

Нелинейная связь средней поляризуемости молекул $\bar{\gamma}$ с анизотропией локального поля в жидком кристалле и смена парадигмы “ $\bar{\gamma} = \text{const}$ ”

Е. М. Аверьянов¹⁾

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

Поступила в редакцию 29 января 2008 г.

Показана сильная нелинейная связь средней эффективной поляризуемости молекул $\bar{\gamma}$ с анизотропией локального поля в одноосных жидких кристаллах (ЖК). Установлены строгие ограничения снизу на $\bar{\gamma}$, свидетельствующие о зависимости $\bar{\gamma}$ от фазового состояния ЖК и смене парадигмы “ $\bar{\gamma} = \text{const}$ ”. Теоретические выводы подтверждены экспериментом на ряде нематических ЖК с большим и малым двудушепреломлением.

PACS: 42.70.Df, 61.30.Cz, 64.70.Md, 78.20.—e

1. Важным молекулярным свойством, несущим информацию о поляризации, электронной структуре, конформации молекулы в конденсированной среде и межмолекулярных взаимодействиях, является тензор эффективной поляризуемости γ , который можно определить из рефрактометрических данных при корректном учете локального поля световой волны. Для жидких кристаллов (ЖК) как общей модели анизотропных статистически-упорядоченных молекулярных сред информация о γ особенно актуальна, но ее получение осложнено учетом анизотропии тензора локального поля с компонентами $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$ для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) директору \mathbf{n} . Здесь $\varepsilon_j = n_j^2$, n_j – показатели преломления ЖК, L_j – компоненты тензора Лорентца. Отсутствие известных ограничений на тензор γ в конденсированных средах привело к широкому использованию в теоретических и экспериментальных исследованиях равенства

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

средних поляризуемостей молекул в изотропной фазе ($\bar{\gamma}_i$) и ЖК ($\bar{\gamma}$). Со времени его введения [1] соотношение (1) стало парадигмой огромного числа работ, выполненных по молекулярной оптике и физике ЖК до настоящего времени. И хотя ряд теоретических и экспериментальных работ свидетельствуют о нарушении (1) в результате межмолекулярных взаимодействий, изменения конформации или электронной структуры молекул в ЖК [2, 3], для смены парадигмы “ $\bar{\gamma} = \text{const}$ ” необходимо наличие строгих ограничений на $\bar{\gamma}$ или $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$, доступных проверке для каж-

дого конкретного объекта. В настоящей работе установлена иерархия таких ограничений $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > \kappa_3 > \kappa_2 > \kappa_1$ с параметрами $\kappa_m(n_i, n_j, \rho_i, \rho)$, зависящими от показателей преломления и плотностей ЖК и изотропной фазы. Эти ограничения свидетельствуют о зависимости $\bar{\gamma}$ от фазового состояния ЖК и температуры в пределах мезофазы и являются следствием сильной нелинейной связи $\bar{\gamma}$ с анизотропией тензоров f и L в ЖК. До сих пор была известна связь между зависимостью $\bar{\gamma}_i(\rho_i)$ и формой тензора f_i для изотропных жидких и твердых сред [4].

2. Предлагаемый подход состоит в том, чтобы в рамках рефрактометрии как наиболее простого и прямого метода, в котором фигурирует $\bar{\gamma}$, найти нефизические следствия приближения (1). Условия устранения этих следствий и дадут искомые ограничения на $\bar{\gamma}$.

Соотношение (1) лежит в основе метода определения компонент L_j [5] в одноосных ЖК из данных рефрактометрии. Однако в рамках этого метода знак анизотропии $\Delta f = (f_{\parallel} - f_{\perp}) > 0$ в видимой и ИК областях спектра противоречит эксперименту [2, 3], значения L_j для отдельных объектов не отвечают реальной анизотропии парной корреляционной функции молекул в ЖК [3], а температурные зависимости $L_j(T)$ для ряда ЖК имеют нефизический немонотонный характер [6]. Найдем связь $\bar{\gamma}$ с Δf и $L_j(T)$, выясним причины этих нефизических следствий (1) и установим ограничения на $\bar{\gamma}$, устраняющие эти следствия.

Рассмотрим одноосный ЖК, содержащий в единице объема N одноосных стержнеобразных молекул с компонентами поляризуемости $\gamma_{i,t}$, анизотропией $\Delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ и ориентационным параметром

¹⁾e-mail: aver@iph.krasn.ru

порядка S . Компоненты ε_j связаны с величинами $\bar{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$, $q = S\Delta\gamma/3\bar{\gamma}$ выражением [2]

$$(\varepsilon_j - 1)/f_j = 4\pi N\bar{\gamma}(1 + a_j q) \quad (a_{\parallel} = 2, a_{\perp} = -1). \quad (2)$$

В изотропной фазе $q = 0$, $L_i = 1/3$, $3(\varepsilon_i - 1)/(\varepsilon_i + 2) = 4\pi N_i\bar{\gamma}_i$, и с учетом $\text{Sp}L = 1$ условие (1) дает уравнение Заупе–Майера–Нойгебауэра [5] для определения L_{\perp} :

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

Причины его аномальных решений остаются неясными, и их обычно относят к неточностям измерения величин $n_{i,j}$, ρ_i , ρ [7]. Получим уравнение на Δf , содержащее параметр $A = \bar{\gamma}_i/\bar{\gamma}$. Для этого точное уравнение Лоренц–Лорентца для ЖК [2, 3] преобразуем к виду

$$(Ar - r_0)(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2) = 2\Delta f[Q + q(3 + Q)] \quad (4)$$

с использованием параметров $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$, $Q = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})/(\bar{\varepsilon} - 1)$, $r = C/C_i$,

$$C = \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\rho(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad C_i = \frac{\varepsilon_i - 1}{\rho_i(\varepsilon_i + 2)}, \quad (5)$$

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

Из (2) следует зависимость $q(\Delta f)$:

$$q = \frac{Q(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)r_0 - \Delta f(3 - Q)(3 + 2Q)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)r_0 + \Delta f(3 - Q)(3 + 2Q)}. \quad (6)$$

Ее подстановка в (4) дает искомое уравнение на Δf :

$$(\Delta f)^2 - \Delta f \frac{(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}{6} [(b_1 b_2)^{1/2} - b] + b r_0 \frac{(3 + Q)^2 (\bar{\varepsilon} + 2)^2}{2(3 - Q)(3 + 2Q)} = 0. \quad (7)$$

Здесь использованы обозначения

$$b = Ar - r_0, \quad b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1 [(6 + Q)/Q]^2. \quad (8)$$

Физическое решение уравнения (7) отвечает требованию $q \geq 0$ и имеет вид

$$\Delta f = \frac{1}{12} (3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2) [(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}]. \quad (9)$$

Значения Δf действительны при $b_1 \geq b$, а значения $q > 0$ отвечают условию $r_1 > Ar$, где

$$r_1 = 1 + \frac{6Q^2}{(\bar{\varepsilon} + 2)(3 - Q)(3 + 2Q)}. \quad (10)$$

Это дает искомое ограничение первого уровня

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_1. \quad (11)$$

Более жесткое ограничение на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ отвечает требованию $L_{\perp} > 1/3$. Оно обусловлено тем, что для каламитных нематиков на мезоскопических масштабах $R_m < R < R_M$ между молекулярным R_m и макроскопическим R_M для парной корреляционной функции $g_2(\mathbf{R})$ поверхность $g_2(\mathbf{R}) = \text{const}$ есть эллипсоид вращения, вытянутый вдоль директора \mathbf{n} [3]. С учетом $\Delta f = (L_{\perp k} - L_{\perp})(\bar{\varepsilon} - 1)(3 + Q)$ и $L_{\perp k} = (1/3)[1 + Q/(3 + Q)]$ из (9) получаем

$$L_{\perp} = L_{\perp k} - \frac{(\bar{\varepsilon} + 2)}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} [(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}]. \quad (12)$$

Требование $L_{\perp} > 1/3$ эквивалентно соотношению $r_2 > Ar$, где

$$r_2 = 1 + \frac{6Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{(\bar{\varepsilon} + 2)[(3 - Q)(3 + 2Q)(\bar{\varepsilon} - 1) + 27]}. \quad (13)$$

Отсюда следует ограничение второго уровня

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_2. \quad (14)$$

Для каламитных ЖК с большим и средним двулучепреломлением $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ в видимой и ИК областях спектра экспериментальные значения L_{\perp} отвечают неравенствам $L_{\perp} > L_{\perp k}$ и $\Delta f < 0$ [2, 3], которым соответствуют значения $b < 0$ и ограничение третьего уровня

$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_0. \quad (15)$$

Для нематиков с аномально малым Δn и инверсией знака Δf [8] экспериментальным значениям $\Delta f > 0$ в видимой и ИК областях спектра отвечают ограничения

$$r/r_0 > \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_2. \quad (16)$$

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

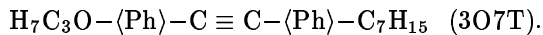
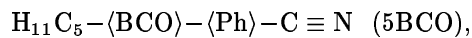
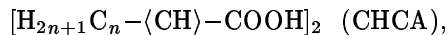
$$\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_0 > r/r_2 > r/r_1, \quad (17)$$

которые зависят только от показателей преломления и плотностей ЖК и изотропной фазы.

Отметим, что для изотропной фазы ЖК связь $C_i \sim \bar{\gamma}_i$ линейная, и экспериментальный факт $C_i \approx \text{const}$ [1–4] отвечает неизменности $\bar{\gamma}_i$. Для ЖК

зависимость Δf (9) от b ($\bar{\gamma}$) нелинейная и слабое изменение b за счет изменения A ($\bar{\gamma}$) и/или C вызывает сильное изменение Δf . В силу малости $Q \ll 3$ и близости параметров r_0, r_1, r_2 к единице экспериментальный факт близости r к единице [2, 3, 9, 10] усиливает зависимость $\Delta f(\bar{\gamma})$. При $A = 1$ формула (12) дает решение уравнения (3). Для ЖК с $r > r_1$ приближение (1) нарушает ограничение (11) и дает комплексные решения уравнений (3), (7). При $r_1 > r > r_0$ уравнение (3) имеет решение $L_{\perp}^{SMN} < L_{\perp k}$ с минимумом зависимости $L_{\perp}^{SMN}(T)$ [6]. Этот минимум обусловлен изменением разности $b = r - r_0$ между функцией $r(T)$, близкой к линейной [11], и выпуклой вниз функцией $r_0(T)$ (5). Приближение $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i = r$ [10], или $A r = 1$ отвечает значениям $b > 0$, $\Delta f > 0$ и ограничениям (16) независимо от природы молекул, величины Δn и спектральной области, что противоречит эксперименту [2, 3].

3. Проверка изложенного выше проведена на нематиках



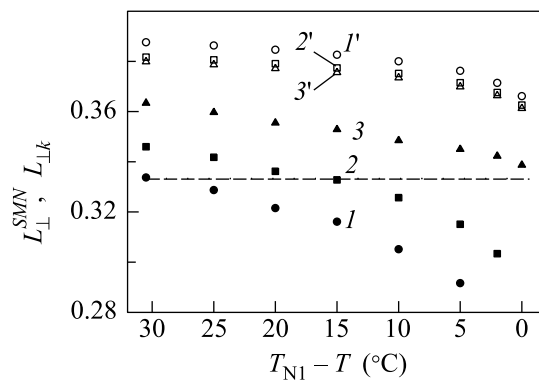
Здесь $\langle CH \rangle$, $\langle BCO \rangle$ и $\langle Ph \rangle$ – циклогексановое, бициклооктановое и фенильное кольца. Смесь гомологов CHCA ($T_{NI} = 92^\circ\text{C}$ [8, 11]) имеет рекордно малое значение Δn , нематика 5BCO (101°C [11, 12]) и 307T (65°C [13, 14]) характеризуются средней и большой величиной Δn ; T_{NI} – температура перехода нематик – изотропная жидкость. В указанных работах табулированы температурные зависимости плотностей ρ_i, ρ и показателей преломления $n_{i,j}(\lambda)$ при разных значениях длины световой волны λ .

Для CHCA значения ρ_i, ρ и $n_{i,j}$ ($\lambda = 589\text{ нм}$) [8, 11] во всем интервале мезофазы $\Delta T = T_{NI} - T = 70^\circ$ дают $r/r_1 > 1$ и комплексные решения уравнения (3), что означает нарушение (1) и следующее из (11) неравенство $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > 1$. Экспериментальные значения $L_{\perp} > 1/3$ для CHCA [8], полученные независимым методом из дихроизма полосы электронного поглощения примесной молекулы-зонда ($\lambda_{\max} = 336\text{ нм}$), дают при $\lambda = 589\text{ нм}$ значения $(\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i)_{\text{exp}} = \Gamma/3C_i$ (Γ – правая часть формулы (3)), которые удовлетворяют соотношению (16), ожидаемому для данного ЖК с инверсией знака Δf . В интервале нематической фазы величина $(\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i)_{\text{exp}}$ изменяется в пределах $1.004 \div 1.006$, что показывает высокую чувствительность Δf к величине $\bar{\gamma}$.

Для 5BCO значения ρ_i, ρ [11] и $n_{i,j}$ ($\lambda = 589\text{ нм}$) [11, 12] дают $1 > r > r_0$. Уравнение (3) имеет ре-

шения $L_{\perp}^{SMN} < L_{\perp k}$, $\Delta f_{SMN} > 0$ с немонотонным снижением $L_{\perp}^{SMN}(T)$ по мере роста T и минимумом при $\Delta T \approx 4^\circ$, обусловленным указанной выше причиной. Однако экспериментальные значения L_{\perp} [12], полученные независимо из дихроизма полосы ИК поглощения на молекулярном колебании $C \equiv N$ ($\lambda_{\max} = 4.5\text{ мкм}$), монотонно снижаются с ростом T , удовлетворяют неравенству $L_{\perp} > L_{\perp k}$ и отвечают слабой анизотропии $\Delta f < 0$ в ИК и видимой областях. Использование этих величин L_{\perp} дает при $\lambda = 589\text{ нм}$ отношение $(\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i)_{\text{exp}}$, которое удовлетворяет ограничению (15) и изменяется в интервале мезофазы $\Delta T = 40^\circ$ в пределах $1.002 \div 1.004$.

Для 307T зависимости $L_{\perp}^{SMN}(T)$, следующие из (3) или из (12) при $A = 1$, приведены на рисунке. Их сильная зависимость от λ противоречит смыслу



Температурные зависимости величин L_{\perp}^{SMN} (1–3) и $L_{\perp k}$ (1'–3') в нематической фазе 307T, рассчитанные по формуле (12) соответственно при $A = 1$ и $A = r_0/r$ ($b = 0$) для $\lambda = 436$ (1, 1'), 546 (2, 2') и 644 (3, 3') нм. Штриховая линия – значение $L_{\perp} = 1/3$

величин L_j как структурных характеристик ЖК [5] и эксперименту [2, 3]. При $\Delta T = 0$ ($\lambda = 546\text{ нм}$) и $\Delta T = 0$ и 2° ($\lambda = 436\text{ нм}$) экспериментальные значения $r/r_1 > 1$ отвечают комплексным величинам L_{\perp}^{SMN} и соотношению $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > 1$ (11). При $\lambda = 436\text{ нм}$ (546 нм) во всей нематической фазе ($\Delta T < 15^\circ$) значения $L_{\perp}^{SMN} < 1/3$ противоречат ограничению (14). Эти нефизические следствия (1) устраняются при учете в (12) роста $1/A = \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > 1$ с ростом ΔT . Из рисунка видно, что повышение $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ до r/r_0 дает значения $L_{\perp} = L_{\perp k}$ со слабой зависимостью от λ , причем при $\lambda = 436\text{ нм}$ (644 нм) и изменении ΔT от 0 до 30° отношение r/r_0 монотонно возрастает от 1.030 до 1.040 (от 1.007 до 1.011). Реально для 307T как гомолога класса толанов с большой величиной Δn и анизотропией $\Delta f < 0$ [2, 3], отношение r/r_0 является нижней границей $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ в (15) и изменение $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ более сильное.

4. Таким образом, сильная нелинейная связь $\Delta f(\bar{\gamma})$ в одноосных ЖК объясняет причины нефизических решений уравнения (3), выражающего условие (1). Иерархия ограничений (11) и (14)–(17) на $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i$ доступна проверке для каждого конкретного объекта и подтверждена здесь для ЖК с неизвестными (3O7T) и известными (СНСА, 5ВСО) экспериментальными значениями L_j , полученными независимыми методами. Все это свидетельствует о нарушении (1) и смене парадигмы “ $\bar{\gamma} = \text{const}$ ”.

1. M. Born, Sitz. d. Phys.-Math. **25**, 614 (1916).
2. Е. М. Аверьянов, М. А. Осипов, УФН **160**, 89; 206 (1990).
3. Е. М. Аверьянов, *Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов*, Новосибирск: Наука, 1999.
4. Ю. С. Бараш, ЖЭТФ **79**, 2271 (1980).
5. A. Saupé and W. Maier, Z. Naturforsch. a **16**, 816 (1961).
6. I. Haller, Progr. Solid St. Chem. **10**, 103 (1975).
7. N. V. Madhusudana, Mol. Cryst. – Liq. Cryst. **59**, 117 (1980).
8. Е. М. Аверьянов, В. Г. Румянцев, В. М. Муратов, ЖЭТФ **88**, 810 (1985).
9. S. Chandrasekhar and N. V. Madhusudana, J. de Phys. (Fr.) Colloq. C4. **30**, C4-24 (1969).
10. R. G. Horn, J. de Phys. (Fr.) **39**, 105 (1978).
11. Е. М. Аверьянов, ЖК и их практ. использ. №2, 63 (2007).
12. Е. М. Аверьянов, П. В. Адоменас, В. А. Жуйков и др., ЖЭТФ **87**, 1686 (1984).
13. M. Brunet and J.-C. Martin, C. R. Acad. Sc. Paris. Ser. B **278**, 283 (1974).
14. M. Brunet, C. Cabos, and J. Sicart, C. R. Acad. Sc. Paris. Ser. B **281**, 109 (1975).