

УДК 532.783

Е. М. Аверьянов

НОВАЯ ПАРАДИГМА ИССЛЕДОВАНИЯ МЯГКОЙ МАТЕРИИ

NEW PARADIGM FOR INVESTIGATION OF SOFT MATTER

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН,
660036 Красноярск, Россия. E-mail: aver@iph.krasn.ru

В течение века исследования анизотропных молекулярных сред велись в рамках парадигмы « $\gamma = \text{const}$ », выражающей независимость тензора молекулярной поляризуемости « γ » от фазового состояния и структурной упорядоченности среды. Нефизические следствия из оптических и спектральных данных для объектов мягкой материи, полученные в рамках этой парадигмы, показали ее неадекватность. Новая парадигма, представленная в данной работе, основана на строгих ограничениях на тензор « γ », налагаемых структурными особенностями среды и межмолекулярными взаимодействиями, а также включает новый метод определения параметров локального поля для этих сред из экспериментальных данных без априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных параметрах. Приведены результаты исследования объектов мягкой материи в рамках новой парадигмы.

Ключевые слова: структура и свойства мягкой материи.

In the course of a century, investigations of anisotropic molecular media have been conducting in the framework of a « $\gamma = \text{const}$ » paradigm, expressing the independence of the molecular polarizability « γ » tensor on the phase state and structural ordering of the media. Nonphysical consequences from optical and spectral data for the soft-matter objects obtained in the framework of this paradigm showed its inadequacy. A new paradigm presented in this work is based on the stringent constraints imposed on the « γ » tensor by the structural peculiarities of the medium and by intermolecular interactions. It also includes a new method of determining the local-field parameters for the media from experimental data without a priori assumptions about unobservable molecular parameters. The results of the investigation of soft-matter objects in the framework of the new paradigm are presented.

Key words: structure and properties of soft matter.

Введение

Парадигма (от греч. παράδειγμα – пример, модель, образец) – совокупность основных принципов, постулатов, законов, методов, традиций, представлений, ... некоторой области науки, разделяемая большинством членов научного сообщества в течение определенного периода времени [1]. Компоненты парадигмы имеют области применимости, выражаемые ограничениями. Развитие науки как смена парадигм [1] сопровождается уточнением известных представлений и сужением области применимости старых теорий, установлением новых ограничений в рамках новых теорий в дополнение к известным ограничениям старых теорий [2]. Смена парадигмы требует решения следующих задач: установления условий, при которых известные представления и теории не отвечают действительности и приводят к логическим противоречиям; устранения этих противоречий путем введения новых ограничений и развития новых представлений и теорий, учитывающих эти ограничения.

В настоящее время актуальны исследования молекулярной природы анизотропных объектов мягкой материи: жидких кристаллов (ЖК), молекулярных пленок, полимеров, ЖК-полимеров и проводящих полимеров, биомолекулярных ансамблей и других сред. Их молекулярная природа проявляется в молекулярных восприимчивостях разного ранга, характеризующих отклик молекул на внешние воздействия и адаптацию молекул к изменяющемуся окружению. Восприимчивостью низшего ранга является тензор молекулярной поляризуемости γ . Изменение γ в анизотропной среде отражает изменение межмолекулярных взаимодействий, поляризации, электронных свойств и конформации молекул [3, 4], что влияет на их физико-химические и биологические свойства [5]. Это определяет актуальность исследований структурной упорядоченности и поляризуемости молекул в рассматриваемых объектах оптическими и спектральными методами.

При количественной интерпретации данных этих методов необходим учет отличия локального поля $E^{loc}(\omega)$ световой волны, поляризующего молекулу, от макроскопического поля $E(\omega)$ световой волны в среде [3]. В системе осей эллипсоида рефракции амплитуды этих полей связаны выражением $E_j^{loc} = f_j E_j$. Компоненты

$$f_j = 1 + L_j(\epsilon_j - 1) \quad (1)$$

тензора локального поля связаны с компонентами L_j и ϵ_j тензоров Лорентца ($SpL = 1$) и диэлектрической проницаемости. Объективную информацию о молекулярных и структурных свойствах среды можно получить при интерпретации эксперимента без априорных предположений о ненаблюдаемых свойствах молекул и тензоров γ , L , f .

Однако на протяжении века оптические и спектральные свойства анизотропных молекулярных сред интерпретировались в рамках парадигмы « $\gamma = \text{const}$ », выражающей независимость поляризуемости молекул γ от фазового состояния и структурной упорядоченности конденсированной среды, при использовании простых моделей: ориентированного молекулярного газа; моделей, предполагающих независимость молекулярных свойств от межмолекулярных взаимодействий и структурной упорядоченности среды; моделей локального поля, основанных на априорных предположениях об анизотропии тензоров L и f . Основой этой парадигмы явилось приближение равенства средних поляризуемостей молекул в изотропной ($\bar{\gamma}_i$) и нематической ($\bar{\gamma}$) фазах ЖК [6]:

$$\bar{\gamma}_i = \bar{\gamma} = \text{const.} \quad (2)$$

Многочисленные нефизические следствия из оптических и спектральных данных для анизотропных молекулярных сред различной природы в отношении структурных и молекулярных характеристик, полученные с использованием этих моделей и формулы (2) [3, 4], показали необходимость смены парадигмы « $\gamma = \text{const}$ ».

В данной работе представлена новая парадигма исследования анизотропных объектов мягкой материи, свободная от априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных и структурных свойствах среды. Дан анализ причин нефизических следствий парадигмы « $\gamma = \text{const}$ » и основанных на ней моделей локального поля. Показано, что эти следствия устраняются посредством введения ограничений на $\bar{\gamma}$, обусловленных структурными особенностями среды и анизотропией межмолекулярных взаимодействий. Представлены новые методы определения компонент L_j и результаты их использования при изучении свойств тензоров γ , L , f для широкого круга объектов.

Истоки и следствия парадигмы « $\gamma = \text{const}$ »

Рассмотрим анизотропную, статистически-упорядоченную конденсированную среду с N молекулами в единице объема. Для световых волн, поляризованных вдоль осей j эллипсоида рефракции, компоненты ε_j связаны с усредненными по ансамблю компонентами γ_j поляризуемости молекул выражением [3]

$$\varepsilon_j = 1 + 4\pi N \gamma_j f_j. \quad (3)$$

В области прозрачности среды $\varepsilon_j = n_j^2$, n_j – главные показатели преломления среды. Для краткости ниже будем использовать компоненты ε_j . Для изотропных сред с $L_i = 1/3$, $f_i = (\varepsilon_i + 2)/3$ справедлива формула Лорентца — Лоренца [7]

$$C_i \equiv \frac{\varepsilon_i - 1}{N_i(\varepsilon_i + 2)} = \frac{4\pi}{3} \bar{\gamma}_i, \quad (4)$$

$\bar{\gamma}_i = \text{Sp}(\gamma_i)/3$ – среднее значение тензора γ_i . Следствием эмпирического соотношения

$$C_i \approx \text{const} \quad (5)$$

для газов, чистых жидкостей и расплавов стала парадигма « $\bar{\gamma}_i = \text{const}$ » [5, 8].

В работе [6] при анализе показателей преломления нематического ЖК для света с поляризацией вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси n использовались компоненты $L_j = 1/3$ и $f_j = (\varepsilon_j + 2)/3$, а эмпирические соотношения

$$C_i \approx C_B \equiv \frac{1}{3N} \left[\frac{\varepsilon_{\parallel} - 1}{\varepsilon_{\parallel} + 2} + 2 \frac{\varepsilon_{\perp} - 1}{\varepsilon_{\perp} + 2} \right] \approx \text{const} \quad (6)$$

(C_i относится к изотропной фазе ЖК) были с учетом (4), (5) истолкованы как (2). Это стало основой парадигмы (2). Несоответствие изотропного тензора L в (6) анизотропной структуре ЖК и других анизотропных сред стимулировало поиск других выражений для $\bar{\gamma}$ в рамках парадигмы (2). Наряду с (5) известно соотношение

$$C_i \approx \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{N(\bar{\varepsilon} + 2)} \equiv C \approx \text{const}, \quad (7)$$

которое с определенной точностью выполняется для кристаллов и их расплавов, а также для изотропной и мезоморфных фаз ЖК [3, 9—11]. Здесь $\bar{\varepsilon} = \text{Sp}(\varepsilon)/3$. Соотношения (4), (7) послужили авторам работы [9] основанием для введения величины

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

в качестве $\bar{\gamma}$ для молекулярных кристаллов. После работ [11—13] это стало широко использоваться для кристаллов, ЖК и анизотропных биомолекулярных сред.

В действительности для ЖК-функции $C_B(\lambda, T)$ [14] и $C(\lambda, T)$ [15] зависят от длины световой волны λ и температуры. При заданном λ отношение $r(T) = C(T)/C_i$ зависит от температуры мезофазы, а при разных температурах зависимости $r(\lambda)$ могут заметно отличаться [3]. Величины C , C_i и C_B связаны соотношениями [16]

$$r = C/C_i > C_B/C_i > r/r_1, \quad r_1 = \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{3(\bar{\varepsilon} + 2)} \sum_j \frac{\varepsilon_j + 2}{\varepsilon_j - 1} > 1. \quad (9)$$

Из них следует невозможность совместного выполнения (6) и (7). Равенство $C_i = C_B$ (6) возможно при $r_1(\lambda, T) > r(\lambda, T) > 1$, т. е. для отдельных ЖК в изолированной температур-

ной точке мезофазы и для отдельного значения λ . Из анализа формул (1), (3) с учетом $SpL = 1$ следует, что наличие дальнего ориентационного порядка молекул (оптической анизотропии среды) проявляется в ограничениях первого уровня [16]

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N r_1 (\bar{\varepsilon} + 2)} = \bar{\gamma}_H / r_1, \quad \bar{\gamma} / \bar{\gamma}_i > r / r_1, \quad (10)$$

которые не зависят явно от анизотропии тензоров L, f . Для ряда каламитных нематиков с известными значениями $n_j(\lambda, T)$ [16] в определенном температурном интервале мезофазы выполняется $r > r_1$, откуда следуют неравенства $C > C_i, C_B > C_i$ и $\bar{\gamma} > \bar{\gamma}_i$.

Более сильные ограничения на $\bar{\gamma}$ следующих уровней определяются анизотропией тензора L [16], которая обусловлена анизотропией координационного окружения молекул (локальной анизотропией среды) на мезоскопических масштабах $R_m < R \ll R_M$ между молекулярным R_m и макроскопическим R_M . Локальная анизотропия ЖК характеризуется анизотропией поверхности $F(R)$, отвечающей условию $g_2(R) = \text{const}$ для парной корреляционной функции молекул $g_2(R)$, усредненной по молекулярным ориентациям (R – радиус-вектор между центрами масс двух молекул) [3]. На молекулярных масштабах анизотропия поверхности $F(R)$ определяется стерическим отталкиванием молекул и анизотропией молекулярной формы. Для каламитных (дискоидных) нематиков N (N_D) поверхность $F(R)$ имеет форму сфероида, вытянутого (сплюснутого) вдоль директора \mathbf{n} . Для смектиков A и B (дискотиков $Col_{h(o,d)}$) на тех же масштабах поверхность $F(R)$ имеет форму цилиндра, вытянутого (сплюснутого) вдоль директора \mathbf{n} . Это определяет соотношения $L_{\perp} > 1/3 > L_{\parallel}$ ($L_{\perp} < 1/3 < L_{\parallel}$) для фаз N, SmA, SmB ($N_D, Col_{h(o,d)}$) [3].

Формула $f_V = (\bar{\varepsilon} + 2)/3$, произвольно введенная в работе [10] для молекулярных кристаллов и широко используемая в оптике одноосных ЖК, при подстановке в (3) дает $\bar{\gamma}_V = \bar{\gamma}_H$ и соответствует парадигме (2) вследствие (7). Тензору f_V в (1) отвечают компоненты $L_j^{(v)} = (\bar{\varepsilon} - 1)/(\varepsilon_j - 1)$, которые являются нефизическими вследствие $SpL^{(v)} > 1$ и зависимости $L_j^{(v)}(\lambda)$ из-за дисперсии $\varepsilon_j(\lambda)$. Изотропный тензор f_V приводит ко многим нефизическим следствиям из оптических и спектральных данных [3], в частности, к большому расхождению значений $S_{\text{opt}}, S_{\text{spec}} < S_{\text{NMR}}$ параметра порядка S , полученных из этих данных и измеренных методом ядерного магнитного резонанса.

Условие (2) было положено в основу определения компоненты L_{\perp} для каламитного нематика из уравнения Заупе-Майера-Нойгебауэра (SMN) [17]

$$\frac{3(\varepsilon_i - 1)}{N_i(\varepsilon_i + 2)} = \frac{1}{3N} \left[\frac{\varepsilon_{\parallel} - 1}{1 + (1 - 2L_{\perp})(\varepsilon_{\parallel} - 1)} + \frac{2(\varepsilon_{\perp} - 1)}{1 + L_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - 1)} \right]. \quad (11)$$

Следствиями этого уравнения для каламитных нематиков и смектиков A являются комплексные или нефизические значения $L_{\perp}^{(SMN)} < 1/3$ в некоторой области мезофазы, зависимость $L_j^{(SMN)}(\lambda)$ [3, 16], немонотонность изменения $L_{\perp}^{(SMN)}(T)$ [18]. Причины этих следствий уравнения (11) обычно относят к неточностям используемых показателей преломления $n_{i,j}$ и плотностей $\rho_i \sim N_i$ и $\rho \sim N$ изотропной и нематической фаз [19]. В работах [20, 21] для каламитных нематиков и смектиков A вместо (2) использовалось условие $\bar{\gamma}_H = \bar{\gamma}$ и уравнение (11) с левой частью в виде $3(\bar{\varepsilon} - 1)/[N(\bar{\varepsilon} + 2)]$. Его решения $L_{\perp}^{(H)}(\lambda)$ приводят к соотношениям $S_{\text{opt}}, S_{\text{spec}} < S_{\text{NMR}}$ и другим нефизическим следствиям из оптических и спектральных данных [3].

Причины нефизических решений уравнения (11) были выяснены в работе [16] в результате установления общей связи компонент L_j со свойствами тензоров γ , ε и величиной S для одноосных ЖК с одноосными молекулами. Для подобных молекул с продольной осью \mathbf{l} тензор γ с продольной (γ_l) и поперечной (γ_t) компонентами характеризуется средним значением $\bar{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$ и анизотропией $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$. Тензор ε описывается параметрами $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ и $Q = \Delta\varepsilon/(\bar{\varepsilon} - 1)$. С учетом $\text{Sp}L = 1$ два уравнения (3) включают два неизвестных: $q = S\Delta\gamma/3\bar{\gamma}$ и L_{\perp} . Исключение q дает квадратное уравнение на L_{\perp} , решение которого для сред с $\Delta\varepsilon$, $q > 0$ имеет вид [16]

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

Здесь использована величина $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$ и следующие параметры

$$b = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r_0 = \Lambda r - r_0, \quad r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)},$$

$$b_2 = b_1[(6 + Q)/Q]^2, \quad b_1 - b = r_1 - \Lambda r, \quad b_2 - b = 9r_1 - \Lambda r, \quad \Lambda = \bar{\gamma}_i / \bar{\gamma}. \quad (13)$$

Из (12) и выражения $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp} = (L_{\perp k} - L_{\perp})(\bar{\varepsilon} - 1)(3 + Q)$ следует, что знаки Δf и b совпадают, а равенство $L_{\perp} = L_{\perp k}$ отвечает условиям $b = \Delta f = 0$. Величина L_{\perp} действительна при $b_1 > b$, $r_1 > \Lambda r$ и $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_1$, что соответствует ограничению (10). Требование $L_{\perp} > 1/3$ для каламитных ЖК сводится к условию $r_2 > \Lambda r$, или ограничению второго уровня $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_2$, где $r_1 > r_2 > 1$ [16]. При $L_{\perp} > L_{\perp k}$ и $\Delta f < 0$ имеем $b < 0$ и ограничение третьего уровня $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_0$. Максимальное значение $L_{\perp} = 0,5$ для каламитных ЖК с $\Delta f < 0$ [3] определяет ограничения $L_{\perp} < 0,5$ и $r_0 > \Lambda r > r_3$, или $r/r_3 > \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > r/r_0$ [16].

При $\Lambda = 1$ ($\Lambda r = 1$) величины L_{\perp} (12) дают решения $L_{\perp}^{(SMN)}$ уравнения (11) (значения $L_{\perp}^{(H)}$). Неравенства $r_1 > r_2 > 1 > r_0 > r_3$ позволяют классифицировать решения уравнения (11) при известных параметрах r и r_{0-3} , зависящих от измеряемых величин n_{ij} , ρ_i , ρ . При $r > r_1$ решения $L_{\perp}^{(SMN)}$ уравнения (11) являются комплексными, что отвечает соотношению $\bar{\gamma}/\bar{\gamma}_i > 1$. В интервале $r_1 > r \geq r_2$ значения $L_{\perp}^{(SMN)} \leq 1/3$ противоречат характеру локальной анизотропии каламитных ЖК. Причиной нефизических решений уравнения (11) является не низкая точность экспериментальных значений n_{ij} , ρ_i и ρ [19], а условие (2), выражаемое этим уравнением. В случае $r = r_2$ для некоторого значения λ и определенной температуры ЖК выполняются равенства $L_{\perp}^{(SMN)} = 1/3$ и $C_i = C_B$. При $r_2 > r \geq 1$ имеем $L_{\perp}^{(H)} \geq L_{\perp}^{(SMN)} > 1/3$. В случае $\Lambda = r = 1$ ($\Lambda r = 1$) решения уравнения (11) совпадают со значениями $L_{\perp}^{(H)}$, что возможно для отдельных ЖК при некоторых значениях λ и температуры мезофазы. При $1 > r \geq r_0$ справедливы неравенства $L_{\perp k} \geq L_{\perp}^{(SMN)} > L_{\perp}^{(H)}$. В интервале $r_1 > r \geq r_0$ выполняется $\Delta f_{SMN} \geq 0$. При $r_0 > r$ имеем $L_{\perp}^{(SMN)} > L_{\perp k}$ и $\Delta f_{SMN} < 0$.

При $\Lambda = 1$ наличие минимума на зависимости $L_{\perp}^{(SMN)}(T)$ в пределах мезофазы обусловлено немонотонным температурным изменением разности $b = r - r_0$ между функцией $r(T) = C(T)/C_i$, близкой к линейной [15], и выпуклой вниз функцией $r_0(T)$. Это отвечает условиям для известных объектов с минимумом на зависимости $L_{\perp}^{(SMN)}(T)$. Кроме некорректности приближения (2) (условия $\Lambda = 1$), наличие нефизического мини-

му на зависимости $L_{\perp}^{(SMN)}(T)$ показывает необходимость учета зависимости $C(T)$ в (7). Это углубляет связь между рефрактометрией и дилатометрией ЖК, которая до сих пор основывалась на приближении $C \approx \text{const}$ [12, 13].

Как видно из (13), условию $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_H$ отвечают значения $b = 1 - r_0 = b_H > 0$, $L_{\perp}^{(H)} < L_{\perp k}$ и $\Delta f_H > 0$. С учетом отношения $A = (L_{\perp} - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3)$ можно записать $\bar{f} = (f_{\parallel} + 2f_{\perp})/3 = (\bar{\epsilon} + 2)[1 - A(1 - r_0)]/3$. Подстановка $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_H$, $\bar{f}_H = \bar{f}(A_H)$ и Δf_H в формулу [3]

$$\bar{\epsilon} - 1 = 4\pi N(\bar{\gamma} \bar{f} + 2S\Delta\gamma\Delta f/9) \quad (14)$$

и учет неравенства $\Delta f_H > 0$ дают $(\bar{\epsilon} - 1) > 4\pi N\bar{\gamma}_H\bar{f}_H$. С учетом (8) отсюда следуют ограничения $A_H > 0$, $L_{\perp}^{(H)} > 1/3$. Независимо от химической природы ЖК, спектральной области и значений r имеем $L_{\perp k} > L_{\perp}^{(H)} > 1/3$. Величины Δf_{SMN} , $\Delta f_H > 0$ для ЖК с $\Delta\epsilon > 0$ противоречат экспериментальным значениям $L_{\perp} > L_{\perp k}$ и $\Delta f < 0$ [3, 22], полученным независимыми методами из спектральных данных в ИК- и видимой областях спектра.

Изложенное показывает необходимость новой парадигмы исследования анизотропных объектов мягкой материи без априорных предположений о ненаблюдаемых свойствах молекул или тензоров L, f при учете установленных ограничений на $\bar{\gamma}$. Поскольку основой количественной интерпретации оптических и спектральных данных являются экспериментальные значения L_j , для их определения естественно использовать связь (12). Подобные методы определения компонент L_j для одноосных статистически упорядоченных молекулярных сред были развиты в работах [23, 24]. Рассмотрим суть этих методов и результаты их использования для анизотропных объектов мягкой материи.

Определение компоненты L_{\perp} с использованием зависимостей $n_f(\lambda)$

Оптически-положительные среды. Оптический знак одноосной среды определяется знаком $\Delta\epsilon$, или произведения $S\Delta\gamma$, где S параметр ориентационного порядка продольных молекулярных осей \mathbf{I} относительно оптической оси \mathbf{n} . Оптически-положительным средам с $S\Delta\gamma > 0$ отвечает соотношение (12). При заданном состоянии среды, характеризуемом индексом T (температурой – в случае ЖК,) компонента $L_{\perp}(T)$ зависит от T . В области прозрачности среды все величины в правой части (12) являются функциями T и λ . Незвестная функция $b(\lambda, T)$ зависит от неизвестной величины $\bar{\gamma}(\lambda, T)$. Для определения неизвестных $L_{\perp}(T)$ и $b(\lambda, T)$ при заданном значении T можно функцию $b(\lambda, T)$ аппроксимировать функцией известного вида с неизвестными параметрами $a_0(T) - a_m(T)$. Совокупность $m + 2 = p$ неизвестных ($L_{\perp}^{(m)}$, $a_0 - a_m$) при каждом значении T находится из системы p уравнений (12), каждое из которых отвечает одному из значений λ_i ($i = 1 - p$). Для выбора адекватной аппроксимации $b(\lambda, T)$ можно выяснить поведение функции $b(\lambda)$, полученной из (12), при заданном значении T и фиксированном значении $L_{\perp}(T)$, известном из независимых экспериментов. Для ЖК с известными из спектральных измерений значениями $L_{\perp}(T)$ [3, 22] функция $b(\lambda)$ во всей видимой области монотонна, изменяется слабо и хорошо аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m \quad (15)$$

низкой степени m [23]. С учетом этого определение компоненты $L_{\perp}(T)$ при заданном T сводится к следующему. При известных величинах $n_f(\lambda, T)$ для дискретного набора значений λ_i ($i = 1 - p$) в видимой области, в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ используется аппроксимация (15). Параметры $(L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m)$ находятся, как указано, выше. Степень $m = p - 2$ полинома (15) определяется числом p реперов λ_i . Более высокое приближение в (15) предполагает более высокую точность значений $n_f(\lambda, T)$, иначе система уравнений для неизвестных $(L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m)$ может не иметь физических решений, или приводить к нерегулярной зависимости $L_{\perp}^{(m)}(T)$. При достаточной точности значений $n_f(\lambda, T)$ в широком интервале изменения λ величины $L_{\perp}^{(m)}$ совпадают со значениями $\langle L_{\perp}^{(m-1)} \rangle$, усредненными по величинам $L_{\perp}^{(m-1)}$, отвечающим всем возможным сочетаниям $p - 1$ реперов λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_p$ [23, 24]. Для нематиков с параметрами $L_{\perp}(T)$, известными из спектральных измерений [22], значения $L_{\perp}^{(m)} = \langle L_{\perp}^{(m-1)} \rangle$ совпадают с L_{\perp} , но гораздо более точные [23].

Оптически-отрицательные среды. Для этих сред с $\Delta\epsilon, S\Delta\gamma < 0$ используется параметр $Q_d = -Q$, величины

$$d = \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\epsilon} + 2)} - r_{0d}, \quad r_{0d} = 1 - \frac{2Q_d^2(\bar{\epsilon} - 1)}{3(3 - Q_d)(\bar{\epsilon} + 2)}, \quad d_1 = \frac{2r_{0d}Q_d^2}{(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)} \quad (16)$$

и $d_2 = d_1[(6 - Q_d)/Q_d]^2$. Они связаны с компонентой L_{\perp} выражением [16,24]

$$L_{\perp} = L_{\perp k} + \frac{(\bar{\epsilon} + 2)}{12(\bar{\epsilon} - 1)} [(d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2}], \quad (17)$$

где теперь $L_{\perp k} = (3 - 2Q_d)/[3(3 - Q_d)]$. Далее для функции $d(\lambda, T)$ используется аппроксимация (15). Значения $(L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m)$ находятся аналогично изложенному выше по известным величинам $n_f(\lambda, T)$ для набора значений λ_i ($i = 1 - p$) из системы уравнений (17), каждое из которых отвечает одному из значений λ_i .

Новые возможности этих методов определяются: использованием зависимостей $n_f(\lambda)$ при высокой точности их определения методами интегральной оптики, рефрактометрии, эллипсометрии, интерферометрии, поляризованного отражения и пропускания света; исследованием образцов с диапазоном толщин от молекулярных до макроскопических; получением взаимосогласованных значений $L_{\perp}(T)$, $b(\lambda, T)$, $d(\lambda, T)$ и $\bar{\gamma}(\lambda, T)$ с возможностью контроля тонких особенностей изменения $\bar{\gamma}(\lambda, T)$ в результате изменения ближнего и дальнего порядков молекул и межмолекулярных взаимодействий при фазовых переходах, изменении состава пленок или свойств граничащей с пленкой среды.

Объекты исследования и результаты

Исследованные объекты. Определение компонент L_j с использованием зависимостей $n_f(\lambda)$ проверено и подтверждено [23] для сред с экспериментальными значениями L_j , известными из независимых спектральных исследований (каламитных нематиков и смектиков A [3, 22], анизотропных полимерных пленок [3], дискотика Col_{ho} [25]), а также реализовано для широкого круга новых объектов мягкой материи: холестерических ЖК [26], свободноподвешенных пленок смектика A (толщиной $h \geq 100$ нм), гексатических смектиков B , бислойных липидных мембран ($h = 5$ нм), дискотиков Col_{hd} ($h = 150$ нм), пленок гребнеобразного ЖК-полимера с каламитными мезогенными фрагмен-

тами ($h < 1$ мкм), непроводящих полимеров ($h < 1$ мкм) [24], сопряженных проводящих полимеров ($h = 30$ нм—5 мкм) [24, 27], пленок Ленгмюра-Блоджетт ($h = 3$ —100 нм) [24, 28], анизотропных пленок полипептида и ДНК ($h = 2$ —4 мкм) [29], гомологических рядов ЖК с молекулами разной химической природы [26, 30, 31].

Величины L_{\perp} , Δf и $\bar{\gamma}$. Для сред с $\Delta\epsilon > 0$ ($\Delta\epsilon < 0$) независимо от их природы в видимой области прозрачности экспериментальные значения L_{\perp} удовлетворяют соотношениям $L_{\perp} > L_{\perp k} > 1/3$, $A > 1$, $\Delta f < 0$ ($L_{\perp} < L_{\perp k} < 1/3$, $A > 1$, $\Delta f > 0$). Для сред с $\Delta\epsilon > 0$ с учетом (14) условие $\Delta f < 0$ налагает ограничения [24, 32]

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\epsilon} + 2)[1 - A(1 - r_0)]} > \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N r_0(\bar{\epsilon} + 2)} = \bar{\gamma}_0 > \bar{\gamma}_H. \quad (18)$$

Для сред с $\Delta\epsilon < 0$ здесь r_0 следует заменить на r_{od} (16). Неравенства (18) показывают некорректность использования $\bar{\gamma}_H$ (8) в качестве $\bar{\gamma}$ для одноосных молекулярных сред.

Поправка к $S\Delta\gamma$. Величина $S\Delta\gamma = \bar{\gamma} Q(1 + \sigma)$ зависит от поправки σ на анизотропию Δf , причем для сред обоих оптических знаков экспериментальным значениям L_{\perp} отвечают параметры $\sigma > 0$ [24]. Для сред с $\Delta\epsilon > 0$ с учетом (18) это дает ограничения [32]

$$S\Delta\gamma > \frac{3\Delta\epsilon(1 + \sigma)}{4\pi N(\bar{\epsilon} + 2)[1 - A(1 - r_0)]} > \frac{3\Delta\epsilon}{4\pi N r_0(\bar{\epsilon} + 2)} = S\Delta\gamma_0 > S\Delta\gamma_V = S\Delta\gamma_0 r_0 > S\Delta\gamma_H. \quad (19)$$

Значения $\bar{\gamma}_0$, $\Delta\gamma_0$ при $\Delta f = 0$ отвечают изотропному тензору $f = \bar{f}$ ($A = 1$) = $r_0(\bar{\epsilon} + 2)/3 < f_V$. Отсюда следует отсутствие условий применимости тензора f_V . Значению $\Delta f_H > 0$ соответствует $\sigma_H < 0$. Анизотропия Δf отражает анизотропию межмолекулярных взаимодействий в среде. Соотношения (18), (19) показывают влияние этих взаимодействий на $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ и направление эволюции свойств молекул в анизотропной среде [32].

Зависимости $L_{\perp}(T)$, $\Delta f(T)$ и $\sigma(T)$. Для заданного ЖК при фиксированном λ в нематиках (квазинематическом слое холестериков), смектиках А и В выполняется связь

$$L_{\perp}(T) = A(\lambda)L_{\perp k}(T, \lambda) + B(\lambda), \quad (20)$$

с коэффициентами A и $B = (1 - A)/3$, инвариантными относительно фазовых переходов N(Ch) – SmA – SmB [24, 26, 30, 31]. Следствиями (20) являются зависимость $\Delta f(T) = B\Delta\epsilon(T)$ и слабое изменение $\sigma(T)$ в пределах этих фаз и при фазовых переходах.

Дисперсия $\Delta f(\lambda)$. В области прозрачности сред с $\Delta\epsilon$, $Q > 0$ при фиксированных T и $L_{\perp}(T)$ анизотропия Δf представима в виде [23, 30]

$$\Delta f(\lambda) = (Q - Q_0)(\bar{\epsilon} - 1)(2 - 3L_{\perp})/3, \quad Q_0 = 3(3L_{\perp} - 1)/(2 - 3L_{\perp}). \quad (21)$$

В области прозрачности при $Q(\lambda) < Q_0$ с уменьшением λ и ростом $Q(\lambda)$ за счет нормальной дисперсии компонент $\epsilon_j(\lambda)$ величина $\Delta f(\lambda)$ монотонно снижается и может сменить знак на положительный при значении $\lambda = \lambda_0$, определяемом условием $Q(\lambda_0) = Q_0$ и лежащем в УФ-области на краю длинноволновой полосы электронного поглощения [23].

Зависимость L_{\perp} , Δf от электронной структуры молекул. С учетом $Q \propto S\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ и $Q \ll 3$ при фиксированном S разность $L_{\perp k} - 1/3 = Q/[3(3 + Q)]$ является индикатором изменения $\Delta\gamma$ при изменении химической и электронной структуры молекул. При слабой зависимости $L_{\perp k}(\lambda)$ в области прозрачности изученных сред и заданном T характе-

ристикой электронной структуры молекул и величины $\Delta\gamma$ служит значение $\eta = \langle L_{\perp k}(\lambda) \rangle_{\lambda}$, усредненное по интервалу $\lambda_1 - \lambda_p$ [27]. Для сред с $Q > 0$ ($Q < 0$) экспериментальные значения L_{\perp} удовлетворяют соотношениям $L_{\perp} > \eta > 1/3$, $\Delta f < 0$ ($L_{\perp} < \eta < 1/3$, $\Delta f > 0$). Независимо от знака Q и природы этих сред (обычных и сопряженных полимеров, дискотиков $Col_{h(o,d)}$, пленок Ленгмюра — Блоджетт, фазы SmA эфиров холестерина, свободноповешенных пленок смектика A) имеет место универсальная корреляция $L_{\perp}(\eta)$ [27]. Во всей области определения $0 < \eta < 0,5$ функция $L_{\perp}(\eta)$ монотонно возрастает. В окрестности $\eta = 1/3$ имеем $L_{\perp}(\eta) = A_p\eta + B_p$, где $B_p = (1 - A_p)/3$. При $\Delta\gamma \rightarrow 0$, $Q \rightarrow 0$ и $\eta \rightarrow 1/3$ за счет изменения электронной структуры молекул выполняются соотношения $L_{\perp} \rightarrow 1/3$ и $\Delta f = B_p Q(\bar{\epsilon} - 1) \rightarrow 0$, наблюдаемые экспериментально [27]. В пределах η , $L_{\perp} \rightarrow 0$ и η , $L_{\perp} \rightarrow 0,5$, недостижимых экспериментально, также $\Delta f(\eta) \rightarrow 0$.

Для гомологов одного ряда каламитных ЖК при фиксированном S и снижении $Q \propto S\Delta\gamma(n)/\bar{\gamma}(n)$ с ростом номера гомолога n (увеличением длины терминальных алкильных цепей) величина $L_{\perp}(n)$ монотонно снижается [30, 31]. В смектической A -фазе гомологов с сопряженными фрагментами в ароматическом остове предельное значение $L_{\perp}(n \rightarrow \infty)$ совпадает с величиной L_{\perp} для пленок Ленгмюра — Блоджетт арахидата кадмия [24, 28], молекулы которого не имеют ароматических фрагментов, а также со значениями L_{\perp} для смектической A -фазы высших гомологов ряда эфиров холестерина [31].

Зависимость $\bar{\gamma}(S)$. Определение величин L_{\perp} , b и $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_H(b + r_0)^{-1}$ для широкого круга ЖК различных химических классов показало [30,31], что в нематической и смектической A -фазах для отношения $k = \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_H$ выполняется зависимость

$$k(\Delta\epsilon) = k_0 + k_2\Delta\epsilon^2, \quad (22)$$

инвариантная относительно перехода $N - SmA$. При учете (7), независимости $\bar{\gamma}_H$ от фазового состояния ЖК и пропорциональности $\Delta\epsilon \propto S$ в линейном по S приближении [3], отсюда следует зависимость $\bar{\gamma} = g_0 + g_2S^2$ от модуля S тензорного параметра порядка $\mathbf{S} = S(n_{ik} - \delta_{ik}/3)$, где n_{ik} — компоненты директора \mathbf{n} . С феноменологической точки зрения, величина $\bar{\gamma}(I_{1-3})$, как инвариант тензора γ , является функцией инвариантов $I_1 = Sp\mathbf{S} = 0$, $I_2 = Sp\mathbf{S}^2 \propto S^2$, $I_3 = Sp\mathbf{S}^3 \propto S^3$ тензора \mathbf{S} . Поэтому изменение $\delta\bar{\gamma}(S)$ в нематической фазе относительно значения $\bar{\gamma}_i$ в изотропной фазе должно начинаться с квадратичного слагаемого, что и наблюдается в действительности. Таким образом, зависимость (22) является следствием симметрии нематика и тензора \mathbf{S} . Та же зависимость $\bar{\gamma}(S)$ следует из молекулярно-статистической теории [3, 30].

Плотность поляризуемости. Экспериментальные значения $\bar{\gamma}$ дают плотность поляризуемости $G = \bar{\gamma}/v = N\bar{\gamma}$, где v — объем, приходящийся на молекулу в среде [31]. Для гомологов с остовом и терминальной цепью C_nH_{2n+1} имеем $v = v_c + nv_m$ и $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_c + n\bar{\gamma}_m$, где величины v_c , $\bar{\gamma}_c$ (v_m , $\bar{\gamma}_m$) относятся к остову (метиленовому фрагменту цепи). Изменение $G(n)$ в гомологическом ряду для смектических фаз дает параметры $G_c = \bar{\gamma}_c/v_c$ и $G_m = \bar{\gamma}_m/v_m$, соотношение которых определяет тенденцию к образованию смектической структуры определенного типа [31].

Эти результаты показывают новые возможности объективного исследования молекулярной природы и свойств анизотропных объектов мягкой материи в рамках новой парадигмы.

Список использованной литературы

1. Кун Т. Структура научных революций. М. : Изд-во АСТ, 2002. 608 с.
2. Илларионов С. В. Теория познания и философия науки. М. : Изд-во РОСПЭН, 2007. 535 с.
3. Аверьянов Е. М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск : Наука, 1999. 552 с.
4. Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. 470 с.
5. Верецагин А. Н. Поляризуемость молекул. М. : Наука, 1980. 177 с.
6. Born M. // Sitz. Phys. – Math. 1916. В. 25. Н. 5. S. 614—650.
7. Ландсберг Г. С. Оптика. 5-е изд. М. : Наука, 1976. 626 с.
8. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. 3-е изд. Л. : Химия, 1983. 352 с.
9. Hendricks S. B., Jefferson M. E. // J. Opt. Soc. Am. 1933. Vol. 23, № 9. P. 299—307.
10. Вукс М. Ф. // Опт. и спектр. 1966. Т. 20, № 4. С. 644—651.
11. Chandrasekhar S., Madhusudana N. V. // J. de Phys. (Fr.) Colloq. C4. 1969. Vol. 30, № 11—12. C4-24—C4-27.
12. Haller I., Huggins H. A., Freiser M. F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1972. Vol. 16, № 1/2. P. 53—59.
13. Dolphin D., Muljiani Z., Cheng J., Meyer R. B. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58, № 2. P. 413—419.
14. Lockhart T. E., Allender D. W., Gelerinter E., Johnson D. // Phys. Rev. A. 1979. Vol. 20, № 4. P. 1655—1660.
15. Аверьянов Е. М. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2. С. 63—73.
16. Аверьянов Е. М. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87, № 5. С. 306—310; ЖЭТФ. 2009. Т. 135, № 1. С. 194—204.
17. Saupe A., Maier W. // Z. Naturforsch. 1961. Vol. 16a, № 4. P. 816—824.
18. Haller I. // Progr. Solid St. Phys. 1975. Vol. 10, № 2. P. 103—118.
19. Madhusudana N. V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. Vol. 59, № 1—2. P. 117—120.
20. Krishnamurti D., Subramanyam H. S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1975. Vol. 31, № 1—2. P. 153—159.
21. Horn R. G. // J. de Phys. (Fr.). 1978. Vol. 39, № 1. P. 105—109.
22. Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86, № 8. С. 2111—2122.
23. Аверьянов Е. М. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 4. С. 26—35.
24. Аверьянов Е. М. // ЖЭТФ. 2010. Т. 137, № 4. С. 705—720.
25. Аверьянов Е. М., Гуняков В. А., Корец А. Я., Аконова О. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70, № 1. С. 30—35; Опт. и спектр. 2000. Т. 88, № 6. С. 979—986.
26. Аверьянов Е. М. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89, № 7. С. 381—384; Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 2. С. 21—30; ЖФХ. 2010. Т. 84. № 5. С. 985—990.
27. Аверьянов Е. М. // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91, № 9. С. 501—505; ФТТ. 2011. Т. 53, № 9. С. 1832—1840.
28. Аверьянов Е. М. // ФТТ. 2011. Т. 53, № 12. С. 2368—2370.
29. Аверьянов Е. М. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 4. С. 59—68.
30. Аверьянов Е. М. // ЖФХ. 2010. Т. 84, № 10. С. 1817—1825.
31. Аверьянов Е. М. // ЖФХ. 2012. Т. 86, № 5. С. 810—818.
32. Аверьянов Е. М. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95, № 1. С. 55—58.

Поступила в редакцию 4.10.2012 г.