


~~~~~

≈≈

нелинейных восприимчивостей), тонких особенностях ориентационного порядка (моментах функции ориентационного распределения) и динамики молекул [1]. Расчет компонент  $L_j$  в рамках молекулярно-статистической теории ЖК осложнен трудностями учета большого числа факторов и отсутствием необходимой информации о функциях статистического распределения по положению и ориентациям молекул при наличии их сильной корреляции [2].

Известные спектральные методы экспериментального определения компонент  $L_j$  в ЖК [1, 2] основаны на измерении дихроизма примесных [3, 4] или собственных [5, 6] полос поглощения для молекулярных переходов, сила осциллятора которых не зависит от фазового состояния ЖК. Последнее требование ограничивает универсальность этих методов, а деполяризующее влияние тепловых поперечных флуктуаций директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  в нематиках [7] на дихроизм полос поглощения снижает точность определения  $L_j$  [5, 6]. Необходимы новые, менее ограниченные и более точные методы экспериментального определения  $L_j$  в ЖК.

От деполяризующего влияния флуктуаций  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  свободна рефрактометрия, однако все предшествующие попытки использования величин  $n_j$  для определения компонент  $f_j, L_j$  были безуспешными. Приближение  $f_j = (\epsilon_j + 2)/3, L_j = 1/3$  [8] для нематиков не учитывает анизотропию парной корреляционной функции  $g_2(\mathbf{R})$  молекул, усредненной по молекулярным ориентациям, и ограничения  $L_\perp > 1/3 > L_\parallel$  ( $L_\perp < 1/3 < L_\parallel$ ) для каламитных (дискоидных) нематиков со стержнеобразными (дискообразными) молекулами, а также дает ошибочный знак анизотропии  $\Delta f = f_\parallel - f_\perp$  в ИК и видимой областях спектра для обоих типов нематиков [1, 2]. Метод [9] определения  $L_j$  по значениям  $n_j$  основан на предположении о равенстве  $\bar{\gamma}_i = \bar{\gamma}$  средних поляризуемостей молекул в изотропной фазе ( $\bar{\gamma}_i$ ) и ЖК ( $\bar{\gamma}$ ). Это противоречит строгим ограничениям на  $\bar{\gamma}$  [10] в ЖК и влечет нефизические следствия: зависимость  $L_j(\lambda)$  от длины световой волны  $\lambda$ , немонотонность изменения  $L_j(T)$ , неравенство  $\Delta f > 0$  [1, 2]. Изотропное приближение  $f_j = (\bar{\epsilon} + 2)/3$  [11, 12], где  $\bar{\epsilon} = (\epsilon_\parallel + 2\epsilon_\perp)/3$ , также ведет к нефизическим следствиям [1, 2, 5, 6], а соответствующие ему компоненты  $L_j = (\bar{\epsilon} - 1)/[3(\epsilon_j - 1)]$  зависят от  $\lambda$  и дают  $SpL > 1$ . Процедура [13, 14] определения  $L_j$  по значениям  $n_j$  использует приближение  $\bar{\gamma}_i = \bar{\gamma}$  и другие произвольные допущения, результатом чего является зависимость  $L_j(\lambda)$  и соотношение  $\Delta f > 0$  независимо от химической природы молекул ЖК и спектральной области, что противоречит эксперименту [1 – 6].

Настоящая работа решает проблему определения компонент  $L_j$  в одноосных ЖК из данных рефрактометрии без указанных недостатков предшествующих подходов. Предлагаемый подход включает три узловых момента: отказ от предположений о ненаблюдаемых свойствах молекул (силах осцилляторов переходов [1 – 6], величине  $\bar{\gamma}$  [8, 9, 11 – 14]); учет условия  $L_j \neq L_j(\lambda)$ , отражающего смысл величин  $L_j(T)$  как структурных характеристик ЖК [1, 2]; использование дисперсионных зависимостей  $n_j(\lambda)$ , не принимавшихся ранее во внимание при определении  $L_j$ .

Во второй части статьи изложена суть предлагаемого метода. Третья часть включает его проверку для ряда каламитных ЖК (нематиков, смектика А) разных химических классов с известными экспериментальными значениями  $L_j$ , полученными независимыми спектральными методами [1 – 6]. В Заключение кратко суммированы основные результаты работы.

### Определения компонент $L_j$ в рамках рефрактометрии

~~~~~

≈≈

Рассмотрим одноосный каламитный ЖК с N молекулами в единице объема. Введем параметр $Q = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) / (\bar{\varepsilon} - 1)$ и следующие обозначения:

$$\begin{aligned} b &= \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N \bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r_0, & r_0 &= 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \\ b_1 &= \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, & b_2 &= b_1[(6 + Q)/Q]^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Вследствие условия $\text{Sp}L = 1$ достаточно определить одну из компонент L_j , например, L_{\perp} . В работе [10] показано, что искомое значение L_{\perp} удовлетворяет квадратному уравнению, решение которого отвечает наличию дальнего ориентационного порядка молекул в ЖК и имеет вид:

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

Из этого выражения в качестве частных случаев следуют значения L_{\perp} , соответствующие известным схемам их определения из данных рефрактометрии [9, 13, 14]. При $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_i = 3(n_i^2 - 1) / [4\pi N_i(n_i^2 + 2)]$, где N_i и n_i – число молекул в единице объема и показатель преломления изотропной фазы, формула (2) дает решение уравнения Заупе-Майера-Нойгебауэра для L_{\perp} [9]. При $b = 1 - r_0$ из (2) следуют значения L_{\perp} , отвечающие схеме Субрамханяма–Хорна [13, 14]. Значения $b = 0$ и $L_{\perp} = L_{\perp k} = (3 + 2Q) / 3(3 + Q)$ соответствуют изотропному приближению $\Delta f = 0$.

Выражение (2) содержит неизвестную функцию $b(\lambda)$, зависящую от неизвестной величины $\bar{\gamma}$. Значения L_{\perp} действительны при $b < b_1$. С учетом малости Q ($Q \ll 3$) и следующих из (1) соотношений $r_0 \approx 1$, $b_1 \ll 1$ это означает малость b . Выясним характер изменения $b(\lambda)$ в видимой области прозрачности ЖК с учетом известной зависимости $\Delta f(\lambda)$ и связи $\Delta f(b)$. Для функции $\Delta f(\lambda)$ используем представление

$$\Delta f = (Q - Q_0)(\bar{\varepsilon} - 1)(2 - 3L_{\perp})/3, \quad Q_0 = 3(3L_{\perp} - 1)/(2 - 3L_{\perp}). \quad (3)$$

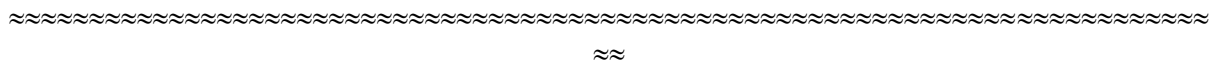
В видимой области при $Q(\lambda) < Q_0$ с уменьшением λ и ростом $Q(\lambda)$ за счет нормальной дисперсии компонент $\varepsilon_f(\lambda)$ величина $\Delta f(\lambda) < 0$ монотонно снижается и меняет знак на положительный при значении $\lambda = \lambda_0$, определяемом условием $Q(\lambda_0) = Q_0$. Точка λ_0 спектральной изотропизации тензора f лежит в УФ области на краю длинноволновой полосы поглощения ЖК, которая обычно связана с электронным переходом, поляризованным вдоль длинной молекулярной оси.

Связь $\Delta f(b)$ имеет вид [10]:

$$\Delta f = \frac{1}{12} (3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2) [(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}]. \quad (4)$$

Знаки Δf и b совпадают, в окрестности λ_0 функция $b(\lambda)$ монотонна и при $\lambda = \lambda_0$ меняет знак. Однако при $\lambda > \lambda_0$ зависимость $b(\lambda)$ немонотонна. Чтобы показать это, учтем, что $b_2 \gg b_1 > b$ и упростим выражение в квадратных скобках (4) до следующего:

$$\frac{b(6 + Q)}{Q} \left[\frac{1}{1 + (1 - b/b_1)^{1/2}} - \frac{Q}{6 + Q} \right] \approx \frac{b(6 - Q)}{2Q}. \quad (5)$$



Здесь переход к правой части обусловлен слабым отличием первого слагаемого в квадратных скобках от $1/2$ независимо от знака b . Подстановка (5) в (4), сравнение с (3) и учет $Q \ll 3$ дают

$$b \approx \kappa Q(Q - Q_0), \quad \kappa = \frac{4(2 - 3L_{\perp})(\bar{\epsilon} - 1)}{9(\bar{\epsilon} + 2)}. \quad (6)$$

Пренебрегая здесь слабой дисперсией $\kappa(\lambda)$ в сравнении с сильной дисперсией $Q(\lambda)$, видим, что функция $b(\lambda)$ имеет минимум при $\lambda = \lambda_m$ и $Q_m = Q(\lambda_m) = Q_0/2$. В формуле (6) с ростом $\lambda > \lambda_m$ увеличение $(Q - Q_0)$ компенсируется уменьшением κQ , и зависимость $b(\lambda)$ очень слабая. Из (6) с учетом нормальной дисперсии $Q(\lambda)$ также следует, что с ростом $\lambda_m > \lambda_0$ кривизна функции $b(\lambda)$ в окрестности λ_m быстро снижается.

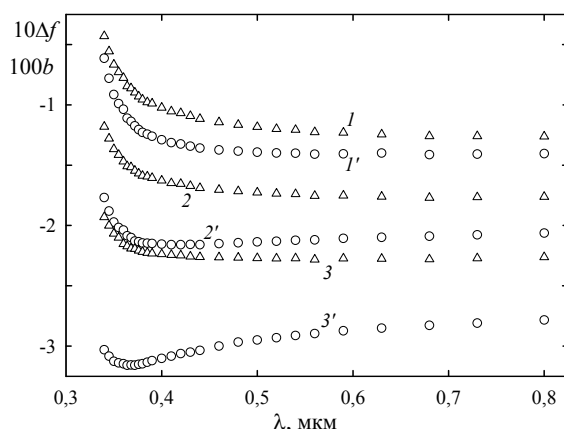


Рис. 1. Спектральные зависимости Δf (1–3) и b (1'–3') в нематической фазе 5СВ, рассчитанные по формулам (3), (4) и $n_f(\lambda)$ при $\Delta T = 8^\circ$ [15] для $L_{\perp} = 0,393$ (1, 1'), 0,403 (2, 2') и 0,413 (3, 3')

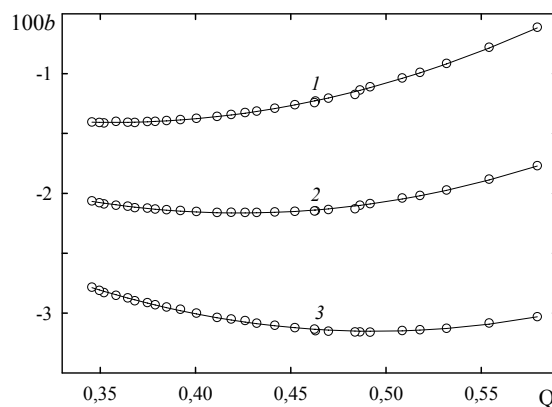


Рис. 2. Зависимости $b(Q)$ в нематической фазе 5СВ при $\Delta T = 8^\circ$ для $L_{\perp} = 0,393$ (1), 0,403 (2) и 0,413 (3). Сплошные линии – аппроксимации формулой (7)

Для иллюстрации и проверки этих выводов на рис. 1, 2 приведены зависимости $\Delta f(\lambda)$, $b(\lambda)$ и $b(Q)$ для нематического ЖК 5СВ, рассчитанные по формулам (3), (4) и значениям $n_f(\lambda)$ при $\Delta T = T_{NI} - T = 8^\circ$ [15] для интервала изменения $L_{\perp} = 0,393 - 0,413$ со средней величиной 0,403, отвечающей экспериментальным данным [5].

Из рисунков видно, что во всей видимой области значения $b(\lambda)$ и $\Delta f(\lambda)$ отрицательны и величина $\lambda_0 < 0,34$ мкм лежит на краю длинноволновой полосы электронного поглощения 5СВ [16]. Обе функции $\Delta f(\lambda)$ и $b(\lambda)$ заметно изменяются только при $\lambda < 0.4$ мкм, причем зависимость $b(\lambda)$ монотонна для $L_{\perp} = 0,393$, а для $L_{\perp} = 0,403$ и 0,413 имеет минимум соответственно при $\lambda_m \approx 0,430$ и 0,370 мкм. При $L_{\perp} = 0,393$ оценка $Q_m = Q_0/2$ отвечает значению $\lambda_m > 0,8$ мкм и согласуется с монотонным изменением $b(\lambda)$, а при $L_{\perp} = 0,403$ и 0,413 получаем $\lambda_m \approx 0,470$ и 0,375 мкм в соответствии с указанными выше значениями. С ростом λ_m кривизна функции $b(\lambda)$ в окрестности λ_m снижается.

Представленные на рис. 2 зависимости $b(Q)$ для 5СВ хорошо аппроксимируются квадратичной функцией:

$$b = c_0 + c_1 Q + c_2 Q^2 \quad (7)$$

димой области [6]. Все это позволяет проверить зависимости $L_{\perp}(T)$, полученные новым методом в разных приближениях, сопоставить их между собой и с данными независимых спектральных измерений.

Смесь М–VI прозрачна в области $\lambda > 0,4$ мкм [3]. Из рис. 5 работы [3] можно лишь грубо оценить три пары значений $\{n_{\parallel} = 1,75, n_{\perp} = 1,50\}_1$, $\{n_{\parallel} = 1,725, n_{\perp} = 1,49\}_2$ и $\{n_{\parallel} = 1,71, n_{\perp} = 1,483\}_3$ соответственно при $\lambda_1 = 0,46$, $\lambda_2 = 0,51$ и $\lambda_3 = 0,57$ мкм. В нулевом приближении $b = a_0$ системы двух уравнений (2) при $\lambda = \lambda_{1,2}$, $\lambda_{1,3}$ и $\lambda_{2,3}$ дают значения $L_{\perp}^{(0)} = 0,412$, $L_{\perp}^{(0)} = 0,410$ и $L_{\perp}^{(0)} = 0,407$ со средней величиной $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle = 0,410 \pm 0,003$. В линейном приближении

$$b = a_0 + a_1\lambda \quad (9)$$

система трех уравнений (2) при $\lambda = \lambda_{1-3}$ дает $L_{\perp}^{(1)} = 0,416$. Значения $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ и $L_{\perp}^{(1)}$ близки между собой и к величине $L_{\perp} \approx 0,40$ [3]. В данном случае такое соответствие результатов независимых методов можно считать удовлетворительным ввиду неизвестной точности значения L_{\perp} и низкой точности величин $\{n_{\parallel}, n_{\perp}\}_k$. Здесь и ниже опущены коэффициенты a_0 – a_m , определяемые вместе с параметрами $L_{\perp}^{(m)}$ и не обсуждаемые в данной статье.

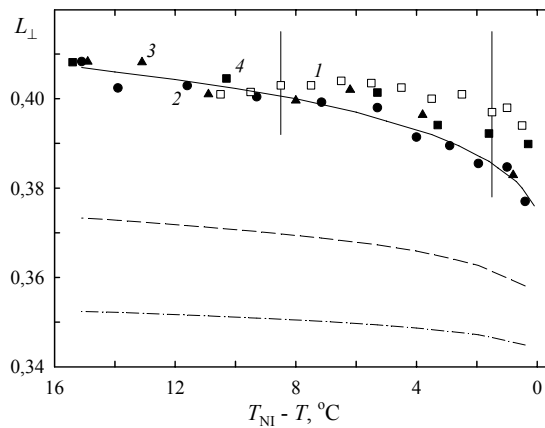


Рис. 3. Температурные зависимости величин L_{\perp} в нематической фазе 5CB по данным спектральных измерений [5] (1) и величин $L_{\perp}^{(1)}$, полученных новым методом с использованием зависимостей $n_j(\lambda)$ из работ [17] (2), [18] (3) и [19] (4). Линии отвечают расчету L_{\perp} в рамках модели ЭПЛ [1, 5] (сплошная), по формуле (2) при $b = 0$ (штриховая) и $b = 1 - r_0$ (штрихпунктирная) с использованием значений n_j при $\lambda = 0,5893$ мкм [17]

Как было показано выше, во всей видимой области изменение $b(\lambda)$ очень мало и приближение (9) достаточно для узкого интервала $\lambda_1 - \lambda_3$. На рис. 3 приведены зависимости $L_{\perp}^{(1)}(\Delta T)$ для 5CB, полученные в приближении (9) из системы трех уравнений (2) с использованием значений $n_j(\lambda)$, табулированных с точностью 0,0001 для наборов $\{\lambda_1 = 0,5461, \lambda_2 = 0,5893, \lambda_3 = 0,6328 \text{ мкм}\}$ [17, 18] и $\{\lambda_1 = 0,5086, \lambda_2 = 0,5770, \lambda_3 = 0,6438 \text{ мкм}\}$ [19]. Как видно из рисунка, зависимости $L_{\perp}^{(1)}(\Delta T)$, отражающие рефрактометрические данные разных авторов для образцов разной чистоты и с разными способами ориентации ЖК, хорошо согласуются между собой и с зависимостью $L_{\perp}(\Delta T)$ [5]. При этом разброс значений $L_{\perp}^{(1)}(\Delta T)$, полученных из наиболее точных величин $n_j(\lambda)$ [17], на порядок меньше ошибки спектрального метода. При использовании значений

$n_j(\lambda)$ при $\Delta T = 8^\circ$ [15] для набора $\{\lambda_1 = 0,44, \lambda_2 = 0,48, \lambda_3 = 0,54, \lambda_4 = 0,63 \text{ мкм}\}$ в более широком спектральном интервале и квадратичного приближения в (8) система четырех уравнений (2) при $\lambda = \lambda_{1-4}$ дает значение $L_{\perp}^{(2)} = 0,402$, совпадающее с результатом линейного приближения (9) и спектрального метода [5]. Это свидетельствует о достаточности линейного приближения (9).

Зависимость $L_{\perp}(\Delta T)$, рассчитанная в рамках модели эффективной эллипсоидальной полости Лорентца (ЭПЛ) [1, 5] (сплошная линия на рис. 3), находится в полном согласии с более точными данными нового метода. Полученные значения $L_{\perp}(\Delta T)$ для 5СВ заметно выше следующих из (2) величин $L_{\perp k}(b = 0)$, отвечающих равенству $\Delta f = 0$ при $\lambda = 0,5893 \text{ мкм}$ и показанных пунктирной линией. Значения $L_{\perp}(\Delta T)$, определяемые по значениям n_j в рамках процедуры [13, 14], следуют из (2) при $b = 1 - r_0$ и при $\lambda = 0,5893 \text{ мкм}$ показаны штрих-пунктирной линией. Они отвечают неравенству $\Delta f > 0$ и противостоят результатам спектрального и обсуждаемого здесь методов.

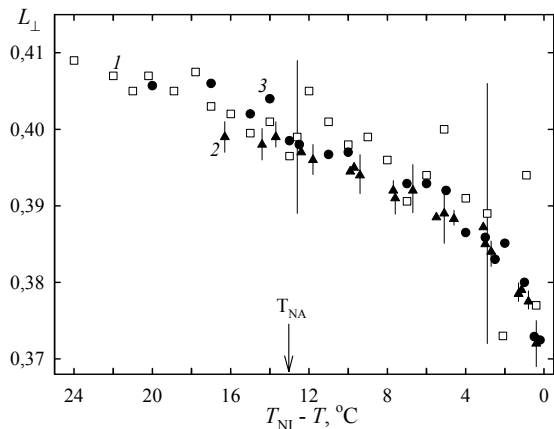


Рис. 4. Температурные зависимости величин L_{\perp} в нематической и смектической фазах 8ОСВ по данным спектральных измерений [5] (1) и величин $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ (2) и $L_{\perp}^{(1)}$ (3), полученных новым методом с использованием зависимостей $n_j(\lambda)$ из работ [20] (2) и [5] (3). T_{NA} – температура перехода N–SmA

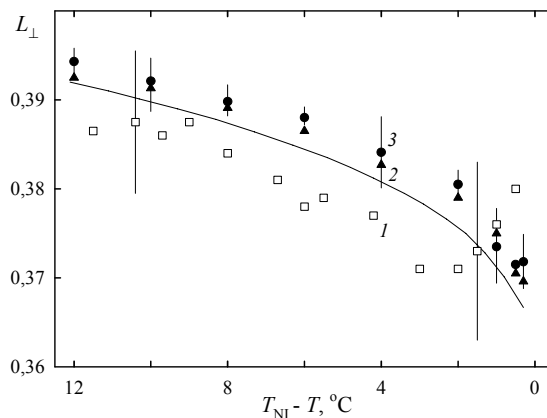


Рис. 5. Температурные зависимости величин L_{\perp} в нематической фазе 8ОСВ по данным спектральных измерений [6] (1) и величин $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ (2) и $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$ (3), полученных новым методом с использованием зависимостей $n_j(\lambda)$ [6]. Линия – расчет зависимости $L_{\perp}(\Delta T)$ в рамках модели ЭПЛ [1,6]

Для 8ОСВ значения $L_{\perp}^{(1)}(\Delta T)$ на рис. 4, найденные с использованием величин $n_j(\lambda)$ для набора $\{\lambda_1 = 0,490, \lambda_2 = 0,5893, \lambda_3 = 0,735 \text{ мкм}\}$ [5], согласуются с данными спектрального метода [5] и имеют во всей нематической фазе существенно меньший разброс, особенно вблизи фазового перехода N – I. Во всей мезофазе 8ОСВ коэффициент a_1 в (9) не превышает 0,0006, и для данного ЖК в (9) достаточно нулевого приближения. Использование последнего и величин $n_j(\lambda)$ [20] для набора $\{\lambda_1 = 0,5461, \lambda_2 = 0,5893, \lambda_3 = 0,6328 \text{ мкм}\}$ из более узкого спектрального интервала дают для каждой пары значений $\lambda = \lambda_{1,2}, \lambda_{1,3}$ и $\lambda_{2,3}$ параметры $L_{\perp}^{(0)}$, мало различающиеся между собой. На рис. 4 приведены их средние значения $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle(\Delta T)$, которые хорошо согласуются с вели-

чинами $L_{\perp}^{(1)}(\Delta T)$ и L_{\perp} [5]. Переход в смектическую фазу и исключение влияния флуктуаций директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на деполяризацию спектра ИК поглощения ЖК приводит к снижению разброса данных L_{\perp} спектрального метода [5], однако и в этой фазе разброс значений $L_{\perp}^{(0)}$ при фиксированном ΔT значительно ниже ошибки определения L_{\perp} спектральным методом.

Для СРЕБОВА использовались показатели преломления $n_j(\lambda, \Delta T)$ в широком спектральном интервале для набора $\{\lambda_1 = 0,420, \lambda_2 = 490, \lambda_3 = 0,5893, \lambda_4 = 0,735 \text{ мкм}\}$ [6]. Это позволило при каждом значении ΔT определить: параметры $L_{\perp}^{(0)}$ для каждой пары значений $\lambda = \lambda_{1,3}, \lambda_{1,4}, \lambda_{2,3}, \lambda_{2,4}$ и их среднюю величину $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$; параметры $L_{\perp}^{(1)}$ для каждой тройки значений $\lambda = \lambda_{1,2,3}, \lambda_{1,2,4}, \lambda_{2,3,4}$ и их среднее значение $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$; параметр $L_{\perp}^{(2)}$ для всего набора $\lambda = \lambda_{1-4}$. Температурные зависимости величин $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ и $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$ представлены на рис. 5. Показанное там стандартное отклонение $L_{\perp}^{(1)}$ от $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$ различно для разных значений ΔT и не превышает 0,0052, что заметно ниже ошибки определения L_{\perp} спектральным методом. Стандартное отклонение $L_{\perp}^{(0)}$ от $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ не превышает 0,0015. При каждом значении ΔT величины $L_{\perp}^{(2)}$ практически совпадают со средними $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ и $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$. Как видно из рисунка, параметры $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ и $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$ близки между собой, а их отличие от значений L_{\perp} по данным спектрального метода не выходит за ошибку определения последних. Существенно, что температурные зависимости величин $\langle L_{\perp}^{(m)} \rangle$ имеют монотонный характер без аномального возрастания L_{\perp} вблизи перехода N – I, связанного с усилением деполяризующего влияния флуктуаций директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на спектр поляризованного ИК поглощения ЖК в этой области [6]. Зависимость $L_{\perp}(\Delta T)$, рассчитанная в рамках модели ЭПЛ [6], близка к температурной зависимости величин $\langle L_{\perp}^{(m)} \rangle$.

Для исследованных здесь и других ЖК в видимой и ИК областях справедливы соотношения $\Delta f < 0, b < 0$. Из последнего с учетом (1) и неравенства $r_0 < 1$ следуют ограничения на среднее значение молекулярной поляризуемости в ЖК

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi r_0 N(\bar{\epsilon} + 2)} > \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\epsilon} + 2)}, \quad (10)$$

которые показывают некорректность формулы $\bar{\gamma} = 3(\bar{\epsilon} - 1)/[4\pi N(\bar{\epsilon} + 2)]$, использованной в статьях [11 – 14, 18 – 20] и множестве других работ по оптике ЖК. В изотропном приближении $\Delta f = b = 0$ левое неравенство в (10) переходит в равенство, а правое сохраняется. Это показывает некорректность изотропного тензора $f_j = (\bar{\epsilon} + 2)/3$ [11 – 14, 18 – 20] во всей области прозрачности ЖК, включая λ_0 . Более подробно строгие ограничения на $\bar{\gamma}$, связанные с наличием дальнего ориентационного порядка молекул и локальной анизотропией среды на мезоскопических масштабах в одноосных и двуосных каламитных и дискотических ЖК, рассмотрены в работе [21].

Заключение

Таким образом, для исследованных каламитных ЖК различных химических классов с известными значениями $L_{\perp}(\Delta T)$ предложенный метод определения параметров $L_{\perp}^{(m)}$ с использованием дисперсионных зависимостей $n_j(\lambda)$ согласуется с данными независимых спектральных методов [1 – 6]. Это решает проблему локального поля в

