



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. П. В. КИРЕНСКОГО

ПРЕПРИНТ № 537Ф

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ
В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Часть II

Е. М. Аверьянов

Красноярск 1989

Проведен анализ теоретического и экспериментального аспектов временного состояния проблемы локального поля световой волны в чистых и примесных жидких кристаллах.

Рассмотрены новые свойства тензора локального поля в рамках феноменологического, полупирических, микроскопических и молекулярно-статистических теоретических подходов. Установлена связь анизотропии локального поля с молекулярными и макроскопическими физическими параметрами жидких кристаллов, их ориентационной и трансляционной упорядоченностью, характером ближних меммолекулярных корреляций.

Обсуждаются эффекты локального поля в рефрактометрии, абсорбционной спектроскопии и комбинационном рассеянии света жидких кристаллов. Показано сильное влияние анизотропии локального поля на определяемые из молекулярно-оптических экспериментов моменты функции ориентационного распределения (параметры порядка), тензор молекулярной восприимчивости, спектр собственного и примесного поглощения жидких кристаллов. Рассмотрены экспериментальные методы определения параметров локального поля в одноосных жидких кристаллах. Проведено сравнение экспериментальных данных для нескольких десятков жидких кристаллов различных химических классов с предсказаниями теории. Выявлены области применимости различных моделей тензора локального поля, показаны необходимые направления дальнейшего развития теоретических представлений

2. ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Анизотропия Δf (41) проследовательно параметру дальнего порядка ориентационного порядка ЖК, в результате чего дает вклад в анизотропию всех оптических свойств ЖК, который в качестве ведущего содержит слагаемое, линейное по Δf . Поэтому поправка на анизотропию локального поля к определяемым из экспериментальных данных молекулярным и структурным параметрам ЖК также начинается с линейных по Δf членов, т.е. о степени применимости той или иной модели расчета тензора f можно судить уже по знаку Δf в этой модели, приняв в качестве нулевого приближения $\Delta f = 0$ и сравнивая соответствующие ему значения структурных и молекулярных параметров с измеренными независимыми методами. Под эффектами локального поля здесь понимаются влияние величин анизотропии тензора f на оптические характеристики ЖК и определяемые из них молекулярные и структурные параметры.

2.1. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия нематических и одноосных смектических жидких кристаллов

Уравнения (26), (38), (39) являются основными соотношениями молекулярной кристаллографии одноосных ЖК, устанавливающими связь макроскопических оптических характеристик образца со свойствами молекул и их структурной упорядоченностью. Оптические свойства ЖК, как микроскопической системе, определяются изол. линиями (\underline{E}) и анизотропией ($\Delta \epsilon$) вкладами, входящими из которых вытекают от анизотропных свойств (S и Δf) расположения молекул и свойства (γ и $\Delta \gamma$) самих молекул. Уравнения (38) и (39), вид которых не зависит от конкретной формы тензора f , показывают относительный вклад структурной и структурных единиц в макроскопические свойства ансамбля. В этих феноменологических уравнениях фигурирует эффективная молекулярная поляризуемость γ , периодичность взаимомолекулярным взаимодействием с ближним координационным окружением [16] и отличная от поляризуемости $\tilde{\alpha}$ тех же молекул в газовой фазе или изотропном растворе. Поэтому поляризуемость γ является индикатором меммолекулярных взаимодействий, приводящих к статическому смещению уровней внутримолекулярных электронных и колебательных переходов, называемого соотношения компонент γ по сравнению с $\tilde{\alpha}$ [16, 35], а также γ является индикатором конформационных изменений молекулярных ориентационной угл.ядоченности мезофазы и анизотропии ближнего координационного окружения. Перенормировка компонент γ в каждой тем-

пературной точке, приводящая в свою очередь к изменению энергии междо-
лекулярного взаимодействия, происходит взаимосогласованно с изменени-
ем величин и температурной зависимости параметра порядка S [48, 49,
168, 178]. Поэтому задача одновременно определения абсолютных вели-
чин S и $\bar{\chi}$, связанных соотношениями (38) и (39), не может быть
решена в рамках одного метода рефрактометрии и требует привлечения
данных независимых спектральных или неоптических измерений.

Как видно из (16), при учете двуосности мезотенных молекул в фор-
мулах (38) и (39) произведение $S \Delta \chi$ следует заменить на $S \Delta \chi + G \Delta \chi' / 2$.
При одинаковом знаке величин G и $\Delta \chi'$ учет двуосности должен приво-
дить к уменьшению определяемых из (39) значений S . Для типичных ме-
зотенных молекул в красной области спектра $\Delta \chi \approx 30 \text{ \AA}^3$, $\Delta \chi' \approx 15 \text{ \AA}^3$ [179]
а максимальное значение отсчета $G/S \approx 0,15$ [39, 118] достигается
при $S \approx 0,4$ вблизи T_c [169]. Максимальная поправка к произведению $S \Delta \chi$
составляет $\approx 4\%$ и уменьшается как с ростом S , так и в более корот-
коволновой области спектра за счет снижения отношения $\Delta \chi' / \Delta \chi$. Поэто-
му при интерпретации рефрактометрических данных двуосность молекуляр-
ных тензоров $\bar{\chi}$ (17) и S (18) можно не учитывать. Использование
этого приближения при интерпретации результатов дилатационных измере-
ний может привести к заметным ошибкам в определении S [180].

2.1.1. Анализ формулы Лоренц-Лорентца и модели тензор- локального поля

Соотношение Л-Л (79) формально справедливо для изотропной жидкости
с изотропными молекулами. Для анизотропных молекул учет междолекуляр-
ных корреляций приводит к появлению в правой части (79) корреляцион-
ных поправок, зависящих от анизотропии тензора формы \bar{L} (28) и анизо-
тропии поляризуемости $\bar{\chi}$ [12, 14, 17, 147, 181, 182]. С другой стороны,
к изменению вида правой части (79) приводит учет поправок на локальное
поле в различных моделях эллипсоидальной полосты Лорентца-Рамана-Кришны
(Л-Р-К), сферической полосты Озаватера-Беттчера или эллипсоидальной
полосты Озаватера-Шольте [21]. Причем можно установить взаимно-однознач-
ное соответствие корреляционных поправок с аналогичными поправками в
модели Л-Р-К [181]. Хотя формально учет корреляционных поправок необхо-
дим, экспериментальная проверка показывает (см. Таблицу Ш.5 [22]), что
формула (79) выполняется с хорошей точностью как для изотропных, так
и для сильно анизотропных молекул стержнеобразной (C_2 , 2%) и диско-
образной формы (C_6H_6 - 0,7%, C_6H_5N - 0,25%). Причем в сравнении с от-
меченными здесь континуальными моделями локального поля формула (79)
дает наилучшее согласие с экспериментом. Это указывает на реальную

магось корреляционных поправок и может служить эмпирическим обоснова-
нием применения (79) к изотропным жидкостям, состоящим из анизотропных
молекул. Переоценка роли корреляционных поправок к (79) в теории мо-
жет быть связана с приближенными при их вычислении, ограниченными пер-
выми слагаемыми бесконечных знакочередующих рядов, а также с учетомом
неполноты поляризуемости и перенормировки поляризуемости за счет
взаимодействия с ближними окружениями. С другой стороны, к кажущемуся
экспериментальному несоответствию (79) в ряде случаев может привести
использование значений $\bar{\chi}$, измеренных в газовой фазе. Таким образом,
проведенный здесь анализ поддерживает сделанный выше (п.1.1.2) вывод
о применимости формул (5) и (79) к изотропной фазе ЖК.

Аналогом формулы Л-Л для одноосных нематиков и смектиков является
соотношение (80), сравнение которого с (9), (44) и (83) показывает, что
при $\Delta f \ll 0$ фазовый переход $-N$ и возрастание S сопровождаются уве-
личением $\bar{\chi}$. Это согласуется с теоретическим и экспериментальным уве-
лечением $\bar{\chi}$ за счет перенормировки поляризуемости, обусловленной
междолекулярным взаимодействием [12, 16, 19, 129-136, 150]. В то же время
приближение $\Delta f = 0$ с формулой (35) для \bar{f} приводит с учетом (9) к не-
изменности $\bar{\chi}$ в разных фазовых состояниях.

Отметим, что при спектральной инверсии знака Δf (п.1.4) и доста-
точно больших $\Delta f > 0$ в области $\Delta \chi < \Delta \chi_0$ из (9) и (80) следует воз-
можность нефизичного уменьшения $\bar{\chi}$ с ростом S . Это указывает
на нарушение (9) в этой спектральной области или недостаточность пос-
ледней в реальной области прозрачности ЖК. Справедливость соотношения
(9) подтверждена для видимой области спектра [23-25], а в области силь-
ной дисперсии двучленпредложены. ЖК вблизи полюса собственного элект-
ронного поглощения вопрос о степени выполнения этих соотношений пока
не исследован.

Для модели (27) $\bar{c} = 0$, $\Delta f > 0$ и во всей области прозрачности ЖК из
(9), (80) следует уменьшение $\bar{\chi}$ с ростом S , причем с уменьшением
 $\Delta \chi$ эта тенденция усиливается. Это нефизическое следствие показывает
некорректность использования модели (27) для определения компонент мо-
лекулярной поляризуемости. Выше было установлено (п.1.6.3), что пред-
положение о неизменности $\bar{\chi}$ приводит к нефизической температурной
зависимости компонент $L_{||}$ и анизотропии Δf^* в рамках модели ЭМН. Та-
ким образом, уже анализ следствий уравнения (38) позволяет судить о
неприменимости формул (27) и (26), (34) к анализу молекулярной поляри-
зуемости $\bar{\chi}$ в ЖК.

Соотношение (9) можно использовать для оценки показателя преломле-
ния $n_{||}$ ЖК по известным значениям n_{\perp} и n_{\perp}' , измеренным на рефрак-

томере, если известно отношение ρ/ρ_c [32, 34],

$$n_{II}^2 = 3 \frac{1 + 2e}{1 - e} - 2n_c^2, \quad e = \frac{\rho}{\rho_c} \cdot \frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2}, \quad (165)$$

или для оценки отношения ρ/ρ_c по известным n_{II}, n_c [42, 43]. Наконец, соотношение (9) применяется для оценки коэффициента теплового расширения $\beta = (\Delta V/V) / \Delta T$ и скачка молярного объема $\Delta V = M/n_{II} \rho$ в точ. э перехода T_c [25, 183, 184]. Для некоторых веществ, например, МВВА (I2 $T_c = 1$, $m=4$) [25, 32, 183] и двух первых гомологов ряда II [31] такая процедура дает результаты в удовлетворительном согласии с данными прямых измерений плотности.

2.1.2. Анизотропия локального поля и поляризуемость молекулы

При известных из независимых измерений абсолютных значений S уравнения (38) и (39) можно использовать для определения компонента χ при чем результаты существенно зависят от учета анизотропии Δf [63, 64, 77]. Подстановка χ из (38) в (39) дает точное выражение

$$S \Delta \chi = \frac{\Delta \epsilon (1 + \epsilon)}{4\pi N_c (1 - \epsilon f) (1 + 2\epsilon f)}, \quad (166)$$

T_c f и ϵ даются формулами (34) и (146), а $\epsilon f = \Delta f / 3f$. Поскольку даже в ЖК с большой анизотропией локального поля $\epsilon f \approx -0,03$, а $\epsilon \approx 0,2$ [38, 41, 75], то при анализе эффектов локального поля можно в (166) пренебречь членами $\sim \epsilon f \epsilon$, ϵf^2 и более высокого порядка, переписав (166) в виде

$$S \Delta \chi = \frac{\Delta \epsilon}{4\pi N_c f} \left[1 + \frac{(\epsilon - 1 + \Delta \epsilon / 3)}{3f} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_c} - 1 \right) \right] \approx \frac{\Delta \epsilon}{4\pi N_c f} [1 + \epsilon], \quad (167)$$

Сравнение формул (9), (34), (43), (146) и (167) показывает, что поправка $\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon f$ на анизотропию локального поля содержит вклады слагаемого $\epsilon f_0 \sim S$ и практически не зависит от S слагаемого ϵ_0 , причем вклад последнего является определяющим. $\epsilon \approx 0$ при $\Delta f \leq 0$, или при $|S| \gg |T_c|$. Поэтому при фиксированном S рассмотренным выше моделям тензора χ соответствуют следующие неравенства

$$\Delta \chi (26, 83, 84) < \Delta \chi (34, 35) < \Delta \chi (26, 48), \quad (168)$$

где второе неравенство отвечает случаю $\Delta f < 0$. В моделях (34) и (26, 83, 84) величина χ одинакова, т.к. определяется по одной формуле (79). Использование (34) вместо (26) приводит к некоторому повышению величин

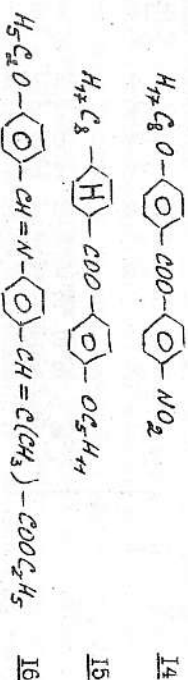
χ (80), $\Delta \chi$ (167) и различия значений $\bar{\chi}$ в изотропной жидкости и мезофазе. Из (80) и (168) получаем следующие соотношения компонента

$$\chi_c (26, 83, 84) < \chi_c (34, 35) < \chi_c (26, 48), \quad (169)$$

$$\chi_c (26, 83, 84) > \chi_c (34, 35) > \chi_c (26, 48).$$

Эти неравенства являются общими следствиями предположений, на которых основано определение компонента χ_{II} в соответствующих моделях локального поля, не зависят от свойств конкретных объектов и подтверждаются всеми известными результатами исследования неветвистических и одноосных смектических ЖК.

Проведенный анализ применим к тензору \tilde{f} (26) с компонентами χ_{II} (109) из-за зависимости χ_{II} (ϵ), и для сравнения с (169) необходимо непосредственно использовать соотношение (106). Параметры m в (108) можно определить по той же процедуре, как и в модели де Жю-Бордэвилья (п. 1.5) [7, 74]. В Таблице 5 представлена компонента тензора χ для соединений I4-I6.



Найденные в рамках обсуждаемых моделей локального поля и молекулярно-статистических подходов по известным значениям показателю преломления n_{II}, n_c ($\lambda = 589 \text{ nm}$) и абсолютным значениями S , измеренным методом ЯМРТ [8].

Эти соединения имеют близкие значения m , но существенно различаются величиной $\Delta \chi$ при фиксированном S , что указывает на заметные различия их параметров $\Delta \chi$. Замена бензольного кольца на пиколокса-новоле при переходе от I4 к I5 нарушает π -электронное сопряжение акцепторной мостиковой группы COO с донорной алкильной цепью, что должно вести к снижению $\Delta \chi$. Условно новое этим снижение χ_c частично компенсируется более длинной цепью в эфирном фенильном кольце I5, одновременно увеличивающей χ_c . Таким образом, исходя из химической и электронной структуры молекул, при переходе от I4 к I5 следует ожидать снижения $\Delta \chi$, слабого уменьшения χ_c и увеличения χ_c [185]. В молекуле I6, в отличие от I4 и I5, имеет место полярное сопряжение акцепторной группы COO с донорной алкокси-группой через все фрагменты пара-лекуллярного остова. Это должно приводить к заметному увеличению пара-

Таблица 5. Молекулярная поляризуемость (\AA^3 , $\lambda = 589 \text{ нм}$) жидких кристаллов 14-16 [78, 144].

ЖК	S	Δn	Модели локального поля								
			(26), (83), (84)		(35)		(102)		(106)		
			γ_c	γ_{\pm}	γ_c	γ_{\pm}	γ_c	γ_{\pm}	γ_c	γ_{\pm}	
<u>14</u>	0,270	0,069	52,6	37,0	58,5	34,1	74,7	32,8	80,7	27,7	
	0,310	0,080	56,4	35,1	58,7	33,9	75,0	32,7	78,7	28,3	
	N	0,405	0,100	55,5	35,5	57,8	34,3	74,0	33,0	76,5	29,5
		0,515	0,123	54,5	36,0	57,2	34,7	73,4	33,2	74,4	30,7
	ψ_A	0,540	0,126	55,0	35,8	57,3	34,5	73,5	33,1	-	-
<u>15</u>	0,240	0,033	54,1	45,1	59,2	42,7	76,6	39,8	84,6	33,9	
	0,265	0,039	53,3	45,5	60,0	42,3	77,6	39,5	83,5	34,6	
	N	0,450	0,057	53,0	45,4	58,2	43,0	75,6	39,9	78,3	37,1
		0,475	0,059	53,3	45,3	57,9	43,0	75,4	39,9	76,9	37,2
	ψ_A	0,325	0,148	67,7	32,9	71,8	30,6	86,9	31,4	93,6	26,4
<u>16</u>	0,400	0,170	64,4	34,4	70,1	31,6	85,4	32,1	90,0	27,9	
	N	0,580	0,250	64,4	34,4	70,3	31,5	85,9	32,0	89,4	29,3
		0,760	0,321	63,4	34,6	69,4	32,0	85,5	32,3	87,0	30,3

метров $\Delta \gamma$ и γ_c в 16 по отношению к 14 и 15 [185].

Анализ табличных данных подтверждает справедливость общих соотношений (168), (169) и показывает, что моделям (102) и (106) соответствует эффективная величина $\Delta \gamma < 0$. Все модели предсказывают ожидаемое снижение $\Delta \gamma$ при переходе от 14 к 15, однако относительные величины этих изменений в различных моделях существенно отличаются. Если в моделях Нойтебуэра и Вукса $\Delta \gamma$ уменьшается в среднем в 1,8-1,9 раз, то согласно соотношениям (102) и (106) - только на 17-6%. Поскольку относительные измерения Δn и $\Delta \gamma$ при фиксированном S должны быть одного порядка [38, 43], то табличные данные по Δn свидетельствуют о значительном изменении $\Delta \gamma$ в двух последних моделях. Далее следует отметить большое различие величин $\Delta \gamma$, даваемых разными моделями для каждого фиксированного объекта, причем это различие быстро увеличивается при уменьшении молекулярно-оптической анизотропии в ряду 16-14-15. Если соотношение параметров $\Delta \gamma$ для моделей Вукса и Нойтебуэра при этом меньше ста-60, то значения $\Delta \gamma$ в моделях (102) и (106) превышают их в среднем в 1,5-2 (16), 2-2,5 (14) и 3-4 (15) раз. Последнее свидетельствует об эффективном увеличении анизотропии локального поля в рамках моделей (102), (106) с уменьшением молекулярно-оптической анизотропии ЖК, что, поговорит теоретическому (п. 1.2.1.5) и экспериментальному [38, 43, 48] фактам изотропизации локального поля в ЖК с малым Δn . Таким образом, переоценка роли стерических межмолекулярных корреляций в рамках моделей (102), (106) не учитывает корреляций, обусловленных дисперсионным взаимодействием молекул и зависящих от химической и электронной структуры последних, приводит к нарушению требования 3 (п. 1.1.1).

Анализ зависимости γ от фазового состояния ЖК (п. 2.1.1.) и приведенный здесь анализ Таблица 5 показывает, что коррелятная модель локального поля должна занимать промежуточное положение между изотропным приближением и моделью де Жё-Вольевича и удовлетворять всем трем указанным выше требованиям п. 1.1.1. Такое исследование было проведено в работе 35 для соединения п. 1.1.1. Такое исследование было проведено в работе 35 для соединения 14, являющегося объектом междугородного ко-мплексного изучения равными методами. Для определения компонента L_{ij} в (26) для 14 использовалась модель эффективной дорентгеновой плотности и соотношения (47)-(49). Для молекулы 14 $2\alpha = 26 \text{ \AA}$, $2\beta = 7 \text{ \AA}$ [186] и $\sigma_{\text{мех}} = 0,125$. Рефрактометрические данные 14 [187] в нематической фазе при различных длинах волн λ хорошо аппроксимируются зависимостью (49), где параметры $\Gamma_1 - \Gamma_0 = 1^0$ и $\beta = 0,28$ практически не зависят от λ . При $\lambda = 589 \text{ нм}$ значение $\Delta n_{\text{мех}} = 0,350$ близко к экспериментально измеренному для кристалла $\Delta n = 0,320$ [188] и формулу (48) можно использовать для расчета L_{ij} и в смектической A фазе 14. Анизотропия $\Delta \gamma$ в 14 мала: для

$\lambda = 589$ nm отношение $\Delta f / f = -0,025$ ($T_c - T = 0^\circ$) и $-0,057$ ($10,5^\circ$). Это объясняет хорошее согласие результатов определения S в нематической фазе $\bar{14}$ методом оптического зондирования в области $\lambda \approx 500$ nm [189], где Δf еще более уменьшается, с данными метода ЯМР. Значения S для $\bar{14}$, найденные с использованием приведенных компонент L_{ij} из дихроизма полосы ИК поглощения $\nu = 1603$ см $^{-1}$ [35] приведены на рисунке 3. Они хорошо согласуются с данными независимых измерений в нематической и смектической А фазах, что свидетельствует о корректности найденных правок на локальное поле.

Там же приведены значения компонент $\chi_{c,z}$, найденные по формулам

$$\chi_c = \bar{\chi} + 2(\delta_{ij} - \delta_{ij})/3S, \quad \chi_z = \bar{\chi} - (\delta_{ij} - \delta_{ij})/3S, \quad (170)$$

где $\bar{\chi} = (\chi_{ij} + 2\chi_{ij})/3$. В расчете использовались рефрактометрические ($\chi = 589$ nm [37]), диатометрические [90] и приведенные на рис. 3 структурные данные. Величина $\bar{\chi}$ при переходе I-N и N-S $_A$ ($T_c - T = 6^\circ$) скачком увеличивается, в нематической фазе возрастает с ростом S , а в смектической фазе изменяется незначительно вследствие слабого изменения S . Изменение параметров $\chi_{c,z}$, $\Delta\chi$ наблюдается и лишь в нематической фазе, где S заметно возрастает. Тот же самый характер температурных зависимостей $\chi_{c,z}$ и $\Delta\chi$ виден на Таблице 5 для $\bar{14}$ и других ЖК. Эти особенности изменения подризуемости не зависят от мод или локального поля, а являются следствием перенормировки подризуемости за счет изменения межмолекулярных взаимодействий при изменении ориентационного порядка. Поведение всех параметров $\bar{\chi}$, $\chi_{c,z}$ и $\Delta\chi$ качественно соответствует предсказанному ранее [16] для индукционного механизма изменения подризуемости и ориентационно упорядоченных молекул.

Дополнительный вклад в изменение этих параметров в мезофазе может вносить возможное искажение конфигурации ароматического остова молекулы $\bar{14}$ [186], связанное с изменением двугранного угла φ между плоскостями группы NO_2 и бензольного кольца. Это влияет на $\bar{\chi}$ -электронное сопережение фрагментов и силу осциллятора $f_p = f_0 + f_1 \cos^2 \varphi$ длинноволнового электроного перехода в $\bar{14}$. Согласно [183, 185], в данном случае

$$\bar{\chi} = \bar{\chi}_0 + \frac{\epsilon}{2} \cos^2 \varphi, \quad \Delta\chi = \Delta\chi_0 + \epsilon S \cos^2 \varphi, \quad (171)$$

где $\bar{\chi}_0$ и $\Delta\chi_0$ - вклады в подризуемость, не зависящие от изменения конфигурации, $\epsilon \sim f_1$, β - угол между осями сопряжения фрагментов и длинной осью молекулы, для $\bar{14}$ $\beta \approx 10^\circ$. Увеличение φ с ростом ориентационного порядка [76] может частично компенсировать увеличение $\bar{\chi}$ и $\Delta\chi$ за счет индукционного механизма и уклонять снижение $\bar{\chi}$ и $\Delta\chi$, что объясняет заметную величину температурного изменения последних двух

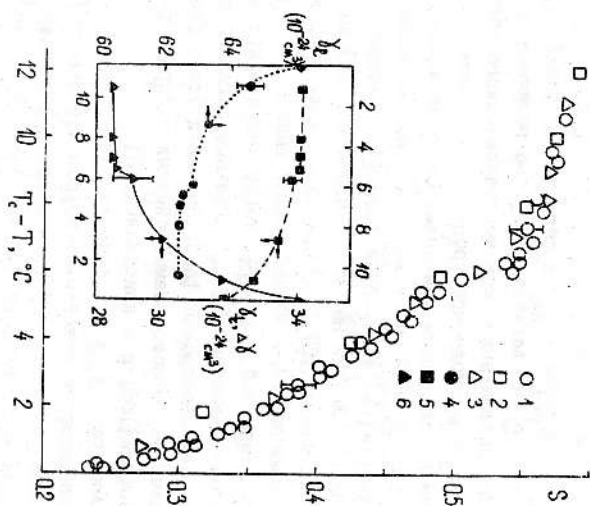


Рис. 3. Температурная зависимость параметра порядка S и компонента $\chi_{c,z}$ молекулярной подризуемости в мезофазе $\bar{14}$. 1 - результаты ИК спектроскопии [35], 2 и 3 - данные метода ЯМР соответственно из [188, 189], 4 - $\chi_{c,z}$, 5 - χ_z , 6 - $\Delta\chi$.

параметров в $\bar{14}$. Сравнение данных Таблицы 5 и рис. 3 показывает, что по соотношению компонент $\chi_{c,z}$ использованная здесь модель локального поля занимает промежуточное положение между моделью Вукса и де Же-Борденика и удовлетворяет требованиям I-3 (п. I. II).

Основываясь на результатах работ [183, 189], интерпретированных в предположении независимости $\Delta\chi$ для $\bar{14}$ от фазового состояния. В [189] значения S были получены из рефрактометрических данных по формуле (167) с f_1 (35) и $\beta = 0$, а величина $\Delta\chi$ определялась нормировкой S_c на значение 0,28, которое вкше с экспериментально найденного (рис. 3). В результате анизотропия $\Delta\chi$ для $\bar{14}$ 189 получилась заниженной (вблизи T_c и замкнутой в смектической А фазе. Это привело к соотношениям рефр

χ вблизи T_c и $S_{\text{рефр}} < S_{\text{мр}}$ в смектике А (рис. 1 в [189]). В [188] методика определения S аналогична [189], но величина $\Delta\chi$ рассчитывается по показателю преломления монокристаллического образца по формулам Вукса [22]. Применение подобной процедуры к данному объекту нуждается в обосновании по следующим причинам. Согласно приведенным в [188] значениям $\chi_{\text{д}}$ при $\lambda = 589$ нм $\chi = 47,2$ Å³. На рефрактометрических данных [187] и плотности [190] изотропной фазы I_д получаем гораздо меньшие значения $\chi = 42,32$ Å³ ($\lambda = 589$ нм) и $\chi = 43,06$ Å³ (509 нм). Далее, на рефрактометрических данных [187, 188] при $\lambda = 589$ нм и плотности [190, 191] найдем, что соотношение (9) с $\text{Const} = 0,287$ выполняется для изотропной, нематической и смектической А фаз I_д, тогда как в кристаллической А₂ $\text{Const} = 0,329$. Поэтому значения $\Delta\chi$, найденные согласно процедуре [22], нельзя переносить на мезоморфные фазы. Причиной этого расхождения может быть различие межмолекулярного взаимодействия и характера ассоциации молекул I_д в мезофазе [186] и в кристалле [188].

Если перенормировка χ в мезофазе слабее, то определенные значения $\Delta\chi$ с помощью применимости какой-либо модели локального поля можно сделать путем сличения значений $\Delta\chi$ с теми же, измеренными экспериментально независимыми методами в изотропной фазе ЖК или изотропном растворе. Например, для БСВ значение $\Delta\chi = 26,5$ Å³ ($\lambda = 589$ нм), полученное экстраполяцией температурной зависимости $\Delta\chi(\Delta T)$ в нематической фазе [77] к $T = T_c$, хорошо согласуется с величиной $\Delta\chi = 27$ Å³, найденной в той же спектральной области из данных по оптическому эффекту Керра в изотропной фазе БСВ [92]. Это подтверждает корректность модели (47) - (49) с данными Таблицы I, использованными в [77] для определения Γ и f в БСВ. Вливозт величины $\Delta\chi = 23,6$ Å³ ($\lambda = 533$ нм), найденной для МВВА по формулам (35) и (167) в приближении $S = 0$ [45], к измеренной методом светорассеяния в изотропном растворе $\Delta\chi = 25,4$ Å³ [79] свидетельствует о малой анизотропии $\Delta\chi < 0$ для МВВА в этой спектральной области, что также подтверждается расчетом по (20) [63] и экспериментом [64].

Сравнение компонент $\chi_{\text{д}}$, полученных расчетом в рамках аддитивных схем полиризуемости связи, с найденными в рамках различных моделей локального поля, может служить критерием применимости последних только для мезотермальных молекул с насыщенными фрагментами, т.к. при наличии сопряжения фрагментов аддитивные схемы всегда дают заниженные значения параметров χ , $\chi_{\text{д}}$ и $\Delta\chi$ [27, 78].

При наличии абсолютных значений S учет анизотропии локального поля в (167) не изменяет качественного поведения $\Delta\chi$ (χ) в пределах гомологического ряда. Изотропия приближение $S = 0$ уменьшает приращение $S(\Delta\chi)$ на CH_2 -группу в (I+С) раз, не изменяя характера альтернативности

$\Delta\chi$ (χ). Поэтому представляет интерес зависимость $\Delta\chi$ (χ) в рамках модели (102), формально несвязанной к (167). Результаты расчета зависимости $\chi_{\text{д}}$ (χ) при $T = T_c$ для гомологических рядов II и I₇ представлены в Таблице 6.



Таблица 6. Изменение молекулярных параметров в гомологических рядах II и I₇ согласно модели (102) [74].

Ряд	п	2С	2А	$\chi_{\text{д}}$	$\chi_{\text{д}}$	$\Delta\chi$	$\chi_{\text{д}}$	$\chi_{\text{д}}$	$\Delta\chi$
		Å	Å	Å ³ , $\lambda = 546$ нм	Å ³ , $\lambda = 533$ нм	Å ³	Å ³	Å ³	Å ³
II	1	17,4	6,40	67	22	44	61	22	39
	2	19,9	6,54	77	25	52	72	25	47
	3	22,2	6,52	71	29	52	75	29	46
	4	24,6	6,57	90	31	59	85	32	53
	5	27,2	6,54	98	35	63	88	35	53
	6	29,7	6,57	106	37	68	99	38	61
	7	32,3	6,56	111	41	70	103	41	62
	8	34,7	6,57	119	43	76	112	43	69
I ₇	3	19,5	6,67	69	28	41	66	28	38
	4	21,7	6,60	76	32	45	74	31	43
	5	24,3	6,70	86	34	52	81	34	47
	6	26,8	6,65	91	37	54	87	37	50
	7	29,2	6,69	101	40	61	94	40	54
	8	31,7	6,67	104	44	60	97	44	54

Инкремент длины сфероида $\delta\epsilon = 1,25$ Å, приходящийся на CH_2 -группу, построен вдоль всего ряда и равен проекции связи С-С на продольную ось акцильной цепи в транс-конформации. Для всех гомологов попеременно размер молекулярного сфероида близок к эффективному попеременно жесткого ароматического остова ($\sim 6,6$ Å) при свободном вращении молекулы вокруг длинной оси остова и цепи в транс-конформации. Для обоих рядов наблюдается альтернирующая зависимость $\Delta\chi$ (χ), причем изменение $\Delta\chi$ при переходе от нечетного к четному (от четного к нечетному) гомологу для ряда II (I₇) значительно больше. Это качественно согласуется с пространственной структурой молекулы, но противоречит исходному предположению о соосности остова и цепи. В последнем случае зависимость $\Delta\chi$ (χ) должна быть линейной. Ответим также сильное расхождение среднего в пределах каждого ряда инкремента $\delta(\Delta\chi) \approx 2,5$ Å³ ($\lambda = 546$ нм), приходящего-

ся на CH_2 -группу, с аналогичной величиной $\approx 0,5 \text{ \AA}^3$ для нормальных парафинов, полученной из данных [193] по светорассеянию в газовой фазе. Наконец, из Таблицы 6 следует отсутствие дисперсии компонент χ_{\pm}^{\prime} в обобщенных томологических рядах. Более тщательное исследование томологов $p=1,2$ ряда II в кристаллической фазе [74] и томолога $p=7$ ряда IV в мезофазе [194] показывает наличие слабой нормальной дисперсии компоненты χ_{\pm}^{\prime} в видимой области.

На тензоре связей дисперсии χ_{\pm}^{\prime} с особенностями локального поля указывали результаты работ [7, 27, 74, 195], где для целого ряда ЖК отмечалось наличие нефизической области аномальной дисперсии χ_{\pm}^{\prime} в видимой области спектра при определении χ_{\pm}^{\prime} в изотропном приближении по формулам (35) и (167) с $\beta=0$. Вопрос о взаимосвязи особенностей локального поля с величинами дисперсий компонент χ_{\pm}^{\prime} был подробно исследован в работе [63].

2.1.3. Связь дисперсии тензоров локального поля и молекулярной поляризуемости

Подстановкой $\Delta \chi$ из (167) в выражение $\chi_{\pm}^{\prime} = (\bar{\chi} - \Delta \chi / 3)$ и обозначением

$$\chi_{\pm}^{\prime\prime} = \bar{\chi} - \frac{\Delta \epsilon}{4\pi N S \bar{f}^2} = \frac{3(\bar{\epsilon} - 1 + \Delta \epsilon / 3 S)}{4\pi N (\bar{\epsilon} + 2 + 2\epsilon_r \Delta \epsilon)} \quad (172)$$

даем с учетом (146) следующую связь

$$\chi_{\pm}^{\prime\prime} = \chi_{\pm}^{\prime} + \frac{(\bar{\epsilon} - 1 + \Delta \epsilon / 3)^2}{4\pi N S \bar{f}^2} (\epsilon_r - \epsilon) \quad (173)$$

компоненты $\chi_{\pm}^{\prime\prime}$, соответствующей изотропному приближению Δf с $\beta=0$, с истинным значением χ_{\pm}^{\prime} , соответствующим корректному учету анизотропии Δf . Отсюда видно, что при $\Delta \epsilon \gg \Delta_0$ и $(\epsilon_r - \epsilon) \gg 0$ имеет место $\chi_{\pm}^{\prime\prime} \approx \chi_{\pm}^{\prime}$. Если в видимой области спектра для фиксированного ЖК $\Delta f < 0$, то с ростом $\Delta \epsilon$ изотропное приближение приводит ко все большему завышению определенных значений $\chi_{\pm}^{\prime\prime}$ в сравнении с действительными χ_{\pm}^{\prime} и возможна смена номинальной дисперсии $\chi_{\pm}^{\prime\prime}$ на аномальную при $\Delta \epsilon = \Delta_2$, рис. 4), что и наблюдалось в работах [7, 27, 74, 195]. Из-за слабой дисперсии χ_{\pm}^{\prime} в этой области положение точки Δ_2 весьма чувствительно к величине S . Поэтому использование более высоких (нмских) абсолютных значений S вместо относительных снижает (повышает) коэффициент при $(\epsilon_r - \epsilon)$ в (173) и может сдвинуть точку Δ_2 в более длинноволновую (коротковолновую) область спектра. Первая из этих возможностей реализуется в СВ, где использование абсолютных значений S [44, 77] вместо относительных [3, 195] утрачивает точку Δ_2 в видимой области спектра.

Поскольку значение Δ_0 , где $\Delta f(\Delta_0) = 0$, одинаково для всех температурных точек мезофазы (п.1.4), то при независимости от фазового состояния компонента χ_{\pm}^{\prime} все три точки $\chi_{\pm}^{\prime\prime}(\Delta)$, соответствующие различным значениям температуры мезофазы, должны пересекаться в одной точке $\Delta = \Delta_0$, где значения $\epsilon(\Delta_0, S)$ совпадают с истинными значениями $\epsilon(S)$. Таким образом, можно найти компоненты χ_{\pm}^{\prime} и f_{\pm} при различных температурах в одноосных нематических и смектических фазах ЖК. В действительности же вследствие (43), (44) добавка к χ_{\pm}^{\prime} в (173) слабо зависит от температуры мезофазы. Поэтому из-за слабой дисперсии χ_{\pm}^{\prime} , возможной зависимости χ_{\pm}^{\prime} от фазового состояния или недостаточной точности измерения параметров ϵ_{\pm} и S пересечение графиков $\chi_{\pm}^{\prime}(\Delta, T)$ в одной точке может не наблюдаться.

При $\Delta \epsilon < \Delta_0$ добавка к χ_{\pm}^{\prime} в (173) становится отрицательной и быстро возрастает с уменьшением $\Delta \epsilon$. Это может привести к появлению еще одной области аномальной дисперсии $\chi_{\pm}^{\prime\prime}(\Delta)$ при $\Delta < \Delta_1$ в области прозрачности ЖК, что было предсказано и подтверждено в работе [63]. Во всей области прозрачности ЖК резонансная зависимость $\chi_{\pm}^{\prime}(\Delta)$ должна быть выпуклой вниз. Поэтому дисперсионная зависимость $\chi_{\pm}^{\prime\prime}(\Delta)$ при $\Delta < \Delta_1$ где Δ_1 - точка перегиба графика $\chi_{\pm}^{\prime}(\Delta)$, является эллиптической. Представив (173) в виде

$$\chi_{\pm}^{\prime\prime}(\Delta) = \chi_{\pm}^{\prime}(\Delta) + \beta(\Delta) [\epsilon_r(\Delta) - \epsilon], \quad (174)$$

получаем для первой и второй производных по Δ

$$(\chi_{\pm}^{\prime\prime})' = \chi_{\pm}^{\prime\prime} + \beta'(\epsilon_r - \epsilon) + \beta \epsilon_r', \quad (175)$$

$$(\chi_{\pm}^{\prime\prime})'' = \chi_{\pm}^{\prime\prime} + \beta''(\epsilon_r - \epsilon) + 2\beta' \epsilon_r' + \beta \epsilon_r'', \quad (176)$$

где во всей области прозрачности ЖК $\chi_{\pm}^{\prime} < 0$, $\beta' < 0$, $\epsilon_r' > 0$, $\chi_{\pm}^{\prime\prime} > 0$, $\epsilon_r'' < 0$, $\beta'' > 0$ и эти неравенства усиливаются с уменьшением $\Delta \epsilon$. Поэтому при $\Delta \epsilon = \Delta_1$ и $\epsilon_r(\Delta_0) = \epsilon$ для конкретных ЖК могут реализоваться ситуации с $(\chi_{\pm}^{\prime\prime})' \geq 0$ при $\Delta_0 \leq \Delta < \Delta_1$ в том числе и такая, когда $\Delta_0 = \Delta_1$ и $(\chi_{\pm}^{\prime\prime})' \geq 0$ [63]. В последнем случае второе слагаемое в правой части (176) усиливает неравенства $(\chi_{\pm}^{\prime\prime})'' \geq 0$ при $\Delta \geq \Delta_0 = \Delta_1$. Если для конкретного объекта $\Delta_0 < \Delta_1$ и условие $(\chi_{\pm}^{\prime\prime})'' \geq 0$ выполняется в широкой области $\Delta \Delta_1$, то при $\Delta < \Delta_0$ $\beta''(\epsilon_r - \epsilon) < 0$ и быстрый рост этого члена делает перетив зависимости $\chi_{\pm}^{\prime\prime}(\Delta)$ более вл. дм. Для конкретных объектов наблюдения явной точки перегиба Δ_1 графика $\chi_{\pm}^{\prime\prime}(\Delta)$ свидетельствует о близости $\Delta < \Delta_1$ к Δ_0 , а появление максимума $\chi_{\pm}^{\prime\prime}$ при $\Delta < \Delta_1$ тем более, области аномальной дисперсии $\chi_{\pm}^{\prime\prime}$ и при $\Delta < \Delta_1$ позволяет для оценки $\Delta_{II, I}$ принять $\epsilon(\Delta) \approx \epsilon_r(\Delta) T$. Экспериментальная проверка для

Одним из методов определения компонента $\chi_{c, z}$ мезогенных молекул является использование эмпирических соотношений Вукса [22, 34]

$$\frac{\chi_z^2 - 1}{\chi_z^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \chi_z, \quad (\chi_z = 2, 3) \quad (181)$$

связывающих равные показатели преломления монокристалла с компонентами χ ; подбегиваемости в системе координат эллипсоида рефракции. Лучший подсчет χ_z к собственным осям тензора χ дает значения компонента $\chi_{c, z}$. Соотношения (181) основаны на предположениях о справедливости формулы

$$\frac{\chi_z^2 - 1}{\chi_z^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \bar{\chi} \quad (182)$$

для кристаллической фазы, независимости $\bar{\chi}$ от фазового состояния, совпадения осей тензора $\bar{\chi}$ в газовой фазе и кристалле, изотропности тензора $\bar{\chi}$ (35) и его одинаковости для трансляционно-неэквивалентных молекул в элементарной ячейке. Хотя ни одно из этих предположений с формальной точки зрения не обосновано, применение (181) к определенным средним значениям $\bar{\chi}$ и компонент $\chi_{c, z}$ для сильно оптически анизотропных органических кристаллов с жесткими молекулами типа нафталина, антрацена и фenantрена дает удивительно хорошее согласие с параметрами $\bar{\chi}$, найденными по формуле (79), и с результатами измерения анизотропии

$$r^2 = \frac{1}{2} [(\chi_{zz} - \chi_{xx})^2 + (\chi_{zz} - \chi_{yy})^2 + (\chi_{zz} - \chi_{zz})^2] \quad (183)$$

этих молекул в газовой фазе или растворе. Параметр r^2 является интегральной характеристикой и перенормировка компонент $\chi_{c, i}$ ($i = x, y, z$) при переходе газ-раствор-кристалл может слабо проявиться в изменении r^2 . Тем не менее, интегрально проанализировать характер изменений несоответствия параметров $\bar{\chi}$ и r^2 . Сравнение (9), (79), (81) и (182) показывает, что при Δf , $\sigma < 0$ величина $\bar{\chi}$, найденная из (182), должна быть ниже, чем даваемая формулой (79). Это подтверждается для отмеченных выше молекулярных кристаллов [34]. Далее, из (188) следует, что формула (181) должна давать заниженные значения $\Delta \chi$ и r^2 в сравнении с измеренными в газе или растворе, что также подтверждается данными [34] для всех обсуждаемых здесь молекул. Таким образом, для рассматриваемых молекулярных кристаллов эффективный тензор \bar{f} анизотропен, причем $f_3 < f_{1,2}$, где χ_3 соответствует наибольшему значению χ_j . Однако малое различие найденных с использованием (181) параметров $\bar{\chi}$ и r^2 от измеренных в растворе свидетельствует о малой анизотропии $\Delta f = f_3 - (f_1 + f_2)/2$ для этих конкретных объектов. Ситуация здесь в определенной степени анало-

гична рассмотренному выше (п. 2.1.1) вопросу о применимости формулы (79) к изотропной жидкости, состоящей из анизотропных молекул, и, в общем, типична для оптики анизотропных молекулярных сред, когда эмпирические соотношения, удовлетворяющие данным для широкого круга объектов, оказываются формально не достаточно обоснованными или даже противоречащими существующим теоретическим представлениям. Это указывает лишь на необходимость дальнейшего развития последних.

Следует [75], проверить применимость формулы (167) к ПАА (I) и ПАФ (M7), наиболее полно изученным разными методами. Температурный интервал нежидкой фазы ПАФ (136-167 °C) почти вдвое больше, чем у ПАА (117-135 °C). Значения S и для ПАФ также значительно выше, чем для ПАА [23]. Данные по показателям преломления при $\lambda = 589$ нм и плотности взяты из работ [10, 11]. Анизотропия поляризуемости ПАА ($\Delta \chi = 34,7$ А²) и ПАФ (35,1 А²) при том же сечении λ найдена с использованием (181) по рефрактометрическим [200] и структурным данным [201, 202] монокристаллических образцов. Значения параметра N в (48) для ПАА и ПАФ равны 0,272 (п. 1.5) и 0,243. Сравнение температурных зависимостей S для ПАА и ПАФ, найденных из данных рефрактометрии и независимых измерений, показано на рисунках 5 и 6. Учет анизотропии Δf в рамках модели эффективной лорентцевой погости устраняет расхождение данных рефрактометрии и ДМР, значительно превосходящее точность каждого из этих методов.

2.1.5. Взаимосоотношенное определение молекулярных и структурных параметров из рефрактометрических данных

Приведенный выше анализ эффектов локального поля предполагает известными из независимых измерений значения S или $\Delta \chi$. Однако для большинства известных и вновь синтезируемых ЖК информация об абсолютных значениях S и $\Delta \chi$ отсутствует. Поэтому в литературе широко распространены методы одновременного взаимосоотношенного определения параметров S и $\Delta \chi$ из рефрактометрических данных для мезофаз без привлечения другой необходимой информации, отсутствие которой компенсируется дополнительными предположениями различного характера. Перейдем к анализу возможных и необходимых следствий этих предположений.

2.1.5.1. Экстраполяционная процедура Халтера

Отсутствие рентгеновских данных о структуре большинства мезогенных соединений не позволяет использовать соотношения (181) для оценки $\Delta \chi$ даже при наличии показателей преломления N_j монокристаллов. Предположение $S = 1$ для монокристалла [304] может привести к большим неконтроль-

грубым образом в определении $\Delta\chi$ и S , т.к. длинные оси мезотенных молекул в кристалло-предшественнике смектической А или нематической фазы могут составлять большие углы с длиной оси эллипсоида рефракции [205, 206], в случае воздействия полиморфизма твердо-кристаллических фаз мезотенов. Поэтому для экспресс-анализа мезотенов удобна эмпирическая экстраполяция процедура Халлера [30, 140], которая состоит в следующем. В неограниченном приближении для одноосных молекул из (29) следует

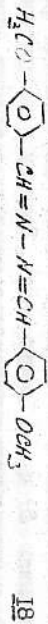
$$S \frac{\Delta\chi}{\chi} = \frac{n_D^2 - n_L^2}{n^2 - 1} \quad (184)$$

Эмпирически установлено, что для всех исследованных нематических ЖК лотарифи правой части (184) линейно зависит от $\frac{1}{\chi} (T_1 - T)$ во всей области мезофазы, которая в зависимости от объекта может составлять от нескольких единиц до сотен градусов. T_1 - подгоночный параметр, причем $T_1 > T_c$. Экстраполяция этой зависимости к $T=0$ дает отношение $\Delta\chi/\chi$, если предположить его неизменность с температурой и $S(T=0)=1$. Затем по формулам (79) или (182) находят значения $\bar{\chi}$ и $\Delta\chi_T$.

Обычно для определения $\Delta\chi$ в экстраполяционной процедуре используется выражение

$$S \Delta\chi = \frac{n_H^2 - n_L^2}{4\pi N \bar{f}} \quad (185)$$

с формулой \bar{f} (35). При этом получаемые значения $\Delta\chi_T$ оказываются на несколько процентов заниженными в сравнении с найденными по (182) из данных для монокристаллов [140, 176]. Использование в экстраполяционной процедуре полной формулы (34) улучшает согласие этих величин. Например, для анисальдазина 1В



значение $\Delta\chi_T=39,18 \text{ \AA}^3$ ($\lambda=589 \text{ нм}$), полученное с использованием \bar{f} (34), практически совпадает с величиной $\Delta\chi=39,7 \text{ \AA}^3$, найденной по (182) [24], в отличие от $\Delta\chi_T=37,3 \text{ \AA}^3$, полученного с использованием \bar{f} (35) [176]. Для 1АА значение $\Delta\chi_T=32,2 \text{ \AA}^3$ ($\lambda=589 \text{ нм}$), найденное с формулой (34), лучше согласуется с приведенной выше величиной $\Delta\chi=34,7 \text{ \AA}^3$, чем со значением $\Delta\chi=31,4 \text{ \AA}^3$ [140] полученным с формулой (35).

Экстраполяционная процедура дает относительно величину S , температурная зависимость которой в ограниченном температурном интервале мезофазы незначительно отличается от зависимости абсолютной величины S из-за слабой температурной зависимости параметра S . Соотношение параметров $\Delta\chi_T$, получаемых экстраполяцией, с истин-

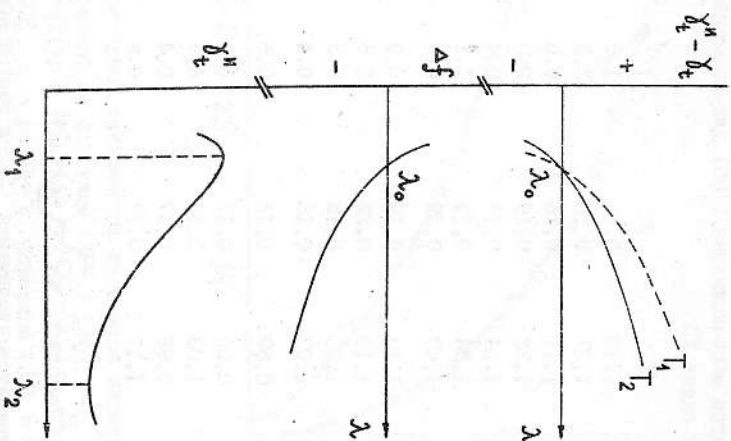


Рис. 1. Качественный вид спектральной зависимости анизотропии Δn , разности $n_H - n_L$ и компонента χ_L при спектральной инверсии знака Δf .

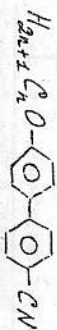
ными значениями $\Delta\chi$ определяется не только величиной $\sigma(T=0)$, но и абсолютной величиной $S_0 = S(T=0)$. Как показывает опыт, во всей области мезофазы температурная зависимость абсолютных значений S хорошо аппроксимируется эмпирической формулой

$$S = S_0 (1 - T/T_1)^{\beta} \quad (186)$$

получившей обоснование в рамках теории Ландау в работе [109]. Для исследования к настоящему времени ЖК входили в (186) параметры изменяются в пределах $T_1 - T_c = 27 \pm 2, 0^\circ$, $\beta = 0, 18 \pm 0, 04$, $S_0 = 1, 1 \pm 0, 2$, причем значение S_0 изменяется в пределах томологического ряда, обнаруживая четное нечетное альтернирование. В таблице 7 представлены входные в (186) параметры для томологических рядов 1[31], 2[106], 3[38] и 19[109].

Таблица 7. Параметры впротексимации (186) для некоторых гомологических рядов ЖК

Гомол. ряд	n	S_0	β	$T-T_c, ^\circ C$	
I	1	1,13	0,19	1,8	
	2	1,27	0,18	3,3	
	3	1,11	0,16	0,5	
	4	1,32	0,19	2,0	
	5	1,24	0,18	0,4	
	6	1,34	0,19	1,1	
	7	1,40	0,19	0,8	
	8	1,13	0,19	0,9	
2	5	1,13	0,19	0,9	
	6	1,19	0,22	0,5	
	7	1,00	0,15	0,3	
	8	1,07	0,16	0,4	
	8	5	0,89	0,14	0,8
		5	0,90	0,17	0,6
		6	1,03	0,18	0,3
		7	0,99	0,17	0,4
8		1,11	0,17	0,4	
19		5	0,90	0,17	0,6
		6	1,03	0,18	0,3
		7	0,99	0,17	0,4
	8	1,11	0,17	0,4	



19

Для рядов I и 19 наблюдается увеличение S_0 с ростом номера гомологов однановой четности, причем значения S_0 для четных гомологов больше, чем для соседних нечетных. Обе эти тенденции соответствуют увеличению длины молекулы и ее альтернации с ростом n . Для транс-конформации цепи, что свидетельствует об относительной жесткости алкокси-цепи в мезо-фазе рассматриваемых соединений. Последнее подтверждается также практически неизменным значением β в пределах каждого из этих рядов и тем, что аналогичная изменению $S_0(n)$ альтернация наблюдается для абсолютных значений $S_0(n)$ при $T=T_c$ для ряда I и других алкокси-производных [207-209]. Поскольку для близких гомологов параметры $\beta(n)$ различаются незначительно, а характер аль-тернации $\beta(n)$ и $\Delta\gamma(n)$ одинаков, то в рассматриваемом случае соединения взаимосвязаны $\beta(n)$ и $S_0(n)$ предположение $S_0=I$ искусственно переписит альтернацию $S_0(n)$ на альтернацию определенных экстремальных значений $\Delta\gamma_1(n)$, увеличивая амплитуду изменения последних.

Для ряда 2, в отличие от I и 19, наблюдается уменьшение S_0 с рос-

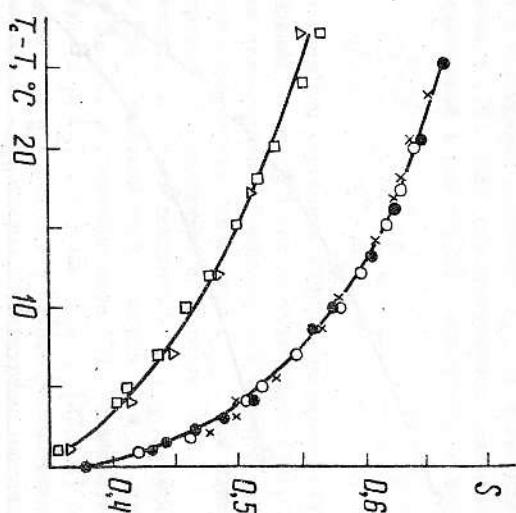


Рис. 5. Температурная зависимость параметра порядка ПАА. О - расчет по формулам (48) и (167); ● - данные ЯМР на C^{13} [31]; × - данные ЯМР на протонах бензольных колец [203], Δ - расчет по формулам (35) и (167) при $\sigma=0$ [23]; □ - расчет по модели ЗМН [26]. Сплошные линии - интерполяции.

номера гомологов однановой четности и различный характер изменения $\mathcal{L}(n)$ и $S_0(n)$, что указывает на заметный конформационный подвигательность цепи соединений в мезофазе. Об этом свидетельствует и большее различие значений $\beta(n)$, которые связаны с характером температурного поведения параметра порядка и фазового перехода $N-I$. Взаимодействие S с конформационными степенями свободы цепи приводит к зависимости жесткости цепи от S и изменению температурной зависимости S и параметра β [9, 168, 178]. В данном случае предположение $S_0=I$ может привести к ослаблению амплитуды альтернации $\Delta\gamma_1(n)$, нерегулярной альтернации $\Delta\gamma_1(n)$ или - при большой амплитуде альтернации

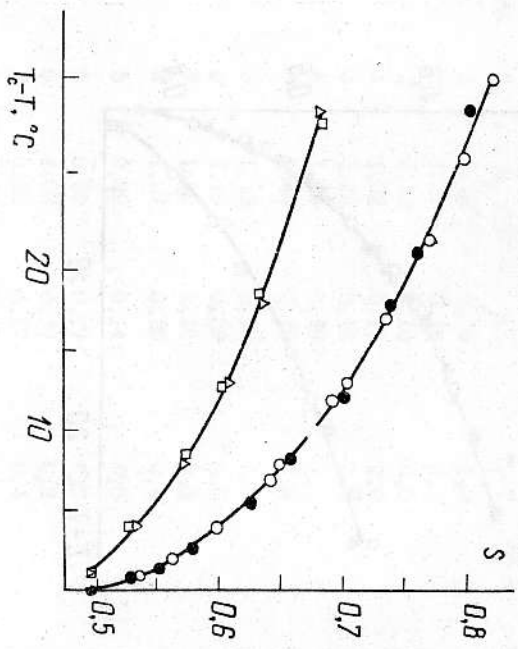


Рис. 6. Температурная зависимость параметра порядка ПАФ. Обозначения рис. 5.

$S_0(l_2)$ - к нефизическому противоложному характеру альтернати параметров $\xi(l_2)$ и $\Delta\delta_1(l_2)$. Эти особенности наблюдались в работе [210] для гомологов ряда 20.



Сравнение (167) и (166) показывает, что

$$\Delta\chi_2 = \Delta\chi S_0 / (1 + \sigma) \quad (187)$$

и значение $\Delta\delta_1$ совпадает с истинн. $\Delta\delta$ только при случайном равенстве $S_0=1 + \sigma$.

2.1.5.2. Модель Нойгбауэра

В рамках этой модели используются два эквивалентных способа определения параметров $\chi_{i,l}$. Первый из них, предложенный в работе [40],

заключается в нахождении компонента $\chi_{i,l}$ из уравнения (78) и использования их затем в (19), (26) для определения компонента $\chi_{i,l}$. Второй способ, предложенный в работе [26], заключается в использовании уравнения

$$\frac{\chi_{i,l}^2 + 2}{\chi_{i,l}^2 - 1} + 2 \frac{\chi_{i,l}^2 + 2}{\chi_{i,l}^2 - 1} = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{1}{\chi_{i,l}} + \frac{2}{\chi_{i,l}} \right), \quad (188)$$

выражающегося аналогом уравнения (73), и уравнения (79) или (182). Оба способа основаны на одних и тех же уравнениях (19), (26) и (79), поэтому полностью эквивалентны. Преимуществом второго является исключение необходимости определения параметров $\chi_{i,l}$. При известных значениях $\chi_{i,l}$ параметр порядка S находится по формуле (99).

В кристаллической фазе компонента $\chi_{i,l}$ различны и для определения их даже при совпадении серий тензоров δ и ξ двух уравнений (73) и (79), или $S_0 l_1 = 1$ и уравнения типа (78), оказывается недостаточным. Предположения $\chi_{i,l} = \chi_{i,l}$ [26, 40] или $\chi_{i,l} = \chi_{i,l}$ [27, 204] годятся лишь при малом различии $\chi_{i,l}$. Поэтому в рамках рассматриваемой модели для определения компонента $\chi_{i,l}$ обычно используются экстраполяционные процедуры двух типов. Первая из них основана на расчете компонента $\chi_{i,l}$ по формулам (79), (188) и эмпирическом факте линейной зависимости $\chi_{i,l}$ в мезофазе от $\chi_{i,l}(T-T_1)$ [27, 176]. Экстраполяция к $T=0$ в предположении $S_0=1$ дает значения $\chi_{i,l}$, отсюда с учетом (79) можно определить $\chi_{i,l}$. Для ПАФ, ПАФ и амальгамов такая процедура приводит к согласию с результатами расчета $\chi_{i,l}$ из рефрактометрических данных монокристаллов в приближении $\delta_{i,l} = \delta_{i,l} = \delta_{i,l}$ [27].

Крупная кратковременная процедура заключается в следующем [195]. Подстановка выражений (16) с $\sigma=0$ в (188) приводит к квадратному уравнению относительно $S \Delta\chi / \chi$, положительное решение которого имеет вид

$$S \frac{\Delta\chi}{\chi} = \frac{\theta}{4B} \left[\left(82 - \frac{10B + 1}{3} \right)^{1/2} + \frac{\theta}{3} - 1 \right], \quad (189)$$

где использовано обозначение

$$B = \frac{4\pi N \bar{\chi}}{3} \left(\frac{\chi_{i,l}^2 + 2}{\chi_{i,l}^2 - 1} + 2 \frac{\chi_{i,l}^2 + 2}{\chi_{i,l}^2 - 1} \right) \quad (190)$$

Далее для $\bar{\chi}$ используется формула (79) [195] или (182) [211]. В последнем случае параметр B и правая часть (189) зависят только от $\chi_{i,l}$. Эмпирически установлено, что логарифм правой части (189) меняется линейно с $\chi_{i,l}(T-T_1)$ во всей температурной области мезофазы. Экстраполяция к $T=0$ в предположении $S_0=1$ дает отношение $\Delta\chi / \bar{\chi}$. Эта экстраполяция процедуры основана на модификации одного и того же уравне-

ния (188), вследствие чего их результаты совпадают.

Соотношение (189) эквивалентно формуле (167) с параметром τ , даваемым формулой (84), чему соответствует $\epsilon^* < 0$. Поэтому значения $\Delta\chi$, полученные экстраполяцией в модели Нойтгебэра, занижены в сравнении с теми же, полученными экстраполяцией в модели Вукса. Это подтверждается для всех исследованных к настоящему времени ЖК. Поскольку экстраполяционные процедуры в рамках обеих моделей дают относительно величину параметра порядка $S_0=1$, то его значения в мезофазе должны совпадать между собой в рамках обеих моделей. Это подтверждается наиболее тщательными исследованиями [195, 211-213]. ЖК различных химических классов. Согласно относительным значениям S , полученных обслуживаемым методом, с результатами независимых измерений не может служить критерием правильности соответствующих моделей локального поля или значений $\Delta\chi$. Т.к. эти характеристики в рамках экстраполяционных процедур взаимосвязаны. Отсюда также следует, что характер изменения $\Delta\chi$ (n) в томолитических рядах должен быть одинаков для обеих рассматриваемых моделей локального поля, что подтверждается данными [214] для рядов 2 и 3.

2.1.5.3. Наняся практического применения моделей Вукса и Нойтгебэра

Обратимся к некоторым практическим аспектам использования обсуждаемых методов в связи с их применением к смектическим А и В фазам ЖК [28, 212, 215]. Метод Нойтгебэра очень чувствителен к точности измерения плотности. Для экстраляции этого обратимся к Пад. В немагнитической фазе при $T_c^{-1}=42^\circ$, $\rho=1,1868$, $n_{||}=1,894$, $n_{\perp}=1,558$ при $\lambda=589$ нм [110, 111] В изотропной фазе при $T_c^{-1}=1^\circ$, $\rho=1,143$ и $n_{||}=1,642$. Для этого набора параметров модель Нойтгебэра дает $S\Delta\chi=15,4$ Аз. Если ρ увеличить на 1%, произведение $S\Delta\chi$ и поэтому значение S (при фиксированном $\Delta\chi$) возрастает на 11,5%. С другой стороны, из (185) видно, что в рамках модели Вукса такое изменение плотности привело бы к уменьшению S на 1%. Поэтому, если точность определения плотности невелика, более точные относительные значения S дает модель Вукса.

К большим экспериментальным ошибкам может привести несовершенство ориентации образца. Предположим, что в планарно ориентированном слое ЖК директор не параллелен поверхности подложки, а наклонен к ней под углом 10° . Тогда эффективное значение $n_{||}$ в Пад снижается до 1,88, а n_{\perp} остается неизменным. Модель Нойтгебэра даст в этом случае $S\Delta\chi=15,92$ Аз, или незначительное эффективное увеличение S на 3,4% в сравнении с образцом совершенной ориентации. В то же время использование

модели Вукса приводит в этом случае к эффективному снижению S на 4%, что и следовало ожидать. Видные несовершенства ориентации образца на результаты определения S становится особенно существенными при исследовании смектических фаз, для которых трудно получить совершенную планарную ориентацию. Как возможное следствие этого значения S в смектических А и В фазах исследованных в работе [212] ЖК в рамках модели Нойтгебэра оказались заметно выше, чем в рамках модели Вукса, хотя в немагнитической фазе этих объектов наблюдалась хорошая согласованность обеих моделей.

2.2. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия холестерических жидких кристаллов

Для планарной текстуры холестерического ЖК, состоящего из одноосных или свободно вращающихся во $\Delta\chi$ их продольных осей двусосных молекул, аналогами уравнений (38) и (39) являются следующие соотношения [72]

$$\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} = 4\pi N \left[\bar{f}^2 - \frac{1}{2} S \Delta\chi \bar{f} \right]_{xx}, \quad (191)$$

$$\Delta \epsilon_{xx} = 4\pi N \left[\bar{f} \Delta f - \frac{1}{2} S \Delta\chi (\bar{f} + \Delta f/3) \right]_{xx}, \quad (192)$$

где параметры \bar{f} и Δf даны соответственно формулами (34) и (25). Если учесть, что $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \Delta \epsilon_{xx}/2$ (22) и пренебречь малым разлитием \bar{f} и Δf , то уравнения (38) и (191) полностью эквивалентны, а (39) и (192) совпадают с точностью до слагаемого $(\Delta f/3\bar{f}) \ll 1$. Поэтому относительный вклад анизотропии Δf в двучуче деление планарной текстуры по величине и знаку такой же, как и относительный вклад Δf в двучучепредложение квазиизотропного слоя.

Обычно двучучепредложение стериодных производных мало и на основании (20), (25) можно при их анализе ограничиться изотропным приближением, которому соответствует соотношение

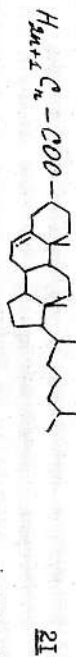
$$S \Delta\chi = \frac{n_{\perp}^2 - n_{||}^2}{2\pi N \bar{f}}, \quad (193)$$

где $n_{||}$ — показатель преломления планарной текстуры. Существенное отличие формулы (193) от аналогичной — (185) — для нематиков и смектиков А обнаружено множителем $2\bar{f}$ в знаменателе вместо $4\bar{f}$. В работах [97, 216-221] для определения S в ряде холестерических ЖК использовалась формула (185) и значения S получались заниженными в 2 раза. Это повлекло за собой принципиальный вывод о резко выраженном переходе первого рода между холестерической и смектической А фазами исследованных соединений со скачком $\Delta S \approx 0,3$. Исправление ошибки показывает, что на самом

деже этот переход сопровождается незначительным изменением S [72, 222].
В том же изотропном приближении не (191), (192) следует

$$S \frac{\Delta \chi}{\gamma} = 2 \frac{N_2^2 - N_1^2}{N_2^2 - 1} \quad (194)$$

Опыт показывает [72, 73, 219, 222-228], что для холестерических ЖК во всей области мезофазы логарифм правой части соотношений (193) и (194) линейно зависит от $\lg(T-T^*)$. На рисунке 7 представлены эти зависимости, рассчитанные по формуле (193), для эфиров холестерина 21



пропионата (n=2), бутирата (3), пеларгоната (8) и каприната (9). Линейность графика означает, что в холестерических ЖК, как и в нематических, температурная зависимость S хорошо аппроксимируется формулой (186). Значения параметров β и $T-T_c$ практически не зависят от λ . Экстраполяция графиков к $T=0$ и предположение $S_0=1$ позволяют оценить значения $\Delta \chi$ для исследованных объектов при разных λ , а затем использовать их для определения S по (193). Полученные таким образом значения $\Delta \chi$ и рассчитанные по (34), (38) значения γ для отсутствующих объектов приведены в Таблице 8.

Таблица 8. Параметры аппроксимации (186) и молекулярно-оптические характеристики (Δ^2) эфиров холестерина 21 [73].

n	$\bar{\gamma}$	χ_e	χ_e	$\Delta \chi$	$T-T_c, ^\circ C$	β
			$\lambda = 500 \text{ nm}$			
2	52,92	58,59	50,09	8,50	0,5	0,166
3	54,74	60,64	51,79	8,85	0,5	0,167
8	63,64	70,71	60,11	10,60	0,4	0,165
9	65,43	72,72	61,78	10,94	1,0	0,161
			$\lambda = 700 \text{ nm}$			
2	52,09	57,68	49,30	8,38	0,5	0,167
3	53,86	59,67	50,95	8,72	0,5	0,166
8	62,63	69,58	59,16	10,42	0,4	0,164
9	64,42	71,60	60,83	10,77	1,0	0,162

На рисунке 8 представлены температурные зависимости S в холестерической фазе эфиров холестерина, полученные обсуждаемым здесь методом рефрактометрии и методом НИР на селективно детерифированных стероидных sostanza молекул эфиров [229]. Для пеларгоната наблюдается полное совпадение результатов независимых методов во всем интервале мезофазы, что свиде-

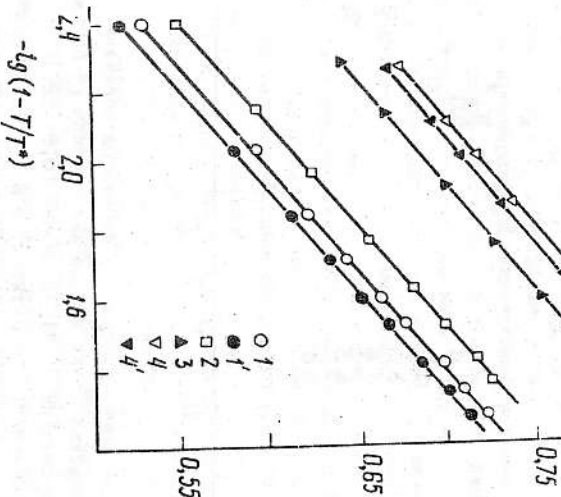
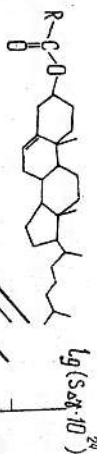
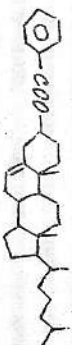


Рис. 7. Зависимость $\lg(S_{\Delta \chi} \cdot 10^2)$ от $\lg(1-T/T^*)$ для эфиров холестерина 21 при разных длинах волн λ .
Пропионат - 1 ($\lambda=500 \text{ nm}$); 1' (700 nm); бутират - 2 (500 nm); пеларгонат - 3 (700 nm); капринат - 4 (500 nm); 4' (700 nm);

ельствует о корректности принятого в расчете приближения изотропности f^* . Для холестерических ЖК с большим двулучепределением неучет анизотропии f^* в рамках метода рефрактометрии должен приводить к заниженным значениям S и в сравнении с данными НИР, что подтверждается результатами исследования холестерид-бензоата 22



этим методом [230]. Здесь сопряжение фрагмента COO с бензольным кольцом увеличивает процентную компоненту χ_e , анизотропии $\Delta \chi$ полидисперсности и двулучепределением Δ^2 по сравнению с короткоцепочечными эфи-

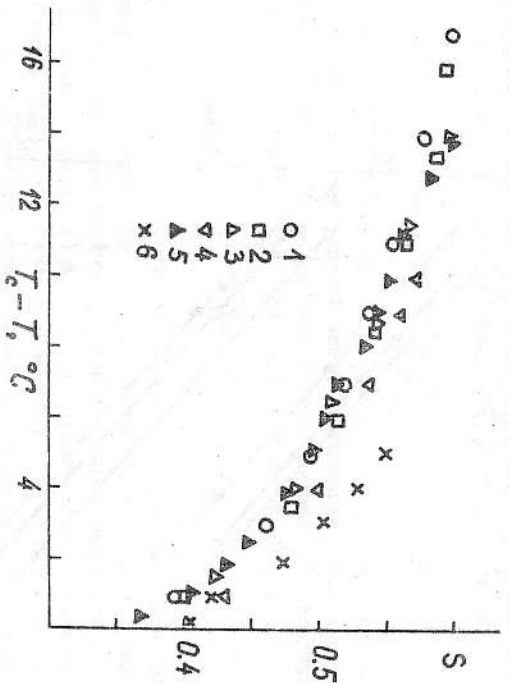


Рис. 8. Температурные зависимости параметра порядка S в квазинематических слоях эфиров холестерина $2I$ по данным методов рефрактометрических (I-4) [73] и ИНР (5, 6) [229].
I - пропильнат, 2 - бутираг, 3 и 5 - пеларгонат, 4 - капринат, 6 - миристат ($n=13$).

длин $2I$. Как и в случае нематических ЖК (рис. 5, 6), для бензоата 22 абсолютное различие S_{II} и S увеличивается с ростом приведенной температуры ΔT .

Для эфиров $2I$ при фиксированном значении ΔT наблюдается возрастание S с ростом длины амидной эфирной цепи и, соответственно, анзотропии молекул. Это может быть обусловлено как сужением интервала холестерической фазы и возрастанием S за счет роста вышестоящих элементарных флукутуаций и взаимодействия их с ориентационным упорядочением молекул [108], так и относительной жесткостью амидной цепи эфиров при температурах, не слишком близких к T_c . Последнее согласуется с тем, что распределение интенсивности в полосах ИК спектра круглых дисков и верных колебаний CH_2 -групп в амидной цепи эфиров удваивается относительно оптически связанных гармонических осцилляторов с фиксированными концами [5].

Следует подчеркнуть, что для соединений с длинными амидными цепями и малой анзотропией подражательности жесткого молекулярного остова

даже в случае малых Δn и Δf возможны большие расхождения между значениями S , измеренными методами рефрактометрии и ИНР [178, 231, 232]. Этот эффект наблюдался, в частности, в работе [230] для эфира $2I$ лаурилата ($n=11$) с малой анзотропией локального поля. При низких температурах мезофазы лаурилата значения S из рефрактометрии и ИНР практически совпадают, но с приближением к T_c расхождение увеличивается, а не уменьшается, как в случае пренебрежения анзотропией локального поля. Это указывает на иной механизм, приводящий к расхождению данных двух методов, который будет подробно рассмотрен ниже в п. 2.4.

Анализ Таблицы 8 показывает, что для эфиров \bar{u} линейно возрастает с ростом n , Инкремент $S(\bar{u})$ на метиленовую группу составляет 1,79 ($\Delta n=500 \text{ nm}$) и $0,76 \text{ \AA}^2$ (700 nm), что хорошо согласуется с аналогичными данными для других холестерических [225] и нематических ЖК [233]. Табличные значения \bar{u} для пеларгоната и каприната на 2% выше тех же, найденных в работе [234] из рефрактометрических данных монокристалла по формуле (182) и, естественно, заниженных.

Зависимость $\Delta u(n)$ также имеет линейный характер, причем инкремент $S(\Delta u)$, приходящийся на метиленовую группу, составляет в среднем 0,35 ($\Delta n=500 \text{ nm}$) и $0,34 \text{ \AA}^2$ (700 nm). Линейная зависимость $\Delta u(n)$ для обычных эфиров была установлена также в работе [218] при расчете Δu по формулам (35), (185) из рефрактометрических данных монокристаллических образцов в предположении $S=1$. Полученные величины Δu не только ниже приведенных в Таблице 8 из-за несопадения длинных осей молекул в кристалле с длиной осей эллипсоида рефракции. Линейный рост $\Delta u(n)$ для рассматриваемых гомологов свидетельствует об относительной жесткости их амидных цепей в мезофазе, в отсутствие четко-нечетной альтернации в изменении $\Delta u(n)$ согласуется с малостью угла ($\sim 5^\circ$) между продолжной осью стероидного остова и осью цепи в транс-конформации [235].

Малые значения анзотропии Δu и отклонения $\Delta u/\bar{u}$ связаны с отсутствием неадекватных вращательных диаметров в остове $2I$ и сопряжения между ними. Это приводит к удаленности длинноволновых электронных переходов в $2I$, лежащих в области $\sim 200 \text{ nm}$ [71], и слабой дисперсии \bar{u} и Δu . Формальная дисперсия компонента \bar{u}_x в видимой области также говорит о корректности приближения $\Delta f=0$ для данных объектов, позволяющего требованию п. I. II. Отношение $\Delta u/\bar{u}$ для эфиров слабо возрастает с ростом n , т.к. относительное приращение числителя на метиленовую группу больше, чем относительное приращение знаменателя.

В работах [223-226] рефрактометрический метод применялся к исследованию зависимости S и Δu от длины молекулярной цепи от тонких особенностей химической и электронной структуры молекул. В отличие от нематичес-

ных ЖК связь молекулярной структуры и мезоморфных свойств холестерических ЖК изучена пока недостаточно, несмотря на широкую область практического применения этих объектов.

Среди других методов изучения ориентационного порядка в холестерических ЖК интенсивно развивается рамановско-рентгеновский метод ЭНР [16] ЯНР [229] и ЯМР [236-241]. Универсальная зависимость (186), впервые установленная для холестерических Ж: в работе [72], подтверждена исследованиями ЯМР [238]. Параметр порядка S можно оценить по изменению характеристик света, взаимодействующего с геликоидальной холестерической структурой [4, 242-245].

2.3. Изменение поляризуемости в гомологических рядах

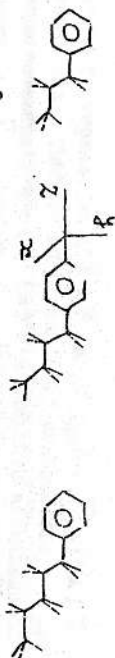
Этот вопрос заслуживает подробного анализа, т.к. характер изменения анизотропии $\Delta\chi$ или отношения $\Delta\chi/\bar{\chi}$ в гомологических рядах мезогенов часто связывается с характером конформационной подвижности алифатических цепей. При известной фиксированной конформации цепи компоненты поляризуемости цепи χ_{ij} в заданной системе координат можно рассчитать в рамках различных схем аддитивности связей или более крупных молекулярных фрагментов [246]. Существует несколько типов аддитивных схем, из которых физически наиболее последовательной является схема М.Ф. Вукса [193]. В Таблице 9 приведены исходные компоненты поляризуемости связей С-С и фрагментов CH_2 и CH_3 в указанных ниже системах координат. Здесь в первом случае ось 3 нормальна плоскости HCH , а во втором - совпадает с осью С-С.



Таблица 9. Компоненты тензоров поляризуемости некоторых фрагментов (Å^2) [193].

Фрагмент	χ_{33}	χ_{22}	χ_{11}	$\Delta\chi$
CH_2	1,14	1,30	1,46	-0,24
С- CH_2 (конечный)	3,38	2,10	2,10	1,28
С-С (серединная цепь)	1,49	0,06	0,06	1,43

Рассмотрим ациклическую цепь с жесткой транс-конформацией в системе координат молекулярного скелета, когда атом углерода лежит в плоскости χ_{ij} , а угол $\angle\text{COC} = 112^\circ$. Ось Z' , нормальная плоскости CH_2 -группы, составляет с осью Z угол $\beta = 34^\circ$. В этой системе для CH_2 -группы $\chi_{xx} = \chi_{11}$, а ком-



поненты χ_{11} и χ_{22} равны соответственно 1,25 и 1,19 Å^2 . Отсюда $\Delta\chi(\text{CH}_2) = -0,17 \text{Å}^2$. При переходе от нечетного гомолога ϵ к четному ϵ изменение $\Delta\chi$ равно

$$\delta(\Delta\chi)_{\text{нч}} = \Delta\chi(\text{С-CH}_2) (\text{Зос}^2 2\beta - 1)/2 + \Delta\chi(\text{CH}_2) + \Delta\chi(\text{С-С}) - \Delta\chi(\text{С-CH}_3) = -0,39 \text{Å}^2$$

При переходе от четного гомолога ϵ к нечетному ϵ изменение $\Delta\chi$ равно

$$\delta(\Delta\chi)_{\text{чч}} = \Delta\chi(\text{С-CH}_3) + \Delta\chi(\text{CH}_2) + \Delta\chi(\text{С-С}) (\text{Зос}^2 2\beta - 1)/2 - \Delta\chi(\text{С-CH}_2) (\text{Зос}^2 2\beta - 1)/2$$

$= 1,07 \text{Å}^2$. Среднее приращение $\Delta\chi$ на CH_2 -группу для гомологов одинаковой четности равно $0,34 \text{Å}^2$. Отметим, что полученные разными авторами значения $\delta_{\text{нч}}$ и $\delta_{\text{чч}}$ существенно различаются между собой из-за использования в расчете различных значений поляризуемости связей С-С и С-Н, часто принимаемых приближений изотропности поляризуемости связей С-Н и равенства углов $\angle\text{COC}$ и $\angle\text{HCH}$ тетраэдрическому [7, 214]. Например, $\delta_{\text{нч}} = -0,25$ и $\delta_{\text{чч}} = 0,75 \text{Å}^2$ [7, 214], $\delta_{\text{нч}} = -0,1$ и $\delta_{\text{чч}} = 0,27 \text{Å}^2$ [247].

При жесткой транс-конформации цепи вращения молекулы вокруг оси Z не влияет на четно-нечетную альтернацию в изменении $\Delta\chi(n)$ и величины инкрементов $\delta(\Delta\chi)$. При уменьшении угла β параметр $\delta_{\text{нч}}$ и $\delta_{\text{чч}}$ уменьше тся по абсолютной величине, причем первый меняет знак, а при малых β альтернация исчезает и зависимость $\Delta\chi(n)$ становится линейной к линейной, как в эфирах холестерина. В действительности в мезо-фазе угол β уменьшается, а подвижность концевых фрагментов увеличивается из-за эффективного накопления их ориентационной разупорядоченности [251]. Это должно приводить к уменьшению величины альтернации $\Delta\chi(n)$ с ростом n и насыщению зависимости $\Delta\chi(n)$, что и наблюдается, например, для гомологов ряда II [31].

Менее тригональная связь поведения отношения $\Delta\chi/\bar{\chi}$ в гомологическом ряду с конформационной подвижностью цепи. Рассмотрим молекулу, состоящую из остова и ациклической цепи в транс-конформации. Используя обозначения $\bar{\chi}_0$ и $\Delta\chi_0$ для характеристик поляризуемости остова, можно отношение $\Delta\chi/\bar{\chi}$ представить в виде

$$\frac{\Delta\chi}{\bar{\chi}} = \frac{\Delta\chi_0 + n\delta(\Delta\chi)}{\bar{\chi}_0 + n\delta(\bar{\chi})} = \frac{a + n}{b + n} \quad (195)$$

где параметр $\delta(\Delta\gamma) = (\delta_{\text{H}^+} + \delta_{\text{CH}})/2$, а $\delta(\bar{\gamma})$ не зависит от альтернатив. Для четных n соотношение (195) является точным, а для нечетных его точность определяется отношением $\delta(\Delta\gamma)/\Delta\gamma$ и повышается с ростом n . Коэффициенты имеют вид

$$c = \frac{\delta(\Delta\gamma)}{\delta(\bar{\gamma})}, \quad a = \frac{\Delta\gamma_0}{\delta(\Delta\gamma)}, \quad \rho = \frac{\bar{\gamma}_0}{\delta(\bar{\gamma})}, \quad (196)$$

причем первый из них зависит только от угла β . Поскольку $a, \rho > 1$ то с ростом n отношение $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ возрастает при $\beta > \alpha$, или

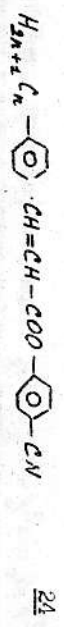
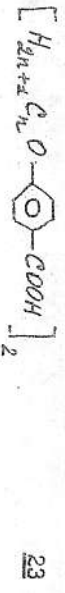
$$\frac{\delta(\Delta\gamma)}{\delta(\bar{\gamma})} > \frac{\Delta\gamma_0}{\bar{\gamma}_0}, \quad (197)$$

и убывает при $\beta < \alpha$, или

$$\frac{\delta(\Delta\gamma)}{\delta(\bar{\gamma})} < \frac{\Delta\gamma_0}{\bar{\gamma}_0}. \quad (198)$$

При одинаковом значении β параметр c является универсальным для всех ЖК и характеризует относительную анизотропию полиризуемости метилевого фрагмента в системе координат остова. Правая часть неравенства (197) характеризует относительную анизотропию полиризуемости остова и существенно зависит от его химической и электронной структуры. Поэтому даже при жестких пределах изменения $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ в томологических рядах ЖК различных химических классов может быть различием. В частности, из-за сильной дисперсии $\Delta\gamma_0$ и пренебрежимо малой дисперсии c изменение $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ в одном и том же томологическом ряду может различаться в различных спектральных областях. Отметим также, что неравенства (197) и (198) не зависят от модели локального поля, используемой для определения $\Delta\gamma$.

Из данных Таблицы В можно получить $\Delta\gamma_0 \approx 8 \text{ \AA}^3$, $\bar{\gamma}_0 \approx 49 \text{ \AA}^3$ и $\Delta\gamma_0/\bar{\gamma}_0 = 0,16$. Для эфиров 2I в видимой области $c \approx 0,194$ и выполняется неравенство (197), в соответствии с которым отношение $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ увеличивается с ростом n . Для холестерилдигликарбонатов [225, 248] параметр c имеет то же значение, что и для эфиров, однако $\Delta\gamma_0 \approx 9,5 \text{ \AA}^3$, $\bar{\gamma}_0 \approx 50 \text{ \AA}^3$ и $\Delta\gamma_0/\bar{\gamma}_0 \approx 0,19$, т.е. неравенство (197) выполняется в равной степени, в соответствии с чем отношение $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ практически не изменяется с ростом n . Неравенство (198) должно выполняться для мезоотенных молекул, в ароматическом остове которых имеется продольная цепь сопряжения фрагментов. Действительно, для рядов 10[93, 211], 11[31, 92], 22[233, 249] и 24[250]



различные модели локального поля дают одинаковое закономерное снижение отношения $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ с ростом n . Поскольку $S-C(\beta)$, то различие конформаций молекул разных химических классов приводит к некоторому различию для них параметра c .

Возрастание конформационной подвижности фрагментов цепи при ее удлинении приводит к уменьшению $S(\beta)$, что должно сопровождаться насыщением возрастающих зависимостей $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ и затем их убыванием с ростом n . Такое немонотонное изменение $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ в ряде томологических рядов нематических ЖК наблюдалось в работе [211], причем характер зависимостей одинаков. В рамках моделей локального поля Вукса и Нойтебауэра.

2.4. Структурная и оптическая анизотропия жидких кристаллов с гибкими молекулами

Для реальных мезоотенных молекул конфигурация алкильных цепей в мезофазе не является жесткой и зависит от температуры, степени упорядоченности и фазового состояния ЖК. Тензиона подвижность метиленовых сегментов возрастает по мере их удаления от молекулярного остова. Это приводит к различиям параметров ориентационного порядка метиленовых сегментов $\langle P_{\parallel}(\cos^2 \theta_{k'}) \rangle$, где P_{\parallel} - полином Лежандра, а $\theta_{k'}$ - угол между директором ЖК и выделенной осью k -го сегмента, которую удобно определять как нормаль к плоскости $S_{k'}H_2$ соответствующего сегмента. Ориентационная статистика сегментов гибких концевых цепей в ЖК подробно исследована в работе [251]. Для интерпретации дуглучерепеломинения ЖК необходимы только параметры порядка $S_k = \langle 3\cos^2 \theta_{k'} - 1 \rangle / 2$.

В полнотью вытянутой транс (t)-конформации угол между осью соседних сегментов $\varphi_t = 0$. При транс-гош (g^{\pm})-переходе за счет поворота осей $S-C$ k -го сегмента вокруг связи $S-C(k-I)$ -го между осями этих сегментов становится равным $\varphi_g = 60^\circ$. Отношение внутрисегментных расстояний g - и t -состояний k -го сегмента относительно предыдущего равно $R_g/R_t = \exp(-\epsilon_k)$, где $\epsilon_k = E_{g^{\pm}}(k)/RT$, $E_{g^{\pm}}$ - эффективная разность энергий g - и t -конформаций, R - газовая постоянная, T - температура. В мезофазе эффективная величина ϵ_k является характеристикой внутри- и межмолекулярных взаимодействий, зависит от характера молекулярной упаковки и отличается от значения ϵ_k^0 в изотропной жидкости. В обычном нематическом ЖК из-за отсутствия корреляции молекулярных φ углов жесткости волье директора при фиксированном значении ΔT можно в первом приближении считать величину ϵ_k независимой от k .

ϵ_k можно описывать степенью ориентации оси длины сегмента $S_{k'}H_2$ [178], будем обозначать степень ориентации оси длины сегмента $\alpha_k = (3\cos^2 \varphi_k - 1)/2$, где φ_k -

$\cos^2 \varphi = P \cos^2 \varphi + 2D \cos^2 \varphi$. При фиксации вынужденной ориентации оси первого сегмента цепи относительно молекулярного остова и учете только коррелиции ориентации соседних сегментов параметр ориентационного порядка k -ых сегментов цепи молекул относительно директора ЖК равен $S_k = S_0 S_{\beta} \cos^2 \varphi$, где S_0 - параметр порядка молекулярных остовов, $S_{\beta} = (\cos^2 \beta - 1)/2$, β - угол между продольными осями остова и цепи в L -конформации. В рамках поворотно-изомерной схемы Долькенштейна-Флори можно учесть коррелицию ориентации данного сегмента цепи с ориентацией более удаленных соседей, однако при типичных для нематического ЖК значениях $\epsilon = 2-3$ [252, 253] и относительно коротких цепях такая коррелиция несущественна. Например, для полимерной цепи при $\epsilon = 2,58$ принятая здесь модель дает $Q = 0,853$, что практически совпадает со значениями $Q(2) = 0,861$ и $Q(4) = 0,860$ [253], рассчитанными в рамках поворотно-изомерной схемы при учете коррелиции ориентации соответственно двух и четырех соседних сегментов цепи. В рамках изложенного подхода можно удовлетворительно аппроксимировать изменение влол цепи относительно значений S_k^* =

S_k / S_1 , зависящих от конформационной подвижности цепи в мезофазе (рис. 9). Для БСВ значение $\epsilon_M = 2,0$, соответствующее минимальному среднему квадратичному отклонению экспериментальных и рассчитанных величин S_k при $\Delta T = 0,5^\circ$, дает $S_k^* \varphi_M = 0,16$ в хорошем соответствии с данными независимых измерений [160].

В нематической фазе с ростом Q_{kM} увеличивается анизотропия молекул и молекулярного взаимодействия, понижается энергия мезофазы. Поэтому имеется взаимодействие параметра порядка S ЖК с Q_{kM} и оптимальное значение последнего в мезофазе больше равновесного значения Q_{kE} в изотропной жидкости. Они связаны соотношением [168, 178]

$$Q_{kM} = Q_{kE} + A_k S^2, \quad (199)$$

где коэффициент A_k слабо зависит от температуры, но, в принципе, могут различаться для разных значений k . Зависимость (199) хорошо описывает индуцированное ориентационное упорядочение вращающейся анизотропной жидкости цепи молекул для целого ряда нематических ЖК [178]. Отсюда следует

$$\frac{S_k^* \varphi}{S_1} = \frac{S_k^* \varphi_M}{S_1} - \frac{2}{3} A_k S^2 \quad (200)$$

и с учетом (186) эффективная флуктуация кривизы цепи $S_k^* \varphi_M$, как и в типичных случаях с приближением к T_c . Это было впервые отмечено в работе [160]. Увеличение A_k с ростом S эквивалентно увеличению относительного прращения $\Delta \epsilon / \epsilon_k \sim 2 S_k^* \varphi$ длины молекулы, приходящейся на сегмент. Поэтому использование удлинения $(\epsilon - \epsilon_0)/\epsilon_0$ цепи в мезофазе в ка-

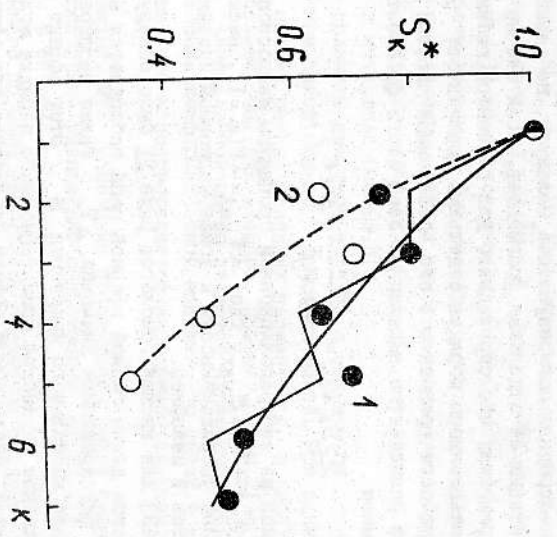


Рис. 9. Измеренные методом ДПР [118, 252] и теоретические зависимости $S_k^* = S_k / S_1$ для гибких цепей молекул БСВ (1, $T_0 - T = 6^\circ$) [252] и БСВ (2, $\Delta T = 0,5^\circ$) [118] в нематической фазе. Гля, где сплошная и штриховая линии - расчет по приведенным в тексте формулам соответственно при $\epsilon_M = 2,8$ и $2,0$. Ложная сплошная линия - расчет в рамках поворотно-изомерной схемы при $\epsilon_M = 2,8$ [252].

частоте параметра, характеризующего конформационную подвижность цепи; влол [9], эквивалентно развитым в [178] и изложенным выше представлениям.

Рассмотрим влияние конформационной подвижности гибких цепей на двухлучепреломление ЖК и значения параметра порядка, измеренного рефрактометрическим методом. В рамках модели эффективной локальной тензорности и в соответствии с экспериментом [163] анизотропия эффективного тензора f для различных фрагментов молекулы одинакова. Для одноосных нематических и смектических ЖК с гибкими молекулами аналогичное уравнение (39) и (39) имеет вид [231, 232]

$$\bar{\epsilon} - 1 = 4\pi N \left[\bar{\gamma} f + \frac{2}{3} \sum_k S_k \Delta \gamma_k \Delta f^k \right], \quad (201)$$

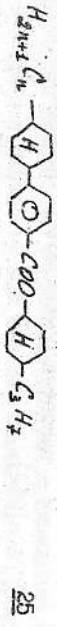
$$\Delta \epsilon = 4\pi N \left[\bar{\gamma} \Delta f + (\bar{f} + \Delta f^2) \sum_k S_k \Delta \gamma_k \right], \quad (202)$$

где $\bar{y} = \sum_k \bar{y}_k$ - средняя подвизаемость молекулы, не зависящая от ориентальной ориентации её отдельных фрагментов, если это не вызывает изменения их сопряжения, что справедливо для сегментов гибких цепей. S_k - параметры ориентационного порядка отдельных фрагментов, Δy_k - аннотропия подвизаемости фрагмента в его собственной системе координат, ось Z_k которой совпадает с выделенной осью этого фрагмента. Теперь вместо (167) имеем

$$\sum_k S_k \Delta y_k = \frac{\Delta \epsilon}{4\pi N_f^2} (1 + \epsilon), \quad (203)$$

т.е. определяемый из экспериментальной процедуры макроскопический параметр порядка $S' = \Delta \epsilon / \Delta \epsilon_{\max}$, где $\Delta \epsilon_{\max} = \Delta \epsilon (S = 1)$, несет информацию об ориентационной упорядоченности и конформационной подвижности молекулярных фрагментов в мезофазе.

В работе [243] для вискозных томологов ряда 21 было обнаружено, что вблизи T_0 с ростом длины гибкой афигной цепи наблюдается заметное снижение S' при фиксированном значении ΔT , также расширение температурного интервала аномального изменения S' . Этот эффект был интерпретирован как снижение параметра ориентационного порядка молекул с ростом длины гибких цепей. Аналогичный эффект наблюдается для эфиров 21 дурвата в работе [230]. Однако наиболее сильный эффект этого типа среди ЖК данного ряда обнаружен недавно в работе [254] для олеата ($n=17$) с наиболее длинной цепью. Он проявляется в быстром уменьшении двулучепреломления образца с приближением к T_0 и практически его исчезновением за несколько градусов до T_0 . Для нематических ЖК ряда 25 [255]



с температурами $T_0 \approx 155^\circ\text{C}$, превышавшими температуру $T = 140^\circ\text{C}$ плавления полистилена, приближение к T_0 сопровождается монотонным снижением S' относительно значения S_0 , измеренного для молекулярного остова методом ЯМР, даже при значениях $n=3$ и 5. Все эти эффекты обусловлены конформационной подвижностью гибких цепей и её температурной зависимостью. Рассмотрим молекулы, состоящие из остова и одной цепи с n метиленовыми фрагментами. С учетом приведенного выше выражения для S_k можно преобразовать левую часть (203) к виду

$$\sum_{k=0}^n S_k \Delta y_k = S_0 \Delta y_n (1-a), \quad a = \frac{n S(\Delta y)}{\Delta y_n} \left[1 - \frac{1-a^n}{n(1-a)} \right], \quad (204)$$

где $\Delta y_n = [a \Delta y_0 + n S(\Delta y)]$ - аннотропия молекулярной подвижности в системе координат остова, $S(\Delta y) = S_0 \Delta y_k$ - аннотропия подвижности оси метиленового сегмента в системе координат остова. Для жесткой транс-

конформации цепи $a=1$ и $a=0$. При типичных для сопряженных мезогенных молекул параметрах $\Delta y_0 \approx 1 \text{ \AA}^3$, $\epsilon_n = 2.0$ и $S(\Delta y) = 0.35 \text{ \AA}^3$ интервалу значений $n=4-16$ соответствует $a=0,02-0,14$ и эффект конформационной подвижности цепи мал. Для молекул с остовом, содержащим несвязанные циклические фрагменты, эффект заметно возрастает. Для эфиров 21 при $\Delta y_0 \approx 8 \text{ \AA}^3$ и тех же значениях ϵ_n и n параметр a в (204) изменяется теперь в интервале 0,05-0,31.

Интересно сравнить два типа молекул с одинаковым остовом, но отличающихся наличием одной или двух конечных цепей. При одинаковой полной длине цепей и прочих равных условиях параметр a в (204) для молекул первого типа больше, чем для второго. Поэтому эфир 21 с малой аннотропией Δy_0 и "чистой" длиной цепи является идеальными объектами для сильного проявления конформационной подвижности цепей в оптических свойствах мезофаз, что и подтверждается экспериментальными данными [230, 243, 254].

Из (204) видно, что проявление подвижности цепей можно интерпретировать как эффективное уменьшение аннотропии $\Delta y_n (1-a)$ молекулярной подвижности в системе координат остова, либо как эффективное уменьшение усредненного по всем фрагментам параметра порядка $S' = S_0 (1-a)$ молекулы. Последний вариант интерпретации соответствует принципу в работе [230, 243, 255]. Зная параметры S' и S_0 из независимых экспериментов, можно по формуле (204) оценить параметр a и ϵ_n , характеризующие конформационную подвижность цепи на микрокопическом уровне. Так для микростага 21 ($n=13$) из данных оптики $S' = 0,32$ [243] и ЯМР $S_0 = 0,4$ [229] при $\Delta T = 1^\circ$ получаем $\epsilon_n = 2,58$, что близко к типичным значениям ϵ_n для нематических ЖК [118, 252, 253] (рис.9). При $\Delta T = 4^\circ$ соответствующие значения $S' = 0,45$ и $S_0 = 0,5$ дают $\epsilon_n = 3,7$, т.е. при удалении от T_0 конформационная подвижность афигной цепи быстро уменьшается в соответствии с зависимостью (200) и линейной зависимостью $\Delta y (n)$. Для низших томологов ряда 21 эффект конформационной подвижности цепи мал и результаты оптических методов [73, 243] и ЯМР [229] хорошо согласуются между собой (рис.8).

При фиксированном S параметр ϵ_n и a уменьшаются с ростом T , поэтому для вискозотемпературных ЖК типа 25 дополнительное снижение a (199) приводит к заметному проявлению ориентационного плавления цепей вблизи T_0 даже при их относительно малой длине.

Подводя итог обсуждению эффектов локального поля в рефрактометрических измерениях, что вследствие неоднородности распределения подвизаемости по молекулярному объему (ароматический остов и алифатические цепи) и конформационной подвижности молекулярных фрагментов в оптической аннотропии ЖК проявляется линейная эффективного локального поля, определен-

ного по всем молекулярным фрагментам. Последнее автоматически учитывается в модели эффективной лорентцевой поглостности и нежно предпологается в моделях Вукса и Нойтбеауэра. Хорошее соответствие оптических и независимых экспериментальных данных по S для одномерно-полнризуемых молекул ПАА и ПАФ с короткими концевыми цепями и 6-тью анизотропией χ_0 (рис. 5, 6), а также для неоднородно-полнризуемых эфиров ZI с длинными цепями и малой анизотропией χ_0 (рис. 8) указывает на то, что в ЖК нематического типа тензор f для разных молекулярных фрагментов отличается незначительно. Это свидетельствует об относительно слабом влиянии корреляционных поправок [18, 147] к среднеполювому поведению Z , даваемому формулами (48), (69).

2.5. Эффекты локального поля в абсорбционной спектроскопии жидких кристаллов

Полнризуванные спектры ЖК включают полюсы поглощения, обусловленные электронными и колебательными возбужденными молекулами. Электронные возбуждения могут охватывать электронную систему всего ароматического остатка, связанного χ -соединением, или его отдельных фрагментов. Колебательный спектр несет информацию о различных нормальных колебательных молекулах от ее трансляционных и ориентационных движений как целого до колебаний молекулярных фрагментов и связей. При корректном учете анизотропии локального поля это позволяет исследовать тонкие особенности ориентационной упорядоченности молекулы как целого [40, 45, 50] и их отдельных фрагментов в различных фазовых состояниях ЖК [160, 163], ориентации моченов электронных и колебательных переходов [44, 51, 52, 256], взаимосвязанное изменение структурных и молекулярных параметров ЖК [28, 49, 52, 77, 166, 177].

В дополнение к рефрактометрии при сопоставлении данных ИК и $U\bar{v}$ спектроскопии между собой и с результатами независимых измерений можно детально исследовать анизотропию эффективного тензора f (28) для различных молекулярных фрагментов и ее дисперсии в широкой спектральной области. Степень соответствия эксперименту модели де ЖФ-Вордвелляка и молекулярно-статистической теории [17, 143] можно вычислить путем анализа их спектральных следствий с проверкой требования 3 (п. 1.11).

2.5.1. Поправки на локальное поле в спектральному положению и интенсивности полюс поглощения

Рассмотрим однокомпонентный одноосный ЖК нематического или смектического типа, состоящий из двучосных молекул с двучосным тензором ориентационной упорядоченности S (18). В электронном или колебательном спектре молекулы выделим изолированный невырожденный переход с частотой ω ,

в изолированной молекуле, причем направление дипольного момента перехода $\vec{\mu}$ в молекулярной системе координат задано полными углами φ между $\vec{\mu}$ и осью Z и азимутальным углом φ между $\vec{\mu}$ и осью X . Перенормировка молекулярного спектра за счет статического взаимодействия молекул с окружением приводит к отланию частоты ω_j расщепляемого перехода от ω_0 и зависимости $\omega_j(\Omega)$ от ориентации Ω молекулярной системы координат относительно директора ЖК [24, 257, 258]. Кроме того, в дополнителнному смещении полюсы в мезофазе может привести индивидуальное ориентационной упорядоченности молекул изменение их конфигурации и сопряжения фрагментов [49]. Но поскольку ориентационная упорядоченность молекул проглядывается в дисперсии полюс поглощения ЖК, а зависимость $\omega_j(\Omega)$ и обусловленное им статическое расщепление полюс вносят пренебрежимо малый вклад в измеряемый дисперсионный поглотитель [258], то при анализе поправки на локальное поле к параметру порядка S можно пренебречь зависимостью $\omega_j(\Omega)$.

Влияние резонансного диполь-дипольного взаимодействия молекул на спектральные свойства ЖК рассматривалось методом локального поля в работах [40, 84, 259, 260], причем, как и в случае молекулярных кристаллов [10], результаты согласуются с полученными в рамках экстенсивной теории [23, 261]. В окрестности исследуемого перехода компоненты χ_j^i ($j=i, 1$) определенного по ориентации тензора молекулярной поляризуемости (16) можно представить в виде

$$\chi_j^i(\omega) = \chi_j^i \varphi + \frac{e^2 f_j / m}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma \omega} \quad (205)$$

$$f_j = \frac{1}{3} f_{11} (1 + 2SS_{jj} - 2\delta_{jj} \varphi / 3), \quad (206)$$

$$f_{11} = \frac{1}{3} f_{11} (1 - SS_{jj} + \delta_{jj} \varphi / 3),$$

где [24, 250]

$$S_{jj} = (3\alpha_j^2 \varphi - 1) / 2, \quad \beta_{jj} = (3S_{jj}^2 \alpha_j \omega_j \varphi) / 2, \quad (207)$$

где S и φ даны выражениями (18), f_{11} - сила осциллятора перехода 0-1, которую для электронного перехода можно выразить в виде

$$f_{11} = \frac{2m \omega_j}{\hbar} \frac{|\vec{\mu}|^2}{|\vec{p}|^2} \quad (208)$$

через квадрат $|\vec{p}|^2$ перенормированного статическими молекулярными взаимодействиями матричного элемента дипольного момента перехода, а для колебательного перехода - в виде

$$k_2 = \frac{12}{e^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar} \right)^2 \quad (209)$$

через производную дипольного момента молекулы $\vec{\mu}$ по соответствующей нормализованной координате q_2 . Отметим, что в ЖК параметры $\vec{\mu}$ и q_2 могут отличаться от тех же в изолированной молекуле. Фоновые компоненты γ_j^0 , имеющие вид (16), слабо зависят от ω в окрестности ω_1 и обусловлены всеми другими молекулярными резонансами за исключением рассматриваемого. Подстановка выражений типа (19), (26) для $\gamma_j(\omega)$ и γ_j^0 в (205) дает

$$\epsilon_j(\omega) = \epsilon_j^0 + \frac{\omega_2^2 f_j(f_j^0)^2}{\omega_2^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (210)$$

$$\omega_j^2 = \omega_2^2 - \omega_2^2 f_j L_j f_j^0, \quad (211)$$

где $\omega_2 = (4\pi/\epsilon_0^2 \mu^2/\hbar) \Gamma/2$ - плазменная частота. Отметим также, что в ЖК перенормировка силы осциллятора рассматриваемого перехода формально сводится к замене дипольного момента релакса $\vec{\mu}$ на новое эффективное значение этой величины $D_1 f_j^0$. Представив комплексный показатель преломления $\hat{n}(\omega)$ в форме $\hat{n}(\omega) = n(\omega) - i\kappa(\omega)$, где $\kappa(\omega)$ - показатель поглощения, получаем из (210) для мнимой κ_j и действительной n_j частей $\epsilon_j(\omega) = n_j^2(\omega) - \kappa_j^2(\omega)$ выражения

$$\kappa_j = 2n_j(\omega)\kappa_j^0(\omega) = \frac{\omega_2^2 f_j(f_j^0)^2 \Gamma\omega}{(\omega_2^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (212)$$

$$n_j^2 = n_j^2(\omega) - \kappa_j^2(\omega) = \frac{\omega_2^2 f_j(f_j^0)^2 (\omega_2^2 - \omega^2)}{(\omega_2^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} + \epsilon_j^0 \quad (213)$$

Остается слелкует

$$2n_j^2 = [(j^2 + \kappa_j^2)^{1/2} + \kappa_j] \quad (214)$$

$$2\kappa_j^2 = [(j^2 + \kappa_j^2)^{1/2} - \kappa_j] \quad (215)$$

Интенсивность света в поглощающей среде уменьшается по закону $I(\kappa) = I_0 \exp(-Kz)$, где K - коэффициент поглощения, связанный с κ соотношением

$$K(\omega) = \frac{2\omega}{c} \kappa(\omega) \quad (216)$$

Подставляя сюда выражение для κ (215), получаем

$$K_j(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} [(j^2 + \kappa_j^2)^{1/2} - \kappa_j]^{1/2} \quad (217)$$

Для упрощения анализа зависимости $K_j(\omega)$ учтем, что для нуклеоидных

лириных переходов обычно $(\omega_2 - \omega) \ll \omega_1$ и $\Gamma \ll \omega_1$, и преобразуем выражения для κ_j и n_j к виду

$$\kappa_j = \frac{A_j}{\Gamma\omega_j(4x_j^2 + 1)}, \quad n_j^2 = \epsilon_j^0 + \frac{2A_j x_j}{\Gamma\omega_j(4x_j^2 + 1)} \quad (217)$$

где $x_j = (\omega_2 - \omega)/\Gamma$, $A_j = \omega_2^2 f_j(f_j^0)^2$. Положение максимума линии поглощения можно найти из уравнения $\kappa_j(\omega_{j,m}) = 0$, которое сводится к следующему

$$\frac{A_j}{8\epsilon_j^0 \Gamma \omega_j} + x^2 - \frac{A_j}{\epsilon_j^0 \Gamma \omega_j} x^2 - \frac{6A_j}{\epsilon_j^0 \Gamma \omega_j} x^4 - 16x^5 = 0 \quad (218)$$

Положение частота $\omega_{j,0}$, при которой $n_j(\omega_{j,0}) = n_j^0$, дается уравнением

$$\frac{A_j}{32\epsilon_j^0 \Gamma \omega_j} + \frac{1}{4} x^2 + x^3 = 0, \quad (219)$$

которое имеет один действительный корень $x_{j,0} < 0$. Для не слишком сильных полос поглощения нелинейными по x членами можно пренебречь и оба уравнения дают одинаковый результат

$$\omega_{j,m} - \omega_j = \frac{\omega_2^2 f_j(f_j^0)^2}{8\epsilon_j^0 \omega_j} = \frac{f_j^0}{4L_j \epsilon_j^0} (\omega_2 - \omega_j) \quad (220)$$

Таким образом, максимум линии поглощения не совпадает с резонансной частотой ω_j и выполняется неравенства $\omega_j < \omega_{j,m} < \omega_2$. При $\epsilon_j^0 = 2$, $f_j^0 = (\epsilon_j^0 + 2)/3$ и $L = 1/3$ частота $\omega_{j,m}$ лежит посередине интервала $\omega_j \div \omega_2$. Поскольку в ЖК обычно $L \approx 2L_0$, то

$$\frac{\omega_{j,m} - \omega_j}{\omega_2 - \omega_j} > \frac{\omega_{j,m} - \omega_j}{\omega_1 - \omega_j} \quad (221)$$

и при достаточно большой анизотропии тензора $\hat{\epsilon}$ возможна смена знака разности $\omega_1 - \omega_{j,m}$ с положительного на отрицательный.

Резонансное диполь-дипольное взаимодействие возбужденных молекул между собой приводит к различию в положении максимумов полос

$$\omega_{j,m} = \omega_2 - \frac{\omega_2^2 f_j^0 f_j L_j}{2\omega_2} \left(1 - \frac{f_j^0}{4L_j \epsilon_j^0} \right) \quad (222)$$

в компонентах, поляризованных // и \perp директору, т.е. к резонансному расщеплению полос. Величина низкочастотных смещений $\Delta\omega_j = \omega_1 - \omega_{j,m}$ зависит от угла Δ , φ ориентации момента п. релакса относительно молекулярных осей и степени упорядоченности молекул.

Рассмотрим возможные экспериментальные ситуации. Резонансное взаимодействие взаимодельные вызывает доплондательное к статическому смещению

шение центра тяжести дублета на величину $\Delta\omega = (\Delta\omega_{II} + \Delta\omega_{I})/2$. При $\beta = 0$ резонансное расщепление погос $\Delta\omega = \Delta\omega_{II} - \Delta\omega_{I}$ по максимумам равно

$$\Delta\omega = \frac{\omega^2 f_L^2}{6\omega_L} \left[L_{II} f_{II}^2 (1 + 2S) \left(1 - \frac{f_{II}^2}{4L_{II} \epsilon_{II}^2} \right) - L_{I} f_{I}^2 (1 - S) \left(1 - \frac{f_{I}^2}{4L_{I} \epsilon_{I}^2} \right) \right] \quad (223)$$

и существенно зависит от степени упорядоченности образца и анизотропии локального поля. Здесь возможны два случая $\Delta\omega \geq 0$. При больших S и малой анизотропии тензоров \hat{L} и \hat{F} реализуется случай $\Delta\omega > 0$. При достаточно низких S и большой анизотропии тензоров \hat{L} и \hat{F} возможны случаи $\Delta\omega < 0$. Вероятной ситуацией является взаимная компенсация слагаемых в правой части (223) и малая величина $\Delta\omega$ даже для интенсивных погос поглощения.

При $\beta = \beta_{II} = 54,7^\circ$ и $\varphi = 45^\circ$, когда $S_D = \beta_{II} \varphi = 0$, величина статического расщепления погос $\Delta\omega_{ст} = 0$ [84, 262], а резонансное расщепление

$$\Delta\omega = \frac{\omega^2 f_L^2}{6\omega_L} \left[L_{II} f_{II}^2 \left(1 - \frac{f_{II}^2}{4L_{II} \epsilon_{II}^2} \right) - L_{I} f_{I}^2 \left(1 - \frac{f_{I}^2}{4L_{I} \epsilon_{I}^2} \right) \right] \quad (224)$$

индуцируется только анизотропией локального поля, причем $\Delta\omega < 0$. В этом случае величину расщепления погос можно использовать для оценки параметров локального поля.

Случай $\beta = \pi/2$ является наиболее вероятной ситуацией для наблюдения резонансного расщепления погос. При $\varphi = 0$ и $\beta_{II} \varphi = \pi/2$ имеем

$$\Delta\omega = \frac{\omega^2 f_L^2}{6\omega_L} \left[L_{II} f_{II}^2 \left(1 - S - \epsilon \right) \left(1 - \frac{f_{II}^2}{4L_{II} \epsilon_{II}^2} \right) - L_{I} f_{I}^2 \left(1 + \frac{S}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \left(1 - \frac{f_{I}^2}{4L_{I} \epsilon_{I}^2} \right) \right] \quad (225)$$

и при любых значениях S $\Delta\omega < 0$. Величина $\epsilon > 0$ для плоскообратных молекул с осью Y , лежащей в плоскости молекулы. Максимальной величине $\Delta\omega$ соответствует поляризация перехода в направлении оси X , т.е. перпендикулярно плоскости молекулы. Таким образом, при $0 \leq \beta < \beta_{II}$ анизотропия локального поля может индуцировать инверсию знака $\Delta\omega$.

Перейдем к обоснованию поправки на локальное поле к интенсивности погос поглощения. Для относительно слабых погос $\chi \ll \kappa$, $\kappa \approx \epsilon_{II}^2$ из (217) получаем

$$K_L(\omega) = \frac{\omega f_L}{c \sqrt{\epsilon}} = \frac{\omega^2 F_L \Gamma \omega^2 / c}{(\omega_L^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \cdot \frac{(f_L^2)^2}{K_L^2} \quad (226)$$

т.е. форма линии является лоренцианом, а поправка к интенсивности на локальное поле и рефракция оптически плотной среды одинакова в пределах всей спектральной области поглощения. Интегральный коэффициент поглощения

$$\bar{K}_L = \int K_L(\omega) d\omega \quad (226')$$

не зависит от переориентировки параметров ω_L и Γ в разных компонентах спектра. Поскольку $\Gamma \ll \omega_L$, то в пределах погос можно (226) переписать в виде

$$K_L(\omega) = \frac{\pi \omega_L^2}{2c} \cdot \frac{(f_L^2)^2}{4\varphi^2} F_L \left[\frac{\Gamma/\pi}{(\omega_L - \omega)^2 + \Gamma^2/4} \right], \quad (227)$$

и для \bar{K}_L получаем

$$\bar{K}_L = \frac{\pi \omega_L^2}{2c} \cdot \frac{(f_L^2)^2}{4\varphi^2} F_L. \quad (228)$$

Сравнение (226) и (228) показывает одинаковый вид поправки на локальное поле для дихроизма погос, определяемого по отношению коэффициентов поглощения в максимуме полярисованных компонент и по отношению интегральных коэффициентов поглощения. Величина K_L для реального ЖС связана с величиной K_{LP} для соответствующей ему гипотетической модели ориентированного молекулярного газа той же плотности и с теми же эффективными молекулярными параметрами соотношением

$$\bar{K}_L = \frac{(f_L^2)^2}{4\varphi^2} \frac{K_{LP}}{K_L}. \quad (229)$$

Интенсивные погос поглощения имеют асимметричную форму $K_L(\omega)$ и вид поправки на локальное поле изменяется в пределах погос поглощения. Для не слишком сильных погос в максимуме $K_L(\omega)$ с хорошей точностью выполняется соотношение $K_L(\omega_{LM}) \approx 2K_L^2$ и в этом случае при $\omega = \omega_{LM}$ из (212) и (216) следует выполнение (229) для $K_L(\omega_{LM})$. Соотношение (229) остается справедливым при $\omega_L \gg \Gamma$ и в случае интенсиных погос поглощения [40]. Таким образом, соотношение (229) справедливо для всех изолированных погос молекулярного спектра за исключением низочастотных переориентированных мод релаксационного типа, для которых условие $\omega_L \gg \Gamma$ нарушается. Последнее относится к длинноволновым ИС погосам поглощения ЖС, соответствующим движению молекул как целого.

2.5.2. Примерное поглощение

Как следует из проведенного выше анализа (п. 1.10.2-4), фактически как следует из проведенного выше анализа (п. 1.10.2-4), фактически-ные тензоры локального поля f_L для молекул примеси и ЖС матрицы формально различаются между собой. Однако реально величину этого различия невозможно оценить в рамках существующей молекулярно-статистической теории. Поэтому естественным первым приближением является предположение одинаковости тензоров f_L для матрицы и примеси, а степень различия их основных свойств (величина, знака и дисперсии Δf^2) должна быть установлена путем экспериментального определения параметров L и f_L для матрицы и примеси в одной и той же смеси.

Рассмотрим одноосный ЖК с малой концентрацией x примеси, у которой ванная полуса поглощения которой лежат в области прозрачности матрицы. Соотношение (131) в области примесного поглощения можно переписать в виде

$$\frac{\epsilon_j(\omega) - 1}{1 + L_j [\epsilon_j(\omega) - 1]} = 4\pi N [(1-x)\gamma_{M_j} + x\gamma_{j_0}^p] + \frac{2x\omega_j^2 f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (230)$$

где γ_{M_j} - компоненты (Γ) прозрачности молекул матрицы, $\gamma_{j_0}^p$ - фононовые компоненты прозрачности примеси, а компоненты f_j даются формулами (206) и (207). Фоново значение ϵ_j^p в полсе примесного поглощения выводится по определению

$$4\pi N [(1-x)\gamma_{M_j} + x\gamma_{j_0}^p] = \frac{\epsilon_j^p - 1}{1 + L_j (\epsilon_j^p - 1)} \quad (231)$$

и, вообще говоря, отгибается от ϵ_{M_j} для чистой матрицы. Однако при малой концентрации примеси это различие пренебрежимо мало и можно считать $\epsilon_j^p = \epsilon_{M_j}$. Подстановка (231) в (230) и последующие преобразования дают

$$\epsilon_j(\omega) = \epsilon_j^p + \frac{2x\omega_j^2 f_j (\epsilon_j^p)^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (232)$$

$$\omega_j^2 = \omega^2 - 2x\omega_j^2 f_j L_j (\epsilon_j^p)^2 \quad (233)$$

Сравнение с (210) и (211) показывает, что изменение ω_j за счет резонансного взаимодействия пропорционально концентрации резонансных молекул, а отгиб ω_j от частоты перехода ω_0 в изолированной примесной молекуле определяется в основном её статическим взаимодействием с матрицей. Для не слишком сильной полсы примесного поглощения полсе-ния максимумов её поглощенных компонент даются формулой

$$\omega_{j,m} = \omega_0 - \frac{2x\omega_j^2 f_j^p \epsilon_j^p L_j}{2L_j} \left(1 - \frac{f_j^p}{4L_j \epsilon_j^p} \right) \quad (222')$$

и при $x \ll 1$ практически совпадают с ω_{j_0} . Тем не менее, интересно отметить, что при фиксированных L_j , f_j и выполнении ($\Gamma + \Gamma_1$) < ($\omega_0 - \omega_1$) приближение ω_{j_0} к частоте ω_0 собственного поглощения матрицы приводит к резонансному возрастанию величин ϵ_j^p , f_j^p и увеличению равенности ω_1 , ω_{j_0} , т.е. к эффективному отталкиванию полсы примесного поглощения от полсы поглощения матрицы, причем это отталкивание сильнее в компоненте $j = //$ при поляризации перехода в матрице вдоль длинных молекулярных осей. Как видно из (231), по мере разбавления матрицы примесными молекулами этот эффект уменьшается.

Другим интересным следствием анизотропии локального поля и двулуче-

пределения матрицы является различие частот ω_{j_0} и ω_{j_0} для сферической-симметричной примесной молекулы с $F_{j_0} = F_j$. Проведенный выше анализ зависимости $K_j(\omega)$ полностью применим к примесному поглощению. В частности, при $x \ll 1$ зависимость (226) должна выполняться и для сильных полс примесного поглощения. Это важно при исследовании влияния статических межмолекулярных взаимодействий на положение и форму полс примесного поглощения [258, 262].

2.5.3. Поправки на локальное поле в диэлектрическом полсе поглощения и параметру порядка

В эксперименте обычно измеряется не коэффициент поглощения, а связанные с ним десятичный логарифм коэффициент экстинкции $\epsilon = K/(2.3x)$ или оптическая плотность $\mathcal{D} = \epsilon x d$, где d - толщина поглощающего слоя, а x - концентрация поглощающих молекул. Как следует из (206) и (229), интегральные оптические плотности \mathcal{D}_{j_0, L_j} планарно-ориентированного одноосного ЖК в полсе собственного или примес. это оплотнения можно записывать в виде

$$\frac{K_j}{\rho f_j^2} \mathcal{D}_{j_0} = F_{j_0} = \frac{F}{3} \left(1 + 2SS_{\beta} - \frac{2}{3} \beta \beta_{\beta} \beta_{\beta} \right), \quad (234)$$

$$\frac{K_j}{\rho f_j^2} \mathcal{D}_L = F_L = \frac{F}{3} \left(1 - SS_{\beta} + \frac{1}{3} \beta \beta_{\beta} \beta_{\beta} \right),$$

где $S = \cos^2 \theta$, K_j и f_j - фононы показателя преломления и компоненты тензора \hat{f} в пределах исследуемой полсы поглощения, ρ и ρ^2 - плотности мезофазы и изотропной жидкости. Сила осциллятора f перехода в мезофазе может отличаться от f_j в изотропной жидкости из-за изменения конформации молекул и вызванного этим изменением \hat{f} -электронного сопряжения фрагментов [42, 49, 52, 185], комплексобразования, возникновения водородных связей и других статистических межмолекулярных взаимодействий [31]. В отсутствие этих причин, или для внутримолекул. лярных переходов, не чувствительных к ним, различием f и f_j можно пренебречь. Тогда экспериментально определяются диэлектрические отношения

$$N_1 = \mathcal{D}_{j_0} / \mathcal{D}_L, \quad N_2 = \mathcal{D}_L / \mathcal{D}_L, \quad N_3 = \mathcal{D}_{j_0} / \mathcal{D}_L, \quad (235)$$

которые можно использовать для расчета параметра

$$\Sigma = SS_{\beta} - \frac{1}{3} \beta \beta_{\beta} \beta_{\beta}, \quad (236)$$

макшишего сдвига параметра ориентационного горадка оси, параллельной дипольному моменту перехода, относительно Директора Ж. Из (234) сле-

$$\sum_{k=1}^{N_{\text{пер}}} = \frac{N_k g_2 - 1}{N_k g_2 + 2}, \quad \sum_{k=2} = 1 - N_k g_2, \quad \sum_{k=3} = (N_k g_2 - 1) / 2, \quad (237)$$

где поправочные факторы g_k имеют вид

$$g_1 = \frac{N_{11}}{N_1} \left(\frac{f_1}{f_1} \right)^2, \quad g_2 = \frac{P_2 N_2}{P_1 N_1} \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2, \quad g_3 = \frac{P_3 N_3}{P_1 N_1} \left(\frac{f_3}{f_1} \right)^2. \quad (238)$$

Формула (237) для $\sum_{k=1}$ не зависит от возможного изменения f при переходе И-Н и широко используется при определении S и G методами ИК и УФ спектроскопии.

Существенно то, что знак и величина поправки на анизотропию локального поля к параметру \sum_k зависят от знака Δf и типа используемого в расчете дихромного отношения \sum_k , что впервые было показано в работе [77]. Разложим правые части (237) по малому параметру $\Delta f / f$ и, ограничиваясь линейным приближением, получим

$$\begin{aligned} \sum_{k=1} &= \sum_{k=1} - \frac{2}{3} (1 - \sum_{k=1}) (\Delta f / f), \\ \sum_{k=2} &= \sum_{k=2} - \frac{2}{3} (1 - \sum_{k=2}) \Delta f / f, \\ \sum_{k=3} &= \sum_{k=3} - \frac{2}{3} (1 + 2 \sum_{k=3}) \Delta f / f, \end{aligned} \quad (239)$$

где параметры \sum_k соответствуют изотропному приближению $\Delta f = 0$. Для всех \sum_k знак поправки к \sum_k одинаков и положительный при $\Delta f < 0$. Опыт показывает, что эта ситуация типична для ЖК в ИК и видимой областях спектра, т.к. изотропное приближение обычно приводит к заниженным значениям S , полученным из спектральных данных, в сравнении с независимыми магнитными или раиоспектроскопическими измерениями [2, 40, 41-45, 108, 160], причем расхождение увеличивается при переходе от УФ к ИК-полюсам поглощения [40]. Последнее указывает на уменьшение $|\Delta f|$ с уменьшением λ и соответствует ожидаемой дисперсии Δf (п.1.4). Модели Нойтбауэра соответствует $\Delta f > 0$ и еще большее различие \sum_k и \sum_k , чем в модели Вукса, причем с уменьшением λ это различие должно увеличиваться. Оба эти качественных следствия противоречат эксперименту и однозначно свидетельствуют о неадекватности данной модели к интерпретации спектральных данных. Заметим, что оптическая анизотропия ЖК увеличивается значения g_1, g_2 и при $f'' = f'$ поправками к значениям \sum_k , найденным в модели ориентированного газа $g_k = 1$, всегда положительны.

Из (239) видно, что при типичных значениях $\sum_k = 0,3-0,7$ поправки к \sum_k на анизотропию локального поля могут отличаться в несколько раз. Если в действительности $\Delta f \neq 0$, то использование изотропного приближения даст различные значения \sum_k . В частности, при $\Delta f < 0$ величина \sum_k определена при планарной ориентации молекул, должна быть ниже величины \sum_k , определяемой из дихрома N_2 при планарной или гомеотропной ориентации молекул. Это действительно подтверждается экспериментом [38, 77, 163, 177, 263-265] для чистых и примесных ЖК различными ориентациями молекул, в ячейках из разного материала и с разными способами ориентации молекул. Такое различие значений \sum_k является нефизическим, т.к. параметр \sum_k является характеристикой межмолекулярных взаимодействий и его определяемые значения не должны зависеть от типа используемого дихромного отношения N_k . Действительные значения $N_{k,d}$ должны удовлетворять системе двух уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{k=1} &= \sum_{k=2} = \sum_{k=3}, & S p L &= L, \\ N' g_2 (N_k g_2 + 2) &= S. \end{aligned} \quad (240) \quad (241)$$

В этом состоит метод определения эффективных параметров L и f локального поля в ЖК из экспериментальных данных абсолютной спектроскопии и рефрактометрии [38, 41-43]. В частном случае сферически-симметричных молекул с $S = G = 0$ все $\sum_k = 0$, $g_k = 1/N_k$ и данный метод эквивалентен известному методу сферического зонда [2], впервые экспериментально примененному в работе [45] для дихрома N_1 . Условие $\sum_k = 0$, в принципе, выполняется и для молекул, не обладающих сферической симметрией, однако может реализовываться лишь при строго фиксированной ориентации дипольного момента перехода в м.еквидирной системе координат, когда $S_p = G_p = 0$, или в изолированной температурной области мезофазы, где выполняются условия в \sum_k взаимнокомпенсируются.

- Сравнение (238) и (241) показывает, что для определения L требуется только макроскопические параметры ЖК ($N_k, N_{k,d}, P, \rho_c$), что определяется следующими способами данного метода.
1. Одновременное определение L и f и значений \sum_k (или S , при $\Delta f = 0$).
 2. Независимость метода от формы молекул и их химической структуры, возможность исследования зависимости L и f от электронной структуры молекул.
 3. Независимость метода от формы колебания и возможность определения параметров L и f для различных молекулярных фрагментов.

- 4). Возможность использования электронных и колебательных переходов в различных спектральных областях для исследования дисперсии тензора f^* .
- 5). Возможность определения параметров \hat{L} и \hat{f} для собственных молекул ЖК и молекул смеси.
- 6). Возможность исследования зависимости параметров \hat{L} , \hat{f} от температуры и фазового состояния одноосного ЖК, в частности, при переходе $N - S_A$.

Прямственным отмеченным выше ограничением является независимость влияния спектра исследуемого перехода от фазового состояния ЖК. В колебательном спектре молекул всегда присутствуют полосы поглощения, удовлетворяющие этому условию. Поэтому использование ИК спектроскопии является предпочтительным в экспериментальном исследовании особенностей локального поля в ЖК. К тому же при $\Delta f < 0$ поправки к Σ максимальны в ИК области, что повышает точность определения параметров \hat{L} и \hat{f} .

2.5.4. Спектральные аспекты модели де Жэ-Бордэвика

В рамках данной модели будем рассуждать ЖК, состоящий из основных сферических молекул с компонентами приведенной полярizуемости

$$\chi_q^* = \frac{\chi_q}{1 - 4\pi N L_q \chi_q} \equiv K_q \chi_q \quad (q = 1, 2) \quad (242)$$

В окрестности локализованного не вырожденного внутримолекулярного перехода $O-I$ представим χ_q в виде

$$\chi_q(\omega) = \chi_q^0 + \frac{e^2 F_q / m}{\omega_L^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (242_1)$$

$$F_q = \frac{1}{3} f_q^2 (1 + 2S_q), \quad f_q = \frac{1}{3} f_q^2 (1 - 5\beta).$$

При усреднении по молекулярным ориентациям компоненты χ_{qz} с F_{qz} из (242₁) переходят в компоненты χ_q^* (205) с F_q из (206). Подстановка χ_q^* в (242) дает

$$\chi_q^*(\omega) = (\chi_q^0)^* + \frac{\omega_L^2 F_q (K_q^0)^2 / 4\pi N}{\omega_L^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (243)$$

$$\omega_L^2 = \omega_L^2 - \omega_L^2 F_q L_q K_q^0, \quad (244)$$

где $(\chi_q^0)^* = \chi_{qz}^0 \chi_{qz}^0 = \chi_{qz}^0 (1 - 4\pi N \chi_{qz}^0 L_q)^{-1}$. Формулы (211) и (244) внешне схожи между собой, однако ω_L^2 не зависит от фазового состояния ЖК. Подстановка компонент χ_q^* (243) в (100) дает

$$\epsilon_{||}(\omega) = \epsilon_{||}^0 + \frac{c_1^2}{3} \left[\frac{F_z (K_z^0)^2 (1 + 2S_z)}{\omega_L^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} + \frac{2F_z (K_z^0)^2 (1 - 5\beta)}{\omega_L^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \right] \quad (245)$$

$$\epsilon_{\perp}(\omega) = \epsilon_{\perp}^0 + \frac{c_2^2}{3} \left[\frac{F_z (K_z^0)^2 (1 - 5\beta)}{\omega_L^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} + \frac{F_z (K_z^0)^2 (2 + 5\beta)}{\omega_L^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \right] \quad (245)$$

Для изотропной фазы, пренебрегая изменением ω_r , получаем

$$\epsilon_{\perp}(\omega) = \epsilon_{\perp}^0 + \frac{c_2^2}{3} \left[\frac{F_z (K_z^0)^2}{\omega_L^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} + \frac{2F_z (K_z^0)^2}{\omega_L^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \right] \quad (246)$$

Пользуясь изложенной выше схемой рассмотрения, можно найти коэффициенты поглощения $K_j(\omega)$ в мезофазе и изотропной жидкости, причем максимум ω_{qm} полос поглощения не совпадают с положением резонансных частот ω_{qz} .

Рассмотрим некоторые частные случаи. При $\beta = 0$ и $F_z = 0$ все компоненты $\epsilon_{||, \perp}$ резонируют на одной частоте ω_L , однако максимумы поглощения ω_{qm} и ω_L резонируют на частотах ω_L и ω_L не слишком большой интенсивности находятся на частотах

$$\omega_{qj} = \omega_L - \frac{c_j^2 f_{Lj} L_e K_e^0}{2\omega_L} \left(1 - \frac{K_e^0 L_e}{4L_e \epsilon_j^0} \right), \quad (j = 1, 2, i) \quad (247)$$

$$\text{где} \quad \epsilon_{e||} = \frac{1}{3} (1 + 2S), \quad \epsilon_{e\perp} = \frac{1}{3} (1 - 5), \quad \epsilon_{eL} = \frac{1}{3}. \quad (248)$$

Температурная зависимость ω_{qj} обусловлена изменением параметров L_e и ϵ_j^0 . Различие в значениях L_e приводит к соотношению $\omega_{eL} > \omega_{e\perp}$. В рамках модели эффективного локального поля это соответствует большой интронии тензоров \hat{L} и \hat{f} и отрицательным значениям $\Delta\omega$ (223), что согласуется с результатами проведенного выше анализа Таблицы 5.

Как следует из (245) и (246), ингеруальные коэффициенты поглощения K_j (или оптические плотности) в поляризованном компоненте спектра связаны с теми же в модели ориентированного газа соотношениями

$$K_j = \frac{(K_e^0)^2}{K_j^0} \quad (249)$$

В результате поправочные факторы g_k (238) имеют вид

$$g_L = \frac{n_{||}}{n_{\perp}}, \quad g_z = \frac{\rho_z n_{||}}{\rho n_{\perp}}, \quad g_3 = \frac{\rho_z n_{||}}{\rho n_{\perp}} \quad (250)$$

и соответствуют приближению $f_i = f_L = f_z$ в рамках модели эффективного локального поля. Отметим, что в изотропном приближении $f_i \neq f_L$. Подстановка (250) приводит к нефизическому различию параметров Σ_i в сравнении с данными независимых измерений. С другой стороны, здесь обнаруживается внутреннее противоречие модели, т.к. найденные в рамках её значения $\Delta\omega$ (Таблица 5) и соотношение частот ω_{eL} соответствуют большей анизотропии эффективного тензора f^* .

При $0 < \omega < \omega_c/2$ имеются две резонансных частоты $\omega_{L, \pm}$ и по L линии поглощения в каждой компоненте подризованного спектра ЖК и в спектре изотропной жидкости. Причем, как видно из (245), соотношение $K_j(\omega_{L, \pm})$ и $K_j(\omega_{L, \pm})$ зависит от $j = k, l, \nu$ и угла β . Дублетное расщепление пологое поглощения в каждой компоненте j противоречит исходному предположению о невырожденности рассматриваемого внутримолекулярного перехода, а также эксперименту, поскольку для таких переходов конденсации газа вид затронутых молекул в изотропной жидкости приводит лишь к смещению и неордонному уширению полос поглощения.

Наконец, при $\beta = \pi/2$ и $F_z = 0$ все компоненты $\epsilon_{L, \pm, \nu}$ резонандируют на одной частоте ω_L , а максимумы подризованных компонент пологос поглощения находятся на частотах

$$\omega_{L, \pm} = \omega_L - \frac{\omega_p^2 f_{L, \pm}^2 K_L^p}{4\omega_L} \left(1 - \frac{K_L^p C_{L, \pm}^p}{4L L \epsilon_L^p} \right), \quad (251)$$

$$C_{L, \pm}^p = \frac{2}{3} (1-s), \quad C_{L, \pm}^p = \frac{2}{3} (2+s), \quad C_{L, \pm}^p = \frac{1}{3}. \quad (252)$$

Теперь $\omega_{L, \pm} > \omega_{L, \pm}$, что противоложно следствию формулы (225) в рамках модели эффективного локального поля. В формуле (249) теперь вместо $(K_L^p)^2$ стоит $(K_L^p)^2$, а выражения для $g_k(2\omega)$ остаются неизменными, что приводит к нефизическим выводам.

Таким образом, анализ спектральных аспектов различных моделей локального поля является удобным методом выяснения степени адекватности последних. Важно отметить, что корректное получение поправки на локальное поле к положению и интенсивности пологос поглощения и проверка требований I-3 (п. I.11) возможны лишь при наличии явной зависимости тензора \hat{f} от $\hat{\epsilon}$ или $\hat{\gamma}$, либо зависимости $\hat{\epsilon}(\hat{\gamma})$. В этом отношении приведен пример молекулярно-статистической теории диэлектрической проницаемости ЖК [7, 143].

2.5.5. Спектральные аспекты молекулярно-статистической теории диэлектрической проницаемости жидких кристаллов

В рамках теории [7, 143] связь компонент $\epsilon_j(\omega)$ частотно-зависимого тензора диэлектрической проницаемости одноосных ЖК и компонент $\hat{f}_j(\omega)$ подризуемости дается формулами (106) и (107). Как и выше, будем рассматривать внутримолекулярный изолированный невырожденный переход 0-1, дипольный момент которого ориентирован под углом β относительно продольной оси одноосной молекулы.

Подстановка компонента $\hat{f}_j(\omega)$ в формуле (205) и компонента $\hat{\gamma}_q(\omega)$ в формуле (242) в формулы (106) и (107) дает

$$\epsilon_j(\omega) = \epsilon_j^p + \frac{\omega_p^2 \cdot \hat{f}_j(\epsilon_j^p + s) - P_j(\epsilon_j^p - 1)}{\omega^2 - \omega_L^2 + i\Gamma\omega}, \quad (253)$$

$$\omega_{L, \pm}^2 = \omega_L^2 - \omega_p^2 \hat{f}_j^p(\epsilon_j^p - P_j^p)/3, \quad (254)$$

где ϵ_j^p дается формулами (106) с компонентами \hat{f}_j^p и χ_j^p , а χ_j^p связана с компонентами \hat{f}_j^p формулой (107). Тензор \hat{f}_j^p имеет форму (26), в которой компоненты \hat{f}_j^p вида (109) зависят от $\hat{\gamma}_q^p$ через параметр $\alpha \hat{f}_j^p$. Компоненты \hat{f}_j^p даются выражениями

$$P_{II} = 2W [F(\epsilon_j^p + s) - F(\epsilon_j^p - s)], \quad P_I = W [2F(\epsilon_j^p - s) - F(\epsilon_j^p + s)]. \quad (255)$$

Компоненты F_I и F_{II} даются соответственно формулами (206) и (242). Соотношения (253), (254) существенно отличаются от (210) и (211), хотя исходные выражения (106), (107) формально могут быть сведены к виду (19) с эффективными параметрами L_j (109). Это свидетельствует о невозможности сравнения эффективных величин L_j , полученных из экспериментальных спектральных данных в рамках модели эффективного локального поля (210) [38-43], с эффективными величинами L_j^p (109), фигурирующими в молекулярно-статистической теории [7, 18, 143]. При $s \neq 1$ соотношения (253), (254) совпадают с (210), (211) либо при $W=0$ и $L_j^p = L_j^p = 1/3$, когда $\hat{f}_j^p = (\epsilon_j^p + 2)/3$, либо при $s=1$, что согласуется с отмеченной выше (п. I.1.9) эквивалентность выражений (19) и (106) в этом предделе.

Для не слишком сильной пологос поглощения максимумы её подризованных компонент расположены на частотах

$$\omega_{L, \pm} = \omega_L - \frac{\omega_p^2 f_j^p(\epsilon_j^p - P_j^p)}{6\omega_L} \left\{ 1 - \frac{F_j(\epsilon_j^p + s) - P_j(\epsilon_j^p - 1)}{4\epsilon_j^p(\epsilon_j^p - s)} \right\}. \quad (256)$$

При типичных значениях $m=4$, $s=0,5$ и $\beta=0$ получаем $P_{II}/F_{II}=0,4$, $P_I/F_I=0,7$ и в зависимости от величины ϵ_j^p могут наблюдаться различные случаи $\omega_{L, \pm} \geq \omega_{L, \pm}$, как и в модели эффективного локального поля (223).

Для интегральных интенсивностей пологос поглощения в подризованных компонентах спектра вместо (234) теперь имеем

$$\text{Im} \hat{f}_j = P \frac{f_j^p}{n_j^p} [F_j(\epsilon_j^p + s) - P_j(\epsilon_j^p - 1)], \quad (257)$$

откуда можно получить формулы для N_k , например,

$$N_k = \frac{f_{II}^p}{f_I^p} \frac{n_{II}^p}{n_I^p} \frac{F_{II}(\epsilon_{II}^p + s) - P_{II}(\epsilon_{II}^p - 1)}{F_I(\epsilon_I^p + s) - P_I(\epsilon_I^p - 1)}. \quad (258)$$

Поскольку компоненты f_j^p явно зависят от s через параметр L_j^p (109) то уравнения типа (258) для N_k являются кубическими уравнениями относительно

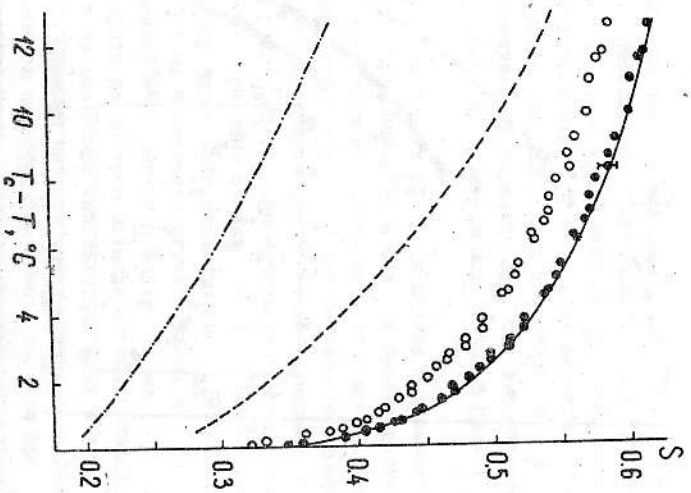


Рис. II. Температурные зависимости параметра порядка S в немагнитической фазе γ СВ, полученные разными методами: из МК дихроизма M_2 [108] с учетом (●) и без учета (○) анизотропии локального поля. Сплошная линия — интерполяция данных [19] по измерению диалектичной анизотропии. Штриховая и штрих-пунктирная линии — интерполяция данных [126] по диалектрической анизотропии обработанных соответственно в изотропном приближении и с учетом анизотропии локального поля в рамках модели сферической полости Озагера (67).

ориентации молекулы в ячейке. Для обсуждаемых ЖК используется модель расчета параметра L , L удовлетворяет требованию 2 (п.1.11) и системе уравнений (240).

Для смектической А фазы СВВ приведенные на рис. 10 значения S_0 при $\Delta T = 10^\circ$ соответствуют рентгеновским данным $S \approx 0,7$ [114]. В немагнитической фазе СВВ волнистости перехода $M-S_A$ наблюдается сильное предпереходное возмущение параметра S_0 . Скачок $\Delta S_0 \approx 0,01$ в точке перехода T_{MS} указывает на слабый заволакивающий переход первого рода. Этот переход исследовался в работах [195, 271] по изменению двулучепреломления Δn . Поскольку

ку для томографов и СВ с большой анизотропией $\Delta \chi_0$ относительный вклад цепей в $\Delta \chi_m$ и Δn мал (п.2.4), то относительные изменения Δn и ΔS_0 при переходе $M-S_A$ должны быть близки [163]. Из данных работ [195] и [271] соответственно получаем $\Delta S \approx 0,015$ и $0,006$, что близко к результатам спектрального метода.

Из рис. II видно, что при томографии* ориентации молекул поправка на анизотропию Δf к параметру порядка S и мале и приращение ΔS слабо зависит от температуры, т.к. в (239) с ростом S_{2i} увеличивается $\Delta f \sim S$ компенсируется уменьшением $(1-S_{2i})$. Для параметров S_1 и S_3 приращение ΔS за счет анизотропии Δf увеличивается с ростом S . Поэтому использование дихроизма M_2 носос поглощения, лежащих в видимой и УФ областях спектра, где Δf уменьшается, позволяет получать достаточно точные абсолютные значения S даже в изотропном приближении.

Значения S для γ СВ, полученные в изотропном приближении из диалектрической анизотропии [126], согласуются с найденными в том же приближении из рефрактометрических данных в работе [247], но значительно ниже истинных. Учет анизотропии локального поля в рамках модели сферической полости Озагера по формулам (67) приводит к еще более низким значениям S [126], что согласуется с (239), т.к. для оптической области частот формулы (64), (67) приводят к модели (27) с большой анизотропией $\Delta f > 0$ и отрицательными добавками к S_{2i} .

Сопоставление спектральных данных по S_0 с независимыми измерениями во всей области мезофаз свидетельствует о незначительной величине корреляционных поправок к среднеполюсовому поведению L , даваемому формулами (46), (59).

СО Д Е Р Ж А Н И Е

2. ЭФФЕКТ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ 5

2.1. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия нематических и одноосных смектических жидких кристаллов 3

2.1.1. Аналог формулы Лоренц-Лоренца и модели тензора локального поля 4

2.1.2. Анизотропия локального поля и поляризуемость молекул 6

2.1.3. Связь дисперсии тензоров локального поля и молекулярной поляризуемости 14

2.1.4. Поправки на анизотропию локального поля к параметру порядка 16

2.1.5. Взаимосогласованное определение молекулярных и структурных параметров на рефрактометрических данных 19

2.1.5.1. Экстраполяционная процедура Халлера 19

2.1.5.2. Модель Нойгбауэра 24

2.1.5.3. Мелкие практического применения модели Вукса и Нойгбауэра 26

2.2. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия холестерических жидких кристаллов 27

2.3. Изменение поляризуемости в гомологических рядах 32

2.4. Структурная и оптическая анизотропия жидких кристаллов с гибкими молекулами 35

2.5. Эффекты локального поля в абсорбционной спектроскопии жидких кристаллов 40

2.5.1. Поправки на локальное поле к спектральному положению и интенсивности полос поглощения 40

2.5.2. Примесное поглощение 45

2.5.3. Поправки на локальное поле к дихроизму полос поглощения и параметру порядка 47

2.5.4. Спектральные аспекты модели де Жэ-Вордвейника 50

2.5.5. Спектральные аспекты молекулярно-статистической теории диэлектрической проницаемости жидких кристаллов 52

2.5.6. Сравнение с экспериментом 54

Ответственный за выпуск Аверьянов Е.М.

Подписано в печать 6.01.82, г. МОСКВА

Уч.-изд. л. 3,2 Тираж 250 экз. Заказ № 17

Отпечатано на ротационте ИФ СО АН СССР
660036, Красноярск-36, Академгородок