

ПРОЯВЛЕНИЕ РАЗЛИЧИЯ ЛОКАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ КАЛАМИТНЫХ И ДИСКОИДНЫХ НЕМАТИКОВ В ИХ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ

Е.М.Аверьянов¹⁾

Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения РАН
660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 13 ноября 1997 г.

Показано, что различие локальной симметрии нематиков, состоящих из стержнеобразных и дискообразных молекул, в наблюдаемом качественном различии их спектральных особенностей. Объяснены известные дискуссионные экспериментальные данные.

PACS: 61.30.-v, 78.20.-e

1. Каламитные (N) и дискоидные (N_D) нематики, состоящие из стержнеобразных и дискообразных молекул, имеют одинаковую макроскопическую и различную локальную симметрии. Известным следствием последнего является различный знак реактивного коэффициента в уравнениях гидродинамики этих жидких кристаллов (ЖК) [1,2]. Кроме того, различие локальной симметрии фаз N и N_D проявляется в особенностях диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий и противоположных соотношениях $L_{\parallel} < L_{\perp}(N)$, $L_{\parallel} > L_{\perp}(N_D)$ между компонентами тензора Лорентца L для электрического поля, направленного вдоль (\parallel) и нормально (\perp) директору \mathbf{n} [3,4]. Это выделяет нематики N_D в отношении возможности реализации в них сегнетоэлектрического состояния [5,6], а также означает различный характер проявления эффектов локального поля в анизотропных спектральных свойствах каламитных и дискоидных ЖК. Последний аспект пока в литературе не отмечался.

Однако в последнее время существенное повышение точности измерений положения ω_{mj} ($j = \parallel, \perp$) поляризованных полос ИК поглощения $K_j(\omega)$ нематиков N , смектиков $A(S_a)$ и дискотиков $D_{h(0)}$ [7,8], а также первые поляризационные исследования электронного поглощения фаз N_D и $D_{h(0)}$ [9,10] показали, что зависимости компонент ω_{mj} от фазового состояния этих ЖК характеризуются большим разнообразием и аномалиями, причины которых остаются неясными. В настоящей работе показано, что наблюдаемые особенности изменения ω_{mj} отражают различие локальной симметрии соответствующих ЖК.

2. Рассмотрим однородно ориентированный нематик N или N_D с параметром ориентационного порядка молекул $S = (3 \cos^2 \theta_{in} - 1)/2$, где θ_{in} – угол между молекулярной осью симметрии \mathbf{l} и директором \mathbf{n} . В спектре молекулы выделим изолированный невырожденный переход с частотой ω_1 , перенормированной статическими межмолекулярными взаимодействиями в ЖК. Дипольный момент перехода \mathbf{d} составляет угол β с осью \mathbf{l} . В окрестности ω_1 компоненты $\epsilon_j(\omega)$ тензора диэлектрической проницаемости ЖК можно представить в виде [3]

$$\epsilon_j(\omega) = \epsilon_{bj} + \frac{\omega_p^2 F_j f_{bj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad \omega_j^2 = \omega_1^2 - \omega_p^2 F_j L_j d_{bj}, \quad (1)$$

¹⁾ e-mail: aver@iph.krasnoyarsk.su

где ϵ_{bj} – компоненты фоновой диэлектрической проницаемости для данного перехода, ω_p – плазменная частота, $F_j = FC_j/3$, F – сила осциллятора перехода, $C_{\parallel} = 1 + 2SS_{\beta}$, $C_{\perp} = 1 - SS_{\beta}$, $S_{\beta} = (3 \cos^2 \beta - 1)/2$, $f_{bj} = 1 + L_j(\epsilon_{bj} - 1)$ – фоновые компоненты тензора локального поля. Коэффициент поглощения $K_j(\omega)$ дается выражением

$$K_j(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} [[(\epsilon'_j)^2 + (\epsilon''_j)^2]^{1/2} - \epsilon'_j]^{1/2}, \quad (2)$$

где действительную (ϵ'_j) и мнимую (ϵ''_j) части компоненты $\epsilon_j(\omega)$ с учетом неравенств $\omega_1 \gg (\omega_1 - \omega_j)$, $\omega_1 \gg \Gamma$, можно преобразовать к виду

$$\epsilon'_j = \epsilon_{bj} - x\epsilon''_j, \quad \epsilon''_j = 4a_j\epsilon_{bj}/(1 + x^2). \quad (3)$$

Здесь использованы обозначения $x = 2(\omega - \omega_j)/\Gamma$, $a_j = (\omega_p^2 F_j f_{bj}^2)/(4\Gamma\omega_j\epsilon_{bj})$. Положение максимума ω_{mj} полосы $K_j(\omega)$ определяется решением уравнения

$$x^3 - 3a_jx^2 - x + a_j = 0. \quad (4)$$

Для очень сильных полос поглощения при $a_j \gg 1$ отсюда следует $x_j \approx 1/\sqrt{3}$,

$$\omega_{mj}^{(S)} \approx \omega_j + \frac{\Gamma}{2\sqrt{3}} = \omega_1 - \frac{\omega_p^2 F_j L_j f_{bj}}{2\omega_1} + \frac{\Gamma}{2\sqrt{3}}. \quad (5)$$

При $a_j \leq 1/4$, или $(\omega_1 - \omega_j) \leq (0.2 - 0.4)\Gamma$, что типично для полос ИК и УФ поглощения ЖК, из (4) с учетом (1) получаем

$$\omega_{mj}^{(W)} = \omega_j + \frac{\omega_p^2 F_j f_{bj}^2}{8\omega_j\epsilon_{bj}} = \omega_1 - \frac{\omega_p^2 f_{bj} L_j F_j}{2\omega_1} \left(1 - \frac{f_{bj}}{4L_j\epsilon_{bj}}\right). \quad (6)$$

Для анализа смещения частот ω_{mj} при переходах $I - N(N_D) - S_A(D_h)$ введем параметр

$$\delta_j = (\omega_{mj} - \omega_{mi})/(\omega_1 - \omega_i), \quad (7)$$

для которого из (1), (5) и (6) следуют выражения

$$\delta_j^{(S)} = 1 - 3C_j L_j f_{bj}/f_{bi}, \quad \delta_j^{(W)} = \frac{3\epsilon_{bi} - 2}{4\epsilon_{bi}} - \frac{3C_j L_j f_{bj}}{f_{bi}} \left(1 - \frac{f_{bj}}{4L_j\epsilon_{bj}}\right). \quad (8)$$

Поверхности $\delta_{\parallel,\perp}(S, \beta)$ имеют линию пересечения $\delta_j(S = 0) = 0$. При $S = 1$ выполняются соотношения $\delta_{\parallel}^{(S)}(\beta = 90^\circ) = \delta_{\perp}^{(S)}(\beta = 0) = 1$, $\delta_{\parallel}^{(W)}(\beta = 90^\circ) = \delta_{\perp}^{(W)}(\beta = 0) = (3\epsilon_{bi} - 2)/4\epsilon_{bi}$, 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 или типа ЖК проявляется в деформации поверхностей $\delta_{\parallel,\perp}(S, \beta)$ и смещении их свободных концов $\delta_{\parallel}(S = 1, \beta = 0)$ и $\delta_{\perp}(S = 1, \beta = 90^\circ)$.

3. Перейдем к экспериментальным следствиям (8). Для ЖК с малым двулучепреломлением $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ выполняются соотношения $L_j \approx 1/3$, $f_{bj} \approx f_{bi}$ [3] и из (8) получаем $\delta_j^{(S)} = 1 - C_j$, $\delta_j^{(W)} = \delta_j^{(S)}(3\epsilon_{bi} - 2)/4\epsilon_{bi}$. При $\beta < \beta_M = 54.7^\circ$ ($\beta > \beta_M$) имеют место неравенства $\delta_{\parallel} < 0$, $\delta_{\perp} > 0$ ($\delta_{\parallel} > 0$, $\delta_{\perp} < 0$) и поверхности $\delta_{\parallel,\perp}(S, \beta)$ пересекаются по прямой линии $\beta = \beta_M$. Расщепление $\Delta\omega = \omega_{m\perp} - \omega_{m\parallel}$ пропорционально силе осциллятора F перехода и существенно зависит от угла β ориентации момента перехода. При $\beta < \beta_M$ ($\beta > \beta_M$) выполняются соотношения $\Delta\omega > 0$, $K_{\parallel}(\omega_{m\parallel}) > K_{\perp}(\omega_{m\perp})$

($\Delta\omega < 0$, $K_{\parallel} < K_{\perp}$), что согласуется с данными [11] для полосы ИК поглощения, соответствующей колебанию связи $C \equiv N$ в нематической и смектической S_B фазах ЖК 4СНН. При фиксированном β имеем $\Delta\omega \sim S$, что соответствует росту $\Delta\omega$ для обсуждаемой полосы 4СНН при переходе $N - S_B$ [11].

Для сравнения следствий (8) с данными [7-10] положим $\Delta\epsilon_b = \epsilon_{b\parallel} - \epsilon_{b\perp} \equiv \Delta\epsilon_{b0}S$ и $L_j = 1/3 + b_j S$, где $b_{\parallel} = 2\tau_0$ и $b_{\perp} = -\tau_0$ [3]. Для каламитных (дискоидных) ЖК примем $\tau_0 = -0.12(0.24)$, $\Delta\epsilon_{b0} = 0.73(-1.10)$, $\epsilon_{bi} = \bar{\epsilon}_b = (\epsilon_{b\parallel} + 2\epsilon_{b\perp})/3 = 2.53(2.60)$. Эти параметры близки к экспериментальным для каламитных ЖК [3], а также для дискоидного нематика [4], изоморфного объектам, исследованным в работе [9].

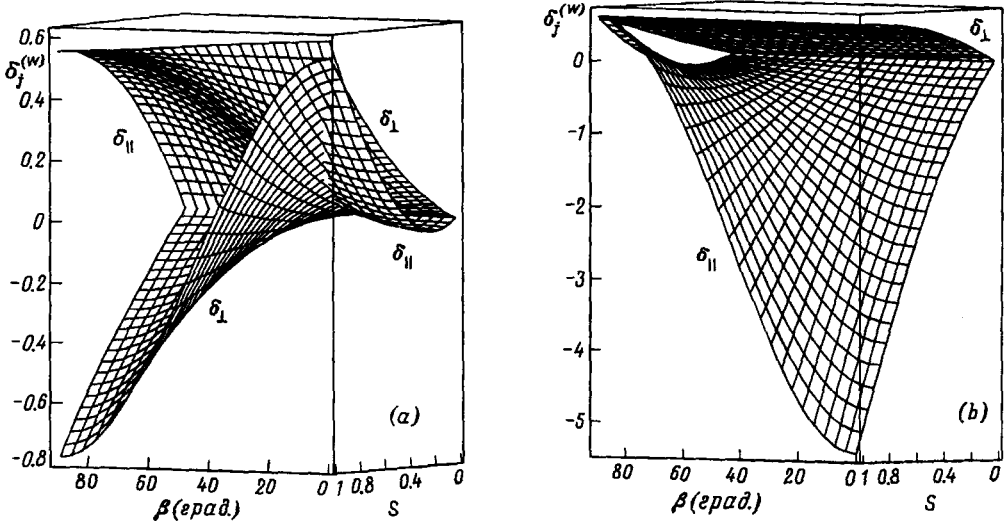


Рис.1. Зависимости $\delta_j^{(W)}(S, \beta)$ для каламитных (а) и дискоидных (б) ЖК, рассчитанные по (8) с приведенными в тексте параметрами τ_0, ϵ_{bij}

Зависимости $\delta_j^{(W)}(S, \beta)$, представленные на рис.1а, б, показывают качественно различный характер влияния анизотропии тензоров L, ϵ_b, f_b на функции $\delta_j(S, \beta)$ для двух рассматриваемых типов ЖК, причем основным фактором является анизотропия тензора L . По сравнению со случаем изотропных тензоров L, ϵ_b, f_b в каламитных (дискоидных) ЖК рост $|\tau_0|$ приводит к смещению свободных концов поверхностей $\delta_j(S, \beta)$ в противоположных направлениях: вверх (вниз) – для $\delta_{\parallel}(S = 1, \beta = 0)$ и вниз (вверх) – для $\delta_{\perp}(S = 1, \beta = 90^\circ)$. Это сопровождается смещением линии пересечения поверхностей $\delta_{\parallel}(S, \beta)$ и $\delta_{\perp}(S, \beta)$, которой для каламитных (дискоидных) ЖК соответствуют значения $\beta = \beta_0 < \beta_M (\beta_0 > \beta_M)$. Анизотропия тензора L в каламитных (дискоидных) ЖК усиливает расщепление $\Delta\omega$ полос $K_j(\omega)$ 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 $\beta \geq 0$ в каламитных нематических фазах гребнеобразных полимеров [7] и низкомолекулярных соединений [12] с большим двулучепреломлением и анизотропией тензора L [3].

Из рис.1а видно, что при малых β и значениях $S = 0.3 - 0.4$, близких к типичным значениям S вблизи температуры T_{N1} , перехода $I - N$ среднее значение $\bar{\omega}_{mj}$ практи-

чески не отличается от ω_{mi} . Это объясняет малое изменение $\bar{\omega}_{mj}$ для полос с $\beta \geq 0$ при переходе $I - N$ и в узком интервале нематической фазы с низкими значениями S [7]. Наблюдаемый рост $\bar{\omega}_{mj}$ для изолированных ИК полос поглощения с $\beta \geq 0$ в нематической и смектической A фазах с понижением температуры [7] соответствует данным рис.1а и объясняется ростом S и анизотропии тензора L . Причем, более быстрый рост $\delta_j^{(W)}$ в области высоких значений S коррелирует с заметным изменением $\bar{\omega}_{mj}$ при переходе $N - S_A$ и в смектической фазе [7]. Количественную оценку смещения $\bar{\omega}_{mj} - \omega_{mi}$ при переходах $I - N - S_A$ можно получить с учетом того, что для изотропной фазы ЖК при $\epsilon_{bi} = 2$ из (6) 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 полос ИК поглощения из (7) и данных рис.1а при $S = 0.6 - 0.8$ и $\beta = 0$ получаем $\bar{\nu}_{mj} - \nu_{mi} \approx 2 - 3 \text{ см}^{-1}$, что совпадает с экспериментом [7].

Для полос поглощения с $\beta \approx \beta_M$ и $K_{\parallel} \approx K_{\perp}$ в одноосных ЖК вклад статических межполосных взаимодействий в наблюдаемое расщепление $\Delta\omega$ отсутствует [13] и величина $\Delta\omega$ целиком определяется анизотропией тензоров L , ϵ_b , f_b . Наблюдаемое соотношение $\omega_{m\parallel} > \omega_{m\perp}$ для полос ИК поглощения с $K_{\parallel} \approx K_{\perp}$ в каламитных нематиках [12] соответствует данным рис.1а.

Как видно из рис.1b, 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 $I - D_{h0}$ [8]. Электронные переходы, поляризованные в плоскости ароматического остова дискоидных молекул, характеризуются значением $\beta = 90^\circ$. В фазе N_D с $S = 0.3 - 0.6$ [4] из рис.1b для таких полос следует $|\delta_{\parallel}^{(W)}| \leq \delta_{\perp}^{(W)}$ с немонотонным изменением $\delta_{\parallel}^{(W)}$. Поэтому, при переходе $I - N_D$ можно ожидать незначительного смещения максимума ω_m полосы неполяризованного поглощения вблизи T_{N1} и слабого увеличения ω_m вдали от T_{N1} . Последнее и наблюдалось в работе [9]. При этом максимум ω_m слабой электронной полосы испытывает низкочастотное смещение за счет определяющего вклада статических взаимодействий [13].

В дискотеке D_{h0} при $S \approx 0.9$ статические межмолекулярные взаимодействия снижают ω_{mj} для электронных полос поглощения и слабо влияют на $\Delta\omega$ [13]. Мерой влияния этих взаимодействий на $\omega_{\perp n}$ может служить зависимость ω_{mi} в растворе от типа растворителя. Как видно из рис.1b, для электронных полос с $\beta = 90^\circ$ в фазе D_{h0} ожидаются соотношения $\omega_{m\perp} \geq \omega_{m\parallel} > \omega_{mi}$. Это объясняет возрастание $\omega_{m\perp}$ для интенсивных полос электронного поглощения в ряде объектов при переходе от раствора к фазе D_{h0} [10,14]. Причем, большее увеличение $\omega_{m\perp}$ наблюдается в ЖК [14] 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 [10] и слабым [14] влиянием статических взаимодействий на положение ω_{mi} в растворе наблюдается снижение $\omega_{m\perp}$ [10] и постоянство $\omega_{m\perp}$ [14] при переходе от раствора к фазе D_{h0} . Таким образом, данные [10,14] в фазе D_{h0} подтверждают возрастание $\omega_{m\perp}$ за счет резонансных межмолекулярных взаимодействий. При определяющем

вкладе статических взаимодействий наблюдалось бы снижение $\omega_{m\perp}$ с ростом S для полос любой интенсивности с $\beta > \beta_M$ [13].

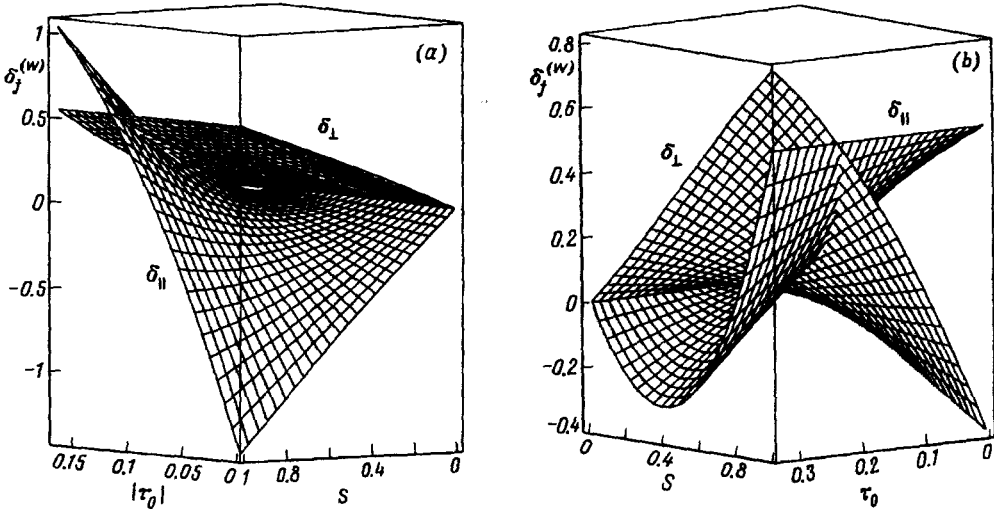


Рис.2. Зависимости $\delta_j^{(W)}(S, \tau_0)$ для каламитных (а) и дискоидных (б) ЖК, рассчитанные по (8) при $\beta_j = 0$ (а) и 90° (б) с приведенными в тексте параметрами ϵ_{bij}

При $\beta = \text{const}$ поверхности $\delta_j(S, \tau_0)$ характеризуют смещение поляризованных полос поглощения при изменении температуры в ЖК с различной анизотропией тензора L . На рис.2 представлены зависимости $\delta_j^{(W)}(S, \tau_0)$ для каламитных и дискоидных ЖК при значениях β , соответствующих наиболее сильному проявлению анизотропии τ_0 тензора L в возможных интервалах изменения $(-1/6) \leq \tau_0(N) \leq 0$ [3] и $0 \leq \tau_0(N_D) \leq 1/3$ [4], учитывающих нелокальность молекулярной поляризуемости. Сопоставление рис.1 и 2 дает представление о поведении зависимостей $\delta_j^{(W)}(S, \tau_0)$ при промежуточных значениях $0 < \beta < 90^\circ$.

4. Таким образом, различие локальной симметрии каламитных и дискоидных ЖК проявляется в качественном различии их наблюдаемых спектральных особенностей. Причем, последние определяются в основном анизотропией тензора L . Это качественно отличает поправки на анизотропию локального поля к положению поляризованных полос поглощения от аналогичных поправок к интенсивности этих полос, которые зависят от анизотропии тензора f_b [3]. Существенно, что для ЖК с большой анизотропией тензора L тензор f_b может быть изотропным [3]. Дискуссионные экспериментальные данные по зависимости ω_{mj} от типа ЖК, температуры, поляризации полос и ориентации моментов переходов [7-12, 14] находят объяснение в рамках единого подхода. Качественно различный характер зависимостей $\delta_j(S)$ на рис.2 для каламитных ($\beta = 0$) и дискоидных ЖК ($\beta = 90^\circ$) при большой и малой анизотропии тензора L позволяет судить о величине этой анизотропии, не проводя экспериментального определения компонент L_j . Это представляет новые возможности для поиска дискоидных нематиков, удовлетворяющих требованиям [5,6] реализации в них сегнетоэлектрического состояния.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по гранту 97-03-33719 и поддержке ГНТП "Фундаментальная спектроскопия"

по гранту 2.3. Автор признателен д-ру D.Markovitsi за присылку репринтов статей [9,10].

-
1. Г.Е.Воловик, Письма в ЖЭТФ **31**, 297 (1980).
 2. Е.И.Кац, В.В.Лебедев, *Динамика жидких кристаллов*, М.: Наука, 1988.
 3. Е.М.Аверьянов, М.А.Осипов, УФН **160**(5), 89 (1990); **160**(10), 206 (1990).
 4. Е.М.Аверьянов, ЖЭТФ **110**, 1820 (1996).
 5. P.Palfy-Muhoray, V.A.Lee, and R.G.Petschek, Phys. Rev. Lett. **60**, 2303 (1988).
 6. C.Ayton and G.N.Patey, Phys. Rev. Lett. **76**, 239 (1996).
 7. J.K.Vij, A.Kocot, G.Kruk et al., Mol. Cryst. - Liq. Cryst. **237**, 337 (1993).
 8. G.Kruk, A.Kocot, R.Wrzalik et al., Liq. Cryst. **14**, 807 (1993).
 9. S.Marguet, D.Mrkovitsi, D.Goldmann et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 147 (1997).
 10. P.Uznanski, S.Marguet, D.Markovitsi et al., Mol. Cryst. - Liq. Cryst. **293**, 123 (1997).
 11. B.O.Mirvold and P.Klaeboe, Spectrochim. Acta. **42a**, 1035 (1986).
 12. N.Kirov and P.Simova, *Vibrational Spectroscopy of Liquid Crystals*, Sofia: Publ. Bulg. Acad. Sci., 1984.
 13. Е.М.Аверьянов, Опт. и спектр. **63**, 790 (1987).
 14. D.Markovitsi, A.Germain, P.Millie et al., J. Phys. Chem. **99**, 1005 (1995).