

# Анизотропия локального поля в холестерических жидких кристаллах

Е. М. Аверьянов<sup>1)</sup>

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

Поступила в редакцию 24 февраля 2009 г.

Получены первые экспериментальные значения компонент  $L_j$  тензора Лорентца для холестерической и смектической А фаз производных холестерина с использованием дисперсии показателей преломления в видимой области. Установлена температурная зависимость компонент  $L_j$ , инвариантная относительно фазового перехода холестерик – смектик А. Обнаружен эффект изотропизации тензоров Лорентца и локального поля с уменьшением анизотропии молекулярной поляризуемости.

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

1. Спиральная структура холестерических жидких кристаллов (ХЖК) типична для самоорганизованных ансамблей анизотропных оптически активных молекул [1]. Это определяет большой интерес к методам исследования ХЖК, дающим информацию об их структуре ближнего и дальнего порядков, а также о молекулярных свойствах (поляризуемости, электронной структуре, конформации), определяющих химическую и биологическую активность молекул. К настоящему времени детально изучены оптические свойства ХЖК, связанные с наличием спиральной структуры и ее изменением под влиянием внешних воздействий [2]. Оптические и спектральные исследования молекулярных свойств ХЖК весьма малочисленны [3] из-за необходимости учета эффектов локального поля и отсутствия информации о компонентах  $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$  тензора локального поля в квазинематическом слое ХЖК для световых волн, поляризованных вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально ( $j = \perp$ ) директору  $\mathbf{n}$ . Здесь  $\varepsilon_j = n_j^2$ ,  $n_j$  – показатели преломления квазинематического слоя,  $L_j$  – компоненты тензора Лорентца ( $\text{Sp}L = 1$ ).

Отсутствие информации о параметрах  $L_j$ ,  $f_j$  для ХЖК привело к распространению модельных представлений (см., например, [4, 5]), основанных на произвольных предположениях о тензорах  $L$ ,  $f$  и молекулярной поляризуемости  $\gamma$ . Степень обоснованности этих моделей оставалась неясной, а их использование влекло нефизические следствия из оптических измерений [6].

В настоящей работе предлагается метод экспериментального определения компонент  $L_j$  для ХЖК, свободный от модельных представлений и априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных па-

раметрах. Метод основан на использовании дисперсии показателей преломления  $n_j(\lambda)$  в видимой области. Последние известным образом [7] связаны с показателями преломления  $n_{j,\text{Ch}}(\lambda)$  планарной текстуры ХЖК, измеряемыми на рефрактометре с высокой точностью [8].

2. Для планарной текстуры ХЖК с осью спирали (оптической осью), заданной единичным вектором  $\mathbf{q}$ , локальная симметрия квазинематического слоя с директором  $\mathbf{n} \perp \mathbf{q}$  характеризуется точечной группой симметрии  $D_2$  с тремя осями симметрии  $C_2$  вдоль осей  $X \parallel \mathbf{n}$ ,  $Y \parallel [\mathbf{q} \times \mathbf{n}]$  и  $Z \parallel \mathbf{q}$ . Наличие двух выделенных направлений  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{q}$  и плоскости  $\mathbf{nq}$  обуславливает локальную двуосность холестерика, которая проявляется в различии показателей преломления  $n_Z$  и  $n_Y$ , однако разность  $n_Z - n_Y$  для известных термотропных холестериков из-за ее малости пока не измерена и не оказывает влияния на оптические свойства ХЖК [2, 7]. В условиях полного внутреннего отражения для световой волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , падающей на планарную текстуру ХЖК и поляризованной в плоскости падения  $\mathbf{kq}$ , измеряется показатель преломления  $n_{\parallel,\text{Ch}} = n_Z$  [7], а для волны, поляризованной в плоскости квазинематического слоя, – показатель преломления [7]

$$n_{\perp,\text{Ch}} = \varepsilon^{1/2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 \varepsilon_Y P^2}{32\lambda^2} + \frac{1}{\varepsilon} o[\alpha^4] \right\}^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon = (\varepsilon_X + \varepsilon_Y)/2$ ,  $\alpha = (\varepsilon_X - \varepsilon_Y)/(\varepsilon_X + \varepsilon_Y)$ ,  $P$  – шаг спирали,  $\lambda$  – длина световой волны. Условие  $\lambda^2 > P^2 \varepsilon / 8$  применимости формулы (1) с запасом выполняется при типичных для ХЖК значениях  $\lambda \approx P$ ,  $\varepsilon \approx \varepsilon_Y \approx 2$ ,  $\varepsilon_X - \varepsilon_Y \approx 0.2$  и  $\alpha \approx 0.1$  [2], а поправка к  $\varepsilon^{1/2}$  равна 0.0004 и отвечает лучшей точности измерений  $n_{\perp,\text{Ch}}$  на рефрактометре [8]. Это оправдыва-

<sup>1)</sup>e-mail: aver@iph.krasn.ru

ет пренебрежение поправкой к  $\varepsilon^{1/2}$  и использование локально одноосного приближения для квазинематического слоя со значениями  $n_{\parallel} = (2n_{\perp, \text{Ch}}^2 - n_{\parallel, \text{Ch}}^2)^{1/2}$  и  $n_{\perp} = n_{\parallel, \text{Ch}}$ .

Для ХЖК с  $N$  молекулами в единице объема и средней поляризуемостью молекул  $\bar{\gamma}$  введем параметры  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ ,  $Q = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})/(\bar{\varepsilon} - 1)$ , которые определяют величины

$$r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad b = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r_0, \quad (2)$$

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

Искомое значение  $L_{\perp}$  дается выражением [9]

$$L_{\perp} = L_{\perp k} - \frac{(\bar{\varepsilon} + 2)}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \\ \times \left[ (b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \right], \quad (3)$$

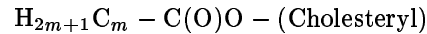
где  $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/3(3 + Q)$ . Сюда входит функция  $b(\lambda, T)$ , зависящая от неизвестной величины  $\bar{\gamma}$ . Для нематических ЖК с известными из эксперимента значениями  $L_{\perp}(T)$  [10] функция  $b(\lambda)$ , полученная из (3) при фиксированной величине  $L_{\perp}$ , в видимой области меняется слабо и хорошо аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_r(T)\lambda^r \quad (4)$$

степени  $r \leq 2$  [11].

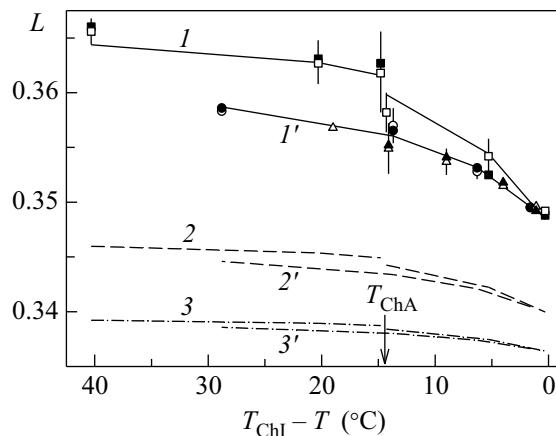
Предлагаемый метод определения компоненты  $L_{\perp}(T)$  при фиксированной температуре ЖК состоит в следующем. При известных величинах  $n_j(\lambda, T)$  для дискретного набора значений  $\lambda_i$  ( $i = 1 - p$ ), лежащих в видимой области, функция  $b(\lambda, T)$  в интервале  $\lambda_1 - \lambda_p$  аппроксимируется полиномом (4). Поскольку  $L_{\perp} \neq L_{\perp}(\lambda)$ , то каждой температуре ЖК отвечает совокупность  $r + 2$  неизвестных величин ( $L_{\perp}^{(r)}$ ,  $a_0 - a_r$ ). Они находятся из системы  $r + 2 = p$  уравнений (3), каждое из которых соответствует одному из значений  $\lambda_i$ . Таким образом, степень  $r$  полинома (4) определяется числом  $p$  значений  $\lambda_i$ . Использование более высокого приближения в (4) предполагает более высокую точность экспериментальных значений  $n_j(\lambda, T)$ , иначе система уравнений на ( $L_{\perp}^{(r)}$ ,  $a_0 - a_r$ ) может не иметь физических решений, либо приводить к нерегулярной зависимости  $L_{\perp}^{(r)}(T)$ . Для нематических ЖК различных химических классов с величинами  $L_{\perp}$ , известными из спектральных измерений [3, 10], использование этой процедуры дает значения  $L_{\perp}^{(r)}(T)$ , совпадающие с  $L_{\perp}$ , но гораздо более точные [11].

3. В настоящей работе исследованы гомологи ряда эфиров холестерина (EChm) [8]:



с  $m = 2, 5, 8$ . Гомологи с  $m = 2, 5$  (8) имеют холестерическую (холестерическую и смектическую А) фазу. Для планарной текстуры ХЖК и смектической фазы этих объектов показатели преломления  $n_{j, \text{Ch}}$  и  $n_j$  измерены на рефрактометре и табулированы в работе [8] при  $\lambda_1 = 0.4358$ ,  $\lambda_2 = 0.5086$ ,  $\lambda_3 = 0.5461$ ,  $\lambda_4 = 0.5893$  и  $\lambda_5 = 0.6438$  мкм. Это позволяет в каждой температурной точке ЖК определить величину  $L_{\perp}^{(3)}$  и значение  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$ , усредненное по 5 величинам  $L_{\perp}^{(2)}$ , которые отвечают возможным сочетаниям четырех значений  $\lambda_i$  из набора  $\lambda_{1-5}$ .

На рисунке приведены зависимости параметров  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  и  $L_{\perp}^{(3)}$  от  $\Delta T = T_{\text{ChI}} - T$ , где  $T_{\text{ChI}}$  - темпе-



Температурные зависимости величин  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  (светлые точки) и  $L_{\perp}^{(3)}$  (темные точки) для гомологов EChm с  $m = 2$  (○, ●), 5 (△, ▲) и 8 (□, ■). Линии отвечают соотношению (5) для  $L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  (1, 1'), а также зависимостям  $L_{\perp k}(\Delta T)$  (2, 2') и  $L_{\perp}^{(H)}(\Delta T)$  (3, 3') для ECh8 (1-3) и ECh2 (1'-3') при  $\lambda = 0.5893$  мкм. Стрелка указывает температуру перехода холестерик - смектик А для ECh8

ратура перехода холестерик - изотропная жидкость (Ch-I). Значения  $L_{\perp}^{(2)}$  имеют заметный разброс только вблизи температуры  $T_{\text{ChA}}$  фазового перехода холестерик - смектик А (Ch-SmA), где получение однородной ориентации смектической фазы и особенно планарной текстуры ХЖК существенно затруднено, что снижает точность рефрактометрии. В результате для планарной текстуры ECh8 вблизи  $T_{\text{ChA}}$  система уравнений (3) для неизвестных ( $L_{\perp}^{(3)}$ ,  $a_0 - a_3$ ) не имеет физических решений. Вне этой области разброс значений  $L_{\perp}^{(2)}$  пренебрежимо мал, а величины  $L_{\perp}^{(3)}$  совпадают с  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$ .

При отсутствии смектической фазы для ECh2 и ECh5 значения  $L_{\perp}^{(r)}$  не зависят от номера гомолога и длины алкильной цепи. Наличие смектической фазы для ECh8 ведет к слабому повышению  $L_{\perp}^{(r)}$  в холестерической фазе по мере приближения к точке  $T_{\text{ChA}}$ , скачкообразному возрастанию  $L_{\perp}^{(r)}$  в этой точке и слабому изменению в смектической фазе. При одинаковых значениях  $\Delta T$  величины  $L_{\perp} = 0.35-0.36$  для EChm в холестерической фазе являются промежуточными между значениями  $L_{\perp} = 0.37-0.40$  для нематических ЖК с большей величиной двулучепреломления  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  [3, 10] и значениями  $L_{\perp} = 0.34-0.35$  для нематика с меньшей величиной  $\Delta n$  [12]. Молекула EChm не имеет ароматических фрагментов и характеризуется малой анизотропией поляризуемости  $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$  [3], где  $\gamma_{l,t}$  – продольная и поперечная компоненты тензора  $\gamma$ . Таким образом, для квазинематического слоя ХЖК, как и для нематических ЖК [3], имеет место зависимость  $L_j(\Delta\gamma)$  при фиксированном  $\Delta T$  и эффект изотропизации тензоров  $L, f$  при одновременном снижении  $\Delta\gamma$  и  $\Delta n$ .

Как видно из рисунка, для гомологов ECh2 и ECh8 в холестерической и смектической фазах при фиксированном  $\Delta T$  соотношение величин  $L_{\perp}$  аналогично соотношению величин  $L_{\perp k}$ . Это указывает на связь

$$L_{\perp}(\Delta T) = A(\lambda)L_{\perp k}(\Delta T, \lambda) + B(\lambda), \quad (5)$$

которая хорошо выполняется для обсуждаемых ЖК и инвариантна относительно перехода Ch – SmA. Коэффициенты формулы (5) с высокой точностью связаны выражением  $B = (1 - A)/3$ . Так, для ECh2 (ECh8)  $B = -0.4160$  ( $-0.554$ ) и  $(1 - A)/3 = -0.4162$  ( $-0.552$ ). Это означает справедливость соотношения

$$A = (L_{\perp} - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3) = \text{const}, \quad (6)$$

предсказанного ранее для зависимости  $L_{\perp}(\Delta T)$  в нематических ЖК [3].

Для обсуждаемых соединений выполняются неравенства  $L_{\perp} > L_{\perp k}$ ,  $b < 0$  и  $\Delta f = (f_{\parallel} - f_{\perp}) < 0$ . Отсюда с учетом выражения (2) для  $b$  и  $r_0 < 1$  следуют ограничения на величину  $\bar{\gamma}$  в ХЖК:

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi r_0 N(\bar{\varepsilon} + 2)} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2)}. \quad (7)$$

Они показывают некорректность формулы

$$\bar{\gamma} = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad (8)$$

использованной в статьях [4, 6] и множестве других работ по оптике ХЖК. В изотропном приближении

$\Delta f = b = 0$  левое неравенство в (7) переходит в равенство, а правое сохраняется. Формуле (8) отвечают значения  $b = b_H = (1 - r_0) > 0$ ,  $L_{\perp}^{(H)} < L_{\perp k}$  и  $\Delta f > 0$ , противоречащие эксперименту. Зависимости  $L_{\perp}^{(H)}(\Delta T)$ , показанные на рисунке, также подчиняются соотношению (5) с высокой точностью.

В работе [5] для планарной текстуры ХЖК вводился тензор Лорентца  $L_{\text{Ch}}$ , компоненты которого находились из соотношений  $L_{\parallel, \text{Ch}} = L_{\perp}$  и  $\text{Sp}L_{\text{Ch}} = 1$ . Анализ показывает, что условие  $\text{Sp}L_{\text{Ch}} = 1$  возможно при  $L_{\perp} = L_{\perp}^{(S)} = A_S(L_{\perp k} - 1/3) + 1/3$ , где коэффициент  $A_S$  дается выражением

$$A_S = \frac{27(3 + Q)(4 + Q)}{2(3 - Q)(3 + 2Q)(6 + Q)(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \left\{ \left[ 1 + \frac{8(3 - Q)(3 + 2Q)(6 + Q)(\bar{\varepsilon} - 1)^{1/2}}{81(4 + Q)^2} \right] - 1 \right\}.$$

Отсюда следуют неравенства  $A_S < 1$ ,  $L_{\perp}^{(S)} < L_{\perp k}$ . Значения  $L_{\perp}^{(S)} < L_{\perp}^{(H)}$  очень близки. Таким образом, все известные допущения относительно величин  $\bar{\gamma}$  и  $\text{Sp}L_{\text{Ch}}$  [4–6] для ХЖК эквивалентны заданию величин  $L_{\perp} < L_{\perp k}$  и  $\Delta f > 0$ , противоречащих эксперименту.

4. В заключение отметим ряд принципиальных моментов. Предложенный здесь метод определения компонент  $L_j$  для ХЖК свободен от априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных свойствах (величине  $\bar{\gamma}$  [4, 5], силах осцилляторов молекулярных переходов [3, 10, 12]), лежащих в основе теоретических и экспериментальных [3, 10, 12] методов определения этих параметров в ЖК. Это важно для получения объективной информации о свойствах молекул в ЖК и их изменении в процессе молекулярной самоорганизации. Так, следствием установленной здесь анизотропии  $\Delta f < 0$  для ХЖК является ограничение (7) на величину  $\bar{\gamma}$ . В то же время, модельные теории, исходящие из априорных предположений о величине  $\bar{\gamma}$  [4, 5] или  $\text{Sp}L_{\text{Ch}} = 1$  [5, 6], дают значения  $\Delta f > 0$ . Обнаруженная здесь зависимость  $L_j(\Delta\gamma)$  при фиксированном  $\Delta T$ , общая для ХЖК и нематических ЖК [3], пока не имеет объяснения в рамках современной молекулярно-статистической теории локального поля.

Использование спектральных методов [3] для ХЖК осложнено неустранимым деполяризующим влиянием флуктуаций директора на результаты поляризационных спектральных измерений и дифракционными эффектами. Рефрактометрия ХЖК

свободна от влияния флуктуаций директора, а дифракционные поправки к  $n_{\perp, Ch}$  учитываются выражением (1). В результате точность рефрактометрического метода определения  $L_j$  существенно выше точности спектральных методов [3]. Это позволило для исследованных здесь ХЖК подтвердить зависимость (5), предсказанную для нематических ЖК. Показанные здесь новые возможности рефрактометрии в исследовании ХЖК могут стимулировать ее развитие в отношении повышения точности и расширения спектрального диапазона.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Фундаментальных исследований Президиума РАН (проект # 27.1) и Междисциплинарных фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН (проект # 5).

1. Y. Bouligand, in *Liquid Crystalline Order in Polymers*, Ed. A. Blumstein, Academic Press, Ch. 8, 1978, p. 276.

2. В. А. Беляков, А. С. Сонин, *Оптика холестерических жидких кристаллов*, М.: Наука, 1982.
3. Е. М. Аверьянов, *Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов*, Новосибирск: Наука, 1999.
4. D. Krishnamurti and H. S. Subramanyam, *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* **31**, 153 (1975).
5. H. S. Subramanyam, *Indian J. Phys. A* **57**, 268 (1983).
6. R. Manohar and J. P. Shukla, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 1643 (2004).
7. R. Dreher, G. Meier, and A. Saupe, *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* **13**, 17 (1971).
8. G. Pelzl and H. Sackmann, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **254**, 354 (1973).
9. Е. М. Аверьянов, *ЖЭТФ* **135**, 194 (2009).
10. Е. М. Аверьянов, В. А. Жуйков, В. Я. Зырянов, В. Ф. Шабанов, *ЖЭТФ* **86**, 2111 (1984).
11. Е. М. Аверьянов, *ЖК и их практ. исп.* № 4, 26 (2008).
12. Е. М. Аверьянов, В. Г. Румянцев, В. М. Муратов, *ЖЭТФ* **88**, 810 (1985).