 1.118. Особый интерес представляет зависимость $\beta(\Delta T)$. Для МВВА, 6СВ и дискоидного нематика **24** [33] она очень слабая, и изменение $\beta(\Delta T)$ во всем интервале нематической фазы не превосходит ошибки определения подгоночного параметра $\beta = \text{Const}$ в аппроксимации (6.1.6) [840—842]. Для МВВА и других ЖК с узким интервалом $T_{NI} - T^*$ значения β лежат в интервале $\beta \approx 0.35 \pm 0.03$, который соответствует подгоночным значениям β в термотропных каламитных [760] и мицеллярных дискоидных нематиках [841, 842]. Другие ЖК с более высокими значениями параметра R (6.2.5) характеризуются бо́льшими значениями $\beta(\Delta T)$ [33] и подгоночными значениями β в (6.1.6) [840]. Таким образом, подгоночные значения $\beta = (0.34 \div 0.40) \pm 0.06$ для лиотропных дискоидных нематиков, связываемые с режимом сильно развитых флуктуаций параметра порядка S в области перехода N_D—I [841, 842], получают естественное объяснение в рамках теории Ландау — Де Жена. Это позволяет также устранить противоречие между предполагаемой флуктуационной природой перехода N_D—I в мицеллярных нематиках [841, 842] и экспериментальным значением показателя восприимчивости $\gamma = 1$ в изотропной фазе [872].

Значения истинных и эффективных степенных показателей для параметров S, $S - S_1$, χ, ξ и $f = S^{(2)}/\chi$, полученные из уравнения состояния нематической фазы, объясняют известные эмпирические подгоночные значения этих показателей для каламитных термотропных и дискоидных мицеллярных нематиков. Последнее свидетельству-

ст об одинаковом характере критического поведения всех типов нематиков с одинаковой макроскопической симметрией несмотря на различие их локальной симметрии, природы упорядочивающихся структурных элементов (молекулы, мицеллы) и характера взаимодействия между ними.

Материал данной главы показывает широкие возможности рефрактометрии в исследовании ориентационной упорядоченности нематических ЖК, их линейного и нелинейного отклика на внешние воздействия, особенностей критического поведения в области перехода N—I. Вся эта информация основана на учете особенностей изменения $S(T)$ в нематической фазе. Глубокого понимания молекулярной природы нематиков как статистически упорядоченной молекулярной среды и особенностей перехода N—I можно достичь при выяснении физических следствий температурного поведения более высоких моментов $\langle P_n \rangle$ функции ориентационного распределения молекул. Эти вопросы еще ждут своего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал показывает важность учета эффектов локального поля (ЛП) при качественной и количественной интерпретации оптических и спектральных свойств ЖК. К настоящему времени теоретически и экспериментально выяснены основные свойства тензора ЛП и связанные с ними эффекты в оптике одноосных ЖК. Теперь ясно, что новая информация о тонких особенностях молекулярных, структурных свойств ЖК и межмолекулярных взаимодействиях, приближающая нас к пониманию молекулярной природы этих объектов и развитию адекватных теоретических представлений, лежит за пределами широко используемых приближений ориентированного молекулярного газа или изотропного ЛП. Однако проблема ЛП в ЖК далеко не исчерпана. Ее синтетический характер означает, что получение новой количественной информации возможно лишь на пути использования комплекса оптических и спектральных методов. В связи с выяснением молекулярной природы ЖК, как общей модели анизотропных статистически упорядоченных молекулярных сред, и возрастающей ролью молекулярно-оптических методов изучения этих объектов можно ожидать дальнейшего развития работ обсуждаемого направления в нескольких аспектах. Они связаны с расширением круга объектов исследования, совершенствованием известных и разработкой новых методов экспериментального определения параметров ЛП, развитием молекулярно-статистической теории эффектов ЛП в направлениях более адекватного учета межмолекулярных корреляций, межмолекулярных взаимодействий и особенностей химической и электронной структуры молекул.

К настоящему времени в экспериментальном плане совершенно не изучены особенности ЛП в низкомолекулярных термотропных смектиках С и С*, нематических и колоночных фазах дискоидных ЖК, жесткоцепных и гребнеобразных жидкокристаллических полимерах. Особый интерес представляют эффекты ЛП в анизотропных молекулярных средах, используемых в качестве элементной базы молекулярной электроники: моно- и мультимолекулярных слоях поверхностно-

активных веществ, адсорбированных на подложку, а также в специально приготовленных структурах ленгмюровских пленок [625, 626, 873—878]. Ярко выраженная модуляция плотности и диэлектрической проницаемости в этих объектах вдоль нормали к слоям требует учета неоднородности ЛП при описании их оптических, нелинейно-оптических и спектральных свойств. Новые эффекты ЛП в слоистых структурах могут быть связаны с градиентом ЛП между неоднородными слоями. Недавно достигнут существенный прогресс в применении метода спектрального зонда в штарк-спектроскопии [625, 626] к исследованию постоянного ЛП, обусловленного спонтанной поляризацией в сегнетоэлектрических полимерных пленках [879—882]. Приложение данного метода к термотропным низкомолекулярным и полимерным жидкокристаллическим сегнетоэлектрикам потребует дальнейшего развития теории эффекта Штарка с учетом анизотропии и статистики ориентационного распределения молекул.

Разработка новых методов экспериментального определения параметров ЛП тесно связана с дальнейшим развитием теории эффектов ЛП в новых областях молекулярной оптики ЖК. Прежде всего это относится к методам нелинейной оптики и спектроскопии, так как с ростом числа световых квантов, участвующих в процессе, быстро возрастает величина поправок на ЛП, становятся важными их дисперсия и анизотропия. В настоящее время это актуально в связи с быстрым развитием нелинейно-оптических методов исследования структуры объемных образцов ЖК и их поверхностного слоя, граничащего с подложкой или газовой фазой. Экспериментальное определение параметров ЛП показало ограниченность современной теории поляризации ЖК и необходимость ее дальнейшего развития в направлении последовательного учета нелокальности молекулярной поляризуемости. Практически не исследованной областью остаются эффекты ЛП в оптической активности холестерических ЖК. Развитие количественной молекулярно-статистической теории таких эффектов потребует учета пространственной дисперсии молекулярной поляризуемости и диэлектрической проницаемости ЖК наряду с учетом вкладов мультиполей в молекулярную поляризацию.

Стимулом к развитию теории эффектов ЛП могут стать области физики ЖК, смежные с молекулярной оптикой и спектроскопией. Например, экспериментальные значения параметров ЛП представляют интерес для дальнейшего развития молекулярной теории флексоэффекта в ЖК [358], выяснения его резонансных свойств и зависимости от электронной структуры молекул [883]. Методы расчета тензора диполь-дипольного взаимодействия молекул, развитые в микроскопической теории ЛП в ЖК [352, 353], оказались полезными при анализе возможности существования сегнетоэлектрического состояния [37] и исследовании диполь-дипольных корреляций молекул в каламитных и дискоидных нематиках [884]. Ряд стоящих здесь вопросов может быть решен при экспериментальном определении параметров ЛП в дискоидных нематиках и дискотиках спектральными методами [885].

Развитие проблематики ЛП стимулируется также новыми возможностями традиционных спектральных методов. Использование фурье-спектрометров в ИК области и компьютеризация спектральных измерений существенно расширили возможности изучения формы спектральных полос и ее изменений при фазовых переходах в ЖК. Наряду с широким использованием интенсивностей поляризованных полос поглощения, комбинационного рассеяния света (КРС) и люминесценции для изучения ориентационной упорядоченности и динамики молекул в ЖК, анизотропных полимерных пленках и других анизотропных молекулярных средах в последнее время все более активно привлекаются данные о положении и форме спектральных полос, которые весьма чувствительны к тонким особенностям конформационного состояния молекул и межмолекулярных взаимодействий. Количественная интерпретация спектральных данных требует развития теории формы поляризованных спектральных полос собственного поглощения, КРС и люминесценции ЖК с учетом резонансных межмолекулярных взаимодействий (эффектов ЛП) в условиях спектральной неоднородности анизотропного молекулярного ансамбля, связанной со статистикой конформационного и ориентационного распределения молекул в ЖК.

Развитие исследований в отмеченных выше и других аспектах проблемы ЛП будет способствовать расширению возможностей молекулярно-оптических методов в изучении природы и свойств анизотропных молекулярных сред.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Неприводимые сферические компоненты декартового тензора второго ранга

При поворотах системы координат (xyz) компоненты T_{pq} декартового тензора второго ранга T преобразуются как компоненты A_pB_q $(p, q = x, y, z)$ приводимого прямого тензорного произведения $A \otimes B$ (диады) векторов A и B. В общем случае каждая компонента $T_{p'q'}$ в новой системе координат выражается через все компоненты T_{pq} в старой системе, что представляет определенное неудобство при усреднениях по молекулярным ориентациям. Анизотропные свойства тензора T и их изменение при поворотах системы координат удобно описывать, выбрав некоторые линейные комбинации компонент T_{pq} с известными трансформационными свойствами.

Метод построения искомых линейных комбинаций дает теория неприводимых тензоров [113]. Согласно определению Рака, неприводимый тензор T_L ранга L представляет собой набор $2L + 1$ величин $T_L^m (-L \leqslant m \leqslant L)$, которые преобразуются при конечных поворотах в трехмерном пространстве подобно $(2L + 1)$ сферическим гармоникам $Y_L^m(\theta, \psi)$ ранга L. Для построения компонент

$$T_L^m = \{ A \otimes B \}_L^m \tag{П1.1}$$

неприводимого тензорного произведения ранга L из компонент T_{pq} перейдем от декартовых компонент векторов A, B к ковариантным циклическим компонентам этих векторов согласно преобразованию

$$A_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(A_x + iA_y), \quad A_0 = A_z, \quad A_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_x - iA_y). \tag{П1.2}$$

Компоненты T_L^m (П1.1) связаны с циклическими компонентами (П1.2) векторов A, B выражением [113]

$$T_L^m = \sum_{\mu, \nu} C^{Lm}_{1\,\mu 1\,\nu} A_\mu B_\nu \quad (\mu, \nu = 1, 0, -1), \tag{П1.3}$$

где $C^{c\gamma}_{a\,\alpha\,b\,\beta}$ — коэффициенты Клебша — Гордана. Явное выражение компонент T_L^m через компоненты T_{pq} имеет вид

$$T_0^0 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}), \quad T_1^1 = \frac{1}{2}(T_{zx} - T_{xz}) + \frac{i}{2}(T_{zy} - T_{yz}),$$

$$T_1^0 = \frac{i}{\sqrt{2}}(T_{xy} - T_{yx}), \quad T_1^{-1} = \frac{1}{2}(T_{zx} - T_{xz}) - \frac{i}{2}(T_{zy} - T_{yz}),$$

$$T_2^2 = \frac{1}{2}(T_{xx} - T_{yy}) + \frac{i}{2}(T_{xy} + T_{yx}),$$

$$T_2^1 = -\frac{1}{2}(T_{xz} + T_{zx}) - \frac{i}{2}(T_{yz} + T_{zy}) \tag{П1.4}$$

$$T_2^0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2T_{zz} - T_{xx} - T_{yy}), \quad T_2^{-1} = \frac{1}{2}(T_{xz} + T_{zx}) - \frac{i}{2}(T_{yz} + T_{zy})$$

$$T_2^{-2} = \frac{1}{2}(T_{xx} - T_{yy}) - \frac{i}{2}(T_{xy} + T_{yx}).$$

Компоненты T_L^m удовлетворяют соотношению

$$(T_L^m)^* = (-1)^{L+m} T_L^{-m} \tag{П1.5}$$

и при поворотах системы координат преобразуются по закону

$$T_L^n(XYZ) = \sum_{m=-L}^{L} D^{L*}_{nm}(\Omega) T_L^m(xyz). \tag{П1.6}$$

Здесь $D_{nm}^L(\Omega) \equiv D_{nm}^L(\Phi, \theta, \psi) = \exp(-in\Phi) d_{nm}^L(\theta) \exp(-im\psi)$ — матрицы Вигнера [113], а углы Эйлера Φ (между осью X и проекцией оси z на плоскость XY), θ (между осями Z и z) и ψ (между направлением, заданным вектором $[e_Z \times e_z]$ и осью y) определяют ориентацию новой системы (xyz) относительно исходной (XYZ). Другими словами, направление оси z в системе (XYZ) задается азимутальным углом Φ и полярным углом θ, а направление оси Z в системе (xyz) задается азимутальным углом $(\pi - \psi)$ и полярным углом $|\theta|$. Из (П1.6) видно, что компоненты T_L^m разного ранга L не смешиваются между собой при поворотах системы координат.

С каждой компонентой T_L^m неприводимого тензора связан определенный тип анизотропии декартового тензора T. Например, компонента T_0^0 характеризует изотропные свойства тензора T, не зависящие от поворотов координатной системы; компонента T_2^0 описывает анизотропию тензора T вдоль оси z; компонента T_2^2 связана с анизотропными свойствами тензора T в плоскости xy и т.д. Чтобы выяснить относитель-

ный вклад каждого типа анизотропии в общие свойства тензора T, нужно разложить тензор T по неприводимым тензорам T_L [275, 276]:

$$T = \sum_{L=0}^{2} \sum_{m=-L}^{L} T_L^m T_{Lm}. \qquad (П1.7)$$

Здесь матрицы T_{Lm} являются аналогами поляризационных операторов для спина $s = 1$ [113] и имеют вид

$$T_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad T_{11} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & i \\ 1 & -i & 0 \end{pmatrix},$$

$$T_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad T_{1-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -i \\ 1 & i & 0 \end{pmatrix},$$

$$T_{22} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i & 0 \\ -i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad T_{21} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & i \\ -1 & i & 0 \end{pmatrix}, \qquad (П1.8)$$

$$T_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}, \quad T_{2-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & i \\ 1 & i & 0 \end{pmatrix},$$

$$T_{2-2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i & 0 \\ i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Матрицы T_{Lm} удовлетворяют соотношениям

$$T^*_{Lm} = (-1)^{L+m} T_{L-m}, \quad T^+_{Lm} = (-1)^m T_{L-m}. \qquad (П1.9)$$

Компоненты T_L^m в (П1.7) можно выразить в следующем виде:

$$T_L^m = Sp(T^+_{Lm} T). \qquad (П1.10)$$

Разложение (П1.7) может быть положено в основу анализа различных анизотропных свойств среды, описываемых тензорами T_{pq}, а также классификации этих свойств по типам анизотропии, соответствующим компонентам T_L^m неприводимых тензоров. В случае симметричного тензора T из (П1.7) и (П1.8) следует выражение его независимых компонент через компоненты T_L^m:

$$T_{xx} = -\frac{1}{\sqrt{3}} T_0^0 - \frac{1}{\sqrt{6}} T_2^0 + \frac{1}{2}(T_2^2 + T_2^{-2}))$$

$$T_{xy} = -\frac{i}{2}(T_2^2 - T_2^{-2}), \quad T_{xz} = \frac{1}{2}(T_2^{-1} - T_2^1),$$

$$T_{yy} = -\frac{1}{\sqrt{3}} T_0^0 - \frac{1}{\sqrt{6}} T_2^0 - \frac{1}{2}(T_2^2 + T_2^{-2}), \qquad (П1.11)$$

$$T_{yz} = \frac{i}{2}(T_2^1 + T_2^{-1}), \quad T_{zz} = -\frac{1}{\sqrt{3}} T_0^0 + \sqrt{\frac{2}{3}} T_2^0.$$

Для спектральных исследований важен тензор $\boldsymbol{d} \otimes \boldsymbol{d}$ (диада), образованный компонентами единичного вектора $\boldsymbol{d}$, ориентация которого в молекулярной системе координат (xyz) задана полярным углом β между осью z и $\boldsymbol{d}$ и азимутальным углом φ между осью x и проекцией $\boldsymbol{d}$ на плоскость xy. В собственной локальной системе координат тензор d_{pq} имеет неприводимые компоненты $d^{L,q}_{\text{LOC}} = \delta_{q0} d^{L,0}_{\text{LOC}}$, где $d^{0,0}_{\text{LOC}} = -1/\sqrt{3}$ и $d^{2,0}_{\text{LOC}} = \sqrt{2/3}$. С учетом этого и формулы (П1.6) неприводимые компоненты тензора d_{ij} в молекулярной системе даются выражением

$$d^{L,m}_{\text{MOL}} = D^{L*}_{m0}(\Omega_d) d^{L,0}_{\text{LOC}}, \qquad (П1.12)$$

где $\Omega_d = \Omega_d(\varphi, \beta)$. Ориентацию $\boldsymbol{d}$ в молекулярной системе удобно характеризовать параметрами

$$S_\beta = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1) = d_{zz} - \frac{1}{2}(d_{xx} + d_{yy}), \qquad (П1.13)$$

$$G_{\beta\varphi} = (3/2)\sin^2\beta\cos 2\varphi = 3(d_{xx} - d_{yy})/2 = \sqrt{3/2}\left[D^2_{20}(\Omega_d) + D^2_{-20}(\Omega_d)\right]. \qquad (П1.14)$$

При "магическом" угле $\beta = \beta_M = \arccos\sqrt{1/3} = 54.7^\circ$ имеем $S_\beta = 0$, $G_{\beta\varphi} = \cos 2\varphi$.

2. Разложение произведения двух декартовых тензоров второго ранга по неприводимым тензорам

Часто физические свойства анизотропных сред описываются тензорами T, которые являются произведением других тензоров $\boldsymbol{u}$ и $\boldsymbol{v}$. В этом случае можно установить связь анизотропных свойств тензора T с

анизотропными свойствами тензоров u и v. Воспользуемся разложением (П1.7) для установления связи неприводимых компонент T_L^m с компонентами $u_{L'}^{m'}$ и $v_{L''}^{m''}$, если

$$T_{ik} = \sum_j u_{ij} v_{jk}. \qquad (П2.1)$$

Выполнив здесь разложение каждого тензора по (П1.7), перемножим матрицы $T_{L'm'}$ и $T_{L''m''}$ типа (П1.8). Полученные произведения разложим в виде линейных комбинаций матриц T_{Lm} того же типа (П1.8) согласно правилам:

$$T_{1\mu}T_{1\nu} = \frac{1}{\sqrt{3}}(-1)^{\nu+1}\delta_{-\mu\nu}T_{00} + \frac{1}{2}C^{1m}_{1\,\mu 1\,\nu}T_{1m} - \frac{1}{2}C^{2n}_{1\,\mu 1\,\nu}T_{2n},$$

$$T_{1\mu}T_{2\nu} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{3}}\,C^{1m}_{1\,\mu 2\nu}T_{1m} + \frac{\sqrt{3}}{2}C^{2n}_{1\,\mu 2\,\nu}T_{2n}, \qquad (П2.2)$$

$$T_{2\mu}T_{1\nu} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{3}}\,C^{1m}_{1\,\nu 2\,\mu}T_{1m} - \frac{\sqrt{3}}{2}C^{2n}_{1\nu 2\mu}T_{2n},$$

$$T_{2\mu}T_{2\nu} = \frac{1}{\sqrt{3}}(-1)^{\nu+1}\delta_{-\mu\nu}T_{00} - \frac{\sqrt{5}}{2}C^{1m}_{2\,\mu 2\,\nu}T_{1m} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{3}}\,C^{2n}_{2\,\mu 2\,\nu}T_{2n}.$$

Приравнивание коэффициентов у одинаковых матриц T_{Lm} в левой и правой частях (П2.1) даст искомые выражения [275]. Приведем примеры разложений такого типа для разного вида тензоров u и v.

2.1. Тензоры u и v общего вида

$$T^{\,0}_0 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u^0_0v^0_0 + u^0_1v^0_1 + u^0_2v^0_2 - u^1_1v^{-1}_1 -$$

$$- u^{-1}_1v^1_1 - u^1_2v^{-1}_2 - u^{-1}_2v^1_2 + u^2_2v^{-2}_2 + u^{-2}_2v^2_2),$$

$$T^{\,0}_1 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u^0_0v^0_1 + u^0_1v^0_0) + \frac{1}{2\sqrt{2}}(u^1_1v^{-1}_1 - u^{-1}_1v^1_1 + u^1_1v^{-1}_2 +$$

$$+ u^{-1}_2v^1_1 + u^{-1}_1v^1_2 + u^1_2v^{-1}_1 + u^1_2v^{-1}_2 - u^{-1}_2v^1_2) +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}}(u^{-2}_2v^2_2 - u^2_2v^{-2}_2) - \frac{1}{\sqrt{6}}(u^0_1v^0_2 + u^0_2v^0_1),$$

$$T^{\pm1}_1 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u^0_0v^{\pm1}_1 + u^{\pm1}_1v^0_0) + \frac{1}{2\sqrt{2}}(\pm u^{\pm1}_1v^0_1 \mp u^0_1v^{\pm1}_1 - u^0_1v^{\pm1}_2 - u^{\pm1}_2v^0_1) +$$

$$+ \frac{1}{2\sqrt{6}}(u^{\pm1}_1v^0_2 + u^0_2v^{\pm1}_1 \pm 3u^{\pm1}_2v^0_2 \mp 3u^0_2v^{\pm1}_2) +$$

$$+ \frac{1}{2}(u^{\mp1}_1v^{\pm2}_2 + u^{\pm2}_2v^{\mp1}_1 \mp u^{\pm2}_2v^{\mp1}_2 \pm u^{\mp1}_2v^{\pm2}_2),$$

$$T^{\,0}_2 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u^0_0v^0_2 + u^0_2v^0_0) + \frac{\sqrt{6}}{4}(u^1_1v^{-1}_2 - u^{-1}_2v^1_1 - u^{-1}_1v^1_2 - u^1_2v^{-1}_1) +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{6}}(u^0_2v^0_2 - u^0_1v^0_1 - u^2_2v^{-2}_2 - u^{-2}_2v^2_2) -$$

$$- \frac{1}{2\sqrt{6}}(u^1_1v^{-1}_1 + u^{-1}_1v^1_1 + u^1_2v^{-1}_2 + u^{-1}_2v^1_2),$$

$$T^{\pm1}_2 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u^0_0v^{\pm1}_2 + u^{\pm1}_2v^0_0) - \frac{1}{2\sqrt{2}}(u^0_1v^{\pm1}_1 + u^{\pm1}_1v^0_1 + u^0_1v^{\pm1}_2 + u^{\pm1}_2v^0_1) -$$

$$- \frac{1}{2}(u^{\mp1}_2v^{\pm2}_2 + u^{\pm2}_2v^{\mp1}_2 \pm u^{\mp1}_1v^{\pm2}_2 + u^{\pm2}_2v^{\mp1}_1) +$$

$$+ \frac{1}{2\sqrt{6}}(u^0_2v^{\pm1}_2 + u^{\pm1}_2v^0_2 \mp 3u^0_2v^{\pm1}_1 \pm 3u^{\pm1}_1v^0_2),$$

$$T^{\pm2}_2 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u^0_0v^{\pm2}_2 + u^{\pm2}_2v^0_0) + \frac{1}{2}(u^{\pm1}_2v^{\pm1}_2 - u^{\pm1}_1v^{\pm1}_1 \pm u^{\pm1}_1v^{\pm1}_2 \mp u^{\pm1}_2v^{\pm1}_1) \pm$$

$$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}(u^{\pm2}_2v^0_1 - u^0_1v^{\pm2}_2) - \frac{1}{\sqrt{6}}(u^0_2v^{\pm2}_2 + u^{\pm2}_2v^0_2).$$

2.2. Тензоры u и v симметричные

В этом случае каждый из них имеет в разложении (П1.7) по скалярной ($l = 0$, $n = 0$) и пять девиаторных компонент ($l = 2$; $n = 0, \pm 1, \pm 2$). Вычеркивая в формулах раздела **2.1** слагаемые, содержащие векторные компоненты ($l = 1$; $n = 0, \pm 1$), имеем

$$T^{\,0}_0 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u^0_0v^0_0 + u^0_2v^0_2 - u^1_2v^{-1}_2 - u^{-1}_2v^1_2 + u^2_2v^{-2}_2 + u^{-2}_2v^2_2),$$

$$T_1^0 = \frac{1}{2\sqrt{2}}(u_2^1 v_2^{-1} - u_2^{-1} v_2^1) + \frac{1}{\sqrt{2}}(u_2^{-2} v_2^2 - u_2^2 v_2^{-2}),$$

$$T_1^{\pm 1} = \frac{3}{2\sqrt{6}}(\pm u_2^{\pm 1} v_2^0 \mp u_2^0 v_2^{\pm 1}) + \frac{1}{2}(\mp u_2^{\pm 2} v_2^{\mp 1} \pm u_2^{\mp 1} v_2^{\pm 2}),$$

$$T_2^0 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u_0^0 v_2^0 + u_2^0 v_0^0) + \frac{1}{\sqrt{6}}(u_2^0 v_2^0 - u_2^2 v_2^{-2} - u_2^{-2} v_2^2) -$$

$$- \frac{1}{2\sqrt{6}}(u_2^1 v_2^{-1} + u_2^{-1} v_2^1),$$

$$T_2^{\pm 1} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u_0^0 v_2^{\pm 1} + u_2^{\pm 1} v_0^0) - \frac{1}{2}(u_2^{\mp 1} v_2^{\pm 2} + u_2^{\pm 2} v_2^{\mp 1}) +$$

$$+ \frac{1}{2\sqrt{6}}(u_2^0 v_2^{\pm 1} + u_2^{\pm 1} v_2^0),$$

$$T_2^{\pm 2} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u_0^0 v_2^{\pm 2} + u_2^{\pm 2} v_0^0) + \frac{1}{2} u_2^{\pm 1} v_2^{\pm 1} - \frac{1}{\sqrt{6}}(u_2^0 v_2^{\pm 2} + u_2^{\pm 2} v_2^0).$$

2.3. Тензоры u и v диагональные

В этом случае каждый из них имеет по скалярной и три девиаторных компоненты ($l = 2$; $n = 0, \pm 2$), причем $u_2^2 = u_2^{-2}$. Вычеркивая в формулах разд. **2.2** слагаемые с $l = 2$ ($n = \pm 1$), получаем

$$T_0^0 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u_0^0 v_0^0 + u_2^0 v_2^0 + 2u_2^2 v_2^2),$$

$$T_2^0 = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u_0^0 v_2^0 + u_2^0 v_0^0) + \frac{1}{\sqrt{6}}(u_2^0 v_2^0 - 2u_2^2 v_2^2),$$

$$T_2^{\pm 2} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(u_0^0 v_2^2 + u_2^2 v_0^0) - \frac{1}{\sqrt{6}}(u_2^0 v_2^2 + u_2^2 v_2^0).$$

Аналогичным образом можно получить выражения для всех промежуточных случаев. Подстановка компонент T_L^m в (П1.11) дает связь компонент T_{ik} с компонентами $u_{L'}^{m'}$ и $v_{L''}^{m''}$.

3. Обобщенные параметры ориентационного порядка и симметрийные ограничения

Наиболее общим представлением функции ориентационного распределения $f(\Omega)$ анизотропной статистически упорядоченной среды, состоящей из двуосных молекул произвольной формы, является разложение $f(\Omega)$ по полному базисному набору D-функций Вигнера [90, 111]

$$f(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2}\sum_{L=0}^{\infty}\sum_{n,m=-L}^{L}(2L+1)\langle D_{nm}^{L*}(\Omega)\rangle D_{nm}^{L}(\Omega). \qquad (П3.1)$$

Коэффициенты этого ряда

$$\langle D_{nm}^{L*}\rangle = \int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} f(\Phi, \theta, \psi) D_{nm}^{L*}(\Phi, \theta, \psi) d\psi \qquad (П3.2)$$

— обобщенные параметры ориентационного порядка молекул. Число независимых величин $\langle D_{nm}^{L*}(\Omega)\rangle = (-1)^{n-m}\langle D_{-n-m}^{2}(\Omega)\rangle$ в (П3.1) определяется макроскопической симметрией среды и симметрией составляющих ее молекул [111, 140, 141]. В общем случае каждому значению L соответствует $(2L+1)^2$ действительных независимых параметров порядка. Инвариантность функции $f(\Omega)$ по отношению к операциям симметрии, относящимся к точечным группам симметрии среды и молекулы, эквивалентна инвариантности базисных функций $D_{nm}^{L}(\Omega)$ по отношению к тем же операциям симметрии. Поскольку функции $D_{nm}^{L}(\Omega)$, по определению [113], — матричные элементы $(Ln|\hat{D}(\Phi, \theta, \psi)|Lm)$ оператора поворота $\hat{D}(\Phi, \theta, \psi)$ в Lm-представлении оператора $\hat{L}$ углового момента, для выяснения влияния элементов симметрии молекулы (среды) на функции $D_{nm}^{L}(\Omega)$ необходимо определить матричные элементы $(Ln|\hat{O}_{M(N)}\hat{D}(\Omega)|Lm)$, в которых операторы $\hat{O}_M(\hat{O}_N)$ соответствуют элементам точечной группы симметрии молекулы (среды). Инвариантность функции $f(\Omega)$ относительно операций симметрии $\hat{O}_M(\hat{O}_N)$ соответствует требованиям $D_{nm}^{L}(\Omega) = (Ln|\hat{O}_{M(N)}\hat{D}(\Omega)|Lm)$ или $\langle D_{nm}^{L}(\Omega)\rangle = \langle (Ln|\hat{O}_{M(N)}\hat{D}(\Omega)|Lm)\rangle$, налагающим симметрийные ограничения на индексы L, n, m и вид отличных от нуля параметров порядка. Результат действия операций симметрии молекулы на функции $D_{nm}^{L}(\Omega)$ представлен в табл. П3.1 [140, 141].

Таблица П3.1

Преобразование функций $D^L_{nm}(\Omega)$ под действием молекулярных операций симметрии

Оператор $\hat{O}_M$	$(Ln\|\hat{O}_M\hat{D}(\Omega)\|Lm)$	Оператор $\hat{O}_M$	$(Ln\|\hat{O}_M\hat{D}(\Omega)\|Lm)$
$I = S_2$	$(-)^L D^L_{nm}$	$C_2(x)$	$(-)^L D^L_{n-m}$
$\sigma(xy)$	$(-)^{L+m} D^L_{nm}$	$C_k(x)$	$(-)^{L-m}\exp(-im2\pi/k)D^L_{n-m}$
$\sigma(xz)$	$(-)^m D^L_{n-m}$	$C_\gamma(x)$	$(-)^{L-m}\exp(-im\gamma)D^L_{n-m}$
$\sigma(yz)$	D^L_{n-m}	$C_2(y)$	$(-)^{L-m} D^L_{n-m}$
σ_φ	$(-)^m\exp(-i2m\varphi)D^L_{n-m}$	$C_\beta(y)$	$\Sigma_q D^L_{nq} d^L_{qm}(\beta)$
$C_2(z)$	$(-)^m D^L_{nm}$	$C_2(\Phi)$	$(-)^L\exp(-i2m\Phi)D^L_{n-m}$
$C_k(z)$	$\exp(-im2\pi/k)D^L_{nm}$	S_k	$(-)^{L-m}\exp(im2\pi/k)D^L_{nm}$
$C_\gamma(z)$	$\exp(-im\gamma)D^L_{nm}$		

Примечание: I — оператор инверсии; $\sigma(xy)$ — плоскость симметрии, перпендикулярная оси z; σ_φ — плоскость симметрии, образующая двугранный угол φ с плоскостью xz; $C_k(z)$ — ось симметрии с углом поворота $2\pi/k$ вокруг оси z; $C_\gamma(z)$ — ось поворота на угол γ вокруг оси z; $C_2(\Phi)$ — ось вращения, перпендикулярная оси z и составляющая угол Φ с осью x; S_k — ось вращения на угол $2\pi/k$ вокруг оси z с последующим отражением в плоскости xy.

Для выяснения результата действия операций точечной группы симметрии среды на функции $D^L_{nm}(\Omega)$ в табл. П3.1 следует заменить операторы $\hat{O}_M$ на $\hat{O}_N$, оси молекулярной системы координат (xyz) на оси лабораторной системы (XYZ) и индекс m на n. Для одноосных сред или молекул имеем соответственно $\langle D^L_{nm}(\Omega)\rangle = \delta_{n0}\langle D^L_{0m}(\Omega)\rangle$ или $\langle D^L_{nm}(\Omega)\rangle = \delta_{m0}\langle D^L_{n0}(\Omega)\rangle$, а наличие у такой среды (или молекул) центра инверсии допускает лишь четные значения L. Независимые параметры порядка $\langle D^L_{0m}(\Omega)\rangle$ с $L = 2,4$ для одноосных сред, состоящих из молекул различной симметрии, представлены в табл. П3.2 [140, 141].

Приведенные в таблице значения $\langle D^L_{0m}(\Omega)\rangle$ могут относиться к собственным или примесным молекулам. Отметим, что для тетраэдрических и октаэдрических примесных молекул в одноосной среде параметр порядка $\langle D^4_{00}(\Omega)\rangle = \langle P_4(\cos\theta)\rangle$ отличен от нуля. Симметрийные правила отбора не несут информации о величине доступных измерению независимых параметров порядка. Для низкосимметричных мезогенных молекул в пределах экспериментальной точности может

Таблица П3.2

Независимые параметры ориентационного порядка второго и четвертого ранга для одноосных фаз и молекул различной симметрии [140]. Числа $n_{2,4}$ соответствуют числу независимых действительных величин, которые могут быть измерены

Молекулярная точечная группа симметрии	n_2	$\langle D^2_{0m}\rangle$	n_4	$\langle D^4_{0m}\rangle$
C_1, C_i	5	$\langle D^2_{00}\rangle$, $\langle D^2_{01}\rangle$, $\langle D^2_{02}\rangle$	9	$\langle D^4_{00}\rangle$, $\langle D^4_{01}\rangle$, $\langle D^4_{02}\rangle$, $\langle D^4_{03}\rangle$, $\langle D^4_{04}\rangle$
C_s, C_2, C_{2h}	3	$\langle D^2_{00}\rangle$, $\langle D^2_{02}\rangle$	5	$\langle D^4_{00}\rangle$, $\langle D^4_{02}\rangle$, $\langle D^4_{04}\rangle$
C_{2v}, D_2, D_{2h}	2	$\langle D^2_{00}\rangle$, $\langle D^2_{02}\rangle = \langle D^{2*}_{02}\rangle$	3	$\langle D^4_{00}\rangle$, $\langle D^4_{02}\rangle = \langle D^{4*}_{02}\rangle$, $\langle D^4_{04}\rangle = \langle D^{4*}_{04}\rangle$
C_3, S_6	1	$\langle D^2_{00}\rangle$	3	$\langle D^4_{00}\rangle$, $\langle D^4_{03}\rangle$
C_4, C_{4h}, S_4	1	$\langle D^2_{00}\rangle$	3	$\langle D^4_{00}\rangle$, $\langle D^4_{04}\rangle$
C_{3v}, D_3, D_{3d}	1	$\langle D^2_{00}\rangle$	2	$\langle D^4_{00}\rangle$, $\langle D^4_{03}\rangle = \langle D^{4*}_{03}\rangle$
C_{4v}, D_{2d}, D_{4h}, D_4	1	$\langle D^2_{00}\rangle$	2	$\langle D^4_{00}\rangle$, $\langle D^4_{04}\rangle = \langle D^{4*}_{04}\rangle$
(C_5, C_{5h}, C_{5v}, D_{4d}, D_5, D_{5h}, D_{5d}, C_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_{3h}, D_6, D_{6h}, D_{6d}, C_∞, $C_{\infty v}$, $C_{\infty h}$, $D_{\infty h}$)	1	$\langle D^2_{00}\rangle$	1	$\langle D^4_{00}\rangle$
T, T_h, T_d, O, O_h	0		1	$\langle D^4_{00}\rangle$
Y, Y_h, K, K_h	0		0	

быть получен набор параметров порядка, соответствующий более высокой симметрии молекулы. В этом случае говорят об эффективной симметрии молекул, которая отвечает эксперименту.

4. Связь макроскопических и молекулярных свойств анизотропной статистически упорядоченной среды

Рассмотрим анизотропную статистически упорядоченную среду, состоящую из жестких молекул. Если свойство такой среды, описываемое тензором T_{LAB} в лабораторной системе координат (XYZ), определяется прямой суммой вкладов молекулярных свойств, характеризуемых

тензором T_{MOL} в молекулярной системе координат (xyz), то компоненты $T^{L,n}_{\mathrm{LAB}}$ в формулах (П1.7) и (П1.11) даются выражением

$$T^{L,n}_{\mathrm{LAB}} = \sum_m \langle\, D^{L*}_{nm}(\Omega)\,\rangle T^{L,m}_{\mathrm{MOL}}, \qquad (\text{П4.1})$$

где скобки $\langle \ldots \rangle$ означают усреднение по молекулярному ансамблю с функцией распределения $f(\Omega)$. Здесь неявно предполагается, что компоненты T_{pq} и T^m_L молекулярного тензора в (П1.4) не зависят от ориентации молекулы Ω. Строго говоря, это справедливо только для ориентированного молекулярного газа, когда межмолекулярными взаимодействиями и их влиянием на компоненты T_{pq} можно пренебречь. В анизотропной конденсированной среде молекулярные свойства и описывающие их компоненты соответствующих тензоров могут зависеть от анизотропных межмолекулярных взаимодействий и соответственно от ориентации молекулы Ω в анизотропном молекулярном поле окружающих соседей.

Как видно из формул (П1.11) и (П4.1), относительный вклад параметров порядка $\langle\, D^{L*}_{nm}(\Omega)\,\rangle$ в макроскопические значения $T^{L,n}_{\mathrm{LAB}}$ и $\langle\, T_{ij}\,\rangle_{\mathrm{LAB}}$ определяется величиной и знаком молекулярных компонент $T^{L,m}_{\mathrm{MOL}}$, зависящих от физической природы тензора T. При фиксированных значениях $\langle\, D^{L*}_{nm}(\Omega)\,\rangle$ для данной среды различие знаков параметров $T^{L,m}_{\mathrm{MOL}}$ для молекулярных тензоров различной природы может привести к взаимной компенсации слагаемых в правой части (П4.1) и различной относительной величине компонент $T^{L,n}_{\mathrm{LAB}}$ для разных экспериментов. Это может соответствовать различной эффективной анизотропии и симметрии среды по данным разных экспериментов.

В случае симметричных тензоров T_{MOL} и T_{LAB} в (П4.1) отсутствуют компоненты (П1.4) с $L = 1$. Дальнейшее упрощение (П4.1) достигается надлежащим выбором молекулярной и лабораторной систем координат. В случае одноосной среды $\langle\, D^L_{nm}\,\rangle = \langle\, D^L_{0m}\,\rangle \delta_{n0}$ и молекулярную систему удобно выбрать так, чтобы в ней диагонализовался тензор T_{MOL} или матрица ориентационного порядка Заупе [1]

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\langle\, 3\cos\theta_{i\mathbf{n}}\cos\theta_{j\mathbf{n}} - \delta_{ij}\,\rangle\,, \qquad (\text{П4.2})$$

где $\theta_{i\mathbf{n}}$ — угол между молекулярной осью i и директором $\mathbf{n}$. Компоненты этой симметричной матрицы можно представить в виде функций углов θ (между осями z и $Z \| \boldsymbol{n}$) и $\psi_{\mathbf{n}}$ (между осью x и проекцией $\mathbf{n}$ на плоскость xy):

$$\boldsymbol{S} = \begin{pmatrix} \langle (3/2)\sin^2\theta\cos^2\psi_{\mathbf{n}} - 1/2\rangle & \langle (3/4)\sin^2\theta\sin 2\psi_{\mathbf{n}}\rangle & \langle (3/4)\sin 2\theta\cos\psi_{\mathbf{n}}\rangle \\ \langle (3/4\sin^2\theta\sin 2\psi_{\mathbf{n}}\rangle & \langle (3/2)\sin^2\theta\sin^2\psi_{\mathbf{n}} - 1/2\rangle & \langle (3/4)\sin 2\theta\sin\psi_{\mathbf{n}}\rangle \\ \langle (3/4\sin 2\theta\cos\psi_{\mathbf{n}}\rangle & \langle (3/4)\sin 2\theta\sin\psi_{\mathbf{n}}\rangle & \langle (3/2)\cos^2\theta - 1/2\rangle \end{pmatrix}. \qquad (\text{П4.3})$$

Компоненты этой матрицы можно выразить в виде функций от параметров порядка $\langle\, D^2_{0m}\,\rangle$. Используем два тождественных представления

$$T_{\|} = \overline{T} + \frac{2}{3}\sum_{ij} S_{ij}T_{ij} = \overline{T} + \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \sum_m \langle\, D^{2*}_{0m}\,\rangle T^{L,m}_{\mathrm{MOL}} \qquad (\text{П4.4})$$

для компоненты $T_{\|}$, параллельной директору одноосного ЖК и усредненной по молекулярным ориентациям. С учетом выражений (П1.4) для компонент $T^{L,m}_{\mathrm{MOL}}$ в (П4.4) и соотношения $\psi_{\mathbf{n}} = \pi - \psi$ между углом $\psi_{\mathbf{n}}$ в (П4.3) с углом Эйлера ψ в (П1.6), (П4.1) получаем

$$\boldsymbol{S} = \begin{pmatrix} \sqrt{6}/2\ \mathrm{Re}\langle\, D^2_{02}\,\rangle - 1/2\langle\, D^2_{00}\,\rangle & \sqrt{3/2}\ \mathrm{Im}\langle\, D^2_{02}\,\rangle & -\sqrt{3/2}\ \mathrm{Re}\langle\, D^2_{01}\,\rangle \\ \sqrt{3/2}\ \mathrm{Im}\langle\, D^2_{02}\,\rangle & -\sqrt{6}/2\ \mathrm{Re}\langle\, D^2_{02}\,\rangle - 1/2\langle\, D^2_{00}\,\rangle & -\sqrt{3/2}\ \mathrm{Im}\langle\, D^2_{01}\,\rangle \\ -\sqrt{3/2}\ \mathrm{Re}\langle\, D^2_{01}\,\rangle & -\sqrt{3/2}\ \mathrm{Im}\langle\, D^2_{01}\,\rangle & \langle\, D^2_{00}\,\rangle \end{pmatrix} \qquad (\text{П4.5})$$

Отсюда видно, что при выборе собственной системы матрицы $\boldsymbol{S}$ в качестве молекулярной системы в правой части (П4.1) выполняются соотношения $\langle\, D^2_{01}\,\rangle = \langle\, D^2_{0-1}\,\rangle = 0$ и $\langle\, D^2_{02}\,\rangle = \langle\, D^2_{0-2}\,\rangle$ независимо от симметрии молекулы. Недиагональные элементы тензоров T_{MOL} в собственной системе матрицы $\boldsymbol{S}$ не дают вклад в измеряемые параметры $T^{L,0}_{\mathrm{LAB}}$. Преимуществом такого выбора молекулярной системы является независимость определяемых параметров порядка $\langle\, D^2_{00}\,\rangle$, $\mathrm{Re}\langle\, D^{2*}_{02}\,\rangle$ от природы тензоров T_{MOL}. Однако для молекул с точечной группой симметрии ниже, чем D_{2h}, C_{2v} и D_2, компоненты $T^{2,0}_{\mathrm{MOL}}$ и $T^{2,2}_{\mathrm{MOL}}$ не соответствуют тем же в собственной системе тензора T_{MOL}.

При выборе собственной системы тензора T_{MOL} в качестве молекулярной системы в правой части (П4.1) имеем $T^{2,1}_{\mathrm{MOL}} = T^{2,-1}_{\mathrm{MOL}} = 0$ и $T^{2,2}_{\mathrm{MOL}} = T^{2,-2}_{\mathrm{MOL}}$, так что недиагональные элементы матрицы $\boldsymbol{S}$ не дают вклад в измеряемые параметры $T^{L,0}_{\mathrm{LAB}}$. Недостаток такого выбора молекулярной системы состоит в том, что для молекул с более низкой точечной группой симметрии, чем D_{2h}, C_{2v} и D_2, разные по природе

тензоры T_{MOL} диагонализуются в разных молекулярных системах координат. Определяемые параметры порядка $\langle D^2_{00} \rangle$, $\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{02} \rangle$ зависят от природы используемых тензоров T_{MOL}, что затрудняет сравнение результатов исследования ориентационной упорядоченности среды разными физическими методами.

Для обоих вариантов выбора молекулярной системы координат анизотропия одноосной среды характеризуется величиной

$$\Delta T = T_{\parallel} - T_{\perp} = \sqrt{3/2}\left[T^{2,0}_{MOL}\langle D^2_{00} \rangle + 2\mathrm{Re}(T^{2,2}_{MOL}\langle D^{2*}_{02} \rangle)\right]. \qquad (П4.6)$$

Для однозначного определения параметров порядка D^2_{00}, $\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{02} \rangle$ требуются значения $\Delta T_{1,2}$ для двух тензоров $T_{1,2}$ с известными значениями $T^{2,0}_{MOL}$, $T^{2,2}_{MOL}$ в собственной системе матрицы S. При фиксированных значениях параметров $\langle D^2_{00} \rangle$, $\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{02} \rangle$ различие отношений $T^{2,2}_{MOL}/T^{2,0}_{MOL}$ для разных тензорных свойств молекулы (поляризуемости, диамагнитной восприимчивости и др.) приводит к различию вкладов молекулярной двуосности в макроскопическую анизотропию ΔT соответствующих свойств среды. Следствием априорного предположения $\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{02} \rangle = 0$ для одноосных сред с двуосными молекулами является различие параметров порядка $\langle D^2_{00} \rangle$, определяемых из значений ΔT для разных тензорных свойств молекул.

Для введенного выше тензора $d_{ij} = (\boldsymbol{d} \otimes \boldsymbol{d})_{ij}$ подстановка (П1.12) в (П4.6) и использование параметров (П1.12), (П1.13) дает

$$\Delta d \equiv U = SS_{\beta} + \frac{1}{3}GG_{\beta\rho} = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta_{\mathbf{nd}} - 1 \rangle, \qquad (П4.7)$$

где $G = \sqrt{3/2}\langle D^2_{02} + D^2_{0-2} \rangle$ и $\theta_{\mathbf{nd}}$ — угол между осью вектора $\boldsymbol{d}$ и директором $\mathbf{n}$. Параметр U характеризует степень ориентационной упорядоченности направлений молекулярных векторов $\boldsymbol{d}$ относительно директора одноосной среды.

Для двуосных молекулярных сред декартовы компоненты тензора T_{ij} в молекулярной системе (xyz) связаны с компонентами $T_{\alpha\beta}$ в произвольной системе координат (XYZ) соотношением

$$T_{\alpha\beta} = \bar{T}\delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{3}\sum_{i,j} S_{\alpha\beta,ij}T_{ij}, \qquad (П4.8)$$

где матрица $S_{\alpha\beta,ij}$ дается выражением [1]

$$S_{\alpha\beta,ij} = \frac{1}{2}\langle 3\cos\theta_{i\alpha}\cos\theta_{j\beta} - \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} \rangle. \qquad (П4.9)$$

При $i = j(\alpha = \beta)$ матрица $S_{\alpha\beta,ij}$ симметрична по индексам α и β (i и j) и обладает свойствами $\Sigma_{\alpha}S_{\alpha\alpha,ij} = \Sigma_i S_{\alpha\beta,ii} = \Sigma_{\alpha,i}S_{\alpha\alpha,ii} = 0$. При выборе собственной системы тензора T_{ij} в качестве молекулярной системы при каждом $i = x, y, z$ матрицу $S_{\alpha\beta,ii}$ можно диагонализовать в соответствующей ей лабораторной системе координат $(XYZ)_i$. Для сред с точечной группой симметрии не ниже, чем D_{2h}, C_{2v} и D_2, собственные системы матриц $S_{\alpha\beta,ii}$ совпадают и выбираются в качестве лабораторной системы координат (XYZ). Для сред произвольной симметрии оси лабораторной системы могут быть найдены прямым измерением всех компонент симметричной матрицы $T_{\alpha\beta}$ в некоторой заданной системе координат с последующей диагонализацией матрицы. При каждом $\alpha = X, Y, Z$ матрицу $S_{\alpha\alpha,ij}$ можно диагонализовать в соответствующей ей молекулярной системе координат $(xyz)_{\alpha}$. Для молекул с точечной группой симметрии не ниже, чем D_{2h}, C_{2v} и D_2, собственные системы матриц $S_{\alpha\alpha,ij}$ совпадают и выбираются в качестве молекулярной системы координат. В этих случаях, когда матрица $S_{\alpha\beta,ij}$ имеет блочно-диагональную форму $S_{\alpha\alpha,ii}$, из (П1.11) и (П4.1) следуют выражения [141]

$$T_{XX} = -\frac{1}{\sqrt{3}}T^{0,0}_{MOL} - \frac{1}{\sqrt{6}}(\langle D^2_{00} \rangle T^{2,0}_{MOL} + 2\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{02} \rangle T^{2,2}_{MOL}) +$$
$$+ (\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{20} \rangle T^{2,0}_{MOL} + \mathrm{Re}\langle D^{2*}_{22} + D^{2*}_{2-2} \rangle T^{2,2}_{MOL}),$$
$$T_{YY} = -\frac{1}{\sqrt{3}}T^{0,0}_{MOL} - \frac{1}{\sqrt{6}}(\langle D^2_{00} \rangle T^{2,0}_{MOL} + 2\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{02} \rangle T^{2,2}_{MOL}) - \qquad (П4.10)$$
$$- (\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{20} \rangle T^{2,0}_{MOL} + \mathrm{Re}\langle D^{2*}_{22} + D^{2*}_{2-2} \rangle T^{2,2}_{MOL},$$
$$T_{ZZ} = -\frac{1}{\sqrt{3}}T^{0,0}_{MOL} + \sqrt{\frac{2}{3}}(\langle D^2_{00} \rangle T^{2,0}_{MOL} + 2\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{02} \rangle T^{2,2}_{MOL}).$$

Отсюда видно, что двуосность молекулярной среды характеризуется параметрами ориентационного порядка молекул $\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{20} \rangle = \langle D^2_{20} + D^2_{-20} \rangle/2$ и $\mathrm{Re}\langle D^{2*}_{22} + D^{2*}_{2-2} \rangle = \langle D^2_{22} + D^2_{2-2} + D^2_{-22} + D_{-2-2} \rangle/2$, определяющими различие компонент T_{XX} и T_{YY}. Отметим, что наличие

(и наблюдение) фазовой двуосности не требует обязательного наличия двуосности тензора T_{MOL}, т.е. отличия от нуля компоненты $T^{2,2}_{MOL}$.

Более явно физический смысл параметров ориентационного порядка рассматриваемой двуосной среды проявляется при анализе компонент $S_{\alpha\alpha,ii}$ (П4.9), выраженных через углы Эйлера $\Omega(\Phi, \theta, \psi)$. Свойства матрицы $S_{\alpha\alpha,ii}$ относительно суммирования по индексам α и i снижают число независимых компонент $S_{\alpha\alpha,ii}$ до четырех, т.е. компоненты $S_{\alpha\alpha,ii}$ можно выразить через четыре параметра порядка:

$$S = \frac{1}{2}\langle\, 3\cos^2\theta - 1 \,\rangle,\quad G = \frac{3}{2}\langle\, \sin^2\theta\cos 2\psi \,\rangle,$$

$$R = \frac{3}{2}\langle\, \sin^2\theta\cos 2\Phi \,\rangle = \sqrt{3/2}\langle\, D^2_{20} + D^2_{-20} \,\rangle, \qquad (\text{П4.11})$$

$$C = \frac{3}{2}\langle\, (1 + \cos^2\theta)\cos 2\Phi\cos 2\psi - 2\cos\theta\sin 2\Phi\sin 2\psi \,\rangle =$$

$$= \frac{3}{2}\langle\, D^2_{22} + D^2_{2-2} + D^2_{-22} + D^2_{-2-2} \,\rangle.$$

Явные выражения компонент $S_{\alpha\alpha.ii}$ через эти параметры имеют вид [127]

$$\begin{cases} S_{XX,xx} = \frac{1}{4}(S - R - G + C) \\ S_{XX,yy} = \frac{1}{4}(S - R + G - C), \\ S_{XX,zz} = \frac{1}{2}(-S + R) \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_{YY,xx} = \frac{1}{4}(S + R - G - C) \\ S_{YY,yy} = \frac{1}{4}(S + R + G + C), \\ S_{YY,zz} = \frac{1}{2}(-S - R) \end{cases} \qquad (\text{П4.12})$$

$$\begin{cases} S_{ZZ,xx} = \frac{1}{2}(-S + G) \\ S_{ZZ,yy} = \frac{1}{2}(-S - G). \\ S_{ZZ,zz} = S \end{cases}$$

Отсюда следуют соотношения

$$G = S_{ZZ,xx} - S_{ZZ,yy},\quad R = S_{XX,zz} - S_{YY,zz},$$
$$C = S_{XX,xx} - S_{YY,xx} - S_{XX,yy} + S_{YY,yy}. \qquad (\text{П4.13})$$

Параметры R и C характеризуют двуосность ориентационной упорядоченности молекул. Параметр R связан с анизотропией распределения проекций продольных осей молекул z на плоскость XY, или корреляцией во взаимной ориентации плоскостей zZ и XZ, которые при $R > 0$ преимущественно параллельны друг другу. Кроме того, он может описывать двуосную упорядоченность одноосных примесных молекул в двуосной среде. $R = 0$ при $S = 0$ и 1. Параметр C характеризует различие ориентационной упорядоченности поперечных молекулярных осей относительно осей X, Y. Он обращается в нуль для одноосных молекул и при свободном вращении двуосных молекул вокруг их продольных осей. При $S = 1$ параметр $C = 3\cos 2(\psi + \Phi)$ при $\Phi = 0$ изменяется от 3 при $\psi = 0$ до -3 при $\psi = 90°$.

С использованием собственной системы координат тензора T_{ij} выражение (П4.8) можно переписать в виде

$$T_{\alpha\beta} = \bar{T}\delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{3}\Delta T S_{\alpha\beta,zz} + \frac{1}{3}\Delta T'(S_{\alpha\beta,xx} - S_{\alpha\beta,yy}), \qquad (\text{П4.14})$$

где приняты обозначения

$$\Delta T = T_{zz} - \frac{1}{2}(T_{xx} + T_{yy}),\quad \Delta T' = T_{xx} - T_{yy}. \qquad (\text{П4.15})$$

Матрицы $S_{\alpha\beta} \equiv S_{\alpha\beta,zz}$ и $Q_{\alpha\beta} \equiv S_{\alpha\beta,xx} - S_{\alpha\beta,yy}$ — макроскопические параметры порядка двуосной среды. Для сред с точечной группой симметрии не ниже D_{2h}, C_{2v} и D_2 матрицы $S_{\alpha\beta}$ и $Q_{\alpha\beta}$ диагональны в одной лабораторной системе координат и имеют в ней форму

$$S_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S-R) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S+R) & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix},$$

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(G-C) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(G+C) & 0 \\ 0 & 0 & G \end{pmatrix}. \qquad (П4.16)$$

Отсюда видно, что параметры S и R для матрицы $S_{\alpha\beta}$ аналогичны параметрам G и C для матрицы $Q_{\alpha\beta}$. В собственной системе этих матриц оси X, Y, Z совпадают с ортами $\mathbf{m}$, $\mathbf{l}$, $\mathbf{n}$ (рис. 1.1) и диагональные компоненты матрицы (П4.14) задаются выражениями

$$T_{XX} = \overline{T} - \frac{1}{3}\Delta T(S-R) - \frac{1}{6}\Delta T'(G-C),$$

$$T_{YY} = \overline{T} - \frac{1}{3}\Delta T(S+R) - \frac{1}{6}\Delta T'(G+C), \qquad (П4.17)$$

$$T_{ZZ} = \overline{T} + \frac{2}{3}\Delta TS + \frac{1}{3}\Delta T'G,$$

которые аналогичны формулам (П4.10). В произвольной системе координат рассматриваемой двуосной среды использование формулы (П4.14) для матриц $S_{\alpha\beta}$ и $Q_{\alpha\beta}$ вместо $T_{\alpha\beta}$, а также выражений $(3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta})/2$ и $3(m_\alpha m_\beta - l_\alpha l_\beta)/2$ вместо $S_{\alpha\beta,zz}$ и $(S_{\alpha\beta,xx} - S_{\alpha\beta,yy})$ дает

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}S(3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}) + \frac{1}{2}R(m_\alpha m_\beta - l_\alpha l_\beta), \qquad (П4.18)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}G(3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}) + \frac{1}{2}C(m_\alpha m_\beta - l_\alpha l_\beta). \qquad (П4.19)$$

Для тензора $d_{ij} = (\boldsymbol{d} \otimes \boldsymbol{d})_{ij}$ подстановка (П1.12) в (П4.17) и применение параметров (П1.12), (П1.13) дают

$$d_{XX} = \frac{1}{3}(1 - U + B),\ d_{YY} = \frac{1}{3}(1 - U - B),\ d_{ZZ} = \frac{1}{3}(1 + 2U). \qquad (П4.20)$$

Здесь взяты параметры U (П4.7) и

$$B = RS_\beta + \frac{1}{3}CG_{\beta\varphi}. \qquad (П4.21)$$

Приведем значения параметров U, B при различных значениях углов β и φ:

β	φ	S_β	$G_{\beta\varphi}$	U	B
0	—	1	0	S	R
β_M	0	0	1	$G/3$	$C/3$
β_M	$\pi/2$	0	−1	$-G/3$	$-C/3$
$\pi/2$	0	−1/2	3/2	$(G-S)/2$	$(C-R)/2$
$\pi/2$	$\pi/2$	−1/2	−3/2	$-(S+G)/2$	$-(R+C)/2$

Отсюда видно, что фазовая двуосность максимально проявляется в компонентах $d_{XX,YY}$ при $\beta = \varphi = \pi/2$.

Для выяснения физического смысла параметра B и его соотношения с параметром U зададим направление вектора $\boldsymbol{d}$ в системе XYZ полярным углом α между осью Z и $\boldsymbol{d}$ и азимутальным углом γ между осью X и проекцией $\boldsymbol{d}$ на плоскость XZ. Тогда можно записать

$$S_d = \frac{1}{2}\langle\, 3\cos^2\alpha - 1 \,\rangle \equiv \Delta d = U,$$

$$G_d = \frac{3}{2}\langle\, \sin^2\alpha\cos 2\gamma \,\rangle \equiv \frac{3}{2}(d_{XX} - d_{YY}) = B. \qquad (П4.22)$$

При $d_{XX} = d_{ZZ}$ и $0 < S_d \leqslant 0.25$ выполняется соотношение $G_d = 3S_d$, или $B = 3U$. Последнее удовлетворяется при любых значениях β и φ для стороны ориентационного треугольника (п.1.6.1) с $R = 3S$ и $C = 3G = 9S$. При $\gamma = d_{YY} = 0$ и $0.25 \leqslant S_d \leqslant 1$ имеем $G_d = 1 - S_d$, или $B = 1 - U$. Отсюда при $\beta = \gamma = 0$ следует соотношение $R = 1 - S$, а при $\beta = \beta_M$ и $\varphi = 0$ соотношение $C = 3 - G$, которое

для стороны ориентационного треугольника с $G = 1 - S$ дает зависимость $C = 2 + S$.

5. Коэффициенты деполяризации эллипсоида

Для эллипсоида, заданного уравнением

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1, \qquad (П5.1)$$

возможны различные интегральные представления коэффициентов деполяризации. Для полей, направленных вдоль осей эллипсоида, соответствующие коэффициенты деполяризации L_k даются интегралами [305, 389]

$$L_k = \frac{abc}{2}\int_0^\infty \frac{du}{(u + k^2)\sqrt{(u + a^2)(u + b^2)(u + c^2)}} \quad (k = a, b, c), \qquad (П5.2)$$

которые зависят от отношений a/c и b/c и выражаются через эллиптические интегралы первого и второго рода [389]. Таблицы и графики коэффициентов L_k для эллипсоида (П5.1) и эллипсоидов вращения (сфероидов) приведены в работе [389]. Для сфероидов интегралы (П5.2) выражаются через элементарные функции. Для вытянутого сфероида ($a = b < c$) компонента L_z запишется формулой [389]

$$L_z = \frac{1}{m^2 - 1}\left\{\frac{m}{(m^2 - 1)^{1/2}} \ln[m + (m^2 - 1)^{1/2}] - 1\right\}, \qquad (П5.3)$$

где $m = c/a$. Другая компонента равна $L_x = (1 - L_z)/2$. При использовании эксцентриситета $e = (1 - a^2/c^2)^{1/2}$ можно формулу (П5.3) переписать в виде

$$L_z = \frac{1 - e^2}{e^3}[\mathrm{Arth}(e) - e], \qquad (П5.4)$$

и при $e \ll 1$ получаем

$$L_z \approx \frac{1}{3} - \frac{2}{15}e^2, \quad L_x \approx \frac{1}{3} + \frac{1}{15}e^2. \qquad (П5.5)$$

При $m \gg 1$ выполняются зависимости

$$L_z \approx \frac{1}{m^2}[\ln(2m) - 1], \quad L_x \approx \frac{1}{2} - \frac{1}{2m^2}[\ln(2m) - 1]. \qquad (П5.6)$$

Анизотропия $\tau = (L_z - L_x)/3$ может изменяться в интервале $(-1/6) \leqslant \tau \leqslant 0$.

Для сплюснутого сфероида ($a = b > c$) с отношением осей $m = a/c$ вместо (П5.3) имеем [389]

$$L_z = \frac{m^2}{m^2 - 1}\left\{1 - \frac{1}{(m^2 - 1)^{1/2}}\arcsin\left[\frac{(m^2 - 1)^{1/2}}{m}\right]\right\}, \qquad (П5.7)$$

или, с использованием эксцентриситета $e = (a^2/c^2 - 1)^{1/2}$,

$$L_z = \frac{1 + e^2}{e^3}[e - \mathrm{arctg}(e)]. \qquad (П5.8)$$

Теперь при $e \ll 1$ справедливы зависимости

$$L_z \approx \frac{1}{3} + \frac{2}{15}e^2, \quad L_x \approx \frac{1}{3} - \frac{1}{15}e^2, \qquad (П5.9)$$

а при $m \gg 1$ зависимости

$$L_z \approx 1 - \frac{\pi}{2m} + \frac{2}{m^2}, \quad L_x \approx \frac{\pi}{4m}\left(1 - \frac{4}{\pi m}\right). \qquad (П5.10)$$

Параметр τ может изменяться в интервале $0 \leqslant \tau \leqslant 1/3$.

Коэффициенты L_k для эллипсоида (П5.1) можно также выразить в виде поверхностных интегралов

$$L_x = \frac{1}{4\pi}\iint\limits_{(S)} \frac{x}{r^3}\,dydz, \quad L_y = \frac{1}{4\pi}\iint\limits_{(S)} \frac{y}{r^3}\,dxdz,$$

$$L_z = \frac{1}{4\pi}\iint\limits_{(S)} \frac{z}{r^3}\,dxdy, \qquad (П5.11)$$

где r — расстояние от начала координат в центре эллипсоида до точки на его поверхности. Параметрическое представление поверхности эллипсоида есть

$$x = a\sin\theta\cos\varphi, \quad y = b\sin\theta\sin\varphi, \quad z = c\cos\theta, \qquad (П5.12)$$

где $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$. Для компоненты L_z якобиан перехода к новым переменным равен $J = \partial(x, y)/\partial(\theta,\varphi) = ab\sin\theta\cos\theta$, так что вместо (П5.11) получаем

$$L_z = \frac{abc}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\varphi}{(a^2\sin^2\theta\cos^2\varphi + b^2\sin^2\theta\sin^2\varphi + c^2\cos^2\theta)^{3/2}}. \qquad (П5.13)$$

Для вытянутого сфероида ($a = b < c$) с $m = c/a$ отсюда следует табличный интеграл

$$L_z = \frac{m}{(m^2-1)^{3/2}}\int_0^1 \frac{u^2 du}{[u^2 + 1/(m^2-1)]^{3/2}}, \qquad (П5.14)$$

который сводится к (П5.3). Для сплюснутого сфероида ($a = b > c$) с $m = a/c$ интеграл

$$L_z = \frac{m^2}{(m^2-1)^{3/2}}\int_0^1 \frac{u^2 du}{[m^2/(m^2-1) - u^2]^{3/2}} \qquad (П5.15)$$

сводится к (П5.7).

В заключение рассмотрим полученное в работе [277] выражение

$$L_j = \frac{1}{3} - \frac{1}{4\pi}\int \ln[F(\mathbf{u})](3u_j^2 - 1)d\Omega \qquad (П5.16)$$

для диагональных компонент тензора Лорентца нематического ЖК в системе координат директора с осью $Z \| \mathbf{n}$. Здесь $\mathbf{u} = \mathbf{r}/r$, вектор $\mathbf{r}$ связывает начало координат в центре эллипсоидальной полости Лоренца с точкой на ее поверхности, функция $F(\mathbf{u})$ дается уравнением $\mathbf{r} = kF(\mathbf{u})$ и $k = \text{Const}$. Рассмотрим компоненту L_z для сфероидальной полости с полуосями $a = b \neq c$, полагая, что ось z сфероида совпадает с Z. В этом случае из (П5.1) следует выражение

$$r = ac[c^2(1 - \cos^2\theta) + a^2\cos^2\theta]^{-1/2}, \qquad (П5.17)$$

подстановка которого в $F(\mathbf{u})$ и (П5.16) дает

$$L_z = \frac{1}{3} + \int_0^1 P_2(x)\ln[q^2(1-x^2) + x^2]dx, \qquad (П5.18)$$

где $q = c/a$; $P_2(x)$ — второй полином Лежандра. При $q = m \geqslant 1$ это выражение сводится к (П5.3), а при $q \leqslant 1$ получаем

$$L_z = \frac{1}{1-q^2} - \frac{q}{(1-q^2)^{3/2}}\operatorname{arctg}\left[\frac{(1-q^2)^{1/2}}{q}\right]. \qquad (П5.19)$$

Замена q на $1/m$ и последующая замена $\operatorname{arctg}(m^2-1)^{1/2}$ на $\arcsin[(m^2-1)^{1/2}/m]$ дают формулу (П5.7).

6. Инварианты тензорного параметра порядка нематика

Симметричный бесследовой тензорный параметр порядка $\boldsymbol{S}$ двуосного нематика, приведенный к диагональной форме, имеет компоненты S_{xx}, S_{yy}, S_{zz} и следующие инварианты:

$$\sigma_1 = Sp(\boldsymbol{S}) = 0, \quad \sigma_2 = S_{xx}S_{yy} + S_{yy}S_{zz} + S_{xx}S_{zz},$$
$$\sigma_3 = S_{xx}S_{yy}S_{zz}, \qquad (П6.1)$$

которые являются элементарными симметрическими многочленами от переменных S_{xx}, S_{yy} и S_{zz} [846]. Инварианты

$$Sp(\boldsymbol{S}^n) = S_{xx}^n + S_{yy}^n + S_{zz}^n \equiv S_n \qquad (П6.2)$$

также представляют собой симметрические многочлены от тех же переменных и согласно основной теореме о симметрических многочленах [846] их можно выразить через σ_{1-3} в форме рекуррентного соотношения

$$S_n = \sigma_1 S_{n-1} - \sigma_2 S_{n-2} + \sigma_3 S_{n-3}, \qquad (П6.3)$$

справедливого при $n > 0$ и $n < 0$. При $\sigma_1 = 0$ отсюда следует $S_2 = -2\sigma_2$, $S_3 = 3\sigma_3$ и рекуррентное соотношение [9]

$$S_n = \frac{1}{2}S_2S_{n-2} + \frac{1}{3}S_3S_{n-3} \quad (n \geqslant 4). \qquad (П6.4)$$

Тогда получаем $S_4 = S_2^2/2$, $S_5 = 5S_2S_3/6$ и $S_6 = S_2^3/4 + S_3^2/3$, так что для двуосного нематика существует два независимых инварианта шестой степени. В рамках теории Ландау — Де Жена [1, 18] термодинамический потенциал нематика представляется в виде ряда

$$\Delta\Phi = \sum_{n=2}^{N}\frac{a_n}{n}S_n, \qquad (П6.5)$$

члены которого можно выразить как многочлен от $S_{2,3}$ с использованием формулы Варинга [846]

$$\frac{1}{n} S_n = \sum_{(p,q)} \frac{(-1)^{n-q}(p+q-1)!}{p!q!2^p 3^q} S_2^p S_3^q, \qquad (П6.6)$$

где суммирование ведется по всем наборам неотрицательных целых чисел p и q (включая нуль), удовлетворяющих условию $2p + 3q = n$. Для одноосного нематика диагональные компоненты тензора $\boldsymbol{S}$ имеют вид $S_{\alpha\alpha} = \lambda_\alpha S$, причем $\lambda_x = \lambda_y = -\lambda_z/2$, так что $S_n = (\lambda_z S)^n [1 - (-2)^{1-n}]$ и $\lambda_z = 1$ для тензора $\boldsymbol{S}$ в форме (1.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Де Жен П.** Физика жидких кристаллов. — М.: Мир, 1977. — 400 с.
2. **Блинов Л.М.** Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. — М.: Наука, 1978. — 384 с.
3. **Пикин С.А.** Структурные превращения в жидких кристаллах. — М.: Наука, 1981. — 336 с.
4. **Беляков В.А., Сонин А.С.** Оптика холестерических жидких кристаллов. — М.: Наука, 1981. — 360 с.
5. **Priestley E.B., Wojtowicz P.J., Sheng P. (eds.).** Introduction to Liquid Crystals. — New York — London: Plenum Press, 1975. — 355 p.
6. **Чандрасекхар С.** Жидкие кристаллы. — М.: Мир, 1980. — 344 с.
7. **Luckhurst G.R., Gray G.W. (eds.).** The Molecular Physics of Liquid Crystals. — London — New York — San Francisco: Acad. Press, 1979. — 500 p.
8. **Emsley J.W. (ed.).** Nuclear magnetic resonance of liquid crystals. — Dordrecht: D. Riedel Publ. Comp., 1985. — 572 p.
9. **Базаров И.П., Геворкян Э.В.** Статистическая физика жидких кристаллов. — М.: Изд-во МГУ, 1992. — 496 с.
10. **Капустин А.П.** Экспериментальные исследования жидких кристаллов. — М.: Наука, 1978. — 368 с.
11. **Gray G.W. (ed.).** Thermotropic Liquid Crystals. — New York: Wiley, 1987. — 450 pp.
12. **Анисимов М.А.** Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. — М.: Наука, 1987. — 272 с.
13. **Martelucci S., Chester A.N. (eds.).** Phase Transitions in Liquid Crystals. — New York: Plenum Press, 1992. — 597 p.
14. **Luckhurst G.R., Veracini C.A. (eds.).** The Molecular Dynamics of Liquid Crystals. — Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1994. — 624 p.
15. **Де Жё В.** Физические свойства жидкокристаллических материалов. — М.: Мир, 1982. — 151 с.
16. **Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.** Жидкокристаллические материалы. — М.: Химия, 1989. — 288 с.
17. **Chandrasekhar S.** Liquid Crystals (2^{nd} edn). — Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1992. — 460 p.

18. **De Gennes P.G., Prost J.** The Physics of Liquid Crystals (2nd edn). — Oxford: Oxford Univ. Press, 1993. — 598 p.
19. **Blinov L.M., Chigrinov V.G.** Electro-Optic Effects in Liquid Crystal Materials. — New York: Springer — Verlag, 1994. — 464 p.
20. **Khoo I.C., Wu S.T.** Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals. — Singapore: World Sci. Publ., 1993. — 298 p.
21. **Аверьянов Е.М., Осипов М.А.** Эффекты локального поля световой волны в молекулярной оптике жидких кристаллов // УФН. — 1990. — Т. **160**, № 5. — С. 89—125; № 10. — С. 206.
22. **Averyanov E.M.** New method for experimental determination of the local field parameters in uniaxial molecular media // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. Sec. A. — 1992. — V. **222**. — P. 165—179.
23. **Averyanov E.M.** Local field anisotropy and spectroscopy of uniaxial molecular media // Mol. Mats. — 1992. — V. 1, N 2. — P. 133—140.
24. **Gray G.W., Goodby J.W.** Smectic Liquid Crystals — Textures and Structures. — Glasgow: Leonard Hill, 1984. — 186 p.
25. **Платэ Н.А., Шибаев В.П.** Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. — М.: Химия, 1980. — 303 с.
26. **McArdle C.B. (ed.).** Side Chain Liquid Crystal Polymers. — Glasgow — London — New York: Blaskie & Son Ltd, 1989. — 590 p.
27. **Сонин А.С.** Жидкие кристаллы. Что же все-таки это такое? (К 100-летию открытия) // Журн. структур. химии. — 1991. — Т. **32**, № 1. — С. 137—155.
28. **Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. (eds.).** Handbook of Liquid Crystals, V. 1—4. — London — New York: Willey — VCH, 1998.
29. **Demus D., Demus H., Zaschke H.** Flussige Kristalle in Tabellen. — Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974. — 360 s.
30. **Demus D., Zaschke H.** Flussige Kristalle in Tabellen. II — Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984. — 468 s.
31. **Demus D.** 100 Years liquid crystal chemistry // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1988. — V. **165**, N 1. — P. 45—84.
32. **Demus D.** One hundred years of liquid-crystal chemistry: thermotropic liquid crystals with conventional and unconventional molecular structure // Liq. Cryst. — 1989. — V. **5**, N 1. — P. 75—110.
33. **Аверьянов Е.М.** Ориентационная упорядоченность и критическое поведение дискоидных нематиков // ЖЭТФ. — 1996. — Т. **110**, № 11. — С. 1820—1840.
34. **Воловик Г.Е.** Связь между формой молекул и гидродинамикой в нематике // Письма в ЖЭТФ. — 1980. — Т. **31**, № 5. — С. 297—300.
35. **Carlsson T.** Remarks on the flow alignment of disc-like nematics // J. de Phys. (Fr.). — 1983. — V. **44**, N 8. — P. 909—911.
36. **Кац Е.И., Лебедев В.В.** Динамика жидких кристаллов. — М.: Наука, 1988. — 144 с.

37. **Palffy-Muhoray P., Lee V.A., Petschek R.G.** Ferroelectric nematic liquid crystals: realizability and molecular constraints // Phys. Rev. Lett. — 1988. — V. **60**, N 22. — P. 2303—2306.
38. **Ayton C., Patey G.N.** Ferroelectric order in model discotic liquid crystals // Phys. Rev. Lett. — 1996. — V. **76**, N 2. — P. 239—242.
39. *a)* **Аверьянов Е.М.** Проявление различия локальной симметрии каламитных и дискоидных нематиков в их спектральных свойствах // Письма в ЖЭТФ. — 1997. — Т. **66**, № 12. — С. 805—810; *b)* **Аверьянов Е.М.** Спектральные особенности каламитных и дискоидных нематиков, связанные с различием их локальной симметрии // Опт. журн. — 1998. — Т. **65**, № 7.— С. 5—15.
40. **Аверьянов Е.М.** Стерические эффекты заместителей в мезогенах и молекулярные аспекты термотропного мезоморфизма // Препр. ИФ СО АН СССР № 493Ф (Ч. 1). — 44 с.; 494Ф (Ч. 2). — 42 с.; 495Ф (Ч. 3). — 34 с. — Красноярск. — 1988.
41. **Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.** Квантовая органическая химия. — М.: Мир, 1967. — 390 с.
42. **Kardan M., Kaito A., Hsu S.L. et al.** Infrared spectroscopic characterization of ultrathin films of disclike molecules on metallic substrates // J. Phys. Chem. — 1987. — V. **91**, N 7. — P. 1809—1814.
43. **Ebert M., Jungbauer D.A., Kleppinger R. et al.** Structural and dynamic properties of a new type of discotic nematic compounds // Liq. Cryst. — 1989. — V. **4**, N 1. — P. 53—67.
44. **Praefcke K., Kohne B., Gutbier K. et al.** Synthesen und ungewohnliche mesophasensegunzen von kohlenwasserstoffen eines neuartigen typs nicht-calamitischer flussigkristalle // Liq. Cryst. — 1989. — V. **5**, N 1. — P. 233—249.
45. **Warmerdam T.W., Nolte R.J.M., Drenth W. et al.** Discotic liquid crystals. Physical parameters of some 2, 3, 7, 8, 12, 13-hexa (alkanoyloxy)truxenes. Observation of a re-entrant isotropic phase in a pure disc-like mesogen // Liq. Cryst. — 1988. — V. **3**, N 8. — P. 1087—1104.
46. **Warmerdam T.W., Frenkel D., Zijlstra R.J.J.** Dynamics of the Freederiks transition in nematics consisting of disc-like molecules. Thermal dependence of a bend viscosity coefficients // Liq. Cryst. — 1988. — V. **3**, N 8. — P. 1105—1114.
47. **Praefcke K., Kohne B., Gundogan B. et al.** News on biaxial nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1991. — V. **198**. — P. 393—405.
48. **Chandrasekhar S., Nair G.G., Praefcke K., Singer D.** Schliren textures in biaxial nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1996. — V. **288**. — P. 7—14.
49. **Chandrasekhar S.** Biaxial nematic liquid crystals in low molecular weight thermotropic systems // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1994. — V. **242**. — P. 1—9.

50. **Pelzl G., Hauser A.** Birefringence and phase transitions in liquid crystals // Phase Trans. — 1991. — V. **37**, N 1. — P. 33—62.
51. **Chandrasekhar S., Ratna B.R., Sadashiva B.K., Raja V.M.** A thermotropic biaxial nematic liquid crystal // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1988. — V. **165**, N 1. — P. 123—130.
52. **Praefcke K., Kohne B., Singer D. et al.** Thermotropic biaxial nematic phases with negative optical character // Liq. Cryst. — 1990. — V. 7, N 4. — P. 589—594.
53. **Ногради М.** Стереохимия. — М.: Мир, 1984. — 392 с.
54. **Collings P.J., Hird M.** Introduction to Liquid Crystals. Physics and Chemistry. — London: Taylor and Francis, 1997. — 298 p.
55. **Белоцкий Е.Д., Ильчишин И.П., Лев Б.И. и др.** Эффект несоизмеримости в нематическом жидком кристалле с индуцированной гиротропией // Письма в ЖЭТФ. — 1990. — Т. **51**, № 4. — С. 216—218.
56. **Толмачев А.В., Лисецкий Л.Н., Кутуля Л.А.** Физические основы спирального закручивания холестерической мезофазы. — М.: Изд. НИТЭХИМ, 1987. — 64 с.
57. **Минеев Л.И., Кирсанов Е.А.** Оптическая двуосность холестерических и смектических фаз // Межвуз. сб. "Жидкие кристаллы и их практическое применение" / Под ред. И.Г. Чистякова. — Иваново: Изд. ИвГУ, 1976. — С. 32—38.
58. **Lobko T.A., Ostrovskii B.I.** Molecular structure of mesogens and the formation of incommensurate and modulated smectic A phases // Mol. Mats. — 1992. — V. **1**, N 1. — P. 99—132.
59. **Hardouin F., Levelut A.M., Sigaud G.** Anomalies of periodicity in some liquid crystalline cyano derivatives // J. de Phys. (Fr.). — 1981. — V. **42**, N 1. — P. 71—77.
60. **Barbarin F., Dugay M., Piovesan A. et al.** Structural study of the smectic phases of several 4-cyanoalkoxybenzylidene-4′-alkylanilines // Liq. Cryst. — 1987. — V. **2**, N 6. — P. 815—823.
61. **Lobko T.A., Ostrovskii B.I., Pavluchenko A.I., Sulianov S.N.** X-ray diffraction study of smectic A layering in terminally fluorinated liquid crystal materials // Liq. Cryst. — 1993. — V. **15**, N 3. — P. 361—376.
62. **Ostrovskii B.I.** Structure and phase transitions in smectic A liquid crystals with polar and sterical asymmetry // Liq. Cryst. — 1993. — V. **14**, N 1. — P. 131—157.
63. **Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Жуйков В.А., Зырянов В.Я.** Особенности ориентационной упорядоченности молекулярных фрагментов и характер фазового перехода нематик — смектик А в жидких кристаллах // ЖЭТФ. — 1986. — Т. **91**, № 2. — С. 552—559.
64. **Guillon D. et Skoulios A.** Polimorphisme smectique. III. Aire moleculaire et angle d'inclinasion des molecules dans la serie des 4,4′-di(p,n-alkoxybenzylideneamino)biphenyles // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1977. — V. **38**, N 1/2. — P. 31—43.
65. **Seurin P., Guillon D., Skoulios A.** Smectogenes dissymetriques: Structures de la phase smectique A des p,n-alkoxybenzylidene-p-cyanoanilines // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. **71**, N 1/2. — P. 37—49.
66. **Albertini G., Fanelli E., Guillon D. et al.** Mesomorphic properties and molecular structure. I. Structure of the smectic A phase in the 4-acetyl-4′-n-alkyloxy-azo-benzene series // J.Chem.Phys. — 1983. — V. **78**, N 4. — P. 2013—2016.
67. **Lockhart T.E., Allender D.A., Gelerinter E., Johnson D.L.** Investigation of the indices of refraction near the smectic-A-smectic-C transition: Orientational order // Phys. Rev. A. — 1979. — V. **20**, N 4. — P. 1655—1660.
68. **Schmiedel H., Frieser A.** Measurement of optical biaxiality and tilt angle in a smectic C liquid crystal // Cryst. Res. Technol. — 1987. — V. **22**, N 4. — P. 581—584.
69. **Elston S.J., Sambles J.R.** Determination of the optical tensor profile in a ferroelectric liquid crystal layer by propagation of optical modes // Ferroelectrics. — 1991. — V. **113**, N 3—4. — P. 325—337; Observation of dielectric biaxiality in a ferroelectic liquid crystal by the excitation of optical modes // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1992. — V. **220**, N 1/2. — P. 99—104.
70. **Levelut A.M.** Structure of a disk-like mesophase // J. de Phys. (Fr.), Lett. — 1979. — V. **40**, N 4. — P. 81—84.
71. **Samulski E.T., Toriumi H.** Alkyl chain flexibility in discotic columnar mesophases // J. Chem. Phys. — 1983. — V. **79**, N 10. — P. 5194—5199.
72. **Pesquer M., Cotrait M., Marsan P., Volpilhac V.** Molecular conformation and arrangement of a disc-like compound by semi-empirical calculations // J. de Phys. (Fr.). — 1980. — V. **41**, N 9. — P. 1035—1043.
73. **Cotrait M., Marsan P., Pesquer M., Volpilhac V.** Molecular arrangement of mesogenic disc-like compounds: the hexa-n-alkoxy and hexa-n-alkanoyloxy triphenylenes // J. de Phys. (Fr.). — 1982. — V. **43**, N 2. — P. 355—359.
74. **Lejay J., Pesquer M.** A theoretical study of mesogenic disc-like compounds: the hexa-n-alkloxy and hexa-n-alkanoyloxy truxenes serie // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1983. — V. **95**. — P. 31—43.
75. **Destrade C., Foucher P., Gasparoux H. et al.** Disc-like mesogen polymorphism // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1984. — V. **106**. — P. 121—146.
76. **Werth M., Leisen J., Boeffel C. et al.** Mobility changes of side chains ascribed to density modulations along columnar structures detected by 2D NMR // J. de Phys. (Fr.), II. — 1993. — V. **3**, N 1. — P. 53—67.
77. **De Gennes P.G.** "Pincements" de Skoulios et stuctures incommensurables // J. de Phys. (Fr.). — 1983. — V. **44**, N 15. — P. 657—664.

16 Заказ №529

78. **Аверьянов Е.М.** О характере фазового перехода N_D—$D_{h(o,d)}$ в дискотических жидких кристаллах // Письма в ЖЭТФ. — 1996. — Т. 63, № 1. — С. 29—32; № 8. — С. 658.
79. **Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов В.П.** Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. — 560 с.
80. **Аверьянов Е.М.** Изменение конформации молекул и характер фазового перехода нематик — изотропная жидкость // ФТТ. — 1982. — Т. 24, № 9. — С. 2839—2841.
81. **Аверьянов Е.М.** Фазовый переход смектик А — нематик в системе конформационно-неустойчивых молекул // ФТТ. — 1983. — Т. 25, № 1. — С. 293—295.
82. **Zannoni C.** An internal order parameter formalism for non-rigid molecules // Ref. 8. — Ch. 2. — P. 35—52.
83. **Zannoni C.** Order parameters and orientational distributions in liquid crystals // Polarized Spectroscopy of Ordered Systems (Proc. of NATO Advanced Study Institute) / Ed. by B. Samori, E.W. Thulstrup. — Dordrecht: Kluwer Acad. Publ. (Holland), 1988. — P. 57—83.
84. **Zwetkoff V.N.** Uber die molekularordnung in der anisotrop-flussigen phase // Acta Physicochim. USSR. — 1942. — B. 16, N 1—3. — S. 132—147.
85. **Аверьянов Е.М.** Продольная восприимчивость одноосного нематика // ЖЭТФ. — 1990. — Т. 97, № 3. — С. 855—862.
86. **Немилов С.В.** Развитие представлений о характере внутренних изменений систем при переходе стекло — жидкость // Физика и химия стекла. — 1980. — Т. 6, № 6. — С. 257—268.
87. **Шека Е.Ф.** Спектроскопия аморфных веществ с молекулярной структурой // УФН. — 1990. — Т. 160, № 2. — С. 263—298.
88. **Janes E.T.** Where do we stand on maximum entropy? // The Maximum Entropy Formalism / Ed. by R.D. Levine, M. Tribus. — Cambridge — Massachussetts — London: MIT Press. — 1979. — P. 15—118.
89. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. — М.: Мир, 1977. — 512 с.
90. **Nomura S., Kawai H., Kimura I., Kagiyama M.** General description of orientation factors in terms of expansion of orientation distribution function in a series of spherical harmonics // J. Polym. Sci., Pt. A-2. — 1970. — V. 8, N 2. — P. 383—400.
91. **Wepster B.M.** Steric effects on mesomerism // Progress in Stereochemistry / Ed. by W. Clyne, P.B.D. De la Mare. — London: Butterworth. — 1958. — Ch. 4. — P. 99—156.
92. **Suzuki H.** Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. — New York; London, 1967. — 567 p.
93. **Зайцев В.Ф., Храмова Г.И.** Определение конформаций некоторых ненасыщенных ароматических углеводородов рефрактометрическим методом // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1973. — № 9. — С. 1968—1972.

94. **Зайцев В.Ф., Храмова Г.И.** Определение конформаций сопряженных систем дифенилового типа рефрактометрическим методом // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1974. — № 12. — С. 2722—2730.
95. **Гартман Г.А., Пак В.Д.** Исследование конформационного эффекта заместителей в анилах методом ПМР // Журн. структур. химии. — 1984. — Т. 25, № 3. — С. 39—42.
96. **Pivovarova N.S., Boldeskul I.E., Shelyagenko S.V., Fialkov Yu.A.** Conformational analysis of MBBA fluorinated analogues by ^{1}H- and ^{13}C- NMR // J. Mol. Struct. — 1988. — V. 174, N 2. — P. 297—302.
97. **Пивоварова Н.С., Болдескул И.Е., Пеньковский В.В. и др.** Фторированные аналоги 4-метоксибензилиден-4′-бутиланилина. Влияние электронных свойств концевых заместителей на конформацию молекул в растворе // Журн. общ. химии. — 1988. — Т. 58, № 6. — С. 1360—1367.
98. **Бобров А.В., Стерин Х.Е.** Спектроскопическое изучение взаимной ориентации фенильных колец в молекуле дифенила // Опт. и спектр. — 1963. — Т. 15, № 1. — С. 130—131.
99. **Бобров А.В., Стерин Х.Е.** Спектроскопическое изучение изменения сопряжения при переходе из кристаллического состояния в жидкое // Опт. и спектр. — 1964. — Т. 17, № 4. — С. 625—626.
100. **Бобров А.В., Гупта В.П.** Влияние агрегатного состояния на сопряжение в молекулах дипиридилов // Опт. и спектр. — 1967. — Т. 23, № 4. — С. 634—636.
101. **Schmid E.D., Tompson R.D.** Raman intensity and conjugation. A Raman study of non-planarity in substituted styrenes, biphenyls and stilbenes // J. Raman Spectr. — 1983. — V. 14, N 3. — P. 191—193.
102. **Мухтаров Э.И., Сидоров Н.В., Красюков Ю.Н.** Конформационное разупорядочение молекул в кристалле дифенила вблизи точки плавления // Журн. прикл. спектр. — 1987. — Т. 47, № 5. — С. 820—824.
103. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Адоменас П.В.** Изменение конформации мезогенной молекулы, индуцированное фазовыми переходами в одноосных жидких кристаллах // ЖЭТФ. — 1981. — Т. 81, № 1. — С. 210—216.
104. **Akiyama M., Watanabe T., Kakihara M.** Internal rotation of biphenyl in solution studied by IR and NMR spectra // J. Phys. Chem. — 1986. — V. 90, N 9. — P. 1752—1755.
105. **Bastiansen O., Samdal S.** Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state. Pt 4. Barrier of internal rotation in biphenyl, perdeuterated biphenyl and seven non-*ortho*-substituted halogen derivatives // J. Mol. Struct. — 1985. — V. 128, N 1. — P. 115—125.
106. **Emsley J.W., Horne T.J., Zimmermann H. et al.** The structure and orientational ordering of 4-methoxy-4′-cyanobiphenyl in the nematic mesophase // Liq. Cryst. — 1990. — V. 7, N 1. — P. 1—13.

107. **Celebre G., Longeri M., Sicilia E., Emsley J.W.** The angle of twist between the two phenyl rings in the nematic liquid crystal 4-*n*-pentyl-4′-cyanobiphenyl // Liq. Cryst. — 1990. — V. 7, N 5. — P. 731—737.
108. **Di Bari L., Veracini C.A., Zannoni C.** An internal order approach to the investigation of intramolecular rotations in liquid crystals by NMR // Chem. Phys. Lett. — 1988. — V. 143, N 3. — P. 263—269.
109. **Catalano D., Di Bari L., Veracini C.A. et al.** A maximum-entropy analysis of the problem of the rotameric distribution for substituted biphenyls studied by ^{1}H nuclear magnetic resonance spectroscopy in nematic liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1991. — V. 94, N 5. — P. 3928—3935.
110. **Аверьянов Е.М.** Стерический эффект концевых заместителей в азометинах и термостабильность нематической фазы // Журн. структур. химии. — 1993. — Т. 34, № 4. — С. 567—574.
111. **Jen S., Clark N.A., Pershan P.S., Priestley E.B.** Polarized Raman scattering studies of orientational order in uniaxial liquid crystalline phases // J. Chem. Phys. — 1977. — V. 66, N 10. — P. 4635—4661.
112. **Аверьянов Е.М.** Спектральные особенности комбинационного рассеяния света в нематическом жидком кристалле // Опт. и спектр. — 1988. — Т. 65, № 4. — С. 868—874.
113. **Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.** Квантовая теория углового момента. — Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1975. — 440 с.
114. **Luckhurst G.R., Yeates R.N.** Negative order parameters for nematic liquid crystals? // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. Lett. — 1976. — V. 34, N 2. — P. 57—62.
115. **Bower D.I.** Orientation distribution functions for uniaxially oriented polymers // J. Polym. Sci. Phys. Edit. — 1981. — V. 19, N 1. — P. 93—107.
116. **Аверьянов Е.М., Вайткявичюс А., Корец А.Я. и др.** Изучение ориентационно-статистических свойств жидких кристаллов класса толанов оптическими методами // ЖЭТФ. — 1979. — Т. 76, № 5. — С. 1791—1802.
117. **Pottel H., Herreman W., Van der Meer B.W., Ameloot M.** On the significance of the fourth-rank orientational order parameter of fluorophores in membranes // Chem. Phys. — 1986. — V. 102, N 1. — P. 37—44.
118. **Tough R.J.A., Bradshaw M.J.** The determination of the order parameters of nematic liquid crystals by mean field extrapolation // J. de Phys. (Fr.). — 1983. — V. 44, N 3. — P. 447—454.
119. **Katriel J., Kventsel G.F., Luckhurst G.R., Sluckin T.J.** Free energies in the Landau and molecular field approaches // Liq. Cryst. — 1986. — V. 1, N 1. — P. 337—355.
120. **Fabbri U., Zannoni C.** A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition // Mol. Phys. — 1986. — V. 58, N 4. — P. 763—788.

121. **Ehrentraut H., Hess S.** Viscosity coefficients of partially aligned nematic and nematic discotic liquid crystal // Phys. Rev. E. — 1995. — V. 51, N 3. — P. 2203—2212.
122. **Humphries R.L., James P.G., Luckhurst G.R.** Molecular field treatment of nematic liquid crystals // J. Chem. Soc. Faraday Trans., Pt. 2. — 1972. — V. 68, N 6. — P. 1031—1044.
123. **Zannoni C.** Mean field theory of a model anisotropic potential of rank higher than two // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. Lett. — 1979. — V. 49, N 8. — P. 247—253.
124. **Chiccoli C., Pasini P., Biscarini F., Zannoni C.** The P_4 model and its orientational phase transition // Mol. Phys. — 1988. — V. 65, N 6. — P. 1505—1524.
125. **Sugimura A., Kawamura T.** Elastic anchoring energy related to orientational order parameter of nematic liquid crystal // Jap. J. Appl. Phys. — 1985. — V. 24, N 3. — P. 245—248.
126. **Divya A.P., Narayanamurthy K., Madhava M.S. et al.** Order parameter and distribution functions for nematogenic OBA and NBA // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1997. — V. 304. — P. 9—13.
127. **Allender D.W., Lee M.A.** Landau theory of biaxial liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1984. — V. 110, N 3—4. — P. 331—339.
128. **Allender D.W., Lee M.A., Hafiz N.** Landau theory of biaxial and uniaxial nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1985. — V. 124, N 1. — P. 45—52.
129. **Kuball H.G., Schwaben H.D., Dolle V., Schonhofer A.** Transformation properties of order parameters for a nematic liquid crystal phase // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1987. — V. 144, N 3—4. — P. 337—344.
130. **Kuball H.G., Straus A., Kappus M. et al.** The orientation axis comparison of order parameters of anthraquinone dyes in a liquid crystal phase // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1987. — V. 91. — P. 1266—1273.
131. **Аверьянов Е.М., Белошапкин В.В., Третьяков А.Г.** Спектральные и ориентационно-статистические свойства нематического жидкого кристалла с двуосными молекулами примеси // Журн. прикл. спектр. — 1988. — Т. 48, № 5. — С. 745—752.
132. **Luckhurst G.R.** Molecular field theories of nematics // Ref. 7. — Ch. 4. — P. 85—139.
133. **Luckhurst G.R.** Molecular field theories of nematics: systems composed of uniaxial, biaxial or flexible molecules // Ref. 8. — Ch. 3. — P. 53—83.
134. **Emsley J.W., Hashim R., Luckhurst G.R. et al.** The Saupe ordering matrices for solutes in uniaxial liquid crystals // Mol. Phys. — 1983. — V. 49, N 6. — P. 1321—1335.
135. **Averyanov E.M., Primak A.N.** Structural ordering and spectral properties of smectic A with biaxial solute molecules // Liq. Cryst. — 1991. — V. 10, N 4. — P. 555—568.

136. **Schonhofer A., Junge M., Memmer R., Kuball H.G.** Nematic states in the order triangle // Chem. Phys. — 1990. — V. 146, N 2. — P. 211—218.
137. **Alben R., McColl J.R., Shih C.S.** The characterization of order in nematic liquid crystals // Sol. St. Comm. — 1972. — V. 11, N 6. — P. 1081—1084.
138. **Bunning J.D., Crellin D.A., Faber T.E.** The effect of molecular biaxiality on the bulk properties of some nematic liquid crystals // Liq. Cryst. — 1986. — V. 1, N 1. — P. 37—51.
139. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А.** Спектральные свойства и ориентационная упорядоченность примесных молекул антрацена в нематической матрице // Журн. прикл. спектр. — 1988. — Т. 49, № 1. — С. 74—81.
140. **Zannoni C.** Distribution functions and order parameters // Ref. 7. — Ch. 3. — P. 51—84.
141. **Zannoni C.** Quantitative description of orientational order: rigid molecules // Ref. 8. — Ch. 1. — P. 1—34.
142. **Emsley J.W., Luckhurst G.R.** The effect of internal motion on the orientational order parameters for liquid crystalline systems // Mol. Phys. — 1980. — V. 41, N 1. — P. 19—29.
143. **Emsley J.W.** Measurement of orientational ordering by NMR // Ref. 8. — Ch. 15. — P. 379—412.
144. **Deloche B., Charvolin J., Liebert L., Strzelecki J.** Deuteron magnetic resonance study of molecular order in TBBA // J. de Phys. (Fr.), Colloq. C1. — 1975. — V. 36, N 3. — P. C1—21—C1—26.
145. **Deloche B., Charvolin J.** Deuteron magnetic resonance comparison of mesogen molecules with octyl and octyloxy end-chains // J. de Phys. (Fr). — 1976. — V. 37, N 12. — P. 1497—1504.
146. **Аверьянов Е.М., Корец А.Я., Шабанов В.Ф.** Исследование конформационной подвижности молекул мезофазы методом оптического зондирования // ЖЭТФ. — 1980. — Т. 78, № 6. — С. 2374—2383.
147. **Аверьянов Е.М.** Ориентационный порядок гибких молекул в жидком кристалле // Жидкие кристаллы и их практическое применение / Под ред. И.Г. Чистякова. — Иваново: Изд. ИвГУ, 1982. — С. 60—67.
148. **Luckhurst G.R., Setaka M., Yeates R.N., Zannoni C.** Orientational order in the lamellar G phase of the sodium decanoate-n-decanol-water system. An electron resonance investigation // Mol. Phys. — 1979. — V. 38, N 5. — P. 1507—1520.
149. **Dvolaitsky M., Poldy F., Taupin C.** "Melting" of the aliphatic chains in a solid — smectic-B transition // Phys. Lett. — 1973. — V. 45A, N 6. — P. 454—456.
150. **Береснев Л.А., Блинов Л.М., Пурванецкас Г.В.** Критическое поведение жидкого кристалла вблизи фазового перехода между двумя сегнетоэлектрическими фазами // Письма в ЖЭТФ. — 1980. — Т. 31, № 1. — С. 37—41.

151. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Корец А.Я. и др.** Критический рост флуктуаций изгиба молекул и характер фазового перехода нематик — изотропная жидкость // Письма в ЖЭТФ. — 1980. — Т. 31, № 5. — С. 511—514.
152. **Boden N., Clark L.D., Bushby R.J. et al.** A deuterium N.M.R. study of chain ordering in the liquid crystals 4,4′-di-n-heptyloxyazoxybenzene and 4-n-octyl-4′-cyanobiphenyl // Mol. Phys. — 1981. — V. 42, N 3. — P. 565—594.
153. **Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Жуйков В.А., Зырянов В.Я.** Ориентационное плавление гибких цепей молекул и характер фазового перехода нематик — смектик А // Письма в ЖЭТФ. — 1986. — Т. 43, № 2. — С. 89—92.
154. **Wojtowicz P.J.** Introduction to the molecular theory of smectic-A liquid crystals // Ref. 5. — Ch. 7. — P. 83—102.
155. **Львов Ю.М., Фейгин Л.А.** Ленгмюровские пленки — получение, структура, некоторые применения // Кристаллография. — 1987. — Т. 132, № 3. — С. 802—815.
156. **Блинов Л.М.** Ленгмюровские пленки // УФН. — 1988. — Т. 155, № 3. — С. 443—480.
157. **Ostrovskii B.I.** X-ray diffraction study of nematic, smectic A and C liquid crystals // Sov. Sci. Rev., Pt. A., Phys. — 1988. — V. 12, N 2. — P. 85—146.
158. **Stamatoff J., Cladis P.E., Guillon D. et al.** X-ray diffraction intensities of a smectic-A liquid crystals // Phys. Rev. Lett. — 1980. — V. 44, N 23. — P. 1509—1513.
159. **McMillan W.L.** Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals // Phys. Rev. A. — 1971. — V. 4, N 3. — P. 1238—1246.
160. **McMillan W.L.** X-ray scattering from liquid crystals. 1. Cholesteryl nonanoate and myristate // Phys. Rev. A. — 1972. — V. 6, N 3. — P. 936—947.
161. **Averyanov E.M., Primak A.N.** Smectic A — nematic phase transition in a system of biaxial molecules // Liq. Cryst. — 1993. — V. 13, N 1. — P. 139—152.
162. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А.** Расщепление поляризованных полос поглощения двуосных молекул в одноосных жидких кристаллах // Опт. и спектр. — 1989. — Т. 66, № 1. — С. 126—132.
163. **Maruani J., Toro Labbe A.** Symmetry analysis and conformational dependence of molecular properties in non-rigid systems // Symmetries and Properties of Non-Rigid Molecules: A Comprehensive Survey / Ed. by J. Maruani, J. Serre. — Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Comp. — 1983. — P. 291—314.

164. **Averyanov E.M., Gunyakov V.A.** Static and relaxational properties of orientational ordering of an impure liquid crystal // Mol. Mats. — 1994. — V. 3, N 2. — P. 187—200.
165. **Sheng P.** Effect of director fluctuations on the nematic distribution function // Sol. St. Comms. — 1976. — V. 18, N 9/10. — P. 1165—1167.
166. **Warner M.** Fluctuations, mean fields and order parameters in nematics // Mol. Phys. — 1984. — V. 52, N 3. — P. 677—690.
167. **Dunmur D.A., Palffy-Muhoray P.** Effects of electric and magnetic fields on orientational disorder in liquid crystals // J. Phys. Chem. — 1988. — V. 92, N 6. — P. 1406—1419.
168. **Faber T.E.** Director fluctuations in nematic liquid crystals // Liq. Cryst. — 1991. — V. 9, N 1. — P. 95—116.
169. **Brooks S.A., Luckhurst G.R., Pedulli G., Roberts J.** Molecular motion and orientational order in a nematic liquid crystal // J. Chem. Soc. Faraday Trans., Pt. 2. — 1976. — V. 72, N 3. — P. 651—670.
170. **Faber T.E.** A continuum theory of disorder in nematic liquid crystals. Pt. 1 // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1977. — V. 353, N 2. — P. 247—253.
171. **Faber T.E.** Theories of nematic order // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. — 1983. — V. 309, N 1. — P. 115—126.
172. **Аверьянов Е.М., Дените Ю.И., Корец А.Я. и др.** Ориентационно-статистические свойства чистого и примесного жидкого кристалла амилоксицианобифенила // Кристаллография. — 1980. — Т. 25, № 2. — С. 319—325.
173. **Straley J.P.** Ordered phases of a liquid of biaxial particles // Phys. Rev. A. — 1974. — V. 10, N 5. — P. 1881—1887.
174. **Bergersen B., Palffy-Muhoray P., Dunmur D.A.** Uniaxial nematic phase in fluids of biaxial particles // Liq. Cryst. — 1988. — V. 3, N 3. — P. 347—352.
175. **Bergren E., Zannoni C.** Rotational diffusion of biaxial probes in biaxial liquid crystal phases // Mol. Phys. — 1995. — V. 85, N 2. — P. 299—333.
176. **Fan S.M., Fletcher I.D., Gundogan B. et al.** The symmetry of the nematic phase of a thermotropic liquid crystal: biaxial or uniaxial? // Chem. Phys. Lett. — 1993. — V. 204, N 5, 6. — P. 517—523.
177. **Hughes J.R., Kothe G., Luckhurst G.R. et al.** A deuterium nuclear magnetic resonance investigation of the symmetry and orientational order of the nematic phase of 4-[3,4,5-tris(4-dodecyloxybenzyloxy)benzoyloxy]-4′-(4-dodecyloxybenzyloxy)-1,1′-biphenyl. A biaxial nematic? // J. Chem. Phys. — 1997. — V. 107, N 21. — P. 9252—9263.
178. **Biscarini F., Chiccoli C., Pasini P. et al.** Phase diagram and orientational order in biaxial lattice model: A Monte Carlo study // Phys. Rev. Lett. — 1995. — V. 75, N 9. — P. 1803—1806.
179. **Kats E.I., Abalyan T.V.** Ordering and phase transitions in liquid crystals // Phase Trans. — 1991. — V. 29, N 2. — P. 237—268.

180. **Сонин А.С.** Лиотропные нематики // УФН. — 1987. — Т. 153, № 2. — С. 273—310.
181. **Galerne Y.** Biaxial nematics // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1988. — V. 165. — P. 131—149.
182. **Wulf A.** Cholesteric twist in a model system // J. Chem. Phys. — 1973. — V. 59, N 3. — P. 1487—1494.
183. **Priest P.G., Lubensky T.C.** Biaxial model of cholesteric liquid crystals // Phys. Rev. A. — 1974. — V. 9, N 2. — P. 893—897.
184. **Бразовский С.А., Дмитриев С.Г.** Фазовые переходы в холестерических жидких кристаллах // ЖЭТФ. — 1975. — Т. 69, № 9. — С. 979—992.
185. **Van der Meer B.W., Vertogen C.** Molecular biaxiality and temperature dependence of the cholesteric pitch // Phys. Lett. A. — 1976. — V. 59, N 4. — P. 279—981.
186. **Finkelman H., Stegemeyer H.** Temperature dependence of the intrinsic pitch in induced cholesteric systems // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1978. — Bd 82, N 10. — S. 1302—1308.
187. **Goosens W.J.A.** Temperature dependence of the pitch in cholesteric liquid crystals: a molecular statistical theory // J. de Phys.(Fr.), Colloq. C3. — 1979. — V. 40, N C3. — P. 158—163.
188. **Schroder H.** A molecular theory of the cholesteric liquid crystal state // Ref. 7. — Ch. 5. — P. 121—148.
189. **Чилая Г.С., Лисецкий Л.Н.** Спиральное закручивание в холестерических мезофазах // УФН. — 1981. — Т. 134, № 2. — С. 279—304.
190. **Lin-Liu Y.R., Lee M.A.** Molecular field theory of phase-induced biaxiality in cholesteric liquid crystals // Phys. Rev. A. — 1983. — V. 28, N 4. — P. 2580—2583.
191. **Захлевных А.Н., Шлиомис М.И.** Двуосные холестерики. Температурная зависимость параметров порядка и шага спирали // ЖЭТФ. — 1984. — Т. 86, № 4. — С. 1309—1319.
192. **Hornreich R.M., Shtrikman S.** Landau theory of twist-induced biaxiality in cholesteric liquid crystals // Phys. Rev. A. — 1984. — V. 29, N 6. — P. 3444—3446.
193. **Chilaya G.S., Lisetski L.N.** Cholesteric liquid crystals: physical properties and molecular statistical theories // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1986. — V. 140, N 2/4. — P. 243—286.
194. **Yaniv Z., Vaz N.A.P., Chidichimo G., Doane J.W.** Direct nuclear-magnetic-resonance measurements of biaxiality in the cholesteric liquid crystalline phase // Phys. Rev. Lett. — 1981. — V. 47, N 1. — P. 46—49.
195. **Yaniv Z., Vaz N.A.P., Chidichimo G., Doane J.W.** Deuterium NMR spectra of the cholesteric and blue phases: A study of biaxiality // Phys. Rev. A. — 1983. — V. 28, N 5. — P. 3012—3019.
196. **Doane J.W.** Phase biaxiality in the cholesteric and blue phases // Ref. 8. — Ch. 17. — P. 421—430.

197. **Doane J.W.** Orientational order parameters and mechanisms of phase biaxiality // Ref. 8. — Ch. 19. — P. 441—448.
198. **Holzwarth G., Holzwarth N.A.W.** Circular dichroism and rotatory dispersion near absorption bands of cholesteric liquid crystals // J. Opt. Soc. Am. — 1973. — V. 63, N 3. — P. 324—331.
199. **Holzwarth G., Chabay I., Holzwarth N.A.W.** Infrared circular dichroism of liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1973. — V. 58, N 11. — P. 4816—4819.
200. **Nehring J.** Light propagation and reflection by absorbing cholesteric layers // J. Chem. Phys. — 1981. — V. 75, N 9. — P. 4326—4337.
201. **Korte E.H., Schrader B.** A new chirooptical method: Infrared rotatory dispersion of induced cholesteric solutions // Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Ed. by R.J.H. Clark, R.E. Hester. — London: Heyden & Son. — 1981. — V. 8, Ch. 4. — P. 226—282.
202. **Beresnev L.A., Blinov L.M., Osipov M.A., Pikin S.A.** Ferroelectric liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1988. — V. 158A. — P. 1—150.
203. **Лосева М.В., Пожидаев Е.П., Рабинович А.З. и др.** Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы // Итоги науки и техники. Сер. Физ. химия. — М.: Изд. ВИНИТИ, 1990. — Т. 3. — С. 1—192.
204. **Blinc R., Musevic I., Zeks B.** A microscopic explanation for the anomalous temperature dependence of the pitch in ferroelectric liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1991. — V. 202. — P. 117—121.
205. **Osipov M.A., Pikin S.A.** Dipolar and quadrupolar ordering in ferroelectric liquid crystals // J. de Phys. II (Fr.). — 1995. — V. 5, N 8. — P. 1223—1240.
206. **Brown G.H., Doane J.W., Neff D.D.** A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals. — Cleveland, Ohio: CRS Press, 1971. — P. 43.
207. **Chandrasekhar S., Madhusudana N.V.** Molecular interactions and dynamics in liquid crystals // Proc. Indian Acad. Sci.(Chem.Sci.). — 1985. — V. 94, N 1. — P. 139—179.
208. **Janik J.A., Janik J.M.** Time scales of molecular motions in liquid crystals // Mol. Mats. — 1992. — V. 1, N 4. — P. 255—262.
209. **Гордеев Е.В., Долганов В.К., Коршунов В.В.** Прямое измерение времен ориентационной релаксации молекул в жидком кристалле МВВА // Письма в ЖЭТФ. — 1986. — 43, № 12. — С. 592—694.
210. **Гордеев Е.В., Долганов В.К., Коршунов В.В.** Ориентационная релаксация молекул в жидких кристаллах // ЖЭТФ. — 1987. — Т. 93, № 7. — С. 198—205.
211. **Кизель В.А., Склярук В.А., Топтыгин В.В., Хан-Магометова Ш.Д.** Кинетика вращательной деполяризации люминесценции примесных молекул в жидкокристаллической матрице // Письма в ЖЭТФ. — 1986. — Т. 44, № 1. — С. 28—31.

212. **Arcioni A., Bertinelli F., Tarroni R., Zannoni C.** Time resolved fluorescence depolarization in a nematic liquid crystals // Mol. Phys. — 1987. — V. 61, N 5. — P. 1161—1181.
213. **Arcioni A., Bertinelli F., Tarroni R., Zannoni C.** A fluorescence depolarization study of the order and dynamics of 1,8-diphenyloctatetraene in a nematic liquid crystal // Chem. Phys. — 1990. — V. 143, N 2. — P. 259—270.
214. **Wong G.K.L., Shen Y.R.** Study of pretransitional behavior of laser-field-induced molecular alignment in isotropic nematic substances // Phys. Rev. A. — 1974. — V. 10, N 4. — P. 1277—1284.
215. **Kolinsky P.V., Jennings B.R.** Optical Kerr effect in the isotropic phase of various alkyl-cyanobiphenyl homologues // Mol. Phys. — 1980. — V. 40, N 4. — P. 979—987.
216. **Stankus J.J., Torre R., Fayer M.D.** Influence of local liquid structure on orientational dynamics: isotropic phase of liquid crystals // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97, N 37. — P. 9478—9487.
217. **Sengupta A., Fayer M.D.** Theory of universal fast orientational dynamics in the isotropic phase of liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1995. — V. 102, N 10. — P. 4193—4202.
218. **Tarroni R., Zannoni C.** On the rotational diffusion of asymmetric molecules in liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1991. — V. 95, N 6. — P. 4550—4564.
219. **Ferrarini A., Moro G.J., Nordio P.L.** Theory of molecular motions in flexible nematogens // Liq. Cryst. — 1990. — V. 8, N 5. — P. 593—621.
220. **Ferrarini A., Nordio P.L.** Diffusion models for the dynamics of flexible molecules // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1992. — V. 88, N 13. — P. 1733—1746.
221. **Ferrarini A., Polimeno A., Nordio P.L.** Rotational dynamics and conformational kinetics in liquid crystals // Liq. Cryst. — 1993. — V. 14, N 1. — P. 169—184.
222. **Fisz J.J.** Fluorescence depolarization of solutions and ordered systems. Photochemical reactions in the excited states. Pt. I. General considerations (a) // Chem. Phys. — 1991. — V. 150, N 2. — P. 207—229; Pt. II. General considerations (b) // Chem. Phys. — 1991. — V. 181, N 3. — P. 425—446.
223. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А.** Новые особенности структурной релаксации нематика, допированного люминесцентными молекулами примеси // Письма в ЖЭТФ. — 1993. — Т. 57, № 8. — С. 473—477.
224. **Averyanov E.M., Gunyakov V.A.** Structural relaxation of a nematic liquid crystal doped with fluorescent impurity molecules // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1995. — V. 262. — P. 317—337.
225. **Nordio P.L., Segre U.** Rotational Dynamics // Ref. 7. — Ch. 18. — P. 411—426.

226. **Zannoni C.** An introduction to the molecular dynamics method and to orientational dynamics in liquid crystals // Ref. 14. — Ch. 6. — P. 139—169.

227. **Dozov I., Kirov N., Petroff B.** Molecular biaxiality and reorientational correlation functions in nematic phases: Theory // Phys. Rev. A. — 1987. — V. 36, N 6. — P. 2870—2878.

228. **Fisz J.J.** Symmetry simplifications in the description of molecular order and reorientational dynamics in uniaxial molecular systems. I. Symmetry constraints on the joint probability distribution function // Chem. Phys. — 1987. — V. 114, N 1. — P. 165—185.

229. **Zannoni C., Guerra M.** Molecular dynamics of a model anisotropic system // Mol. Phys. — 1981. — V. 44, N 4. — P. 849—869.

230. **Luckhurst G.R., Sanson A.** Angular dependent linewidth for a spin probe dissolved in a liquid crystal // Mol. Phys. — 1972. — V. 24, N 6. — P. 1297—1311.

231. **Bergren E., Tarroni R., Zannoni C.** Rotational diffusion of uniaxial probes in biaxial liquid crystal phases // J. Chem. Phys. — 1993. — V. 99, N 8. — P. 6180—6200.

232. **Zannoni C., Arcioni A., Cavatorta P.** Fluorescence depolarization in liquid crystals and membrane bilayers // Chem. Phys. Lipids. — 1983. — V. 32. — P. 179—250.

233. **Arcioni A., Tarroni R., Zannoni C.** Fluorescence depolarization in liquid crystals // Ref. 83. — P. 421—453.

234. **Dozov I., Penchev I.** Effect of the rotational depolarization in fluorescent measurements of the nematic order parameters // J. of Luminescence. — 1980. — V. 22, N 1. — P. 69—78.

235. **Kirov N., Dozov I., Fontana M.P.** Determination of orientational correlation functions in ordered fluids: Raman scattering // J. Chem. Phys. — 1985. — V. 83, N 10. — P. 5267—5276.

236. **Аверьянов Е.М.** Спектр поляризованной люминесценции примесного жидкого кристалла. Вырождение, снятое и восстановленное релаксацией // ЖЭТФ. — 1993. — Т. 103, № 6. — С. 2018—2038.

237. **Dozov I., Temkin S., Kirov N.** Two-stage model for molecular orientational relaxation in liquid crystals // Liq. Cryst. — 1990. — V. 8, N 5. — P. 727—738.

238. **Аверьянов Е.М.** Стационарный спектр поляризованной флуоресценции примесного жидкого кристалла // ЖЭТФ. — 1994. — Т. 106, № 3. — С. 767—779.

239. **Freed J.H.** Stochastic-molecular theory of spin-relaxation for liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1977. — V. 66, N 9. — P. 4183—4199.

240. **Van der Zwan G., Plomp L.** The influence of director fluctuations on molecular reorientation of a small probe molecule in a liquid-crystalline environment // Liq. Cryst. — 1989. — V. 4, N 4. — P. 133—155.

241. **Gertner B.J., Linderberg K.** A generalized Langevin equation approach to reorientational dynamics in nematic liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1991. — V. 94, N 7. — P. 5143—5161.

242. **Борн М., Кунь Х.** Динамическая теория кристаллических решеток. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 488 с.

243. **Dexter D.L.** Theory of the optical properties of imperfections in nonmetals // Sol. St. Phys. — 1958. — V. 6. — P. 353—411.

244. **Stern F.** Elementary theory of the optical properties of solids // Sol. St. Phys. — 1963. — V. 15. — P. 300—408.

245. **Smith D., Dexter D.** Absorption strengths of defects // Progr. in Optics. — 1972. — V. 10. — P. 167—228.

246. **Крейг Д., Уолмсли С.** Спектры поглощения молекулярных кристаллов в видимой и ультрафиолетовой области // Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Ю.А. Пентина. — М.: Мир, 1967. — С. 511—572.

247. **Агранович В.М.** Эффекты внутреннего поля в спектрах молекулярных кристаллов и теория экситонов // УФН. — 1974. — Т. 112, № 1. — С. 143—171.

248. **Агранович В.М., Галанин М.Д.** Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. — М.: Наука, 1978. — 384 с.

249. **Munn R.W.** Microscopic dielectric theory for molecular crystals // Chem. Phys. — 1980. — V. 50, N 1. — P. 199—226.

250. **Долгов О.В., Максимов Е.Г.** Эффекты локального поля и нарушение соотношений Крамерса — Кронига для диэлектрической проницаемости // УФН. — 1981. — Т. 135, № 3. — С. 441—477.

251. **Dolgov O.V., Kirzhnits D.A., Maksimov E.G.** On an admissible sign of the static dielectric function of matter // Rev. Mod. Phys. — 1981. — V. 51, N 1. — P. 81—93.

252. **Ботвич А.Н., Подопригора В.Г., Шабанов В.Ф.** Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. — 224 с.

253. **Bucher M.** Revaluation of the local field. Review // J. Phys. Chem. Sol. — 1990. — V. 51, N 11. — P. 1241—1254.

254. **Tyu N.S., Ekhilevsky S.G.** On the local field method with the account of spatial dispersion. Application to the optical activity theory // Sol. St. Communs. — 1992. — V. 83, N 2. — P. 153—157.

255. **Tyu N.S., Goncharuk A.N., Ekhilevsky S.G.** On the local field method in electrodynamics of condensed media // J. Mol. Struct. — 1992. — V. 294, N 1. — P. 83—86.

256. **Tyu N.S.** Local field effects and tensors of dielectric permeability in organic superlattices // Sol. St. Communs. — 1994. — V. 90, N 10. — P. 667—675.

257. **Бахшиев Н.Г.** Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. — Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1972. — 265 с.
258. **Келих С.** Молекулярная нелинейная оптика. — М.: Наука, 1981. — 671 с.
259. **Keyes T., Ladanyi B.** The internal field problem in depolarized light scattering // Adv. Chem. Phys. — 1984. — V. 56. — P. 411—465.
260. **Schroer W.** The local field in the statistical-mechanical theory of dielectric polarization // Dynamic Processes in Condenced Matter/ Ed. by M. Evans. — New York; London: J.Willey and Sons, 1985. — P. 720—773.
261. **Аверьянов Е.М.** Эффекты локального поля световой волны в молекулярной оптике жидких кристаллов. — Красноярск, 1989. — Препр. ИФ СО АН СССР; № 536Ф (Ч. 1). — 60 с.; № 537Ф (Ч. 2). — 58 с.; № 538Ф (Ч. 3). — 52 с.
262. **Sipe J.E., Van Kranendonk J.** Limitations of the concept of polarizability density as applied to atoms and molecules // Mol. Phys. — 1978. — V. 35, N 6. — P. 1579—1584.
263. **Munn R.W., Luty T.** Effective and non-local polarizability response in molecular assemblies // Chem. Phys. — 1983. — V. 81, N 1. — P. 41—55.
264. **Hunt K.L.C.** Nonlocal polarizability densities and the effects of short-range interactions on molecular dipoles, quadrupoles, and polarizabilities // J. Chem. Phys. — 1984. — V. 80, N 1. — P. 393—407.
265. **Stone A.J.** Distributed polarizabilities // Mol. Phys. — 1985. — V. 56, N 5. — P. 1065—1082.
266. **Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф.** Структурная упорядоченность одноосных жидких кристаллов и эффективная молекулярная поляризуемость // Кристаллография. — 1981. — Т. 26, № 1. — С. 174—177.
267. **Климонтович Ю.Л., Осипов М.А., Эгибян А.В.** Статистическая теория диэлектрической проницаемости нематических жидких кристаллов // Кристаллография. — 1985. — Т. 30, № 3. — С. 445—454.
268. **Осипов М.А.** Статистическая теория диэлектрической проницаемости жидких кристаллов // ФТТ. — 1985. — Т. 27, № 6. — С. 1651—1658.
269. **Osipov M.A.** The general statistical theory of the dielectric permittivity and the internal field in anisotropic fluids // Chem. Phys. Lett. — 1985. — V. 133, N 5. — P. 471—475.
270. **Осипов М.А.** Диэлектрическая проницаемость и проблема локального поля в жидких кристаллах // Кристаллография. — 1986. — Т. 31, № 6. — С. 1051—1058.
271. **Saupe A., Maier W.** Methoden zur bestimmung des ordnungsgrades nematischer kristallinflussiger schihten // Z. Naturforsch. — 1961. — B. 16a, H. 4. — S. 816—824.
272. **Dunmur D.A.** Local field effects in oriented nematic liquid crystals // Chem. Phys. Lett. — 1971. — V. 10, N 1. — P. 49—51.

273. **Блинов Л.М., Кизель В.А., Румянцев В.Г., Титов В.В.** Исследование структуры жидких кристаллов оптическими методами // Кристаллография. — 1975. — Т. 20, № 6. — С. 1245—1252.
274. **Blinov L.M., Kizel V.A., Rumyantsev V.G., Titov V.V.** Study of nematic liquid crystals by means of the guest dye dichroism // J. de Phys. (Fr.), Colloq. C1. — 1975. — V. 36, N 3. — P. C1-69 — C1-76.
275. **Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф.** Оптическая анизотропия нематических жидких кристаллов // Препр. ИФ СО АН СССР № 61Ф. — Красноярск. — 1977. — 54 с.
276. **Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф.** Структурная и оптическая анизотропия нематических жидких кристаллов // Кристаллография. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 320—326.
277. **Pallfy-Muhoray P.** The local electric field in certain anisotropic fluids // Chem. Phys. Lett. — 1977. — V. 48, N 2. — P. 315—316.
278. **Кац Е.И.** Новые типы упорядочения в жидких кристаллах // УФН. — 1984. — Т. 142, № 1. — С. 99—129.
279. **Pohl L., Eindenschink R., Krause J., Weber G.** Physical properties of nematic phenylcyclohexanes, a new class of low melting liquid crystals with positive dielectric anisotropy // Phys. Lett. — 1977. — V. A60, N 5. — P. 421—423.
280. **Pohl L., Eindenschink R., Krause J., Weber G.** Nematic liquid crystals with positive dielectric and negative diamagnetic anisotropy // Phys. Lett. — 1978. — V. A65, N 2. — P. 169—172.
281. **Bottcher R., Graber G.** Doppelbrechung an dunnen schichten cholesterinischer flussigkeiten // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1971. — V. 14, N 1—2. — P. 1—22.
282. **Румянцев В.Г., Блинов Л.М.** Оптические свойства жидкокристаллических матриц для спектроскопии в видимой и УФ области спектра // Опт. и спектр. — 1979. — Т. 47, № 2. — С. 324—326.
283. **Аверьянов Е.М., Муратов В.М., Румянцев В.Г.** Возмущения электронной структуры примесных молекул, индуцированные ориентационной упорядоченностью в нематическом жидком кристалле // ЖЭТФ. — 1985. — Т. 88, № 3. — С. 810—822.
284. **Аверьянов Е.М.** Структурная и молекулярно-оптическая анизотропия дискоидного возвратного нематика // Кристаллография. — 1997. — Т. 42, № 1. — с. 145—149.
285. **Аверьянов Е.М.** Ориентационная упорядоченность, конформация и поляризуемость молекул в возвратной фазе дискоидного нематика // Журн. структ. химии. — 1997. — Т. 38, № 1. — С. 89—97.
286. **Бараш Ю.С.** О макроскопическом описании действующего поля в некоторых диэлектриках // ЖЭТФ. — 1980. — Т. 79, № 6. — С. 2271—2281.

287. **Вукс М.Ф.** Определение оптической анизотропии молекул ароматических соединений из двойного лучепреломления кристаллов // Опт. и спектр. — 1966. — Т. 20, № 4. — С. 644—651.
288. **Chandrasekhar S., Madhusudana N.V.** Orientational order in p-azoxyanisole, p-azoxyphenetole and their mixtures in the nematic phase // J. de Phys. (Fr.), Colloq. C4. — 1969. — V. 30, N 11—12. — P. 24—27.
289. **Madhusudana N.V., Shashidhar R., Chandrasekhar S.** Orientational order in anisaldazine in the nematic phase // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1971. — V. 13, N 1. — P. 61—67.
290. **Haller J., Higgins H.A., Freiser M.J.** On the measurement of indices of refraction of nematic liquids // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1972. — V. 16, N 1—2. — P. 53—59.
291. **Brunet-Germain M.** Indices du p-methoxybenzilidene-p′-n-butilaniline (MBBA) // C. R. Acad. Sci. Ser. B. — 1970. — V. 271, N 21. — P. 1075—1077.
292. **Rose P.I.** Determination of the diamagnetic anisotropy of the nematic phase of p-methoxybenzilidene-p′-n-butilaniline (MBBA) // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1974. — V. 26, N 1—2. — P. 75—85.
293. **Subramhanyam H.S., Krishnamurti D.** Polarization field and molecular order in nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1973. — V. 22, N 3—4. — P. 239—248.
294. **Subramhanyam H.S., Prabha C.S., Krishnamurti D.** Optical anisotropy of nematic compounds // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1974. — V. 28, N 1—2. — P. 201—215.
295. **Krishnamurti D., Subramhanyam H.S.** Polarization field and molecular order in smectic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1975. — V. 31, N 1—2. — P. 153—159.
296. **Brunet M., Martin J.-C.** Indices du propoxy-4 heptyl-4′ tolane // C.R. Acad. Sci. Ser. B. — 1974. — V. 278, N 8. — P. 283—285.
297. **Brunet V., Cabos C., Sicart J.** Indices d'un melange equimoleculaire de deux tolanes, nematique a l'ambiante: propoxy-4-heptyl-4′-tolane et metoxy-4-pentyl-4′-tolane. Interpretation a l'aide de la theorie des indices de Vuks // C. R. Acad. Sci. Ser. B. — 1975. — V. 281, N 5—8. — P. 109—111.
298. **Haller I.** Thermodynamic and static properties of liquid crystals // Progr. in Solid. St. Chem. — 1975. — V. 10, N 2. — P. 103—118.
299. **Haller I., Higgins H.A., Lilienthal H.R., McGuire T.R.** Order-related properties of some nematic liquid crystals // J. Phys. Chem. — 1973. — V. 77, N 7. — P. 950—954.
300. **Hanson E.G., Shen Y.R.** Refractive indices and optical anisotropy of homologous liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1976. — V. 36, N 3—4. — P. 193—208.

301. **Чилая Г.С., Аронишидзе С.Н., Элашвили З.М. и др.** Исследование параметров рацемической и оптически активной форм жидкого кристалла // Сообщ. АН ГрССР. Физика. — 1976. — Т. 84, № 1. — С. 81—84.
302. **Schulze H., Burkensrode W.** Zu einigen problemen der optischen anisotropie von nematischen flussigkristallen // Ann. Phys. (Leipzig). — 1977. — B. 34, H. 1. — S. 30—36.
303. **Вукс М.Ф.** Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. — 336 с.
304. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Шабанов В.Ф.** Структурная упорядоченность и молекулярно-оптические свойства жидкого кристалла 4-нитрофенил-4′-октилбензоата // Кристаллография. — 1984. — Т. 29, № 3. — С. 542—545.
305. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982. — 624 с.
306. **Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Жуйков В.А. и др.** Особенности локального поля в нематических и холестерических жидких кристаллах с малой оптической анизотропией // ЖЭТФ. — 1984. — Т. 87, № 5. — С. 1686—1695.
307. **Penchev J.J., Dozov I.N.** Anisotropic correction factors in evaluation of nematic order parameters from polarized fluorescence measurements // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 73, N 1—2. — P. 267—271.
308. **Penchev J.J., Dozov I.N., Kirov N.** Corrections to orientational order parameters obtained by fluorescence measurements // J. Mol. Liq. — 1984. — V. 29, N 1. — P. 147—157.
309. **Averyanov E.M., Zhuikov V.A., Zyryanov V.Ya., Shabanov V.F.** Experimental solution of the local field problem in uniaxial liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1986. — V. 133, N 1—2. — P. 135—149.
310. **Аверьянов Е.М., Примак А.Н.** Новый метод определения параметров локального поля световой волны в одноосных жидких кристаллах // Опт. и спектр. — 1986. — Т. 61, № 5. — С. 1040—1047.
311. **Аверьянов Е.М., Зырянов В.Я., Адоменас П.В., Быкова В.В.** Исследование особенностей локального поля в одноосных жидких кристаллах методом рефрактометрии // Опт. и спектр. — 1988. — Т. 64, № 3. — С. 544—552.
312. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф.** Анизотропия локального поля в одноосных жидких кристаллах // ЖЭТФ. — 1984. — Т. 86, № 6. — С. 2111—2122.
313. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я. и др.** Экспериментальное исследование локального поля в нематическом жидком кристалле // Кристаллография. — 1985. — Т. 30, № 4. — С. 764—771.
314. **Hayashi S., Kurita K., Kimura N. et al.** FT-IR studies on molecular structure and orientation of a liquid crystal 4-n-octyl-4′-cyanobiphenyl // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univers. — 1985. — V. 63, N 3. — P. 276—295.

315. **Shih-Tson Wu.** Infrared markers for determining the order parameters of uniaxial liquid crystals // Appl. Opt. — 1987. — V. 26, N 16. — P. 3434—3440.

316. **Kiefer R., Baur G.** Molecular biaxiality in nematic liquid crystals as studied by infrared dichroism // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1989. — V. 174, N 1. — P. 101—126.

317. **Binder H., Schmiedel H., Lantzsch G. et al.** Molecular ordering in microconfined liquid crystals: An infrared linear dichroism study // Liq. Cryst. — 1996. — V. 21, N 3. — P. 415—426.

318. **Аверьянов Е.М., Минеев Л.И.** Изменение конформации и электронной структуры молекул при фазовых переходах в одноосном жидком кристалле // Журн. структур. химии. — 1986. — Т. 27, № 2. — С. 82—87.

319. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А., Корец А.Я., Шабанов В.Ф.** Спектроскопическое исследование двуосности тензорного параметра порядка молекул в одноосном жидком кристалле // Опт. и спектр. — 1986. — Т. 60, № 1. — С. 107—109.

320. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А., Корец А.Я. и др.** Исследование поляризации внутримолекулярных переходов с использованием жидкокристаллических матриц // Журн. прикл. спектр. — 1986. — Т. 45, № 4. — С. 664—670.

321. **Аверьянов Е.М., Муратов В.М., Румянцев В.Г., Чуркина В.А.** Расщепление поляризованных полос поглощения со сложной вибронной структурой в спектрах примесных жидких кристаллов // ЖЭТФ. — 1986. — Т. 90, № 1. — С. 100—110.

322. **Аверьянов Е.М., Муратов В.М., Румянцев В.Г.** Особенности ориентационной упорядоченности и спектральные свойства красителей в нематическом жидком кристалле // Опт. и спектр. — 1989. — Т. 67, № 3. — С. 603—607.

323. **Miyano K.** Raman polarization rates and order parameters of a nematic liquid crystal // J. Chem. Phys. — 1978. — V. 69, N 11. — P. 4807—4813.

324. **Шабанов В.Ф., Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Спиридонов В.П.** Изучение ориентационной упорядоченности одноосных жидких кристаллов методом спектроскопии комбинационного рассеяния // ЖЭТФ. — 1978. — Т. 75, № 5. — С. 1926—1934.

325. **Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Сорокин А.В., Шабанов В.Ф.** Влияние конформационной неустойчивости молекул и эффектов внутреннего поля на предпереходные характеристики нематической мезофазы // ФТТ. — 1979. — Т. 21, № 8. — С. 2209—2212.

326. **Аверьянов Е.М., Дените Ю.И., Корец А.Я. и др.** Ориентационно-статистические свойства чистого и примесного жидкого кристалла амилоксицианобифенила // Кристаллография. — 1980. — Т. 25, № 2. — С. 319—325.

327. **Prasad S.N., Venugopalan S.** Molecular flexibility and orientational statistics of liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1981. — V. 75, N 15. — P. 3033—3036.

328. **Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Жуйков В.А., Зырянов В.Я.** Продольные флуктуации параметра порядка и анизометрия молекул нематического жидкого кристалла // ФТТ. — 1982. — Т. 24, № 1. — С. 28—32.

329. **Constant M., Decoster D.** Raman scattering investigation of nematic and smectic ordering // J. Chem. Phys. — 1982. — V. 76, N 4. — P. 1708—1711.

330. **Яковенко С.Е., Науменко В.И., Минько А.А., Ксенофонтова Н.М.** Спектры КР и ориентационно-статистические свойства молекул нематических жидких кристаллов // Журн. прикл. спектр. — 1982. — Т. 37, № 2. — С. 301—305.

331. **Seeliger R., Haspeco H., Noack F.** Raman studies of P_2 and P_4 of some homologous nematic liquid crystals with small optical anisotropy // Mol. Phys. — 1983. — V. 49, N 5. — P. 1039—1063.

332. **Dalmolen L.G.P., De Jeu W.H.** Order parameters of some nematic p,p′-substituted tolanes as determined by polarized Raman scattering // J. Chem. Phys. — 1983. — V. 78, N 12. — P. 7353—7361.

333. **Kirov N., Dozov I., Fontana M.P.** Determination of orientational correlation functions in ordered fluids: Raman scattering // J. Chem. Phys. — 1985. — V. 83, N 10. — P. 5267—5276.

334. **Fontana M., Rosi B., Kirov N., Dozov I.** Molecular orientational motions in liquid crystals: A study by Raman and infrared band-shape analysis // Phys. Rev. A. — 1986. — V. 33, N 6. — P. 4132—4142.

335. **Durbin S.D., Shen Y.R.** Two-photon dichroism studies of molecular-orientational distribution in a nematic liquid crystal // Phys. Rev. A. — 1984. — V. 30, N 3. — P. 1419—1429.

336. **Аракелян С.М., Чилингарян Ю.С.** Нелинейная оптика жидких кристаллов. — М.: Наука, 1984. — 360 с.

337. **Wong G.K.L., Saha S.K.** Investigation of nematic liquid crystal ordering using electric-field-induced second-harmonic generation // Appl. Phys. Lett. — 1978. — V. 34, N 4. — P. 423—425.

338. **Барник М.И., Блинов Л.М., Дорожкин А.М., Штыков Р.М.** Генерация второй оптической гармоники, индуцированная электрическим полем в нематических и смектических жидких кристаллах // ЖЭТФ. — 1981. — Т. 81, № 5. — С. 1763—1770.

339. **Барник М.И., Блинов Л.М., Штыков Р.М.** Фазосинхронная генерация второй оптической гармоники в сегнетоэлектрическом ЖК // ЖЭТФ. — 1984. — Т. 86, № 5. — С. 1681—1683.

340. **Wong R.Y., Carito A.F.** Third-harmonic generation study of orientational order in nematic liquid crystals // Phys. Rev. A. — 1986. — V. 34, N 6. — P. 5051—5058.

341. **Ляхов Г.А., Свирко Ю.П.** Преобразование частоты, самовоздействие света и лазерная генерация в ориентационно упорядоченных жидкостях // Труды Ин-та общей физики АН СССР. — 1987. — Т. 6. — С. 24—102.
342. **LeGrande J.D., Kuzik M.G., Singer K.D.** Effects of order on nonlinear optical processes in organic molecular materials // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1987. — V. 150b, N 3—4. — P. 567—605.
343. **Andrews J.H., Kowalsky K.L., Singer K.D.** Molecular orientation, pair correlations and cascading in nonlinear optical susceptibilities // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1992. — V. 223. — P. 143—150.
344. **Денисов Ю.В., Кизель В.А., Сухенко Е.П.** Исследование упорядоченности мезофазы холестерических жидких кристаллов по оптическим параметрам // ЖЭТФ. — 1976. — Т. 71, № 2. — С. 679—691.
345. **Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф.** Структурная и оптическая анизотропия холестерических жидких кристаллов // Препр. ИФ СО АН СССР № 65Ф. — Красноярск. — 1977. — 19 с.
346. **Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф.** О возможности определения ориентационной упорядоченности холестерических жидких кристаллов по двупреломлению // Кристаллография. — 1979. — Т. 24, № 1. — С. 184—186.
347. **Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф.** Структурная и молекулярно-оптическая анизотропия холестерических жидких кристаллов // Кристаллография. — 1979. — Т. 24, № 5. — С. 992—997.
348. **Chistyakov I.G.** Ordering and structure of liquid crystals // Adv. in Liq. Cryst. / Ed. by G. Brown. — New York: Acad. Press. — 1975. — V. 1. — P. 143—168.
349. **Dunmur D.A., Munn R.W.** The shape of the Lorentz cavity and internal field in anisotropic fluids // Chem. Phys. — 1983. — V. 76, N 2. — P. 249—253.
350. **Segre U.** Cavity and reaction fields in anisotropic dielectrics // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1983. — V. 90, N 3—4. — P. 239—244.
351. **Neugebauer H.E.J.** Clausius-Mossotti equation for certain types of anisotropic crystals // Can.J.Phys. — 1954. — V. 32, N 1. — P. 1—8.
352. **Palffy-Muhoray P., Balzarini D.A.** The Clausius-Mossotti relation for anisotropic molecular liquids // Can. J. Phys. — 1981. — V. 59, N 3. — P. 375—377.
353. **Palffy-Muhoray P., Balzarini D.A., Dunmur D.A.** Local field anisotropy in nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1984. — V. 110, N 3—4. — P. 315—330.
354. **De Jeu W., Bordewijk P.** Physical studies of nematic azoxybenzenes. Pt 2. Refractive indices and the internal field // J. Chem. Phys. — 1978. — V. 68, N 1. — P. 109—116.
355. **Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф.** Анизотропия внутреннего поля в нематических жидких кристаллах // Кристаллография. — 1978. — Т. 23, № 6. — С. 1232—1238.

356. **Dunmur D.A., Tomes A.E.** Molecular properties of pentyl-cyano mesogens having different core structures // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1983. — V. 97, N 1—4. — P. 241—253.
357. **Ibrahim J.H., Haase W.** On the molecular polarizability of nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 66, N 1—2. — P. 189—198.
358. **Prost J., Marcerou J.P.** On the microscopic interpretation of flexoelectricity // J. de Phys. (Fr.). — 1977. — V. 38, N 3. — P. 315—324.
359. **Muller W.U., Stegemeyer H.** Birefringence of compensated cholesteric liquid crystals // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1973. — B. 77, H. 1. — S. 20—23.
360. **Pelzl G.** Die doppelbrechung der cholesterinischen phase des 4-ethoxy-4′-[(4-methoxyphenyl)-α-methyl-propionyl]-azobenzols // Z. Chem. — 1977. — B. 17, H. 7. — S. 264—265.
361. **Chao N.-M., Chu K.C., Shen Y.R.** Local refractive index measurement on a cholesteric liquid crystal using the surface plasmon technique // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1982. — V. 81, N 1—2. — P. 103—120.
362. **Pollmann P., Wiege B.** Die druckbhangigkeit der linearen doppelbrechung eines cholesterischen flussigkristalls. Optische rotation und selektivreflexion einer mischung von cholesterylnonanoat und cholesterylchlorid von 60—130 °C und bis 3 kbar // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1984. — B. 88, H. 3. — S. 612—616.
363. **Чилая Г.С.** Физические свойства и применение жидких кристаллов с индуцированной спиральной структурой. — Тбилиси: Мецниереба, 1985. — 88 с.
364. **Аверьянов Е.М., Зырянов В.Я., Жуйков В.А., Руолене Ю.И.** Конформация и эффективная поляризуемость мезогенных молекул 4-n-алкил-4′-цианобифенилов // Журн. структур. химии. — 1983. — Т. 24, № 5. — С. 101—107.
365. **Шаганов И.И., Либов В.С.** Учет различий эффективного и среднего полей световой волны с помощью модели Онзагера — Шольте при определении спектроскопических характеристик молекул в кристаллах // Опт. и спектр. — 1972. — Т. 32, № 6. — С. 1106—1110.
366. **Norden B.** Field effects in condensed media on polarized absorption // Spectr. Lett. — 1977. — V. 10, N 6. — P. 455—470.
367. **Либов В.С., Перова Т.С., Шаганов И.И.** Проявление динамических дипольно-индукционных взаимодействий в спектрах поглощения примесных анизотропных систем // Вестн. ЛГУ. — 1977. — Т. 22, № 4. — С. 117—120.
368. **Аверьянов Е.М.** Инверсия расщепления спектра нематика, индуцированная анизотропией локального поля // ФТТ. — 1980. — Т. 22, № 6. — С. 1867—1869.

369. **Сугаков В.И., Шияновский С.В.** Расщепление полос в оптических спектрах нематических жидких кристаллов // ФТТ. — 1980. — Т. 22, N 3. — С. 901—903.

370. **Сугаков В.И., Шияновский С.В.** Влияние дальнодействия в межмолекулярном взаимодействии на оптические спектры жидких кристаллов // Опт. и спектр. — 1980. — Т. 48, № 3. — С. 542—547.

371. **Шияновский С.В.** О форме полос поглощения в оптических спектрах одноосных жидких кристаллов // Укр. физ. журн. — 1981. — Т. 26, № 1. — С. 137—144.

372. **Аржеухова Н.Б., Адоменас П.В., Либов В.С.** Влияние анизотропии межмолекулярных взаимодействий на электронные спектры поглощения примесных жидких кристаллов // Журн. прикл. спектр. — 1981. — Т. 35, № 3. — С. 491—495.

373. **Либов В.С., Тихомиров А.Ю.** Расщепление частот поляризационных электронных спектров поглощения примесных красителей в нематических жидких кристаллах, обусловленное анизотропией локального поля // Опт. и спектр. — 1984. — Т. 56, № 4. — С. 631—636.

374. **Sugakov V.I., Shiyanovskii S.V.** Intrinsic band splitting in optical spectra of liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1990. — V. 179. — P. 119—124.

375. **Аверьянов Е.М.** Смешивание молекулярных возбуждений в одноосном жидком кристалле // ЖЭТФ. — 1995. — Т. 108, № 1. — С. 258—280.

376. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Адоменас П.В.** Изменение конформации мезогенной молекулы, индуцированное фазовыми переходами смектик А — нематик — изотропная жидкость // Письма в ЖЭТФ. — 1981. — Т. 33, № 5. — С. 262—266.

377. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Адоменас П.В.** Изменение конформации мезогенной молекулы, индуцированное фазовыми переходами в одноосных жидких кристаллах // ЖЭТФ. — 1981. — Т. 81, № 1. — С. 210—216.

378. **Zwetkoff V.N.** Über die molekularordnung in der anisotrop-flussigen phase // Acta Physicochim. USSR. — 1942. — B. 16, N 1—3. — S. 132—147.

379. **Chatelain P.** Determination du facteure d'orientation du monocristal liquide du type nematique a partir des valeurs de indices // Bull. Soc. Franc. Miner. — 1955. — V. 78. — P. 262—266.

380. **Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Коломиец И.П.** и др. Анизотропия молярной рефракции жидкокристаллических n,n'-диалкоксиазоксибензолов // Опт. и спектр. — 1973. — Т. 35, № 4. — С. 880—883.

381. **Ковшик А.П., Дените Ю.И., Рюмцев Е.И., Цветков В.Н.** Оптическая анизотропия жидкокристаллических 4-цианофениловых эфиров 4-n-алкоксибензойных и 4-n-алкилбензойных кислот // Кристаллография. — 1975. — Т. 20, № 4. — С. 861—864.

382. **Рюмцев Е.И., Ротинян Т.А., Ковшик А.П.** и др. Величина и направление дипольных моментов в молекулах нематических жидких кристаллов, содержащих нитрильные группы // Опт. и спектр. — 1976. — Т. 41, № 1. — С. 65—72.

383. **Hauser A., Pelzl G., Selbman C. et al.** Order parameter and molecular polarizabilities of liquid crystals with nematic and smectic phases // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1983. — V. 91, N 1—2. — P. 97—113.

384. **Китайгородский А.И.** Органическая кристаллохимия. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — 559 с.

385. **Китайгородский А.И.** Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971. — 424 с.

386. **Gray G.W.** Molecular structure and properties of liquid crystals. — New York; London: Acad.Press, 1962. — 314 p.

387. **Вайнштейн Б.К., Чистяков И.Г.** Рентгеноанализ строения жидких кристаллов при помощи функции распределения // Докл. АН СССР. — 1963. — Т. 153, № 2. — С. 326—329.

388. **Вайнштейн Б.К., Чистяков И.Г., Костерин Е.А., Чайковский В.М.** Рентгеноанализ структуры нематических жидких кристаллов в электрическом и магнитном полях при помощи функций распределения // Докл. АН СССР. — 1967. — Т. 174, № 2. — С. 341—344.

389. **Osborn J.A.** Demagnetizing factors of the general ellipsoid // Phys. Rev. — 1945. — V. 67, N 11—12. — P. 351—357.

390. **Balzarini D.A.** Temperature dependence of birefringence in liquid crystals // Phys. Rev. Lett. — 1970. — V. 25, N 14. — P. 914—915.

391. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Шабанов В.Ф., Адоменас П.В.** Изучение ориентационной упорядоченности и фазовых переходов в ЖК 4-алкил-4'-цианобифенилах методом поляризационной ИК спектроскопии // Кристаллография. — 1982. — Т. 27, № 2. — С. 333—341.

392. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я.** и др. "Неклассическая" температурная зависимость параметра порядка в нематических жидких кристаллах // ФТТ. — 1982. — Т. 24, № 11. — С. 3279—3282.

393. **Heeks S.K., Luckhurst G.R.** Deuterium nuclear magnetic resonance study of the orientational order in the nematic 5OCB. Test of the Emsley-Luckhurst-Stockley theory and the Haller extrapolation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1993. — V. 89, N 20. — P. 3783—3790.

394. **Chatelain P., Germain M.** Indices des melanges de paraazoxyanisole et de paraazoxyphenetole dans l'etat nematique // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. — 1964. — V. 259, N 1. — P. 127—130.

395. **Brunet-Germain M.** Indices des melanges de PAA et de PAP // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1970. — V. 11, N 3. — P. 289—296.

396. **Leadbetter A.J., Richardson R.M., Colling C.N.** The structure of a number of nematogens // J. de Phys. (Fr.), Colloq. C1. — 1975. — V. 36, C1. — P. 37—43.

397. **Cladis P.E., Bogardus R.K., Aadsen D.** High-pressure investigation of the reentrant nematic — bilayer smectic-A transition // Phys. Rev. A. — 1978. — V. 18, N 5. — P. 2292—2306.
398. **Leadbetter A.J., Frost J.C., Gaughan J.P. et al.** The structure of smectic A phases of compounds with C ≡ N end groups // J.de Phys. (Fr.). — 1979. — V. 40, N 2. — P. 375—379.
399. **Cladis P.E., Guillon D., Bouchett F.R., Finn P.L.** Reentrant nematic transitions in cyano-octyloxybiphenyl (8OCB) // Phys. Rev. A. — 1981. — V. 23, N 5. — P. 2594—2601.
400. **Dunmur D.A., Miller W.H.** Volumetric studies of the homologous series of alkyl-cyano-biphenyl liquid crystals // J. de Phys. (Fr.), Colloq. C3. — 1979. — V. 40, N 4. — P. 141—144.
401. **Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockley C.P.** The deuterium and proton-N.M.R. spectra of the partially deuterated nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4′-cyanobiphenyl // Mol. Phys. — 1981. — V. 44, N 3. — P. 565—580.
402. **Buka A., De Jeu W.** Diamagnetism and orientational order of nematic liquid crystals // J. de Phys. — 1982. — V. 43, N 2. — P. 361—368.
403. **Bottcher C.J., Bordewijk P.** Theory of electric polarization. V. 2: Dielectrics in time-dependent fields. — 2nd ed. — Amsterdam: Elsevier, 1978. — 260 p.
404. **Urano K., Inoue M.** Clausius-Mossotti formula for anisotropic dielectrics // J. Chem. Phys. — 1977. — V. 66, N 2. — P. 791—794.
405. **Luckhurst G.R., Zannoni C.** A theory of dielectric relaxation in anisotropic systems // Proc. Roy. Soc. (London). — 1975. — V. A343, N 1634. — P. 389—398.
406. **Scholte Th.G.** A contribution to the theory of the dielectric constant of polar liquids // Physica. — 1949. — V. 15, N 5—6. — P. 437—449.
407. **Scholte Th.G.** The calculation of the polarizabilities, molecular radii and dipole moments of some organic liquids // Physica. — 1949. — V. 15, N 5—6. — P. 450—458.
408. **Кузнецов А.Н., Лифшиц В.А., Ческис С.Г.** К теории анизотропии диэлектрической проницаемости нематических жидких кристаллов // Кристаллография. — 1975. — Т. 20, № 2. — С. 231—237.
409. **Dunmur D.A., Manterfield M.R., Miller W.H., Dunleavy J.K.** The dielectric and optical properties of the homologous series of cyano-alkyl-biphenyl liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1978. — V. 45, N 1—2. — P. 127—144.
410. **Hauser A., Hamann A., Tschierske C., Pelzl G.** Refractive indices, calculated orientational order parameters, and polarizability anisotropies of liquid crystalline 3-(4-alkyl-phenyloxy)-propane-1,2-diols // Cryst. Res. Technol. — 1993. — V. 28, N 1. — P. 125—130.
411. **Hauser A., Ernst S., Hamman A., Pelzl G.** Densities, refractive indices, and order parameters of a binary liquid-crystalline system with an induced smectic A phase // Cryst. Res. Technol. — 1994. — V. 29, N 3. — P. 443—448.

412. **Шабанов В.Ф., Подопригора В.Г., Ботвич А.Н., Ермаков В.П.** О возможности вычисления локальных полей и восприимчивостей в молекулярных кристаллах // Кристаллография. — 1981. — Т. 26, № 4. — С. 677—681.
413. **Подопригора В.Г., Ботвич А.Н., Шестаков Н.П., Шабанов В.Ф.** Электрооптические параметры и интенсивности линий КР фононных спектров молекулярных кристаллов // Опт. и спектр. — 1981. — Т. 50, № 2. — С. 307—312.
414. **Luty T.** On the effective molecular polarizability in molecular crystals// Chem. Phys. Lett. — 1976. — V. 44, N 3. — P. 335—338.
415. **Bounds P.J., Munn R.W.** Effective molecular polarizability in some aromatic hydrocarbon crystals // Chem. Phys. — 1977. — V. 24, N 3. — P. 343—353.
416. **Meyling J.H., Bounds P.J., Munn R.W.** Breakdown of the anisotropic Lorentz approximation in p-terphenyl // Chem. Phys. Lett. — 1977. — V. 51, N 2. — P. 234—240.
417. **Luty T., Mierzejewski A., Munn R.W.** Raman intensities of lattice vibrations in molecular crystals // Chem. Phys. — 1978. — V. 29, N 3. — P. 353—365.
418. **Luty T., Munn R.W.** Infrared intensities of lattice vibrations in molecular crystals // Chem. Phys. — 1979. — V. 43, N 2. — P. 295—302.
419. **Munn R.W., Bourne S.M.** The polarizability of iodoform in the crystal // Chem. Phys. Lett. — 1980. — V. 75, N 2. — P. 403—405.
420. **Шабанов В.Ф., Подопригора В.Г.** Определение интенсивностей линий в спектрах комбинационного рассеяния решеточных колебаний 1, 3, 5-трихлорбензола // Опт. и спектр. — 1976. — Т. 41, № 6. — С. 1069—1076.
421. **Van Hecke G.R., Santarsiero B.D., Theodere L.J.** Physical studies of homologous trans-4-ethoxy-4′-n-alkanoyloxyazobenzenes: birefringence // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1979. — V. 45, N 1—2. — P. 1—20.
422. **Sharna R.K., Bahadur B., Bhide V.G.** Refractive indices, density and order parameter of two liquid crystals HBT and OBT // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1979. — V. 51, N 1—2. — P. 117—136.
423. **Revanasiddaiah D., Krishnamurti D.** Birefringence of N-(p-propoxybenzylidene)-p-pentylaniline and N-(p-butoxybenzylidene)-p-pentylaniline // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1979. — V. 53, N 1—2. — P. 63—68.
424. **Palffy-Muhoray P., Balzarini D.A.** Refractive index measurements and order parameter determination of the liquid crystal p-ethoxybenzylidene-p-n-butylaniline // Can. J. Phys. — 1981. — V. 59, N 4. — P. 515—520.
425. **Xue-Xua H., He-Yi Z.** The internal field parameters for liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 70. — P. 87—93.
426. **Kumaraswamy S.R., Krishnegowda D., Somashekar R., Revannasiddaiah D.** Anisotropy of Lorentz field factors in two symmetric homologous series // Indian J. Phys. A. — 1992. — V. 66A, N 5. — P. 683—686.

427. **Kedzierski J., Raszewski Z., Rutkowska J. et al.** On the consistency and applicability of internal field models in nematics // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1996. — V. 282. — P. 205—222.
428. **Wu S.T., Wu C., Warenghem M., Ismaili M.** Refractive index dispersion of liquid crystals // Opt. Engin. — 1993. — V. 32, N 8. — P. 1775—1780.
429. **Климонтович Ю.Л., Осипов М.А., Эгибян А.В.** Молекулярная теория показателей преломления нематических жидких кристаллов // ЖТФ. — 1984. — Т. 54, № 12. — С. 2414—2416.
430. **Осипов М.А., Эгибян А.В.** Молекулярно-статистический подход к вычислению показателей преломления жидких кристаллов // ЖТФ. — 1985. — Т. 55, № 8. — С. 1482—1488.
431. **Arambepola S.L., Leaver K.D.** A study of the short-range correlation on the permittivity of nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1986. — V. 133, N 1—2. — P. 313—331.
432. **Madhusudana N.V., Moodithaya K.P.L., Suresh K.A.** Effect of skew cybotactic structure on the optical properties of a nematogen with a lateral cyano substituent // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1983. — V. 99, N 1—2. — P. 239—247.
433. **Johnson D.L., Saupe A.** Undulation instabilities in smectic C phases // Phys.Rev.A. — 1977. — V. 15, N 5. — P. 2079—2085.
434. **Adamski P.** Hindered rotation as the cause of change in polarizability tensor scalar of mesogenic molecules // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1989. — V. 177, N 1—2. — P. 1—11.
435. **Adamski P.** Influence of core change of liquid crystal molecules on the trace of its polarizability tensor // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1991. — V. 201, N 1—2. — P. 87—94.
436. **Волькенштейн М.В.** Молекулярная оптика. — М.; Л.: Гостехиздат, 1951. — 740 с.
437. **Shaya S.A., Yu H.** Nematic order of a binary system: MBBA — Biphenyl // J. de Phys. (Fr.), Colloq.C1. — 1975. — V. 36, N 3. — P. C1-59—C1-67.
438. **Аверьянов Е.М.** Структурная и оптическая анизотропия смешанных жидких кристаллов // Кристаллография. — 1981. — Т. 26, № 4. — С. 673—676.
439. **Palffy-Muhoray P., Dunmur D.A., Price A.** Orientational order and refractive indices in binary nematic mixture // Chem. Phys. Lett. — 1982. — V. 93, N 6. — P. 572—577.
440. **Palffy-Muhoray P., Dunmur D.A., Miller W.H., Balzarini D.A.** Orientational order in binary mixtures of nematic liquid crystals // Liquid Crystals and Ordered Fluids / Ed. by J.F. Johnson, A.C. Griffin. — New York; London: Plenum Press. — 1984. — V. 4. — P. 615—641.
441. **Осипов М.А.** Показатели преломления и анизотропия локального поля в многокомпонентных жидких кристаллах // Кристаллография. — 1987. — Т. 32, № 3. — С. 565—574.

442. **Ivaschenko H.V., Rumyantsev V.G.** Dyes in liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1987. — V. A150, N 1. — P. 1—168.
443. **Luckhurst G.R., Setaka M.** Solute-solvent interactions within the nematic mesophase // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1973. — V. 19, N 3—4. — P. 279—294.
444. **Carr S.G., Khoo S.K., Luckhurst G.R., Smith H.G.** The orientational order in cholesteric liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1978. — V. 45, N 3—4. — P. 161—181.
445. **Аверьянов Е.М., Муратов В.М., Румянцев В.Г.** Связь параметров ориентационного порядка молекул примеси в нематической матрице // Журн. структур. химии. — 1992. — Т. 33, № 1. — С. 168—170.
446. **Аверьянов Е.М.** Универсальная связь параметров ориентационного порядка матрицы и примеси в нематических жидких кристаллах // Кристаллография. — 1990. — Т. 35, № 4. — С. 967—973.
447. **Averyanov E.M.** Relation between orientational order parameters of matrix and probe in nematic liquid crystals // Nuovo Cimento. — Pt. D. — 1990. — V. 12D, N 9. — P. 1281—1291.
448. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А.** Спектральные особенности люминесцентной примеси в нематической матрице. — Красноярск. — 1991. — 16 с. — (Препр. ИФ СО АН СССР; № 696Ф).
449. **Sasanuma Y.** Conformational and orientational characteristics of chain molecules in a nematic field: n-decane and 1,6-dimethoxyhexane dissolved in 4-methoxybenzylidene-4′-n-butylaniline (MBBA) // J. de Phys. II (Fr.) — 1993. — V. 3, N 12. — P. 1759—1778.
450. **Abe A., Iizumi E., Sasanuma Y.** Phase behavior and ordering characteristics of some chain molecules dissolved in a nematic liquid crystal MBBA // Polymer J. — 1993. — V. 25, N 10. — P. 1087—1098.
451. **Соколова Е.П.** Применение обобщенной модели Ван-дер-Ваальса для вычисления параметров дальнего ориентационного порядка в примесных нематических жидких кристаллах // Журн. структур. химии. — 1993. — Т. 34, № 5. — С. 106—115.
452. **Соколова Е.П.** Применение методов статистической термодинамики в физико-химических исследованиях нематических жидкокристаллических смесей // Журн. прикл. химии. — 1994. — Т. 67, № 6. — С. 894—914.
453. **Блинов Л.М.** Электрооптика жидкокристаллических и твердых органических слоев: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1977.
454. **Singsittayakorn P., Limcharoen P., Tang J.M., Phaovibul O.** Refractive indices of p-azoxyanisole (PAA), p-p′-di-n-pentyloxyazoxybenzene (PPAB) and their mixtures // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 71, N 3—4. — P. 293—301.

455. **Phaovibul O., Singsittayakorn P., Limcharoen P., Tang J.M.** Optical studies on binary mesophase mixtures containing p-azoxyphenetole // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 73, N 1—2. — P. 81—93.

456. **Phaovibul O., Chantanasmith K., Tang J.M.** Optical and dilatometric properties of binary mixtures of HBT and OBT // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 71, N 3—4. — P. 233—248.

457. **Nagappa S., Nataraju S.K., Marthandappa M.** Order parameter of mixture of nematic compounds // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1991. — V. 197, N 1—2. — P. 15—20.

458. **Ibrahim J.H., Haase W.** Molecular properties of some nematic liquids. 2. Refractive index and order parameter // J. de Phys. (Fr.). — 1979. — V. 40, N 2. — P. 191—198.

459. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф.** Ориентационная упорядоченность и поляризуемость конформационно неустойчивых молекул в жидком кристалле // Журн. структур. химии. — 1986. — Т. 27, № 5. — С. 73—77.

460. **Аверьянов Е.М.** Структурная и оптическая анизотропия жидких кристаллов с гибкими молекулами // Нелинейная оптика и спектроскопия молекулярных сред / Под ред. В.Ф. Шабанова. — Красноярск: ИФ СО АН СССР. — 1984. — С. 51—61.

461. **Averyanov E.M.** Steric effects of substituents in mesogens and phase transition temperatures in uniaxial liquid crystals // Liq. Cryst. — 1987. — V. 2, N 4. — P. 491—504.

462. **Вукс М.Ф., Рождественская Н.Б., Эйднер К.** Определение оптической анизотропии молекул некоторых жидких кристаллов, образованных на основе толана и бензальанилина // Опт. и спектр. — 1978. — Т. 45, № 5. — С. 914—916.

463. **Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockley C.P.** The deuterium and proton-N.M.R. spectra of the partially deuterated nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4′-cyanobiphenyl // Mol. Phys. — 1981. — V. 44, N 3. — P. 565—580.

464. **Burham A.K., Gierke T.D.** A comparison of effective polarizabilities from electrooptical experiments using microscopic and macroscopic theories of the local electric field // J. Chem. Phys. — 1980. — V. 73, N 10. — P. 4822—4831.

465. **Schroer W., Rybarsch C.** On the theory of dielectric polarization for fluids of ellipsoidal dipoles // Chem. Phys. Lett. — 1986. — V. 126, N 3—4. — P. 342—347.

466. **Schroer W.** Induced birefrengence and dielectric polarization in fluids of non-polar ellipsoids // Chem. Phys. Lett. — 1986. — V. 131, N 6. — P. 500—506.

467. **Dolphin D., Muljiani Z., Cheng J., Meyer R.B.** Low temperature chiral nematic liquid crystals derived from β-methylbutylaniline // J. Chem. Phys. — 1973. — V. 58, N 2. — P. 413—419.

468. **Adamski P., Gromiec A., Wojciechowski M.** Molecular polarizability and volume expansion coefficient of cholesteryl nonanoate // Zesz. Nauk. Politechn. Lodz, Fizika. — 1981. — V. 6. — P. 153—158.

469. **Вайнштейн Б.К., Чистяков И.Г., Жаренов Р.И.** и др. Структура 4-нитрофенил-4′-октилоксибензоата // Кристаллография. — 1980. — Т. 25, № 5. — С. 950—956.

470. **Pelzl G., Rettig R., Demus D.** Die doppelbrechung einiger niedrig schmelzender nematischer substanzen // Z. Phys. Chem. (Leipzig) — 1975. — B. 256, H. 2. — S. 305—311.

471. **Lemke G., Schulze H.** Hauptbrechungsindizes der kristallinen phase als ausgangspunkt für die bestimmung des ordnungsgrades einer mesogen substanz // Ann. Phys. — 1980. — B. 37, H. 6. — S. 437—443.

472. **Pelzl G., Vetters D., Rettig D., Demus D.** Determination of the degree of order in the nematic and smectic A phase of 4-nitrophenyl 4′-n-octylozybenzoate by optical methods // Wiss. Beitrage. Halle; Wittenberg: Martin-Luther-Univ. — 1978. — B. 21, H. 1. — S. 80—83.

473. **Demus D., Deutscher H.-J., Konig S. et al.** The synthesis and some physial properties of 4-nitrophenyl 4′-n-octylozybenzoate // Wiss. Beitrage. Halle; Wittenberg: Martin-Luther-Univ. — 1978. — B. 21, H. 1. — S. 9—20.

474. **Аверьянов Е.М.** Конформационная статистика молекул с внутренним вращением и форма полос их электронного поглощения // Опт. и спектр. — 1994. — Т. 77, № 4. — С. 567—571.

475. **Coles H.J., Jennings B.R.** The optical and electrical Kerr effect in 4-n-pentyl-4′-cyanobiphenyl // Mol. Phys. — 1978. — V. 36, N 6. — P. 1661—1673.

476. **Вукс М.Ф.** Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. — 320 с.

477. **De Jeu W.H., Leenhouts F.** Physical properties of nematic p,p′-diheptylazobenzene // J. de Phys. (Fr.). — 1978. — V. 39, N 8. — P. 869—872.

478. **Chang R.** Orientational order in MBBA from optical anisotropy measurements // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1975. — V. 30, N 1—2. — P. 155—165.

479. **Pines A., Chang J.J.** Study of the isotropic — nematic — solid transitions in a liquid crystal by carbon-13-proton double resonance // Phys. Rev. A. — 1974. — V. 10, N 3. — P. 946—949.

480. **Gao J., Berne B.J.** Theory of polarizable liquid crystals: Optical birefringence // J. Chem. Phys. — 1993. — V. 99, N 3. — P. 2213—2220.

481. **Ou-Yang Z.-C.** Order parameter and molecular polarizability in liquid crystals // 7^{th} Liq. Cryst. Conf. Soc. Count., Pardubice. — 1987. — Abstract C21.

482. **Zywucki B., Kuczynski W., Czechowski G.** Evaluation of the order parameter in nematic liquid crystals // Proc. SPIE. — 1995. — V. 2372. — P. 151—156.

483. **Czechowski G., Zywucki B., Bauman D., Jadzyn J.** Molecular order in some nematics determined from optical and dielectric investigations // Proc. SPIE. — 1995. — V. 2372. — P. 163—168.
484. **Wu S.-T.** Birefringence dispersion of liquid crystals // Phys. Rev. A. — 1986. — V. 33, N 2. — P. 1270—1274.
485. **Wu S.-T.** A semi-empirical model for liquid crystal refractive index dispersion // J. Appl. Phys. — 1991. — V. 69, N 4. — P. 2080—2087.
486. **Аверьянов Е.М.** Дисперсия показателей преломления в нематических жидких кристаллах // Опт. журн. — 1997. — Т. 64, № 5. — С. 18—25.
487. **Heintz S., Weidauer D., Hese A.** On the polarizabilities of centrosymmetric molecules: naphthalene as an example // Chem. Phys. Lett. — 1991. — V. 176, N 1. — P. 55—60.
488. **Chatelain P.** Etude geometrique et optique des cristaux de paraazoxyphenetole // C.R. Acad. Sci. Paris. — 1936. — V. 203, N 3. — P. 266—268.
489. **Chatelain P.** Etude du paraazoxyanisole sous les etals solide, liquid anisotrope et liquide isotrope // C.R. Acad. Sci. Paris. — 1936. — V. 203, N 22. — P. 1169—1173.
490. **Krigbaum W.R., Chatani Y., Barber P.G.** The crystal structure of p-azoxyanisole // Acta Cryst. B. — 1970. — V. 26, N 1. — P. 97—105.
491. **Carlisle C.H., Smith C.H.** The structure of PAA // Acta Cryst. B. — 1971. — V. 27, N 6. — P. 1068—1074.
492. **Lippman H.** Die feinstruktur der magnetische protonenresonanz in kristallinflussigen p-azoxyanisol // Ann. Phys. — 1958. — B. 2. — S. 287—312.
493. **Horn R.G.** Refractive indices and order parameters of two liquid crystals // J. de Phys. (Fr.). — 1978. — V. 39, N 1. — P. 105—109.
494. **Prasad J.S., Subramhanyam H.S.** Refractive indices and molecular order in 4,4'bis-(pentyloxy)-azoxy-benzene in the nematic state // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1976. — V. 33, N 1—2. — P. 77—82.
495. **Брайан Р.Ф.** Кристаллическая структура и жидкокристалличность // Журн. структур. химии. — 1982. — Т. 23, № 1. — С. 154—174.
496. **Готра З.Ю., Курик М.В., Микитюк З.М.** Структура жидких кристаллов. — Киев: Наук. думка, 1989. — 112 с.
497. **Pines A., Ruben D.J., Allison S.** Molecular ordering and even-odd effect in homologous series of nematic liquid crystals // Phys. Rev. Lett. — 1974. — V. 33, N 17. — P. 1002—1005.
498. **Chang R., Jones F.B., Ratto J.J.** Molecular order and an odd-even effect in an homologous series of schiff-base nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1976. — V. 33, N 1—2. — P. 13—18.
499. **Counsell C.J.R., Emsley J.W., Luckhurst G.R., Sachdev H.S.** Orientational order in the 4-n-alkoxy-4'-cyanobiphenyls. A comparison between experiment and theory // Mol. Phys. — 1988. — V. 63. — N 1. — P. 33—47.

500. **Poon C.-D., Wooldridge C.M., Fung B.M.** Orientational ordering of 4-n-alkyloxy-4'-cyanobiphenyls studied by 2D carbon-13 NMR // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1988. — V. 157, N 3—4. — P. 303—318.
501. **Guo W., Fung B.M.** Determination of the order parameters of liquid crystals from carbon-13 chemical shifts // J. Chem. Phys. — 1991. — V. 95, N 6. — P. 3917—3923.
502. **Аверьянов Е.М.** Особенности ориентационной упорядоченности и критического поведения дискоидного нематика // Письма в ЖЭТФ. — 1995. — Т. 61, № 10. — С. 796—801.
503. **Hauser A., Rettig R., Kushel F., Demus D.** Doppelbrehung und polarisierbarkeit nematischer flussigkristalle // Wiss. Z. Univ. Halle. — 1986. — V. 35, N 5. — S. 72—80.
504. **Mitra B.** Orientational ordering from molecular polarizabilities and an odd-even effect in nCB homologous series // Phase Trans. — 1992. — V. 37, N 1. — P. 131—140.
505. **Yakhmi J.V., Kelkar V.K., Shukla R.P., Mahonar C.** Temperature dependence of refractive indices and order parameter of p-n-butoxy and p-n-amyloxy benzoic acids // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1979. — V. 53, N 1—2. — P. 55—62.
506. **Parneix J.P., Chapoton A.** Dependence of the anisotropy of molecular polarizability on alkyl chain length in nematic homologous serie // Acta Phys. Polon. — 1978. — V. A54, N 5. — P. 667—671.
507. **Iengar S.R., Prasad J.S., Venkataraman S.** Refractive indices, density and order parameter of a non-sterol cholesteric liquid crystal // Indian J. Phys. A. — 1988. — V. 62A, N 5. — P. 648—552.
508. **Madhusudana N.V.** Polarization field and orientational order in liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1980. — V. 59, N 1—2. — P. 117—120.
509. **Levelut A.M., Hardouin F., Gasparoux H., Destrade C., Tinh N.H.** X-ray investigation and magnetic field effects on a nematic phase of disc-like molecules // J. de Phys.(Fr.). — 1981. — V. 42, N 1. — P. 147—152.
510. **Аверьянов Е.М., Александров К.С., Шабанов В.Ф.** Изменение анизотропии внутреннего поля при фазовом переходе и точное определение параметра порядка оптическими методами // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 242, № 1. — С. 84—86.
511. **Adamski P., Dylik-Gromiec A.** Determination of order molecular arrangement and polarizability of cholesteryl nonanoate // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1976. — V. 35, N 3—4. — P. 337—343.
512. **Adamski P., Holwek A., Dylik-Gromiec A., Wojciechowski M.** Influence of cyclohexanone admixture on molecular arrangement order S of cholesteryl nonanoate // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1980. — V. 60, N 1—2. — P. 53—64.

513. **Adamski P., Dylik-Gromiec A., Wojciechowski M.** An extrapolation method of determining the polarizability anisotropy of solid state cholesteryl esters // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1980. — V. 62, N 1—2. — P. 155—159.

514. **Adamski P., Dylik-Gromiec L.A., Wojciechowski M.** The method of the order parameter "S" calculations for cholesteric liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 75, N 1—2. — P. 33—38.

515. **Adamski P., Gromiec A., Holwek A., Wojciechowski M.** The molecular polarizability versus molecular arrangement order of cholesteryl propionate // Zecz. Nauk. Politechn. Lodz, Fizika. — 1981. — V. 6. — P. 141—151.

516. **Adamski P., Dylik-Gromiec L.A., Wojciechowski M.** Investigations of molecular arrangement order of cholesteryl nonanoate-p-xylene mixtures // Zecz. Nauk. Politechn. Lodz, Fizika. — 1984. — V. 7. — P. 73—79.

517. **Крамаренко Н.Л., Яровой Ю.К., Новикова Н.С. и др.** Температурные зависимости параметров надмолекулярной структуры холестерической мезофазы галогензамещенных алканоатов холестерина // Укр. физ. журн. — 1982. — Т. 27, № 11. — Т. 1647—1649.

518. **Bogatskii A.V., Novikova N.S., Yarovoi Yu.K. et al.** The influence of halogen on the orientational order parameter in α- and β-halogensubstituted cholesterol esters // Acta Phys. Polon. A. — 1982. — V. 62A, N 5—6. — P. 473—482.

519. **Рачкевич В.С., Яковенко С.Е.** Оценка упорядоченности ряда одноосных жидких кристаллов на основе рефрактометрических данных. — Минск, 1982. — 21 с. — Деп. в ВИНИТИ АН БССР, № 3379-82 ДЕП.

520. **Прохоров В.В., Кизель В.А.** Круговой дихроизм в области поглощения голубых и холестерических фаз жидких кристаллов // Кристаллография. — 1985. — Т. 30, № 5. — С. 958—960.

521. **Iyengar S.R., Prasad J.S., Raman S.V.** Order parameter and refractive index of cholesteryl linoleate // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1985. — V. 126, N 3—4. — P. 281—288.

522. **Galatina A.I., Novikova N.S., Derkach L.G. et al.** Structure and mesomorphism of cholesteric liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1986. — V. 140, N 1. — P. 1—82.

523. **Владимирский И.В., Крамаренко Н.Л., Новикова Н.С., Цыгулева О.М.** Поляризуемость и мезоморфные свойства галогензамещенных алканоатов холестерина и тиохолестерина // Кристаллография. — 1987. — Т. 32, № 1. — С. 168—172.

524. **Suto S., Kimura S., Karasawa M.** Determination of the order parameter in cholesteric liquid crystalline phase // J. Appl. Polym. Sci. — 1987. — V. 33, N 8. — P. 3019—3036.

525. **Трофимов А.Н., Куватов З.Х., Мамаева Л.С., Хуснулин Ф.М.** Расчет главных поляризуемостей молекулярных гомологов p-n-алкоксибензойной кислоты по показателям преломления нематической фазы // Кристаллография. — 1977. — Т. 22, № 1. — С. 204—206.

526. **Subramhanyam H.S., Hujan U.S.** Optical anisotropy of some cholesteryl esters of fatty acids // Pranama. — 1984. — V. 23, N 5. — P. 639—643.

527. **Baessler H., Labes M.M.** Helical twisting power of steroidal solutes in cholesteric mesophases // J. Chem. Phys. — 1970. — V. 52, N 2. — P. 631—637.

528. **Schadt M., Kelly S.M.** Determination and analysis of the physical properties of a new class of polar nematic liquid crystals // Z.Naturforsch. — 1985. — V. 40a, N 4. — P. 932—943.

529. **Luz Z., Poupko R., Samulski E.T.** Deuterium NMR and molecular ordering in the cholesteryl alkanoates mesophases // J. Chem. Phys. — 1981. — V. 74, N 10. — P. 5825—5837.

530. **Shivaprakash N.G., Abdoh M.M., Srinivasa M., Prasad J.S.** Refractive indices, densities, polarizabilities and molecular order in cholesteric liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1982. — V. 80, N 1—2. — P. 179—193.

531. **Аверьянов Е.М.** Макроскопические эффекты конформационной подвижности молекул мезофазы. — Красноярск, 1980. — 51 с. — (Препр. ИФ СО АН СССР; № 121Ф).

532. **Аверьянов Е.М.** Оптическая анизотропия одноосных жидких кристаллов с гибкими молекулами // Тез. докл. 4-й Междунар. конф. соц. стран по ЖК. — Тбилиси, 1981. — Т. 1. — С. 391—392.

533. **Collings P.J., Goss S.I., McColl J.R.** Methods to measure the orientational order in cholesteric liquid crystals // Phys. Rev. A. — 1975. — V. 11, N 2. — P. 684—690.

534. **Collings P.J., McKee T.J., McColl J.R.** Nuclear magnetic resonance spectroscopy in cholesteric liquid crystals. 1. Orientational order parameter measurements // J. Chem. Phys. — 1976. — V. 65, N 9. — P. 3520—3525.

535. **Collings P.J., McColl J.R.** A comparison of orientational order measurements in cholesteric and nematic liquid crystals // Sol. St. Commun. — 1978. — V. 28, N 12. — P. 997—999.

536. **Collings P.J., McColl J.R.** Nuclear magnetic resonance spectroscopy in cholesteric liquid crystals. 2. The blue phase // J. Chem. Phys. — 1978. — V. 69, N 7. — P. 3371—3378.

537. **Shivaprakash N.C., Prasad J.S.** Nuclear magnetic resonance spectroscopy in cholesteric liquid crystals. 1. Orientational order parameter measurements // J.Chem.Phys. — 1982. — V. 76, N 2. — P. 866—871.

538. **Гринченко Ю.А., Толмачев А.В.** Исследование методом ЯМР — ^{1}H структуры холестерической мезофазы, индуцированной в нематике хиральной примесью // Укр. физ. журн. — 1988. — Т. 33, № 3. — С. 374—378.

539. **Berreman D.W., Scheffer T.J.** Order versus temperature in cholesteric liquid crystals from reflectance spectra // Phys. Rev. A. — 1972. — V. 5, N 3. — P. 1397—1403.

17 Заказ №529

540. **Толмачев А.В., Тищенко В.Г., Лисецкий Л.Н.** Оценка ориентационного порядка в холестерических жидких кристаллах // ФТТ. — 1977. — Т. 19, № 6. — С. 1886—1888.

541. **Толмачев А.В., Тищенко В.Г., Лисецкий Л.Н.** Оптические свойства и структурное упорядочение плоской текстуры холестерического жидкого кристалла // ЖЭТФ. — 1978. — Т. 75, № 2. — С. 663—672.

542. **Korte E.H.** Influence of the orientational order on the optical properties of cholesteric liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1978. — V. 44, N 1—2. — P. 151—160.

543. **Верещагин А.Н.** Поляризуемость молекул. — М.: Наука, 1980. — 177 с.

544. **Верещагин А.Н.** Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. — М.: Наука, 1982. — 307 с.

545. **Karat P.P., Madhusudana N.V.** Elastic and optical properties of some 4-n-alkyl-4′-cyanobiphenyls // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1976. — V. 36, N 1—2. — P. 51—64.

546. **Абдулин А.З., Безбородов В.С., Минько А.А., Рачкевич В.С.** Текстурообразование и структурная упорядоченность в жидких кристаллах. — Минск: Изд. Университетское, 1987. — 177 с.

547. **Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Коломиец И.П.** и др. Анизотропия молярной рефракции жидкокристаллических n,n′-диалкоксиазоксибензолов // Опт. и спектр. — 1973. — Т. 35, № 4. — С. 880—883.

548. **Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Коломиец А.П., Цветков В.Н.** Анизотропия молярной рефракции жидкокристаллических алкоксибензойных кислот // Кристаллография. — 1973. — Т. 18, № 6. — С. 1246—1249.

549. **Грожик В.А., Адоменас П.В.** Двупреломление жидкокристаллических 4-цианфениловых эфиров 4′-n-алкилкоричных кислот // Кристаллография. — 1978. — Т. 23, № 5. — С. 1087—1089.

550. **Seelig J.** On the flexibility of hydrocarbon chains in lipid bilayers // J. Am. Chem. Soc. — 1971. — V. 93, N 20. — P. 5017—5022.

551. **Kloczkowskii A., Luckhurst G.R., Phippen R.W.** A visual representation for the shapes of flexible mesogenic molecules // Liq. Cryst. — 1988. — V. 3, N 2. — P. 185—194.

552. **Wilson M.R., Allen M.P.** Computer simulation study of liquid crystal formation in semi-flexible system of linked hadr spheres // Mol. Phys. — 1993. — V. 80, N 2. — P. 277—295.

553. **Wilson M.R.** Molecular dynamics simulation of semi-flexible mesogens // Mol. Phys. — 1994. — V. 81, N 3. — P. 675—690.

554. **Somashekar R., Madhava M.S.** Refractive indices, densities and optical anisotropy of cholesteryl oleate // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1987. — V. 147, N 1—2. — P. 79—84.

555. **Srinivasa M., Abdoh M.M., Shivaprakash N.S., Prasad S.** Orientational order parameters of nematogenic trans-4-propyl cyclohexyl-4 (trans-4-alkyl cyclohexyl) benzoates // Pranama. — 1982. — V. 19, N 4. — P. 349—355.

556. **Blinov L.M., Tournilhac F.** Infra-red dichroism of mesophases formed by polyphilic molecules. 1. Development of the technique and study of compounds with one long perfluorinated tail // Mol. Mats. — 1993. — V. 3, N 1. — P. 93—111.

557. **Blinov L.M., Tournilhac F.** Infra-red dichroism of mesophases formed by polyphilic molecules. 2. Study of compounds with two long perfluorinated tails // Mol. Mats. — 1993. — V. 3, N 2. — P. 169—184.

558. **Kocot A., Wrzalik R., Kruk G., Vij J.K.** Study of IR dichroism and order parameter in liquid crystalline polymer using infrared spectroscopy // Mol. Mats. — 1992. — V. 1, N 4. — P. 273—279.

559. **Vij J.K., Kocot A., Kruk G. et al.** Infrared dichroism and vibrational spectroscopy of a side chain polyacrylate liquid crystalline polymer // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1993. — V. 237, N 3—4. — P. 337—350.

560. **Hild E., Kocot A., Vij J.K., Zentel R.** Infrared spectroscopic study of a phenyl benzoate side group — methacrylate main chain polymeric liquid crystal // Liq. Cryst. — 1994. — V. 16, N 5. — P. 783—803.

561. **Корзан О.А., Блинов Л.М., Горбатенко Л.С.** и др. Определение параметра ориентационного порядка в жидких кристаллах по ИК-дихроизму различных молекулярных групп // Кристаллография. — 1986. — Т. 31, № 3. — С. 543—549.

562. **Mizuno M., Shinoda T.** Internal rotation of N-(p-methoxy-benzylidene)-p-n-butylaniline (MBBA) // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 69, N 1—2. — P. 103—119.

563. **Bhide V., Agnihotry S., Chandra S.** Liquid crystalline and solid crystalline polymorphism // Indian J. Pure and Appl. Phys. — 1981. — V. 19, N 12. — P. 821—838.

564. **Долганов В.К.** Проявление упорядоченности жидкокристаллической структуры в электронных спектрах // ФТТ. — 1977. — Т. 19, № 11. — С. 3269—3273.

565. **Аверьянов Е.М.** Статическое смещение и расщепление поляризованных полос поглощения красителей в нематическом жидком кристалле // Опт. и спектр. — 1987. — Т. 63, № 4. — С. 790—797.

566. **Аверьянов Е.М.** Спектральные свойства и структурная упорядоченность смектического жидкого кристалла // Опт. и спектр. — 1988. — Т. 64, № 2. — С. 350—354.

567. **Аверьянов Е.М.** Форма полос примесного электронного поглощения в нематическом жидком кристалле // Опт. и спектр. — 1994. — Т. 77, № 5. — С. 792—797.

568. **Wu S.T.** Mean electronic resonant wavelength of liquid crystals // J. Appl. Phys. — 1988. — V. 64, N 2. — P. 815—820.

569. **Wu S.T., Wu C.S.** A three-band model for liquid-crystal birefringence dispersion // J. Appl. Phys. — 1989. — V. 66, N 11. — P. 5297—5301.
570. **Wu S.T., Ramos E., Finkenzeller H.** Polarized UV spectroscopy of conjugated liquid crystals // J. Appl. Phys. — 1990. — V. 68, N 1. — P. 7885—7888.
571. **Mirvold B.O., Klaeboe P.** Infrared and Raman spectroscopic studies of mesogens with a cyanocyclohexyl skeleton // Spectrochim. Acta. — 1986. — V. 42a, N 9. — P. 1035—1046.
572. **Marguet S., Markovitsi D., Goldmann D. et al.** Spectroscopic properties of nematic discotic phenylethynylbenzene derivatives: symmetry effects // J.Chem. Soc. Faraday Trans. — 1997. — V. 93, N 1. — P. 147—155.
573. **Kirov N., Simova P.** Vibrational spectroscopy of liquid crystals. — Sofia: Publ. Bulg. Acad. Sci., 1984. — 329 p.
574. **Matsui E., Nito K., Yasuda A.** FT-IR study of liquid crystal molecules on alignment layers // Liq. Cryst. — 1994. — V. 17, N 3. — P. 311—322.
575. **Chandrasekhar S., Madhusudana N.V.** Spectroscopy of liquid crystals // Appl. Spectr. Rev. — 1972. — V. 6, N 2. — P. 189—311.
576. **Томашевский И.Е.** Спектры поглощения ультратонких пленок нематических жидких кристаллов. — Киев, 1993. — 10 с. — Деп. в Укр.ИНТЭИ 16.03.93; № 519 — Ук93.
577. **Popovskij A.Yu., Altoiz B.A., Popovskij Yu.M., Mikhailenko V.I.** The investigation of the surface substrate influence on the peculiarities of 5CB wall-adjacent layers absorption spectra // Proc. SPIE. — 1995. — V. 2731. — P. 119—125.
578. **West J.L., Magyar G.R., Kelly J.R. et al.** Dichroic ultraviolet absorption of thin liquid crystal films // Appl. Phys. Lett. — 1995. — V. 67, N 2. — P. 155—157.
579. **Saupe A.** UV-untersuchungen an stilben, benzalanilin, azobenzol, azoxybenzol und einigen kristallinflussigen alkoxyderivaten // Z. Naturforschg. — 1962. — Bd 18a, H. 2. — S. 336—347.
580. **Kruk G., Kocot A., Wrzhalik R. et al.** Infrared absorption study of hexapentyloxytriphenylene. A discotic liquid crystal // Liq. Cryst. — 1993. — V. 14, N 3. — P. 807—819.
581. **Uznanski P., Marguet S., Markovitsi D. et al.** Photophysical properties of discotic dibenzopyrenes // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1997. — V. 293, N 1—2. — P. 123—133.
582. **Markovitsi D., Germain A., Millie P. et al.** Triphenylene columnar liquid crystals: excited states and energy transfer // J. Phys. Chem. — 1995. — V. 99, N 3. — P. 1005—1017.
583. **Waldron R.D.** Intensity and damping dependence of various parameters describing spectral-line shapes // J. Opt. Soc. Amer. — 1959. — V. 49, N 6. — P. 609—618.

584. **Condell W.J., Mandelberg H.I.** Optical properties of an isolated resonance with natural or collision broadening // J. Opt. Soc. Amer. — 1964. — V. 54, N 8. — P. 973—980.
585. **Kelker H., Hatz R., Wirzing G.** Untersuchung des infrarot-dichroismus in flussig-kristallinen schichten ohne verwendung von polarisiertem light // Z. Anal. Chem. — 1973. — B. 267, H. 1. — S. 161—166.
586. **Kirov N., Simova P., Ratajezak H.** Influence of a.c. electric field on infrared absorption spectra of liquid crystals and determination of orientational order parameter by infrared dichroism. 1. Molecules with strong positive dielectric anisotropy // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1980. — V. 58, N 3—4. — P. 285—298.
587. **Kirov N., Simova P., Ratajezak H.** Influence of a.c. electric field on infrared absorption spectra of liquid crystals and determination of orientational order parameter by infrared dichroism. 2. Molecules with weak negative dielectric anisotropy // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1980. — V. 58, N 3—4. — P. 299—310.
588. **Корзан О.А., Блинов Л.М., Горбатенко Л.С., Гребенкин М.Ф.** Эффекты молекулярной ассоциации в жидкокристаллических смесях сильно- и слабополярных соединений // Кристаллография. — 1985. — Т. 30, № 4. — С. 750—757.
589. **Chingduang P., Bualek S., Phaovibul O., Schrader B.** Study of orientation and order of non-mesogenic solutes in liquid crystalline matrix by infrared spectroscopy // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1986. — V. 132, N 1—2. — P. 131—141.
590. **Thulstrup E.W., Michl J.** Polarized absorption spectroscopy of molecules aligned in stretched polymers // Spectrochim. Acta. A. — 1988. — V. 44, N 8. — P. 767—782.
591. **Wu S.T., Efron U., Hess L.D.** Birefringence measurements of liquid crystals // Appl. Opt. — 1984. — V. 23, N 15. — P. 3911—3915.
592. **Radziszewski J.G., Michl J.** Infrared linear dichroism of solutes in stretched polyethylene using fourier-transform spectroscopy. Pyrene // J. Phys. Chem. — 1981. — V. 85, N 20. — P. 2934—2937.
593. **Ovaska M., Kivinen A.** Polarized infrared spectra. Pt 3. The use of perdeuterated polyethylene film. The spectrum of nitrobenzene // J. Mol. Struct. — 1983. — V. 101, N 3—4. — P. 262—269.
594. **Radziszewski J.G., Michl J.** Symmetry assignment of vibrations in antracene, phenazine, and acridine from infrared dichroism in stretched polyethylene // J. Chem. Phys. — 1985. — V. 82, N 8. — P. 3527—3533.
595. **Michl J., Thulstrup E.W.** Ultraviolet and infrared linear dichroism: Polarized light as a probe of molecular and electronic structure // Acc. Chem. Res. — 1987. — V. 20, N 1. — P. 192—199.

596. **Radziszewski J.G., Arrington C.A., Downing J.W. et al.** Vibrational transition moment directions in medium-size molecules: Experiment and theory // J. Mol. Struct. (Theochem). — 1988. — V. 163, N 1. — P. 191—206.

597. **Spanget-Larsen J., Fink N.** Molecular symmetry of 2,5-dimethyl-1,6,6aλ^4-trithiapentalene. Infrared linear dichroism in stretched polyethylene // J. Phys. Chem. — 1990. — V. 94, N 22. — P. 8423—8425.

598. **Belhakem M., Jordanov B.** FTIR linear dichroic spectra of substances dissolved and oriented in a nematic liquid crystal // J. Mol. Struct. — 1990. — V. 218, N 3. — P. 309—314.

599. **Зырянов В.Я., Эпштейн В.Ш.** Измерение показателей преломления жидкого кристалла с использованием перестраиваемого источника когерентного инфракрасного излучения // ПТЭ — 1987. — Т. 2. — С. 164—166.

600. **Wu S.T., Lim K.C.** Absorption and scattering measurements of nematic liquid crystals // Appl. Opt. — 1987. — V. 26, N 6. — P. 1722—1729.

601. **Emsley J.W., Lindon J.C., Luckhurst G.R.** Chain ordering in the nematic mesophase of 4-cyano-4′-n-pentylbiphenyl // Mol. Phys. — 1975. — V. 30, N 6. — P. 1913—1916.

602. **Janossy I., Bata L.** Study of elastic properties near a nematic — smectic-A transition // Acta Phys. Polon. A. — 1978. — V. 54, N 5. — P. 643—648.

603. **Buka A., De Jeu W.** Diamagnetism and orientational order of nematic liquid crystals // J. de Phys. (Fr.). — 1982. — V. 43, N 2. — P. 361—368.

604. **Слэтер Дж.** Диэлектрики, полупроводники, металлы. — М.: Мир, 1969. — 648 с.

605. **Борн М., Вольф Э.** Основы оптики. — М.: Наука, 1970. — 856 с.

606. **Matsui A. Ishii Ya.** Optical properties of antracene single crystal // J. Phys. Soc. Jap. — 1967. — V. 23, N 3. — P. 581—590.

607. **Bergstresser T.K., Rubloff G.W.** Local-field effects in the optical properties of solids: The far-ultraviolet spectra of ionic crystals // Phys. Rev. Lett. — 1973. — V. 30, N 17. — P. 794—797.

608. **Li D., Velasaques S., Schnatterly S.E.** Local-field effects and forbidden transitions in C_{60} solid thin films // Phys. Rev. B. — 1994. — V. 49, N 4. — P. 2969—2971.

609. **Kurosava T.** Polarization waves in solids // J. Phys. Soc. Jap. — 1961. — V. 16, N 7. — P. 1298—1308.

610. **Mahan G.D.** Davidov splitting in antracene // J. Chem. Phys. — 1964. — V. 41, N 9. — P. 2930—2933.

611. **Агранович В.М.** Теория экситонов. — М.: Наука, 1968. — 384 с.

612. **Fano U.** Normal modes of a lattice of oscillators with many resonances and dipolar coupling // Phys. Rev. — 1960. — V. 118, N 2. — P. 451—455.

613. **Kingsley J.D., Mahan G.D., Kravitz L.S.** Backbround polarization corrections to the Davidov splitting of phosphate vibrations // J. Chem. Phys. — 1968. — V. 49, N 10. — P. 4610—4617.

614. **Frech R., Decius J.C.** Dipolar coupling and molecular vibrations in crystals // J. Chem. Phys. — 1971. — V. 54, N 6. — P. 2374—2384.

615. **Лисица М.П., Яремко А.М.** Резонанс Ферми. — Киев: Наук. думка, 1984. — 263 с.

616. **Barker A.S., Hopfield J.J.** Coupled-optical-phonon-mode theory of the infrared dispersion in $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ and $KTaO_3$ // Phys. Rev. — 1964. — V. 135, N 6. — P. 1732—1737.

617. **Dumas G.G., Jaffrain J.M., Chedin M.-P.** Fonction dielectrique complete d'un cristal moleculaire: polarisabilite moleculaire et absorption infrarouge // Mol. Cryst. — Liq. Cryst.B. — 1990. — V. 180, N 3—4. — P. 425—453.

618. **De Voe H.** Optical properties of molecular aggregates. 1. Classical model of electronic absorption and refraction // J. Chem. Phys. — 1964. — V. 41, N 2. — P. 393—400.

619. **De Voe H.** Optical properties of molecular aggregates. 2.Classical theory of refraction, absorption and optical activity of solutions and crystals // J. Chem. Phys. — 1965. — V. 43, N 9. — P. 3199—3208.

620. **Applequist J., Sundberg P., Olson M.P., Weiss L.C.** A normal mode treatment of optical properties of a classical coupled dipole oscillator system with Lorentzian band shapes // J. Chem. Phys. — 1979. — V. 70, N 3. — P. 1240—1246.

621. **Keller D., Bustamante C.** Theory of the interaction of light with large inhomogeneous molecular aggregates. 1. Absorption // J. Chem. Phys. — 1986. — V. 84, N 6. — P. 2961—2971.

622. **Tournilhac F., Blinov L.M., Simon J., Yablonsky S.V.** Ferroelectric liquid crystals from achiral molecules // Nature. — 1992. — V. 359. — P. 621—623.

623. **Kirov N., Sabeva M., Ratajczak H.** Orientational order parameter S_2 of some 4-cyano-4′-n-alkylbiphenyls and 4-cyano-4′-n-alkoxybiphenyls // Adv. Mol. Relax. Interact. Proc. — 1982. — V. 22, N 3. — P. 145—158.

624. **Shilov S.V., Skupin H., Kremer F. et al.** Segmental orientation and mobility of ferroelectric liquid crystal polymers // Liq. Cryst. — 1997. — V. 22, N 2. — P. 203—210.

625. **Blinov L.M., Palto S.P., Yudin S.G.** Stark spectroscopic technique for probing the local field in dielectric Langmuir-Blodgett films // J. Mol. Electr. — 1989. — V. 5, N 1. — P. 45—51.

626. **Blinov L.M., Palto S.T., Udal'yev A.A., Yudin S.G.** Measurements of local fields of molecular dipoles in Langmuir — Blodgett films // Thin Sol. Films. — 1989. — V. 179, N 3. — P. 351—357.

627. **Шаганов И.И., Либов В.С.** Влияние оптической поляризации на интенсивности и частоты спектра кристалла фторапатита кальция в области внутренних колебаний иона PO_4^{3-} // Опт. и спектр. — 1974. — Т. 37, № 1. — С. 103—108.

628. **Фано У., Купер Дж.** Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах. — М.: Наука, 1972. — 200 с.
629. **Evans J.C., Wright N.** A peculiar effect in the infrared spectra of certain molecules // Spectrochimica Acta. — 1960. — V. 16, N 2. — P. 352—357.
630. **Evans J.C.** Further studies of unusual effects in the infrared spectra of certain molecules // Spectrochimica Acta. — 1960. — V. 16, N 6. — P. 994—1000.
631. **Fujita K., Kimura M.** Band shapes of Fermi resonance spectra // Mol. Phys. — 1980. — V. 41, N 5. — P. 1203—1210.
632. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры молекул. — М.: Изд-во иностр. лит., 1957. — 444 с.
633. **Cochran W.** Crystal stability and the theory of ferroelectricity // Adv. Phys. — 1960. — V. 9, N 4. — P. 387—423.
634. **Cochran W.** Crystal stability and the theory of ferroelectricity. Part II. Piezoelectric crystals // Adv. Phys. — 1961. — V. 10, N 4. — P. 401—420.
635. **Bower D.I., Maddams W.F.** The Vibrational Spectroscopy of Polymers. — Cambridge: Cambridge University Press, 1989. — 326 p.
636. **Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.Н., Гаврилко Т.А.** ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. — Киев: Наук. думка, 1989. — 160 с.
637. **Blinov L.M., Lobko T.A., Ostrovskii B.I. et al.** Smectic layering in polyphilic liquid crystals: X-ray diffraction and infra-red dichroism study // J. de Phys. II (Fr.). — 1993. — V. 3, N 7. — P. 1121—1139.
638. **Prost J., Bruinsma R., Tournilhac F.** Theory of longitudinal ferroelectric smectics // J. de Phys. II (Fr.). — 1994. — V. 4, N 1. — P. 169—187.
639. **Гинзбург В.Л.** Теория сегнетоэлектрических явлений // УФН. — 1949. — Т. 38, № 4. — С. 490—525.
640. **Гинзбург В.Л.** Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектричества // ФТТ. — 1960. — Т. 2, № 6. — С. 2031—2043.
641. **Гинзбург В.Л.** Несколько замечаний о сегнетоэлектричестве, мягких модах и родственных вопросах // Труды ФИАН. — 1987. — Т. 180. — С. 3—19.
642. **Sage I., Chaplin D.** Low refractive index liquid crystals for integrated optics // Electron. Lett. — 1987. — V. 23, N 22. — P. 1192—1193.
643. **Wu S.T.** Infrared properties of nematic liquid crystals: an overwiew // Opt. Eng. — 1987. — V. 26, N 1. — P. 120—125.
644. **Maclennan J.E., Clark N.A., Hundschy M.A., Meadows M.R.** Director orientation in chevron surface-stabilized ferroelectric liquid crystal sells. Verification of orientational binding at the chevron interface using visible polarized light transmission spectroscopy // Liq. Cryst. — 1990. — V. 7, N 6. — P. 753—785.

645. **Lim K.C., Margerum J.D., Lackner A.M.** Millimeter liquid crystal modulator // Appl. Phys. Lett. — 1993. — V. 62, N 15. — P. 1065—1067.
646. **Akahane T., Haschimoto T., Tako T.** Interference method using polychromatic light for determination of refractive indices and birefringence of liquid crystals // Jap. J. Appl. Phys. — 1980. — V. 19, N 7. — P. 1419—1420.
647. **Kohler A.E.** Eine neue methode zur ermittlung der doppelbrechung sowie deren dispersion und temperaturabhangigkeit bei flussigkristallen substanzen // Z. Phys. Chem. Leipzig. — 1986. — V. 267, N 3. — P. 545—555.
648. **Chenault D.B., Chipman R.A., Johnson K.M., Doroski D.** Infrared linear diattenuation and birefringence spectra of ferroelectric liquid crystals // Opt. Lett. — 1992. — V. 17, N 6. — P. 447—449.
649. **Yamaguchi R., Sato S.** Dispersion properties of refractive indices of nematic liquid crystals // Electron. Communs. Jap. — 1989. — V. 72, N 6. — P. 108—115.
650. **Warenghem M., Grover C.P.** Dispersion curve measurement using Talbot bands // Rev. Phys. Appl. — 1988. — V. 23, N 6. — P. 1169—1178.
651. **Warenghem M., Joly G.** Liquid crystal refractive indices behavior versus wavelength and temperature // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1991. — V. 207. — P. 205—218.
652. **Mattoussi H.** New procedure for measuring refractive indices of uniaxial media in the I.R. spectrum // J. de Phys. II (Fr.). — 1992. — V. 2, N 7. — P. 1401—1410.
653. **Mattoussi H., Srinivasarao M., Kaatz P.G., Berry G.C.** Birefringence and dispersion of uniaxial media // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1992. — V. 223. — P. 69—84.
654. **Mattoussi H., Srinivasarao M., Kaatz P.G., Berry G.C.** Refractive indices dispersion and order of lyotropic liquid crystal polymers // Macromolecules. — 1992. — V. 25, N 1. — P. 2860—2868.
655. **Abdulhalim I.** Dispersion relations for the refractive indices and effective birefringence of liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1991. — V. 197. — P. 103—108.
656. **Santin Filho O., Amaral L.Q.** Birefringence dispersion and inversion in lyotropic liquid crystals // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97, N 47. — P. 12107—12109.
657. **Abdoh M.M., Srinivasa N., Snivaprakash N.C., Prasad J.S.** Orientational order in the nematogenic homologous series trans-4-alkyl-(4′-cyanophenyl)-cyclohexane // J. Chem. Phys. — 1982. — V. 77, N 5. — P. 2570—2576.
658. **Frech C.B., Fung B.M., Schadt M.** Orientational ordering of phenylcyclohexane-based liquid crystals determined from carbon-13 2D N.M.R. spectroscopy // Proc. SPIE. — 1989. — V. 1080. — P. 215—226.
659. **McClain W.M.** Excited state symmetry assignment through polarized two-photon absorption studies of fluids // J. Chem. Phys. — 1971. — V. 55, N 6. — P. 2789—2796.

660. **McClain W.H.** Polarization of two-photon excited fluorescence // J. Chem. Phys. — 1973. — V. 58, N 1. — P. 324—326.
661. **Сущинский М.М.** Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. — М: Наука, 1969. — 576 с.
662. **Eckhard G., Wagner W.G.** On the calculation of absolute Raman scattering cross sections from Raman scattering coefficients // J .Mol. Spectr. — 1966. — V. 19, N 4. — P. 407—411.
663. **Nestor J.K., Lippincott E.R.** The effect of the internal field on Raman scattering cross section // J. Raman Spect. — 1973. — V. 1, N 3. — P. 305—318.
664. **Тю Н.С.** Применимость теории Руссе — Кастлера в комбинационном рассеянии света на внешних колебаниях молекулярных кристаллов // Журн. прикл. спектр. — 1980. — Т. 32, № 4. — С. 718—724.
665. **Ovander L.N., Pashkevich Yu.G., Tyu N.S.** Local-field effect on Raman light scattering in molecular crystals // J. Mol. Struct. — 1980. — V. 61, N 2. — P. 215—220.
666. **Овандер Л.Н., Пашкевич Ю.Г., Тю Н.С.** Теория экситонов Френкеля и метод действующего поля // Опт. и спектр. — 1981. — Т. 50, № 6. — С. 1129—1136.
667. **Овандер Л.Н., Пашкевич Ю.Г., Тю Н.С.** Метод действующего поля и комбинационное рассеяние света на внутримолекулярных колебаниях // Опт. и спектр. — 1981. — Т. 51, № 5. — С. 816—822.
668. **Горкунов М.В., Рязанов М.И.** О влиянии локального поля на комбинационное рассеяние света в одноосном кристалле // ЖЭТФ. — 1997. — Т. 112, № 1. — С. 180—191.
669. **Шабанов В.Ф., Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Спиридонов В.П.** Спектроскопия комбинационного рассеяния нематических жидких кристаллов.— Красноярск, 1978. — 48 с. — (Препр. ИФ СО АН СССР; № 79Ф).
670. **Labrune G., Bresse M.** Refractive indices of p-methoxy-p′-pentyl-diphenylacetylene in nematic phase // Comp. Rend. Acad. Sci. B. — 1973. — V. 276, N 15. — P. 647—650.
671. **Аверьянов Е.М., Вайткявичюс А., Корец А.Я. и др.** Изучение ориентационно-статистических свойств жидких кристаллов класса толанов оптическими методами. — Красноярск, 1978. — 40 с. — (Препр. ИФ СО АН СССР; № 88Ф).
672. **Аверьянов Е.М.** Оптическая анизотропия одноосных жидких кристаллов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Красноярск, 1979. — 146 с.
673. **Dalmolen L.D.P., Picken S.J., De Jong A.F., De Jeu W.H.** The order parameters $\langle P_2 \rangle$ and $\langle P_4 \rangle$ in nematic p-alkyl-p′-cyanobiphenyls: Polarized Raman measurements and the influence of molecular association // J. de Phys.(Fr.). — 1985. — V. 46, N 8. — P. 1443—1449.

674. **Kozielski M., Bauman D., Drozdowski M., Salamon Z.** The study of the gest host effect in thin aligned liquid crystal film by Raman spectroscopy // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1987. — V. 142, N 1. — P. 1—14.
675. **Heger J.P.** Raman scattering: Measurements of depolarization ratios and order parameters in an oriented nematic mesophase // J. de Phys.(Fr.).Lett. — 1975. — V. 36, N 9. — P. L-209—L-212.
676. **Zhu Ziying, He Dajun, Liu Chunyi, Hong Xijun.** Determination of the order parameters of liquid crystals from their Raman spectra // Wuli, Physics. — 1985. — V. 14, N 6. — P. 370—371.
677. **Dalmolen L.D.P., Egberts E., De Jeu W.H.** Order parameters of a nematic liquid crystal with low optical anisotropy as determined by depolarized Raman scattering // J. de Phys.(Fr.). — 1984. — V. 45, N 1. — P. 129—135.
678. **Zhou Yixin, Huang Tao.** Study on liquid crystal 4-n-hexylbenzoic acid-4′- cyanophenyl ester by Raman spectra // Chin. J. Lasers. — 1988. — V. 15, N 12. — P. 715—718.
679. **Madhusudana N.V., Pratibha R.** Elasticity and orientational order in some cyanobiphenyls. Pt IV. Reanalysis of the data // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1982. — V. 89, N 3—4. — P. 249—257.
680. **Kobinata S., Kobayashi T., Yoshida H. et al.** Molecular conformation and orientational order in nCB liquid crystals // J. Mol. Struct. — 1986. — V. 146, N 2. — P. 373—382.
681. **Kobayashi T., Yoshida H., Chandani A.D.L. et al.** Molecular ordering in liquid crystals and the effect of end-chains on the even-odd effect // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1986. — V. 136, N 1—2. — P. 267—279.
682. **Heynderickx I., Broer D.J., Van der Boom H., Teesselink W.J.D.** Liquid-crystalline ordering in polymeric networks as studied by polarized Raman scattering // J. Polym. Sci., Pt. B: Polym. Phys. — 1992. — V. 30, N 1. — P. 215—220.
683. **Беляев В.В., Иванов С.А.** Влияние величины и формы алкильных заместителей на вязкоупругие характеристики 4-алкил-4′-алкокситоланов // Кристаллография. — 1992. — Т. 37, N 1. — С. 227—245.
684. **Priest R.G.** Theory of the Frank elastic constants of nematic liquid crystals // Phys. Rev. A. — 1973. — V. 7, N 1. — P. 720—726.
685. **Poniewerski A., Stecki J.** Statistical theory of the elastic constants of nematic liquid crystals // Mol. Phys. — 1979. — V. 38, N 6. — P. 1931—1940.
686. **Govers E., Vertogen G.** The elastic constants of nematics // Liq. Cryst. — 1989. — V. 5, N 1. — P. 323—326.
687. **Pardowitz I., Hess S.** Elastic coefficients of nematic liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1982. — V. 76, N 3. — P. 1485—1489.
688. **Leenhouts F., Roebers H.J., Dekker A.J., Jonker J.J.** Relation between elasticity and molecular structure of nematic liquid crystals // J. de Phys.(Fr.), Colloq. C3. — 1979. — V. 40, N 4. — P. C3-291—C3-297.

689. **Leenhouts F., Dekker A.J., De Jeu W.H.** Molecular structure and elastic constants of nematic liquid crystals // Phys.Lett.A. — 1979. — V. 72, N 2. — P. 155—158.

690. **Leenhouts F., Dekker A.J.** Elastic constants of nematic liquid crystalline Schiff's bases // J.Chem.Phys. — 1981. — V. 74, N 3. — P. 1956—1965.

691. **Kuzma M.R., Allender D.W.** Mean-field study of molecular tilt in uniaxial liquid-crystalline phases // Phys. Rev.A. — 1982. — V. 25, N 5. — P. 2793—2799.

692. **Герасимов А.А., Лисецкий Л.Н.** О соотношении между параметрами ориентационного порядка в одноосной нематической фазе // ФТТ. — 1983. — Т. 25, № 9. — С. 2871—2873.

693. **Feng K., Woo C.-W., Sheng P.** Anisotropic steric effects and negative $\langle P_4 \rangle$ in nematic liquid crystals // Phys.Rev.A. — 1983. — V. 28, N 3. — P. 1587—1595.

694. **Sidir M., Farhi R.** On the determination of orientational order parameters in liquid crystals from Raman scattering: 9CB revisited // Liq. Cryst. — 1995. — V. 19, N 5. — P. 573—579.

695. **Pisken S.J., Van Gunsteren W.F., Van Duijnen P.Th., De Jeu W.H.** A molecular dynamic study of 4-n-pentyl-4′-cyanobipheny // Mol. Phys. — 1989. — V. 6, N 3. — P. 357—371.

696. **Osipov M.A., Terentjev E.M.** Rotational diffusion and rheological properties of liquid crystals // Z.Naturforsch. — 1988. — Bd 44a, N 4. — P. 785—792.

697. **Wu S.-T., Wu C.-S.** Experimental confirmation of the Osipov — Terentjev theory on the viscosity of nematic liquid crystals // Phys.Rev.A. — 1990. — V. 42, N 4. — P. 2219—2227.

698. **Конингстайн И.А.** Введение в теорию комбинационного рассеяния света. — М.: Мир, 1975. — 192 с.

699. **Nakajima Y., Yoshida H., Kobinata S., Maeda S.** Determination of order parameters in liquid crystal by resonance Raman method: MBBA as probed by β-carotene // J.Phys.Soc.Jap. — 1980. — V. 49, N 3. — P. 1140—1146.

700. **Yoshida H., Nakajima Y., Kobinata S., Maeda S.** Determination of order parameters in liquid crystal by resonance Raman method; 5CB as probed by β-carotene // J.Phys.Soc.Jap. — 1981. — V. 50, N 10. — P. 3525—3528.

701. **Kobinata S., Nakajima Y., Yoshida H., Maeda S.** The order parameters of some nematic liquid crystals measured by the resonance Raman effect and its relevance to the nematic — isotropic phase transition // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 66, N 1—2. — P. 67—74.

702. **Kobinata S., Yoshida H., Maeda S.** On a characteristic of nematic — isotropic phase transition // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1983. — V. 99, N 1—4. — P. 139—144.

703. **Яковенко С.Е., Игнатович Р.Р., Минько А.А.** Определение параметров порядка нематического жидкого кристалла по спектрам резонансного КР // Журн. прикл. спектр. — 1989. — Т. 51, № 6. — С. 938—944.

704. **Яковенко С.Е., Игнатович Р.Р.** Исследование ориентационной упорядоченности и анизотропии локального поля нематического жидкого кристалла по спектрам резонансного КР // Журн. прикл. спектр. — 1990. — Т. 53, № 3. — С. 437—443.

705. **Ахманов С.А., Коротеев Н.И.** Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. Активная спектроскопия рассеяния света. — М.: Наука. — 1981. — 544 с.

706. **Асланян Л.С., Петросян А.А., Саркисян Г.К., Чилингарян Ю.С.** Определение высших моментов функции распределения молекул ЖК методом активной спектроскопии гиперкомбинационного рассеяния света // Журн. прикл. спектр. — 1984. — Т. 40, № 3. — С. 422—425.

707. **Гайсенок В.А., Саржевский А.М.** Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. — Минск: Университетское. — 1986. — 320 с.

708. **Michl J., Thulstrup E.W.** Spectroscopy with Polarized Light. Solute Alignment by Photoselection, in Liquid Crystals, Polymers and Membranes. — Deerfield Beach: VCH Publishers, Florida. — 1986. — 576 p.

709. **Samori B., Thulstrup E.W. (eds.).** Polarized Spectroscopy of Ordered Systems // Proc. of NATO Advanced Study Institute. — Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., Holland. — 1988. — 578 p.

710. **Ильчишин И.П., Тихонов Е.А.** Особенности спектров поглощения и флуоресценции растворов полиметиновых красителей в ориентированных жидких кристаллах // Укр. физ. журн. — 1980. — Т. 25, № 3. — С. 1257—1262.

711. **Аржеухова Н.В., Либов В.С.** Изучение влияния межмолекулярных взаимодействий на формирование электронных спектров примесных нематических жидких кристаллов методом эффективного поля // Тез. докл. VI Междунар. конф. соц. стран по ЖК. — Тбилиси, 1981. — Т. 1. — С. 41—42.

712. **Bauman D., Skibinski A., Stolarski R.** The spectral properties of new types of fluorescence dyes in nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1986. — V. 138. — P. 367—378.

713. **Averyanov E.M., Gunyakov V.A.** Spectral peculiarities of polarized luminescence and orientational statistics of solute molecules in nematic matrix // 13^{th} Int.Liq. Cryst.Conf. — Vancouver, Canada, 1990. — V. 2. — P. 222.

714. **Martinski T., Mukowska E., Bauman D.** Spectral properties of fluorescent dyes in nematic liquid crystals // J. Mol. Struct. — 1994. — V. 325, N 1. — P. 161—167.

715. **Thulstrup E.W., Michl J.** Stretched polyethylene as a solvent for optical spectroscopy // Acta Phys. Polon. A. — 1987. — V. 71, N 5. — P. 839—850.

716. **Yoshida H., Kani R., Hayase S., Horie K.** Polarized fluorescence measurements of poly[[(*m*-hydroxyphenyl)butyl]silane] oriented by the Langmuir-Blodgett technique // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97, N 20. — P. 5370—5474.

717. **Kani R., Yoshida H., Nakano Y. et al.** Highly oriented polysilane films prepared by the Langmuir-Blodgett technique // LANGMUIR. — 1993. — V. 9, N 11. — P. 3045—3049.

718. **Данилов В.В., Мазуренко Ю.Т., Савельев Д.Д.** Перенос энергии электронного возбуждения в жидком кристалле // Опт. и спектр. — 1984. — Т. 57, № 4. — С. 748—750.

719. **Данилов В.В., Савельев Д.А.** Некоторые аспекты использования люминесцентных методов в оптике жидких кристаллов // Труды Гос. оптич. ин-та. — 1986. — Т. 60. — С. 31—43.

720. **Данилов В.В.** Некоторые проблемы фотодинамики жидкокристаллических систем // Опт. журн. — 1993. — № 7. — С. 8—19.

721. **Ikeda T., Kurihara S., Takuze S.** Persistence of ordering in 4-n-pentyl-4′-cyanobiphenyl above the nematic — isotropic transition as detected by picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy // Liq. Cryst. — 1990. — V. 7, N 5. — P. 749—752.

722. **Johansson L.B.-A.** Order parameters of fluorophores in ground and excited states. Probe molecules in a lyotropic liquid crystals // Chem. Phys. Lett. — 1985. — V. 118, N 5. — P. 516—521.

723. **Davidsson A., Johansson L.B.-A.** Electrochromism of fluorescent probes. Polarizabilities and order parameters in ground and excited states // Mol. Phys. — 1986. — V. 57, N 2. — P. 295—302.

724. **Johansson L.B.-A., Lindblom G.** Application of time-resolved fluorescence in the study of lipid aggregates. 2. Motion and order of probes in an aligned lyotropic nematic phase // Liq. Cryst. — 1986. — V. 1, N 1. — P. 53—62.

725. **Johansson L.B.-A., Molotkovsky J.G., Bergelson L.D.** Fluorescence and absorption properties of perylenyl and perylenoyl probe molecules in solvents and liquid crystals // J. Am. Chem. Soc. — 1987. — V. 109, N 24. — P. 7374—7381.

726. **Fisz J.J.** Fluorescence depolarization in macroscopically ordered uniaxial molecular samples. Pt 1. // Chem.Phys. — 1985. — V. 99, N 1. — P. 177—191.

727. **Fisz J.J.** Fluorescence depolarization in macroscopically ordered uniaxial molecular samples. Pt 2. The ground- and excited-state interactions of fluorofores with ordered environment. A discussion of the published experimental data // Chem. Phys. — 1989. — V. 132, N 2. — P. 303—314.

728. **Барадулин Д.В., Кизель В.А., Склярук В.А., Топтыгин Д.Д.** Спектральные и кинетические свойства примесных жидких кристаллов при наличии переноса энергии электронного возбуждения // ЖЭТФ. — 1989. — Т. 95, № 4. — С. 1302—1310.

729. **Bauer G., Stieb A., Meier G.** Polarized fluorescence of dyes oriented in room temperature nematic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1973. — V. 22, N 3—4. — P. 261—269.

730. **Dolganov V.K., Bolotin B.M.** Determination of the molecular arrangement in liquid crystals by polarization of fluorescence // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1978. — V. 47, N 1—2. — P. 179—184.

731. **Bauman D., Morison H., Wolarz E.** Orientational behaviour of the guest-host systems in the smectic A and nematic phases // Acta Phys. Polon. A. — 1992. — V. 81, N 4—5. — P. 559—570.

732. **Levine Y.K., Van Ginkel G.** Molecular dynamics in liquid-crystalline systems studied by fluorescence depolarization techniques // Ref. 14. — Ch. 22. — P. 537—571.

733. **Arcioni A., Tarroni R., Zannoni C.** Can $\langle P_4 \rangle$ be obtained from fluorescence depolarization in liquid crystals? I. Rodlike molecules // Il Nuovo Cimento. — 1988. — V. 10D, N 11. — P. 1409—1426.

734. **Arcioni A., Tarroni R., Zannoni C.** Can $\langle P_4 \rangle$ be obtained from fluorescence depolarization in nematics? 2. Disclike probes // Liq. Cryst. — 1989. — V. 6, N 1. — P. 63—74.

735. **Reiser D., Laubereau A.** Effect of electronic excitation on ultrafast rotational motion of dye molecules // Chem. Phys. Lett. — 1982. — V. 92, N 3. — P. 297—301.

736. **Cross A.J., Waldeck D.H., Fleming G.R.** Time resolved polarization spectroscopy: level kinetics and rotational diffusion // J. Chem. Phys. — 1983. — V. 78, N 11. — P. 6455—6467.

737. **Meyers A.B., Hochstrasser R.M.** Comparison of four-wave mixing techniques for studying orientational relaxation // IEEE J. Quant. Electr. — 1986. — V. QE-22, N 8. — P. 1482—1492.

738. **Ferrarini A., Nordio P.L., Moro G.J.** Diffusion models for molecular motion in uniaxial mesophases // Ref. 14. — Ch. 3. — P. 41—69.

739. **Zannoni C.** A theory of time dependent fluorescence depolarization in liquid crystals // Mol. Phys. — 1979. — V. 38, N 6. — P. 1813—1827.

740. **Szabo A.** Theory of polarized fluorescent emission in uniaxial liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1980. — V. 72, N 8. — P. 4620—4626.

741. **Dozov I., Penchev I.** Effect of the rotational depolarization in fluorescent measurements of the nematic order parameters // J. of Luminescence. — 1980. — V. 22, N 1. — P. 69—78.

742. **Johansson L.B.-A., Lindblom G.** Orientation and mobility of molecules in membranes studied by polarized light spectroscopy // Quart. Rev. Biophys.— 1980. — V. 13, N 1. — P. 63—118.

743. **Van Langen H., Van Ginkel G., Levine Y.K.** On the model-independent determination of $\langle P_4 \rangle$ from time- and angle-resolved fluorescence depolarization on macroscopically oriented lipid multibilayer systems // Chem. Phys. — 1989. — V. 130, N 2. — P. 271—278.

744. **Arcioni A., Tarroni R., Zannoni C.** Reliability of parameters obtained from time-resolved fluorescence polarization in macroscopically isotropic liquid crystals and membrane vesicles // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1991. — V. 87, N 15. — P. 2457—2466.

745. **Fisz J.J.** Fluorescence depolarization in macroscopically ordered uniaxial molecular samples. Pt 3. Multifractional distribution of fluorophores in lyotropic liquid crystals. Two kinds of ground-state order parameters // Chem. Phys. — 1989. — V. 132, N 2. — P. 315—329.

746. **Toptygin D., Svobodova J., Konopasek I., Brand L.** Fluorescence decay and depolarization in membranes // J. Chem. Phys. — 1992. — V. 96, N 11. — P. 7919—7930.

747. **Toptygin D., Svobodova J., Konopasek I., Brand L.** Fluorescence decay and depolarization of probes in membranes // Proc. SPIE. — 1992. — V. 1640. — P. 739—751.

748. **Toptygin D., Brand L.** Fluorescence decay of DPH in lipid membranes: influence of the external refractive index // Biophis. Chem. — 1993. — V. 48, N 1. — P. 205—220.

749. **Nobbs J.H., Bower D.I., Ward I.M.** A study of the orientations of fluorescent molecules incorporated in uniaxially oriented poly(ethylene terephtalate) tapes // Polymer. — 1974. — V. 15, N 5. — P. 287—300.

750. **Рубинов А.Н., Томин В.И.** Спектральные свойства жидких полярных растворов в условиях динамического неоднородного ориентационного уширения // Журн. прикл. спектр. — 1983. — Т. 38, № 1. — С. 42—61.

751. **Лакович Дж.** Основы флуоресцентной спектроскопии. — М.: Мир, 1986. — 496 с.

752. **Dozov I., Kirov N., Fontana M. et al.** Temperature dependence of the molecular reorientational dynamics in nematic and isotropic EBBA and 5CB by fluorescent probe depolarization spectroscopy // Liq. Cryst. — 1989. — V. 4, N 3. — P. 241—252.

753. **Yoshida H., Kobinata S., Maeda S.** A study of orientational characteristics of nematics by means of polarized fluorescence // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1985. — V. 131, N 1—2. — P. 209—216.

754. **Игнатович Р.Р., Минько А.А., Рачкевич В.С., Яковенко С.Е.** Изучение ориентационной релаксации молекул нематических жидких кристаллов с помощью поляризованной флуоресценции и резонансного КР // Опт. и спектр. — 1991. — Т. 70, № 6. — С. 1248—1252.

755. **Rachkevich V.S., Yakovenko S.E., Pelzl J.** Optical study of molecular orientational relaxation in liquid crystals // Mol. Cryst.—Liq. Cryst. — 1992. — V. 212, N 1—2. — P. 45—60.

756. **Toda K., Nagaura S., Watanabe T. et al.** The polarization spectra of azo dyes in oriented nematic liquid crystals // Nippon Kagaku Kaishi. — 1975. — V. 3. — P. 459—462.

757. **Cognard J., Hieu Phan T.** The use of azo dyes in guest-host displays // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1981. — V. 68, N 3—4. — P. 207—229.

758. **Мелищук М.В., Тихонов Е.А., Шпак М.Т.** Тонкая структура в вибронных спектрах флуоресценции полиметиновых красителей // Опт. и спектр. — 1981. — Т. 51, № 6. — С. 1002—1007.

759. **Luckhurst G.R., Yeates R.** Orientational order of a spin probe dissolved in nematic liquid crystals // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 2. — 1976. — V. 72, N 4. — P. 996—1009.

760. **Fontana M.P.** Raman and IR fluctuation spectroscopy of liquid crystals // Ref. 14. — Ch. 16. — P. 403—430.

761. **Samori B.** Distortion of a cubic molecule in a liquid crystal by dichroic techniques // J.Phys.Chem. — 1979. — V. 83, N 3. — P. 375—378.

762. **Snijder J.G., De Lange C.A., Burnell E.E.** On the orientation mechanism of small molecules in liquid-crystalline environments // Israel J. Chem. — 1983. — V. 23, N 2. — P. 269—281.

763. **De Lange C.A., Snijder J.G., Burnell E.E.** On the orientation of small molecules in anisotropic solvents // Ref. 8. — Ch. 8. — P. 181—205.

764. **Frey A., Ernst R.R.** Deformation and orientation of solute molecules in nematic phases // Chem. Phys. Lett. — 1977. — V. 49, N 1. — P. 75—79.

765. **Amanzi A., Berili P.L., Chidichimo P., Veracini C.A.** Proton magnetic resonance spectrum of hexametilenetetramine (HMTA) in oriented mesophase // Chem. Phys. Lett. — 1976. — V. 44, N 1. — P. 110—112.

766. **Johansson L.B.-A., Wikander G., Lindblom G.** Linear dichroism of molecules with cubic symmetry// Chem. Phys. — 1987. — V. 112, N 3. — P. 373—378.

767. **Snyder L.S., Meiboom S.** NMR of tetrahedral molecules in a nematic solvent // J. Chem. Phys. — 1966. — V. 44, N 10. — P. 4057—4058.

768. **Montana A.J., Dailey B.P.** NMR studies of spherical molecules dissolved in smectic liquid crystal solvents // J. Magn. Reson. — 1976. — V. 22, N 1. — P. 117—124.

769. **Ader R., Loewenshtein A.** Nuclear magnetic resonance spectra of deuterated methanes and 2,2-dimethyl-propane in nematic liquid crystals // Mol. Phys. — 1972. — V. 24, N 2. — P. 455—457.

770. **Ader R., Loewenshtein A.** Proton and deuterium magnetic resonance of methanes, silanes and GeH_3D dissolved in hematic liquid crystals. Pt 1. Experimental results // Mol. Phys. — 1975. — V. 30, N 1. — P. 199—208.

771. **Burnell E.E., De Lange C.A.** ^1H and ^2H NMR of methanes partially oriented in liquid-crystal-phases: separation of rigid and nonrigid molecular effects // J. Chem. Phys. — 1982. — V. 76, N 7. — P. 3474—3479.

772. **Loewenshtein A.** Relaxation times, diffusion coefficients and high frequency NMR measurements of methane dissolved in MBBA // Chem. Phys. Lett. — 1976. — V. 38, N 3. — P. 543—546.

773. **Diehl P., Bosinger H., Zimmermann H.** The r_α structure of [1-^{13}C]-benzene by NMR of oriented molecules, a study of the possible precision and of solvent effects // J. Magn. Reson. — 1979. — V. 33, N 1. — P. 113—126.

774. **Wei I.Y., Johnson C.S.** NMR spectra of pseudotetrahedral molecules dissolved in a nematic liquid-crystal mixture // J. Magn. Reson. — 1976. — V. 25, N 2. — P. 259—264.

775. **Шахатуни А.Г., Паносян Г.А., Мстиславский В.И., Сергеев Н.М.** Зависимость деформаций растворенных в ЖК молекул от параметра порядка // Тез. докл. 6-й Всесоюз. конф. по ЖК. — Чернигов, 1988. — Т. 3. — С. 323.

776. **Bailey D., Buckingham A.D., Fujiwara F., Reeves L.W.** High resolution nuclear magnetic resonance spectra of teterahedral molecules and ions in anisotropic invironments // J. Magn. Reson. — 1975. — V. 18, N 2. — P. 344—357.

777. **Persson N.-O., Lindman B.** ^{2}H and ^{14}N NMR studies of amphiphilic liquid crystals. Effects of solubilization, electrolyte, and temperature on water orientation // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1977. — V. 38, N 1—4. — P. 327—344.

778. **Radley K., Trasey A.S.** Binding interactions of tetrahedral ions in aqueous surfactant solutions // J. Phys. Chem. — 1985. — V. 89, N 12. — P. 2657—2661.

779. **Яковенко С.Е., Пташников Ю.Л., Науменко В.И., Минько А.А.** Измерение анизотропии локального поля нематических жидких кристаллов // Журн. прикл. спектр. — 1983. — Т. 39, № 1. — С. 106—109.

780. **Минько А.А., Науменко В.И., Яковенко С.Е.** Влияние ориентационных и индукционных взаимодействий на дихроизм ИК-поглощения в НЖК // Журн. прикл. спектр. — 1986. — Т. 44, № 1. — С. 82—87.

781. **Минько А.А., Науменко В.И., Яковенко С.Е.** Влияние межмолекулярных взаимодействий на дихроизм ИК-поглощения в НЖК // Журн. прикл. спектр. — 1986. — Т. 44, № 2. — С. 271—278.

782. **Minko A.A., Rachkevich V.S., Yakovenko S.Y.** The local field in uniaxial liquid crystals // Liq. Cryst. — 1989. — V. 4, N 1. — P. 1—19.

783. **Яковенко С.Е.** Деполяризация полос КРС в нематических жидких кристаллах вследствие флуктуаций анизотропии локального поля // Журн. прикл. спектр. — 1987. — Т. 47, № 5. — С. 779—787.

784. **Norden B.** Applications of linear dichroism spectroscopy // Appl. Spectr. Rev. — 1978. — V. 14, N 2. — P. 157—248.

785. **Schellman J., Jensen H.P.** Optical spectroscopy of oriented molecules // Chem.Rev. — 1987. — V. 87, N 6. — P. 1359—1399.

786. **Sackmann E., Krebs P., Rega H.U. et al.** Optical studies of the anisotropic solute-solvent interaction in liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1973. — V. 24, N 3—4. — P. 283—303.

787. **Bradshaw M.J., Raynes E.P., Fedak J., Leadbetter A.J.** A correlation between short-range smectic-like ordering and the elastic constants of nematic liquid crystals // J. de Phys. (Fr.). — 1984. — V. 45, N 1. — P. 157—162.

788. **Averyanov E.M., Zyryanov V.Ya.** Dispersion of the local-field tensor and effective molecular polarizability of uniaxial liquid crystals // 7th Int. Liq. Cryst. Conf. of Socialist Countr. — Pardubice (ZSSR), 1987. — Abstr. C-63.

789. a) **Phillips T.J., Jones J.C.** On the refractive indices, polarizabilities and order parameter of nematic discogenic mixture // Liq. Cryst. — 1994. — V. 16, N 5. — P. 805—812; b) **Phillips T.J., Jones J.C., McDonnell D.G.** On the influence of short range order upon the physical properties of triphenylene nematic discogens // Liq. Cryst. — 1993. — V. 15, N 2. — P. 203—215; c) **Phillips T.J., Minter V.** On the observation of flow-induced order in the isotropic phase of a nematic discogen // Liq. Cryst. — 1996. — V. 20, N 2. — P. 243—245.

790. a) **De Luca M.D., Neal M.P., Care C.M.** Molecular dynamics simulations of discotic liquid crystals using a hybrid Gay-Berne Luckhurst-Romano potential // Liq. Cryst. — 1994. — V. 16, N 2. — P. 257—266; b) **Emerson A.P.J., Luckhurst G.R., Whatling S.G.** Computer simulation studies of anisotropic systems. XXIII. The Gay-Berne discogen // Mol. Phys. — 1994. — V. 82, N 1. — P. 113—124; c) **Bates M.A., Luckhurst G.R.** Computer simulation studies of anisotropic systems. XXVI. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne discotic at constant pressure // J. Chem. Phys. — 1996. — V. 104, N 17. — P. 6696—6709.

791. a) **Veerman J.A.C., Frenkel D.** Phase behavior of disc-like hard-core mesogens // Phys. Rev. A. — 1992. — V. 45, N 8. — P. 5632—5648; b) **Eppenga R., Frenkel D.** Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets // Mol. Phys. — 1984. — V. 52, N 6. — P. 1303—1334.

792. a) **Warmerdam T., Frenkel D., Zijlstra R.J.** Measurements of the ratio of the Frank constants for splay and bend deformations in nematic of disc-like molecules // J. de Phys. (Fr.). — 1987. — V. 48, N 2. — P. 319—327; b) **Raghunatan R., Madhusudana N.V., Chandrasekhar S., Destrade C.** Bend and splay elastic constants of a discotic nematic // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1987. — V. 148. — P. 77—83.

793. **Rutar V., Blinc R., Vilfan M. et al.** ^{13}C NMR study of molecular ordering in a discotic columnar mesophase // J. de Phys.(Fr.). — 1982. — V. 43, N 5. — P. 761—765.

794. **Кац Е.И.** Об одной модели жидкого кристалла // ЖЭТФ. — 1978. — Т. 75, № 5. — С. 1819—1827.

795. a) Кац Е.И., Монастырский М.И. Фазовые превращения в дискотических жидких кристаллах // Письма в ЖЭТФ. — 1981. — Т. 34, № 10. — С. 543—546; b) **Kats E.I., Monastyrsky M.I.** Ordering in discotic liquid crystals // J. de Phys.(Fr.). — 1984. — V. 45, N 4. — P. 709—714.

796. **Swift J., Andereck B.S.** Static and dynamics near the nematic — columnar phase transition in liquid crystals // J. de Phys.(Fr.). Lett. — 1982. — V. 43, N 12. — P. 437—440.

797. **Giannessi C.** Nematic — hexagonal discotic phase transition: pretransitional enhancement of elastic constants // Phys. Rev. A. — 1983. — V. 28, N 1. — P. 350—357.

798. **Feldkamp G.E., Handschi M.A., Clark N.A.** Mean field theory of liquid crystalline phase of disc-shaped molecules // Phys. Lett. A. — 1981. — V. 85, N 6/7. — P. 359—362.

799. **Baumann C., Marcerou J.P., Rouillon J.C., Prost J.** Pretransitional effects in isotropic phases close to nematic, nematic discoid and columnar phases // J. de Phys. (Fr.). — 1984. — V. 45, N 3. — P. 451—458.

800. **Fontes E., Heiney P.A., Ohba M. et al.** Molecular disorder in columnar-phase discotic liquid-crystal strands // Phys. Rev. A. — 1988. — V. 37, N 4. — P. 1329—1334.

801. **Аверьянов Е.М.** Изменение температуры фазового перехода нематический жидкий кристалл — изотропная жидкость в гомологических рядах // Журн. физ. химии. — 1985. — Т. 59, № 9. — С. 2145—2148.

802. **Zgonik M., Rey-Lafon M., Destrade C. et al.** Microscopic ordering in smectic phases of liquid crystals // J. de Phys.(Fr.). — 1990. — V. 51, N 18. — P. 2015—2022.

803. **Pelzl G., Kolbe P., Preukschas U. et al.** Tilt angle determination of a smectic C phase by field-induced Freedericksz transition and X ray investigation // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1979. — V. 53, N 1/2. — P. 167—180.

804. **Kocot A., Kruk G., Wrzalik R., Vij J.K.** Study of molecular tilt angle and the order parameter of a ferroelectric liquid crystal mixture using IR spectroscopy // Liq. Cryst. — 1992. — V. 12, N 6. — P. 1005—1012.

805. **Perova T.S., Kocot A., Vij J.K., Zentel R.** Molecular tilt angle and order peremeter of low molar mass ferroelectric liquid crystal using IR spectroscopy // Proc. SPIE. — 1996. — V. 2731. — P. 107—115.

806. **Perova T.S., Panarin Yu.P., Vij J.K.** Study of the molecular orientation in a chiral smectic liquid crystal mixture using infrared dichroism // Ferroelectrics. — 1996. — V. 180, N 1—4. — P. 105—115.

807. **Аверьянов Е.М.** Спектральный отклик примесного нематика на полевое воздействие. — Красноярск, 1990. — 37 с. — (Препр. ИФ СО АН СССР; № 631Ф).

808. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А.** Перестройка и модуляция спектрального положения полосы поглощения красителя в ориентирующей матрице // Письма в Ж ТФ. — 1990. — Т. 16, № 18. — С. 46—50.

809. **Averyanov E.M., Gunyakov V.A.** Spectral position control of dye absorption band maximum in an orienting matrix // Mol. Engin. — 1992. — V. 1, N 4. — P. 311—316.

810. **Kim H.K., Ishikawa K., Takezoe H., Fukuda A.** Orientation of alkyl chains and hindered rotation of carbonyl groups in thr smectic-C^* phase of antiferroelectric liquid crystals studied by polarized Fourier transform infrared spectroscopy // Phys. Rev. E. — 1995. — V. 51, N 3. — P. 2166—2175.

811. **Jang W.G., Park C.S., Maclennan J.E. et al.** Orientational bias of carbonyl groups in the chiral smectic C^* phase // Ferroelectrics. — 1996. — V. 180, N 1—4. — P. 213—225.

812. **Kocot A., Wrzalik R., Vij J.K.** Angular dependence of absorbance on the polarization angle of an IR beam in liquid crystals // Liq. Cryst. — 1996. — V. 21, N 1. — P. 147—151.

813. **Fung B.M., Poon C.-D., Gangoda M. et al.** Nematic and smectic ordering of 4-octyl-4′-cyanobiphenyl studied by Carbon-13 NMR // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1986. — V. 141, N 1. — P. 267—277.

814. **Шека Е.Ф.** Структурно-динамические исследования молекулярных аморфиков // Физика молекулярных кристаллов / Под ред. М.Т. Шпака. — Киев: Наук. думка. — 1983. — С. 156—167.

815. a) **Бабков Л.М., Давыдова Н.И., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н.** Спектры ИК поглощения и структура 4-циано-4′-n-алкоксибифенилов // Журн. структур. химии. — 1993. — Т. 34, № 1. — С. 105—111; b) **Бабков Л.М., Горшкова О.В., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н.** Колебательные спектры и структура 4-циано-4′-пенталкоксибифенила в различных фазовых состояниях // Журн. структур. химии. — 1998. — Т. 39, № 1. — С. 55—60.

816. **Kato M., Higashi M., Taniguchi Y.** Effect of preasure on the internal rotation angle of biphenyl in carbon disulfide // J. Chem. Phys. — 1988. — V. 89, N 9. — P. 5417—5421.

817. **Galbiati E., Zerbi G.** Molecular structural changes at the phase transitions in thermotropic liquid crystals: A spectroscopic study of 4-dodecyloxy-4′-cyanobiphenyl // J. Chem. Phys. — 1987. — V. 87, N 6. — P. 3653—3659.

818. **Nasser M.I., Moharram M.A.** Effect of temperature on IR-absorption of biphenyl // Int. J. Infrared and Millimeter Waves. — 1989. — V. 10, N 1. — P. 73—82.

819. **Walz L., Paulus H., Haase W.** Crystal and molecular structures of four mesogenic 4′-alkoxy-4-cyanobiphenyls // Z. Kristallogr. — 1987. — V. 180, N 1. — P. 97—112.

820. **Краверс М.А., Кулишов В.И., Полищук А.П., Толочко А.С.** Рентгеноструктурное исследование монокристаллов и мезофазы двух производных *n*ОСВ // Кристаллография. — 1992. — Т. 37, № 3. — С. 712—716.

821. **Болотин Б.М., Этинген Н.Б., Ластовский Р.П. и др.** Влияние акопланарности на жидкокристаллические свойства азометинов // Журн. орган. химии. — 1977. — Т. 37, № 2. — С. 375—378.

822. **Shimizu Y., Ikegami A., Nojima M., Kusabayashi S.** Mesomorphic thermal stability of 3-(4-alkoxybenzylideneamino)-dibenzofurans and 3-(4-alkoxybenzylideneamino)-dibenzothiophenes // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1986. — V. 133, N 1. — P. 111—123.

823. **Clark E.R., Williams S.G.** The conformations of aromatic ethers as determined from their ultraviolet absorption spectra // J. Chem. Soc. Pt B. — 1967. — P. 859—866.

824. **Rettig W., Rotkiewicz K., Rubaszewska W.** Twist angle dependent mesomerism and spectroscopy in substituted anilines: absorption and fluorescence spectra of indoline derivatives as planar model compounds // Spectrochim. Acta. Pt. A. — 1984. — V. 40, N 3. — P. 241—249.

825. **Dong R.J., Tomchuk E., Waid C.G. et al.** Deuteron line shape study of molecular order and conformation in the nematogens PAA and MBBA // J. Chem. Phys. — 1977. — V. 66, N 9. — P. 4121—4125.

826. **Dianoux A.J., Volino F.** Molecular conformational changes in the smectic C, smectic A and nematic phases of TBBA // J. de Phys. (Fr) — 1980. — V. 41, N 10. — P. 1147—1153.

827. **Pershan P.S., Prost J.** Landau theory of the reentrant nematic — smectic A phase transition // J. de Phys. (Fr.), Lett. — 1979. — V. 40, N 2. — P. 2730—2734.

828. **Поповский А.Ю.** Структура и свойства пристенных слоев жидких кристаллов в тонких пленках, ограниченных твердыми подложками: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Одесса: Изд. ОГУ, 1991. — 15 с.

829. **Крамер Г.** Математические методы статистики. — М.: Наука, 1975. — 648 с.

830. **Сакович В.В.** Конформационные изменения и формирование аномально большого неоднородного уширения электронных спектров примесных молекул в кристаллической матрице // Опт. и спектр. — 1991. — Т. 69, № 6. — С. 1272—1277.

831. **Murrell J.N.** The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. — New York; London: Acad. Press, 1964. — 328 p.

832. **Jaffe H.H., Orchin M.** Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy. — New York; London: Willey & Sons, 1962. — Ch. 15. — P. 424.

833. **Аверьянов Е.М.** Структурная и оптическая анизотропия одноосных жидких кристаллов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Красноярск: ИФ СО РАН, 1991. — 70 с.

834. **Черкашина Р.М., Толмачев А.В., Тищенко В.Г.** Влияние анизотропии молекулярной поляризуемости на температуры фазовых переходов холестерической мезофазы // Журн. физ. химии. — 1980. — Т. 54, № 9. — С. 2381—2383.

835. **Destrade C., Guillon F., Gasparoux H.** Application de la diffusion Raman a la determination de l'chaines alkyl dans denx series homologoues de composes nematogenes // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1976. — V. 36, N 1/2. — P. 115—126.

836. **Kuball H.-G., Junge M., Schultheis B., Schonhofer A.** Order parameters of guest/host systems from UV spectra. A test of new method and its application to rigid guest molecules // Ber.Bunsenges.Phys.Chem. — 1991. — V. 95, N 10. — P. 1219—1227.

837. **Мальцев А.И.** Основы линейной алгебры. — М.: Госнаучтехиздат, 1956. — 340 с.

838. **Keyes P.H.** Tricritical behavior at the isotropic-nematic transition // Phys. Lett.A. — 1978. — V. 67, N 2. — P. 132—134.

839. **Thoen J., Menu G.** Temperature dependence of the static relative permittivity of octylcyanobiphenyl (8CB) // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1983. — V. 97, N 1. — P. 163—176.

840. **Larson B.D., Litster J.D.** Nematic ordering in lyotropic liquid crystals // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1984. — V. 113, N 1. — P. 13—24.

841. **Rosenblatt C.** Magnetic-susceptibility measurements below a nearly-second-order nematic — isotropic phase transition in a lyotropic liquid crystals // Phys.Rev.A. — 1985. — V. 32, N 2. — P. 1115—1121.

842. **Boden N., Clements J., Dowson K.A. et al.** Universal nature of the nematic-to-isotropic transition in solutions of discotic micelles // Phys. Rev. Lett. — 1991. — V. 66, N 22. — P. 2883—2886.

843. **Horn R.G., Faber T.E.** Molecular alignment in nematic liquid crystals: a comparison between the results of experiments at high pressure and predictions based on mean field theories // Proc. R. Soc. Lond. — 1979. — V. 368, N 1. — P. 199—223.

844. **Dong R., Friesen L., Richards G.M.** Molecular order and dynamics of the nematogen MBBA. Modelling of deuterium NMR observables // Mol. Phys. — 1994. — V. 81, N 5. — P. 1017—1038.

845. **Pines A., Chang J.J.** Study of the isotropic-nematic-solid transitions in a liquid crystal by carbon-13-proton double resonance // Phys. Rev. A. — 1974. — V. 10, № 3. — P. 946—949.

846. **Болтянский В.Г., Виленкин Н.Я.** Симметрия в алгебре. — М.: Наука, 1967. — 284 с.

847. **Gramsbergen E.F., Longa L., De Jeu W.H.** Landau theory of the nematic — isotropic phase transition // Phys. Repts. — 1986. — V. 135, N 4. — P. 195—257.

848. **Mukherjee P.K.** Nematic — isotropic phase transition: an alternative formulation // Mod. Phys. Lett. Pt. B. — 1997. — V. 11, N 2/3. — P. 107—114.

849. **Papon P., Le Pesant J.P.** A statistical model for transitions in nematic liquid crystals // Chem. Phys. Lett. — 1971. — V. 12, N 2. — P. 331—334.

850. **Muta K., Takezoe H., Fukuda A., Kuze E.** Cotton-Mouton effect of alkyl- and alkoxy-cyanobiphenyls in isotropic phase // Jap. J. Appl. Phys. — 1979. — V. 18, N 11. — P. 2073—2080.

851. **Matsushita M.** On the anomalous sound propagation of nematics just above the clearing point // Phys. Lett. A. — 1978. — V. 66, N 6. — P. 507—509.

852. **Coles H.J., Straziellе C.** The order-disorder phase transition in liquid crystals as a function of molecular structure. The alkyl cyanobiphenyls // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1979. — V. 55, N 1—4. — P. 237—250.

853. **Zink H., De Jeu W.H.** A light-scattering study of pretransitional behavior around the isotropic-nematic phase transition in alkylcyanobiphenyls // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1985. — V. 124. — P. 287—304.

854. **Анисимов М.А., Гарбер С.П., Есипов В.С. и др.** Аномалия теплоемкости и характер фазового перехода изотропная жидкость — нематический жидкий кристалл // ЖЭТФ. — 1977. — Т. 72, № 5. — С. 1983—1989.

855. **Анисимов М.А., Воронов В.П., Гольденштейн А.С. и др.** Универсальность критической динамики в нематических жидких кристаллах // ЖЭТФ. — 1984. — Т. 87, № 6. — С. 1969—1983.

856. **Gulari E., Chu B.** Short-range order fluctuations in the isotropic phase of a liquid crystal MBBA // J. Chem. Phys. — 1975. — V. 62, N 3. — P. 798—801.

857. **Courtens E., Koren G.** Measurement of coherence-length anisotropy in the isotropic phase of nematics // Phys. Rev. Lett. — 1975. — V. 35, N 25. — P. 1711—1714.

858. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Статистическая физика. — М: Наука, 1976. — 584 с.

859. **Poggi Y., Filippini J.C.** Magnetic-field dependence of the order parameter in nematic single crystal // Phys. Rev. Lett. — 1977. — V. 39, N 3. — P. 150—152.

860. **Беляев С.В., Блинов Л.М., Кизель В.А.** Подавление флуктуаций анизотропии в холестерических жидких кристаллах электрическим полем // Письма в ЖЭТФ. — 1979. — Т. 29, № 1. — С. 17—21.

861. **Malraison B., Poggi Y., Guyon E.** Nematic liquid crystals in high magnetic field: Quenching of the transversal fluctuations // Phys. Rev. A. — 1980. — V. 21, N 3. — P. 1012—1024.

862. **Dunmur D., Waterworth T.F., Palffy-Muhoray P.** Electric field induced birefringence in nematic liquid crystal films: Evidence for wall quenching of director fluctuations // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1985. — V. 124. — P. 73—88.

863. **Lelidis I., Nobili M., Durand G.** Electric-field-induced change of the order parameter in a nematic liquid crystal // Phys. Rev. E. — 1993. — V. 48, N 5. — P. 3818—3821.

864. **Покровский В.Л., Кац Е.И.** К вопросу о рассеянии света нематическими жидкими кристаллами // ЖЭТФ. — 1977. — Т. 73, № 2. — С. 774—784.

865. **Lacerda Santos M.B., Durand G.** Order and micellar density fluctuations in the biaxial, uniaxial (N_C and N_D) and isotropic phases of a lyotropic nematic liquid crystal studied by light bending spectroscopy // J. de Phys.(Fr.). 1986. — V. 47, N 3. — P. 529—548.

866. **Евтюшенков А.М., Кияченко Ю.Ф., Крюков А.В., Меркулов В.М.** Особенности кинетического коэффициента вблизи N—I-перехода // Кристаллография. — 1987. — Т. 32, № 5. — С. 1284—1285.

867. **Анисимов М.А., Мамницкий В.М., Соркин Е.Л.** Аномалия теплоемкости вблизи перехода изотропная жидкость — нематический жидкий кристалл // Инж.-физ. журн. — 1980. — Т. 39, № 6. — С. 1100—1107.

868. **Averyanov E.M.** Longitudinal susceptibility of a uniaxial nematic // Mol. Cryst. — Liq. Cryst. — 1991. — V. 199. — P. 207—212.

869. **Rao K.V.S., Hwang J.S., Freed J.H.** Symmetry of orientational order fluctuations about the nematic-isitropic phase transition: An ESR study // Phys. Rev. Lett. — 1976. — V. 37, N 9. — P. 515—518.

870. **Freed J.H., Nayeem A., Rananavare S.B.** ESR studies of molecular dynamics at phase transitions in liquid crystals // Ref. 14. — Ch. 14. — P. 335—364.

871. **Lin Lei.** Effective exponents of nematic liquid crystals // J. de Phys.(Fr.). — 1982. — V. 43, N 2. — P. 251—253.

872. **Kumar S., Litster J.D., Rosenblatt C.** Pretransitional effects in the isotropic phase of a lyotropic nematic liquid crystal // Phys. Rev. A. — 1983. — V. 28, N 3. — P. 1860—1892.

873. **Orrit M., Mobius D., Lehmann U., Meyer H.** Reflection and transmission of light by dye monolayers // J. Chem. Phys. — 1986. — V. 85, N 9. — P. 4966—4979.

874. **Hayden M.** Local-field effects in Langmuir-Blodgett films of hemicyanine and behenic acid mixtures // Phys. Rev. B. — 1988. — V. 38, N 6. — P. 3718—3721.

875. **McGilp J.F., Tang Z.-R., Cavanagh M.** Resonance and local-field effects in characterization of molecular monolayers by optical second-harmonic generation // Sinthetic Metals. — 1993. — V. 61, N 1. — P. 181—184.

876. **Ui H., Tomioka A., Nishiwaki T., Miyano K.** Local-field effects in the second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett monolayers // J. Chem. Phys. — 1994. — V. 101, N 8. — P. 6430—6438.

877. **Miyano K., Tomioka A., Ui H.** Applicability of local-field approximation to harmonic generation in H-aggregate dye monolayers // Jap. J. Appl. Phys. — 1995. — V. 34, Suppl. N 34—1. — P. 282—284.

878. **Xu Z., Lu W., Bohn P.W.** Electronic resonance and local field effects on the nonlinear optical activity of H-aggregat-forming stibazolium amphiphiles // J. Phys. Chem. — 1995. — V. 99, N 18. — P. 7154—7159.

879. **Hasegawa K., Tomioka A., Miyano K., Seo I.** Electroabsorption study of ferroelectric polymer // Jap. J. Appl. Phys. Pt.1. — 1995. — V. 34, N 10. — P. 5647—5652.

880. **Hasegawa K., Tomioka A., Miyano K.** Optical detection of local field in vinylidene fluoride copolimer // Appl. Phys. Lett. — 1995. — V. 66, N 6. — P. 775—777.

881. **Blinov L.M., Verkhovskaya K.A., Palto S.P., Sorokin A.V.** Local field in ferroelectrics: direct measurement with an optical probe // Appl. Phys. Lett. — 1996. — V. 67, N 18. — P. 2369—2372.

882. **Блинов Л.М., Верховская К.А., Палто С.П. и др.** Локальное поле в полимерном сегнетоэлектрике и его влияние на упорядоченность молекул красителя // Кристаллография. — 1996. — Т. 41, № 2. — С. 328—335.

883. **Lam L., Ou-Yang Z.C., Lax M.** Ab initio theory of linear and nonlinear optics of liquid crystals // Phys. Rev. A. — 1988. — V. 37, N 9. — P. 3469—3474.

884. **Dunmur D.A., Palffy-Muhoray P.** A mean field theory of dipole-dipole correlation in nematic liquid crystals // Mol. Phys. — 1992. — V. 76, N 4. — P. 1015—1024.

885. **Averyanov E.M., Akopova O.B., Gunyakov V.A., Korets A.Ya.** Experimental solution of the local-field problem in discotic D_{ho} — phase // 4th Int. Liq. Matter Conf. — 1999, Granada, Spain; Письма в ЖЭТФ. — 1999. — Т. 70, N 1. — С. 30—35.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3

Глава 1

СТРУКТУРНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ 8

1.1. Молекулярные и структурные особенности ЖК . . . . . —

1.1.1. Нематики N, N_D, N_b, N_{Db} 11

1.1.2. Холестерики и хиральные нематики 19

1.1.3. Смектики A 24

1.1.4. Смектики C и C* 30

1.1.5. Дискотики $D_{h(o, d)}$ 33

1.1.6. Иерархия уровней структурной организации ЖК 35

1.2. Конформационная статистика мезогенных молекул 38

1.3. Ориентационная статистика молекул 44

1.3.1. Одноосные ЖК с одноосными молекулами 45

1.3.2. Одноосные ЖК с двуосными молекулами 51

1.3.3. Одноосные ЖК с гибкими молекулами 56

1.3.4. Ориентационная статистика фрагментов концевых молекулярных цепей 60

1.4. Смешанные параметры молекулярной упорядоченности 61

1.5. Флуктуации директора и измеряемые параметры порядка 63

1.6. Двуосные ЖК 71

1.6.1. Нематики . . . . . —

1.6.2. Холестерики и хиральные нематики 74

1.6.3. Смектики C и C* 76

1.7. Релаксация ориентационной упорядоченности молекул 78

1.7.1. Иерархия времен релаксации . . . . . —

1.7.2. Временные ориентационные корреляционные функции . 79

Глава 2

ЛОКАЛЬНОЕ (ЭФФЕКТИВНОЕ) ПОЛЕ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ В ОДНООСНОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ 84

2.1. Микроскопическое, макроскопическое и локальное (эффективное) поля . . . . . —

2.2. Оптически изотропная конденсированная среда 88

2.2.1. Микроскопический подход 89

2.2.2. Макроскопический подход . . . . . —

2.3. Общие свойства эффективного тензора локального поля и тензора Лоренца . . . 92
2.3.1. Изотропное приближение . . . 94
2.3.2. Температурная зависимость и дисперсия анизотропии локального поля . . . 96
2.3.3. Изотропизация эффективного тензора Лоренца в ЖК с малым двупреломлением . . . 97
2.3.4. Холестерический ЖК . . . 99
2.4. Континуальные модели локального поля . . . 100
2.4.1. Модель сферической полости Лоренца . . . —
2.4.2. Модель эллипсоидальной полости Лоренца . . . 101
2.4.3. Модель эллипсоидальной полости Онзагера . . . 105
2.4.4. Модель Де Жё — Бордевийка . . . 109
2.5. Решеточные модели локального поля . . . 112
2.5.1. Модель Данмура . . . —
2.5.2. Соответствие решеточной и континуальной моделей . . . 113
2.5.3. Модель Заупе — Майера — Нойгебауэра . . . 114
2.6. Учет межмолекулярных корреляций. Модель Пэлфи — Махорея 121
2.7. Молекулярно-статистическая теория показателей преломления ЖК . . . 124
2.8. Примесные жидкие кристаллы . . . 130
2.8.1. Связь параметров порядка матрицы и примеси в нематических ЖК . . . —
2.8.2. Континуальные модели локального поля и аддитивные оптические свойства жидкокристаллических смесей . . . 132
2.8.3. Средний параметр порядка жидкокристаллической смеси 137
2.8.4. Молекулярно-статистическая теория диэлектрической проницаемости жидкокристаллических смесей . . . 139
2.9. Двуосные нематики . . . 141
2.10. Критерии адекватности моделей локального поля . . . 145

Глава 3
ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ . . . 147
3.1. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия нематических и одноосных смектических ЖК . . . —
3.1.1. Аналог формулы Лоренц — Лоренца и модели тензора локального поля . . . 149
3.1.2. Анизотропия локального поля и поляризуемость молекул 151
3.1.3. Поправки на анизотропию локального поля к параметру порядка . . . 159
3.1.4. Дисперсия тензоров локального поля и молекулярной поляризуемости . . . 164
3.1.5. Взаимосогласованное определение молекулярных и структурных параметров из рефрактометрических данных . . . 167

3.1.6. Двуосные нематики . . . 175
3.2. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия дискоидных нематиков . . . 177
3.2.1. Нематическая фаза и переход N_D—I . . . 182
3.2.2. Дискотическая фаза и переходы $N_D(N_{DR})$—D_{hd} . . . 187
3.3. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия холестерических ЖК . . . 190
3.4. Изменение поляризуемости в гомологических рядах . . . 196
3.5. Структурная и оптическая анизотропия ЖК с гибкими молекулами . . . 199
3.6. Эффекты локального поля в абсорбционной спектроскопии ЖК 205
3.6.1. Поправки на локальное поле к спектральному положению полос поглощения . . . —
3.6.2. Поправки на локальное поле к интенсивности полос поглощения . . . 223
3.6.3. Примесное поглощение . . . 224
3.6.4. Поправки на локальное поле к дихроизму полос поглощения и параметру порядка . . . 226
3.6.5. Инвариантные свойства тензорного параметра порядка и поправки на локальное поле . . . 230
3.6.6. Спектральные аспекты модели Де Жё — Бордевийка . . . 234
3.6.7. Спектральные аспекты молекулярно-статистической теории диэлектрической проницаемости жидких кристаллов 236
3.6.8. Сравнение с экспериментом . . . 239
3.7. Смешивание молекулярных возбуждений за счет эффектов локального поля . . . 242
3.7.1. Диэлектрическая проницаемость ЖК в области близких молекулярных резонансов . . . 243
3.7.2. Смешивание молекулярных возбуждений без учета затухания . . . 246
3.7.3. Смешивание молекулярных возбуждений с учетом затухания . . . 252
3.7.4. Приближение фоновой поляризуемости . . . 257
3.7.5. Определение параметров L_j . . . 259
3.7.6. Дихроизм, индуцированный смешиванием молекулярных возбуждений . . . 260
3.7.7. "Поляризационная катастрофа", индуцированная смешиванием молекулярных возбуждений . . . 269
3.7.8. Дисперсия показателей преломления в нематических ЖК 274
3.8. Поправки на локальное поле к дихроизму двухфотонного поглощения и параметру порядка $\langle P_4 \rangle$ . . . 282
3.9. Эффекты локального поля в спектроскопии комбинационного рассеяния света ЖК . . . 285
3.9.1. Интенсивность комбинационного рассеяния света и ориентационная статистика молекул . . . —

3.9.2. Сравнение с экспериментом . . . 292
3.9.3. Молекулярная структура и ориентационная статистика нематической фазы . . . 297
3.9.4. Резонансное комбинационное рассеяние света . . . 302
3.9.5. Нелинейно-оптические методы спектроскопии комбинационного рассеяния света . . . 305
3.10. Эффекты локального поля в исследованиях поляризованной люминесценции примесных ЖК . . . 306
3.10.1. Статические и динамические параметры ориентационной упорядоченности возбужденных примесных молекул . . . 307
3.10.2. Связь интенсивности поляризованной флуоресценции с параметрами упорядоченности и динамики примесных молекул . . . 310
3.10.3. Поправки на анизотропию локального поля к параметрам порядка и корреляционным функциям . . . 316
3.10.4. Сравнение с экспериментом . . . 318

Глава 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ОПТИЧЕСКИМИ И СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ . . . 328
4.1. Метод оптического зондирования . . . 329
4.1.1. Искажение формы высокосимметричных примесных молекул в жидкокристаллической матрице . . . 331
4.1.2. Высокосимметричные молекулы-зонды в спектроскопии комбинационного рассеяния света ЖК . . . 334
4.2. Спектральные методы исследования локального поля в чистых и примесных жидких кристаллов . . . 337
4.2.1. Соответствие результатов определения параметров порядка спектральными и независимыми физическими методами . . . —
4.2.2. Сравнение результатов спектрального метода и метода сферического зонда . . . 343
4.2.3. Зависимость тензора Лоренца от ориентационной упорядоченности ЖК . . . 347
4.2.4. Эффективное локальное поле для разных молекулярных фрагментов . . . 349
4.2.5. Ориентационная упорядоченность молекулярных фрагментов и характер фазового перехода нематик — смектик А . . . 351
4.2.6. Изотропизация эффективных тензоров Лоренца и локального поля в ЖК с малым двулучепреломлением . . . 356
4.2.7. Примесные ЖК и анизотропные полимерные пленки . . . 359

4.2.8. Зависимость анизотропии тензора Лоренца от химической и электронной структуры молекул . . . 364
4.2.9. Дискотический ЖК . . . 366
4.3. Рефрактометрический метод исследования локального поля в одноосных ЖК . . . 371
4.4. Двуосные ЖК . . . 375
4.4.1. Определение параметров локального поля . . . —
4.4.2. Поляризованное поглощение света с угловым разрешением . . . 378
4.4.3. Определение параметров порядка . . . 381
4.4.4. "Магические" конусы . . . 382

Глава 5

ИЗМЕНЕНИЯ КОНФОРМАЦИИ, ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ . . . 385
5.1. Конформация молекул и силы осцилляторов молекулярных переходов . . . —
5.1.1. Молекулярная упорядоченность в ЖК и силы осцилляторов переходов . . . 389
5.1.2. Сравнение с экспериментом . . . 390
5.2. Анизотропия поглощения света молекулами с внутренним вращением в нематике . . . 396
5.2.1. Форма полос поглощения примесных молекул с внутренним вращением в ЖК . . . 398
5.2.2. Изотропная фаза . . . 399
5.2.3. Нематическая фаза . . . 404
5.3. Изменение поляризуемости конформационно-неустойчивых молекул в нематической фазе . . . 407
5.4. Физические следствия взаимосогласованного характера молекулярных и структурных превращений в ЖК . . . 414
5.5. Исследования поляризации молекулярных переходов . . . 419

Глава 6

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ . . . 424
6.1. Аппроксимации зависимости $S(T)$ . . . —
6.2. Зависимость $S(T)$ и теория Ландау — Де Жена . . . 431
6.2.1. Вариант (2—3—4—6) . . . 435
6.2.2. Вариант (2—3—4—5—6) . . . 439
6.3. Продольная восприимчивость одноосного нематика . . . 442
6.4. Нелинейный отклик нематика на полевые воздействия . . . 450
6.5. Критическое поведение нематика . . . 453

ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . 459

ПРИЛОЖЕНИЯ 462

1. Неприводимые сферические компоненты декартового тензора второго ранга . . . . . —
2. Разложение произведения двух декартовых тензоров второго ранга по неприводимым тензорам 465
3. Обобщенные параметры ориентационного порядка и симметрийные ограничения 469
4. Связь макроскопических и молекулярных свойств анизотропной статистически упорядоченной среды 471
5. Коэффициенты деполяризации эллипсоида 480
6. Инварианты тензорного параметра порядка нематика 483

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 485

Научное издание

Аверьянов Евгений Михайлович

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Редактор *М.Б. Успенская*
Художественный редактор *Л.В. Матвеева*
Художник *Е.Н. Сентябова*
Технический редактор *Н.М. Остроумова*
Корректоры *И.Л. Малышева, Л.А. Щербакова*
Оператор электронной верстки *Л.А. Антонова*

Изд. лиц. № 020297 от 23.06.97. Сдано в набор 06.04.99. Подписано в печать 11.11.99. Бумага офсетная. Формат 60 × 90 1/16. Офсетная печать. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 34,5. Уч.-изд. л. 29,5. Тираж 496 экз. Заказ № 529.

Сибирская издательская фирма "Наука" РАН.
630099 Новосибирск, ул. Советская, 18.
Сибирское полиграфическое предприятие "Наука" РАН.
630077, Новосибирск, ул. Станиславского, 25.