

КРУШЕНИЕ ВЕКОВОЙ ПАРАДИГМЫ « $\gamma = \text{const}$ ».

ЧТО ДАЛЬШЕ ?

Е.М. Аверьянов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

15 марта 2012

«Парадигма»

Т.Кун, 1962

Это совокупность общепринятых принципов, постулатов, законов, гипотез, методов, традиций, ..., в рамках которых определенная область науки развивается некоторое время

Парадигма
и ограничения

Компоненты парадигмы имеют свои области применимости, ограниченные запретами (запрет вечного двигателя) или неравенствами: $v \leq c$ (ТО), $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2$ (квант. мех.)
 $d\Sigma/dt \geq 0$ (термодинамика, Σ – энтропия замкнут. сист.)

Развитие
науки
как смена
парадигм

Смена принципов, **уточнение** представлений, **сужение** области применимости старых теорий, развитие более конкретных теорий, установление **новых ограничений**: механика Ньютона → квант. механика, теория относит.

Метод:
1-ый шаг

Установление области нефизических следствий известных представлений, теорий, ..., т.е. границ их применимости.

2-ой шаг

Устранение этих нефизических следствий путем развития новой теории, вводящей новые ограничения

«Нано-наука»	Нано – физика, химия, биология, медицина, техника, ... анизотропных молекулярных ансамблей, «soft matter»
«мягкая материя»	жидкие кристаллы (ЖК), мультислойные молекулярные пленки, анизотропные ансамбли углеродных нанотрубок, полимеры, ЖК-полимеры, проводящие полимеры, анизотропные ансамбли биомолекул (липидов, полипептидов, ДНК), биомембраны, субклеточные ЖК-структуры ...
Что выделяет «мягкую материю»?	Многообразие веществ и структур с широким спектром свойств и функций. Легкость управления структурой и свойствами, низкая энергоемкость. Сопряжение с микро- и биоэлектроникой, дверь в биологию и медицину, возможность понимания и копирования функций живого вещества
Проблемы	размеры молекул, их свойства, ММВ, структура

Наиболее важные свойства наноансамблей?

Ограничения на уровне молекул? Парадигма «нано-науки»?

Свойства
среды

проявляются в её откликах на внешние воздействия – «поля».
Наиболее важное поле – электромагнитное $\mathbf{E}(\omega)$ (световое).
Отклик среды на него – поляризация:
 $\mathbf{P} = \chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)}\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots$
Восприимчивости $\chi^{(k)}$ характеризуют оптические св-ва среды

Наиболее
важны
 $\chi^{(1)}$, ε

$\chi_{jj} = (\varepsilon_{jj} - 1)/4\pi$, тензор ε_{jj} диагонален в сист. главных осей
 $\varepsilon_j = \varepsilon_{1j} + i\varepsilon_{2j}$ – компоненты диэлектрической проницаемости
 $n_j^* = n_j + ik_j = (\mu_j\varepsilon_j)^{1/2}$, $n_j(\omega)$ – показатели преломления (в обл.
прозрачности), $k_j(\omega)$ – показатели поглощения (экстинкции)
 $\mu_j = 1 + 4\pi\chi_j^{(M)}$, $\chi_j^{(M)} \approx 10^{-6} \div 10^{-7}$ SGS (диамагнетики), $\mu_j \approx 1$
 $\alpha_j(\omega) = 2\omega k_j(\omega)/c$ – коэффициенты поглощения света
 $I_j(d) = I_{0j}\exp(-\alpha_j d)$ – убывание интенсивности I_j света в среде
 $\sigma_j = \varepsilon_{2j}\omega/4\pi\mu_j$ – компоненты электрической проводимости

Ограничения
на ε_{jk}

закон сохранения энергии (ε_{jk} симметричен); симметрия среды
(независ. комп. ε_{jk}); принцип причинности: свойства $\varepsilon_{jk}(\omega)$,
связь $\varepsilon_{1j}(\omega)$ и $\varepsilon_{2j}(\omega)$ – соотношения Крамерса-Кронига

Тензор молекулярной поляризуемости γ_{rq}

Поляризуемость
молекулы γ_{rq}
и ограничения

$\mathbf{p}(\omega) = \gamma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$, тензор $\gamma_{rq}(\omega)$ симметричный, диагонален в собств. сист. координат, $\gamma_q = \gamma_{1q} + i\gamma_{2q}$
симметрия молекулы – независимые компоненты γ_{rq} ;
принцип причинности – связь $\gamma_{1q}(\omega)$ и $\gamma_{2q}(\omega)$ через соотношения Крамерса-Кронига

Свойства γ_{rq}

$$\gamma_{rq}(\omega) = \sum_k \frac{l_r^{(k)} l_q^{(k)} F_k (e^2 / m)}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\Gamma_k \omega}, \quad F_k = 2m\omega_k |D_{0k}|^2 / \hbar e^2$$

$l_r^{(k)}$ – поляризация, F_k – силы осцилляторов, ω_k – частоты молекулярных электронных и колебательных переходов

γ_{rq} – индикатор

- конформации молекулы – формы молекулы, относительной ориентации молекулярных фрагментов
- электронной структуры
- межмолекулярных взаимодействий (ММВ)
- химической и биологической активности молекул

Проблема

компоненты $\gamma_{rq}(\omega)$ непосредственно не измеряются, определяются через связь с измеряемыми величинами ϵ_{jj}

Связь компонент ϵ_{jj} с компонентами γ_{qq}

Изотропные среды

газы, жидкости, расплавы, кристаллы кубической симметрии

$$p_i(\omega) = \gamma^{(i)}(\omega) E_i^{(loc)}(\omega) = \gamma^{(i)}(\omega) f_i(\omega) E_i(\omega) = \\ = \gamma^{(i)}(\omega) E_i(\omega) [\epsilon_i(\omega) + 2]/3, \quad \gamma^{(i)} = (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)^{(i)}/3$$

$$P_i(\omega) = N p_i(\omega) = [\epsilon_i(\omega) - 1] E_i(\omega) / 4\pi$$

$$\gamma^{(i)} = \frac{3(\epsilon_i - 1)}{4\pi N_i (\epsilon_i + 2)}$$

H.A.Lorentz, 1880

эксперимент

$$\frac{(\epsilon_i - 1)}{\rho_i (\epsilon_i + 2)} \approx const$$

—————>

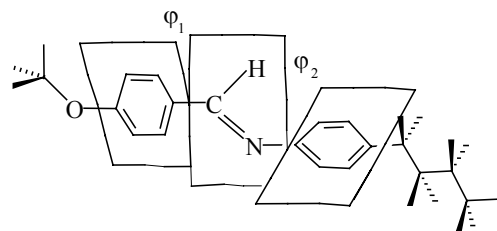
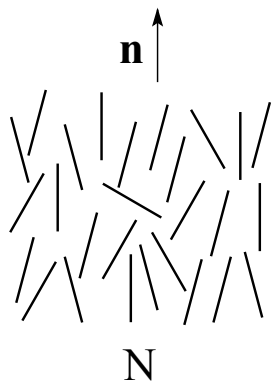
парадигма « $\gamma^{(i)} = const$ »

(оптика)

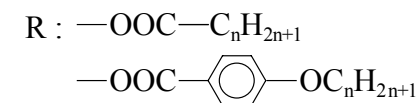
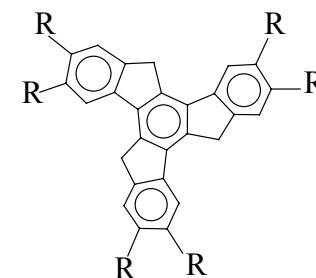
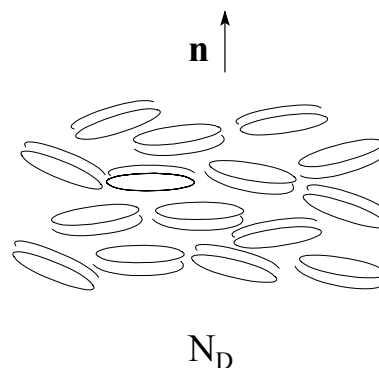
- изменение плотности $\rho_i \sim N_i$ (газы), $\epsilon_i \approx 1$, $(\epsilon_i - 1) \sim \rho_i$ ($a_m \ll R_{im}$, ММВ слабые, $t_{int} \ll t_{flight}$, возмущение γ_{qq} слабое)
- тепловое расширение жидкостей ($\Delta V/V$, $\Delta \rho_i/\rho_i \ll 1$)

Одноосные среды. Общая модель – нематические ЖК

каламитные



дискотические



Молекулы
и ММВ

- одноосные (свободное вращение вокруг продольной оси \mathbf{l}),
 $\gamma_{l,t}$ – среднее значение $\gamma = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$, анизотропия $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$
- $\gamma, \Delta\gamma \rightarrow$ притяжение ван-дер-ваальса (изотропное и анизотроп.)
- анизотропия формы молекулы \rightarrow стерическое отталкивание

следствия

- преимущ. параллельная ориентация молекулярных осей \mathbf{l}
- формирование директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ (неполярность)

Ближний
порядок

анизотропия поверхности $F(\mathbf{R})$, на которой $g_2(\mathbf{R}) = \text{const}$
 $N (N_D)$: $F(\mathbf{R})$ – вытянутый (сплюснутый) вдоль \mathbf{n} сфероид

Дальний
порядок

$$S = \langle 3\cos^2\theta_{ln} - 1 \rangle / 2$$

В.Н.Цветков, 1942

$$S_{ik}(\mathbf{r}) = S[3n_i(\mathbf{r})n_k(\mathbf{r}) - \delta_{ik}]/3$$

P.G. de Gennes, 1968

Нематики –
общая
модель
«soft matter»

- наличие дальнего ориентационного порядка молекул
- четкий смысл параметра порядка S (ясно: что, как и в какой степени упорядочено)
- возможность измерения S (оптика, спектроскопия, ЯМР, ...)
- широкий интервал изменения $S = 0.2 - 0.9$ в узком интервале доступных температур ($20 - 100^\circ \text{C}$)
- наличие фазового перехода нематик – изотроп. жидк. (N-I)

СВЯЗЬ ϵ_{jj} С γ_{qq}

в системе \mathbf{n}

$$P_j = \chi_j E_j = \sum_m p_j^{(m)} = N \langle \gamma_{jj} \rangle E_j^{(loc)} = N \langle \gamma_{jj} \rangle f_j E_j \equiv N \gamma_j f_j E_j$$

$$\epsilon_j - 1 = 4\pi N \gamma_j f_j, \quad \gamma_{\parallel} = \gamma + 2\Delta\gamma S/3, \quad \gamma_{\perp} = \gamma - \Delta\gamma S/3$$

$j = \parallel, \perp$

($\mathbf{E} \parallel, \perp \mathbf{n}$)

$f_j = 1 + L_j(\epsilon_j - 1)$ – компоненты тензора локального поля

L_j – компоненты тензора Лорентца ($\text{Sp}L = 1$)

Свойства ϵ_j

определяются свойствами молекул ($\gamma, \Delta\gamma$), их структурной упорядоченностью ($S, L_j \neq 1/3$), межмолек. взаимодей. ($L_j \neq 0$)

Ограничения на L_{jk}

- L_{jk} – симметричный тензор, L_{jk} – действительные, $\text{Sp}L = 1$, (Н.Мюллер, 1935 – ионные кристаллы; Н.Е.Д.Неугебауер, 1954 – молекул. кристаллы; А.Сауре, В.Маиер, 1961 – нематики N)
- Связь L_j с локальным порядком [анизотропией $F(\mathbf{R})$]
 $N (L_{\perp} > 1/3 > L_{\parallel})$ $N_D (L_{\perp} < 1/3 < L_{\parallel})$
- Анизотропия тензора L – мера локальной анизотропии нематика на мезоскопических масштабах $R_m < R \ll R_M$
(EMA, 1997)

Важность L_j

$$\varepsilon_j - 1 = 4\pi N \gamma_j f_j, \quad \gamma_{\parallel} = \gamma + 2\Delta\gamma S/3, \quad \gamma_{\perp} = \gamma - \Delta\gamma S/3$$
$$f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1), \text{ используемые значения } L_j \text{ определяют получаемые величины } \gamma_j (\gamma, \Delta\gamma)$$

М.Ворн, 1916 нематики

неучет структурной анизотропии: $L_j = 1/3$, $f_j(\omega) = [\varepsilon_j(\omega) + 2]/3$

$$\frac{(\varepsilon_i - 1)}{\rho_i(\varepsilon_i + 2)} \approx \frac{1}{3\rho} \left[\frac{\varepsilon_{\parallel} - 1}{\varepsilon_{\parallel} + 2} + 2 \frac{\varepsilon_{\perp} - 1}{\varepsilon_{\perp} + 2} \right] \approx const \longrightarrow \text{парадигма } \langle \gamma^{(i)} = \gamma = const \rangle$$

Следствия парадигмы « $\gamma^{(i)} = \gamma = \text{const}$ ». Искушения «простотой»

ОПЫТ $\frac{(\varepsilon_i - 1)}{\rho_i(\varepsilon_i + 2)} \approx \frac{\varepsilon - 1}{\rho(\varepsilon + 2)} \approx \text{const} \quad \varepsilon = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)/3 = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$

жидкости, расплавы, молекулярные кристаллы, ЖК

Искушение 1:

$$\gamma = \frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi N(\varepsilon + 2)} \equiv \gamma_H, \quad \text{S.V.Hendrics, M.E.Jefferson, 1933}$$

А.Эйнштейн–
В.Гейзенбергу:

«Смысл того, что наблюдается на опыте, определяет теория»
(Эмпирические корреляции, эмпирические обобщения – не физические законы! Их нельзя класть в основу уравнений)

Искушение 2:

формула

Вукса

$$f_j(\omega) = f_v = [\varepsilon(\omega) + 2]/3 \quad \text{M.Ф.Вукс, 1966 – молекул. кристаллы}$$

S.Chandrasekhar e.a., 1969, нематики

$$f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1) \rightarrow f_v, \quad \text{если } L_j^{(v)} = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon_j - 1)$$

$$N : \quad \varepsilon_{\perp} < \varepsilon < \varepsilon_{\parallel} \rightarrow L_{\perp}^{(v)} > 1/3 > L_{\parallel}^{(v)} \quad \text{правильные}$$

$$N_D : \quad \varepsilon_{\perp} > \varepsilon > \varepsilon_{\parallel} \rightarrow L_{\perp}^{(v)} < 1/3 < L_{\parallel}^{(v)} \quad \text{соотношения}$$

Нефизические
следствия
формулы
Вукса

- $L_j^{(v)} = [\varepsilon(\omega) - 1]/[\varepsilon_j(\omega) - 1] = L_j^{(v)}(\omega), \quad \text{Sp}L^{(v)} > 1$
- $S_{\text{opt}}, S_{\text{spectr}} < S_{\text{NMR}}$
- другие нефизические следствия из оптических и спектральных данных ЖК

(ЕМА, Эффекты локального поля в оптике ЖК, 1999)

Искушение 3:

$$\gamma^{(i)} = \gamma$$

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

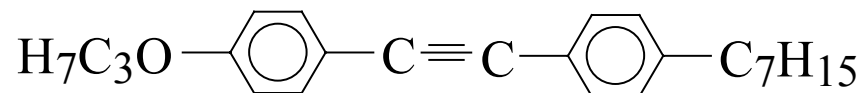
(уравнение Заупе-Майера-Нойгебауэра, 1961)

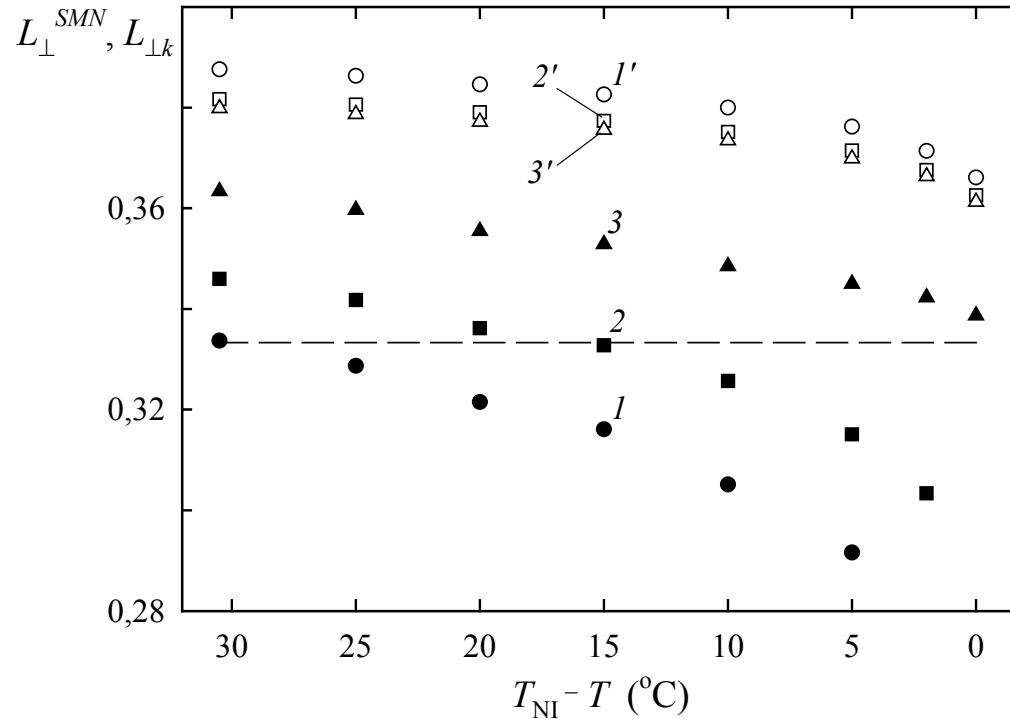
Нефизические
решения
уравнения
SMN

- немонотонность зависимостей $L_j(T)$, I.Haller, 1975
- $L_{\perp} < 1/3$, $L_j(\lambda)$, комплексные L_j
- другие нефизические следствия из оптических и спектральных данных ЖК (ЕМА, 1999)

Пример:

нематик





L_{\perp}^{SMN} (1 – 3), $L_{\perp k}(\Delta f = 0)$ (1' – 3') при $\lambda = 436$ (1), 546 (2), 644 нм (3)

Искушение 4:

$\gamma_H = \gamma$

$$\frac{3(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = \frac{1}{3} \left[\frac{\varepsilon_{\parallel} - 1}{1 + (1 - 2L_{\perp})(\varepsilon_{\parallel} - 1)} + \frac{2(\varepsilon_{\perp} - 1)}{1 + L_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - 1)} \right]$$

D.Krishnamurti e.a., 1975; R.G.Horn, 1978

- $L_{\perp}^{(H)} > 1/3 > L_{\parallel}^{(H)}$, однако $L_j^{(H)}(\lambda)$
- $S_{opt}, S_{spectr} < S_{NMR}$ и другие нефизические следствия

Итог:

Кто
виноват?

- Столетняя история безуспешных попыток определения компонент L_j или f_j в ЖК и других анизотропных молекулярных средах с использованием показателей преломления n_j (компонент ε_j) в рамках парадигмы « $\gamma = \text{const}$ ».
- Множество нефизических следствий из оптических и спектральных данных при использовании этой парадигмы.

Что делать?

(EMA, 2008)

- 1-й шаг Отказ от априорных предположений о ненаблюдаемой величине γ .
- 2-й шаг Использование безусловных ограничений на структурные характеристики ЖК (S, L_j) и получение отвечающих им ограничений на γ .
- 3-й шаг Получение точных уравнений для S, L_j без использ. приближений. Их решение с учетом ограничений на S, L_j даст ограничения на γ .
- 4-й шаг Развитие корректного метода определения L_j из данных по $n_j(\lambda)$

Ограничения
на L_k

- L_j – действительные, $\text{Sp}L = 1$, $L_j \neq L_j(\lambda)$
- Связь L_j с локальным порядком [анизотропией $F(\mathbf{R})$]
 $N(L_{\perp} > 1/3 > L_{\parallel})$ $N_D(L_{\perp} < 1/3 < L_{\parallel})$

$$\varepsilon_j - 1 = 4\pi N \gamma_j [1 + L_j(\varepsilon_j - 1)], \quad x_j = 4\pi N \gamma_j, \quad 1/x_j = L_j + (\varepsilon_j - 1)^{-1}$$

$$S > 0, \quad SpL = 1$$

$$\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2 \neq \varepsilon_3 \quad (x_1 + x_2 + x_3)(1/x_1 + 1/x_2 + 1/x_3) > 9$$

R1.

$$\gamma > \frac{9}{4\pi N} \sum_j \frac{\varepsilon_j + 2}{\varepsilon_j - 1}$$

- наличие дальнего порядка молекул в оптически двуосной среде (кристалл, ЖК) налагает ограничение снизу на среднее значение γ
- критерий адекватности теоретических расчетов γ (*ab initio*)

$$\varepsilon_{\parallel} \neq \varepsilon_{\perp}, \quad C = \frac{\varepsilon - 1}{\rho(\varepsilon + 2)}, \quad C_i = \frac{(\varepsilon_i - 1)}{\rho_i(\varepsilon_i + 2)}, \quad r = \frac{C}{C_i}, \quad Q = \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{\varepsilon - 1}$$

R1.

$$\gamma > \frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi N r_1 (\varepsilon + 2)}, \quad \frac{\gamma}{\gamma^{(i)}} > \frac{r}{r_1}, \quad r_1 = 1 + \frac{6Q^2}{(\varepsilon + 2)(3 - Q)(3 + 2Q)}$$

Пример:

нематик $\left[\text{H}_{2n+1}\text{C}_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} \right]_2$ ЕМА, В.М.Муратов, В.Г.Румянцев, 1985

во всем интервале мезофазы (20 – 90 °C) $r/r_1 > 1 \rightarrow \gamma > \gamma^{(i)}$

Уравнение

на L_j

2 уравнения: $\varepsilon_j - 1 = 4\pi N\gamma(1 + a_j q)[1 + L_j(\varepsilon_j - 1)]$, ($a_{\parallel} = 2$, $a_{\perp} = -1$)

2 неизвестных: $q = S\Delta\gamma/3\gamma$, L_{\perp} ($L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$, γ как параметр)

исключаем $q \rightarrow$ получаем уравнение на $L_{\perp} \rightarrow$ его решение

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

$$b = \frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi N\gamma(\varepsilon + 2)} - r_0, \quad b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1 \left(\frac{6 + Q}{Q} \right)^2, \quad r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\varepsilon - 1)}{3(3 + Q)(\varepsilon + 2)}$$

- $L_{\perp k} = L_{\perp}(b = 0) = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$

R1. • L_{\perp} действительные при $b_1 > b$, $\gamma / \gamma^{(i)} > r / r_1$ (дальний порядок)

R2. • $L_{\perp} > 1/3$, $\gamma / \gamma^{(i)} > r / r_2$ (локальная анизотропия)

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

- $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp} = (L_{\perp k} - L_{\perp})(\varepsilon - 1)(3 + Q)$

R3. • $L_{\perp} > L_{\perp k}$, $\Delta f < 0$, $\gamma / \gamma^{(i)} > r / r_0$ (анизотропия ММВ)

Иерархия
ограничений

$$r_1 > r_2 > 1 > r_0 \rightarrow \gamma / \gamma^{(i)} > r / r_0 > r / r_2 > r / r_1$$

Метод взаимосогласованного определения L_{\perp} и γ (ЕМА, 2008)

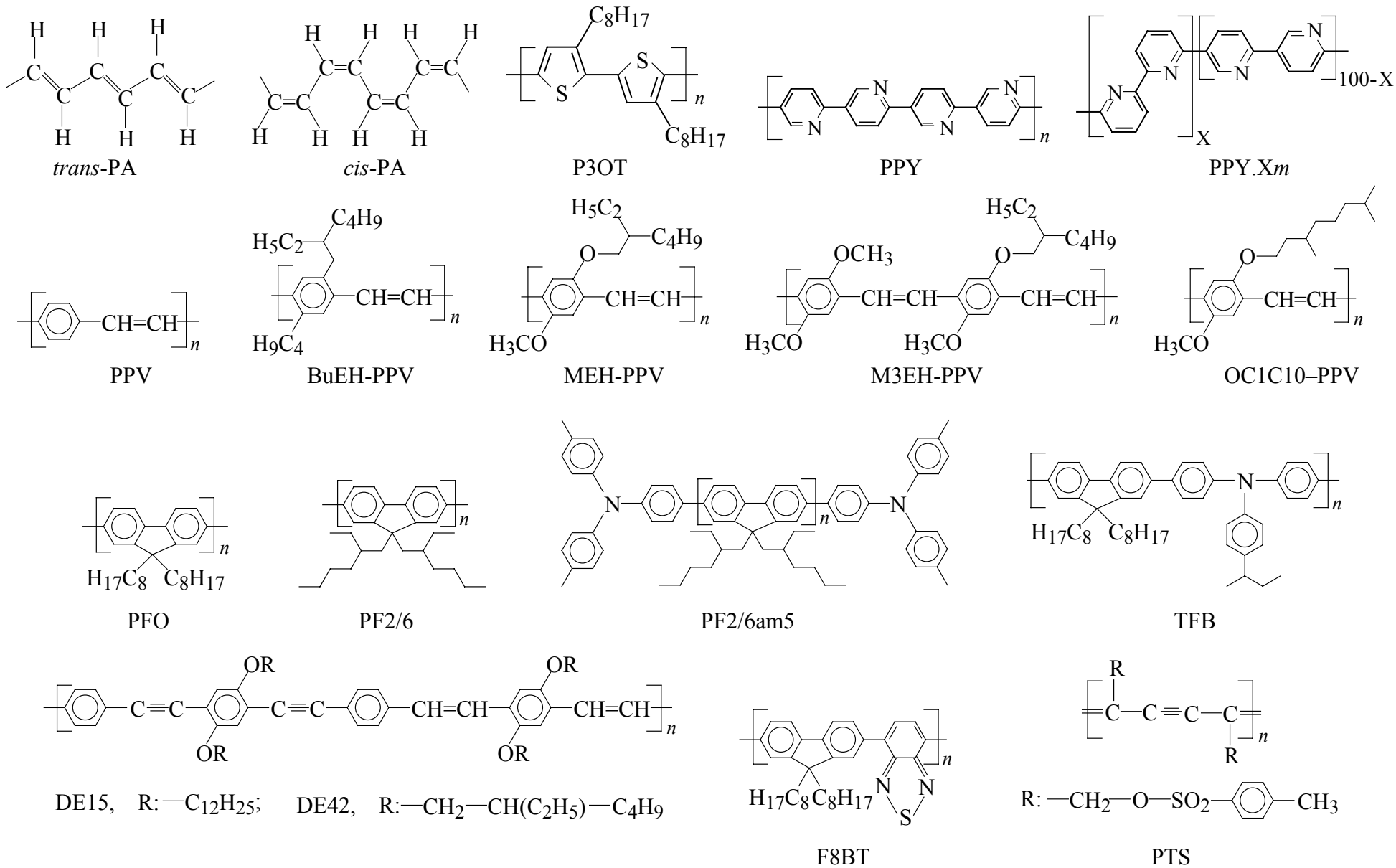
$L_j \neq L_j(\lambda)$

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

- $b = \frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi N\gamma(\varepsilon + 2)} - r_0$, $b(\lambda, T)$ зависит от неизвестной функции $\gamma(\lambda, T)$
- имеем значения $n_j(\lambda_i, T)$ для дискретного набора $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p\}$ в видимой области прозрачности при каждом значении T
- аппроксимируем $b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m$
- при фиксиров. T имеем систему $m + 2 = p$ уравнений $L_{\perp} = \dots$ (при $\lambda = \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$) и $(m + 2)$ неизвестных $(L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m)$
- Решение системы дает значения $L_{\perp}^{(m)}(T)$, $b(\lambda, T)$ и $\gamma = \gamma_H / (b + r_0)$
- Критерий адекватности степени m для полинома $b(\lambda)$: согласие значений $L_{\perp}^{(m)}$ и $\langle L_{\perp}^{(m-1)} \rangle$.
- Точность $L_{\perp}^{(m)}$ (до 10^{-5}) и γ определяется точностью $n_j(\lambda)$
- Изучение слабого изменения γ при изменениях структуры среды

Одноосные молекулярные пленки разного оптического знака

Оптический знак пленки	<ul style="list-style-type: none"> • (+) $\Delta n \sim S\Delta\gamma > 0$ (S, $\Delta\gamma > 0$; S, $\Delta\gamma < 0$) 	<ul style="list-style-type: none"> • (–) $\Delta n < 0$ (S > 0, $\Delta\gamma < 0$; S < 0, $\Delta\gamma > 0$)
	<ul style="list-style-type: none"> (+) • нематики (фаза N, переход N–I) (+) • холестерики (фаза Ch, переходы I–Ch–SmA) (+) • смектики A, B (фазы SmA и SmB, переходы I–SmA, I–SmA–SmB, I–SmB) 	
нанообъект	<ul style="list-style-type: none"> (+) • смектики A (свободно подвешенные пленки, $d > 100$ нм) 	
нанообъект	<ul style="list-style-type: none"> (+) • пленки Лэнгмюра-Блоджетт ($d = 3 - 100$ нм) 	
нанообъект	<ul style="list-style-type: none"> (+) • биомембраны (бислойные $d = 5$ нм) 	
	<ul style="list-style-type: none"> (+,–) • ЖК-полимеры гребнеобразные ($d < 1$ мкм) (+,–) • полимеры непроводящие ($d = 1$ мкм) 	
нанообъект	<ul style="list-style-type: none"> (+,–) • сопряженные (проводящие) полимеры ($d = 30$ нм – 5 мкм) (+,–) • биополимеры: полипептиды, ДНК ($d = 2-4$ мкм) 	
нанообъект	<ul style="list-style-type: none"> (–) • колоночные дискотики $Col_{h(o,d)}$ ($d = 150$ нм) 	



Мономеры для некоторых исследованных сопряженных полимеров

Свойства L

• (-) $\Delta n < 0$

$L_{\perp} < L_{\perp k}(\lambda) < 1/3$

$L_{\perp} < \eta < 1/3$

$L_{\perp} \rightarrow 1/3$ при $\eta \rightarrow 1/3$, $A = (L_{\perp} - 1/3)/(\eta - 1/3) = \text{const} > 1$

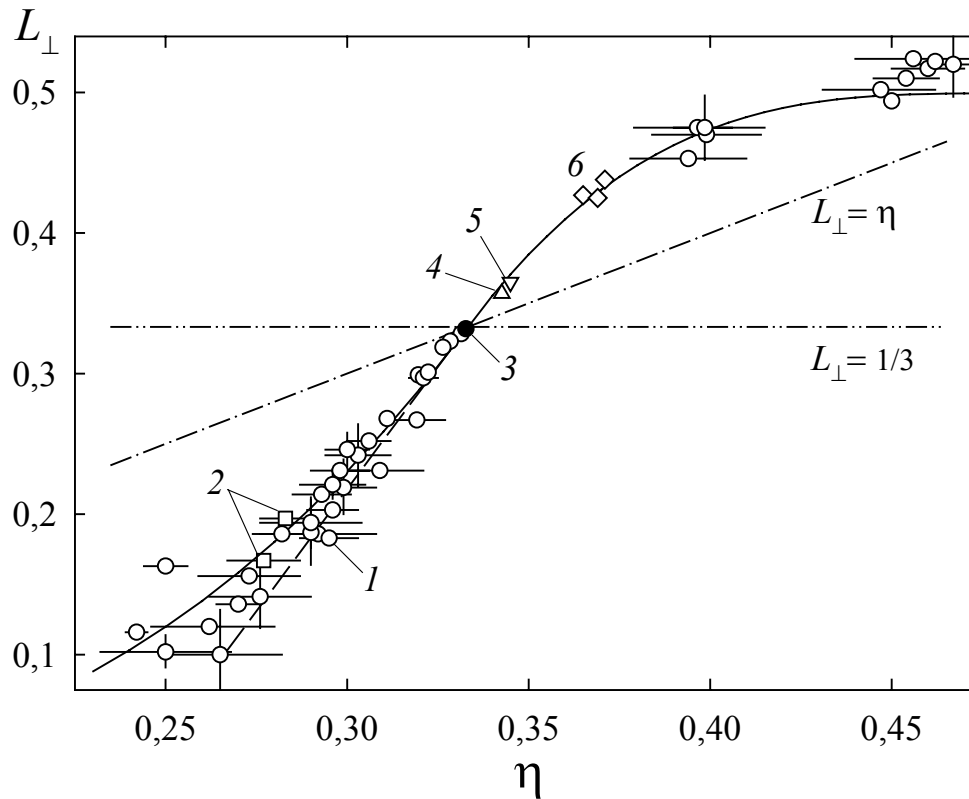
• (+) $\Delta n > 0$

$L_{\perp} > L_{\perp k}(\lambda) > 1/3$

$L_{\perp} > \eta > 1/3$

$L_{\perp}(\eta)$, $\eta = \langle L_{\perp k} \rangle \lambda$

изотропизация



ЕМА, ФТТ, N9, 2011

1 – пленки сопряженных полимеров, 2 – колоночные дискотики $\text{Col}_{h(o,d)}$, 3 – пленка несопряженного полимера PVA, 4 – пленка Лэнгмюра-Блоджетт арахидата кадмия, 5 – фаза SmA эфиров холестерина, 6 – свободно-подвешенные пленки SmA, сплошная линия – теория.

Свойства f

$$\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp}$$

$$\gamma = \gamma_H / (b + r_0)$$

изотропизация

$$\bullet (-) \Delta n < 0$$

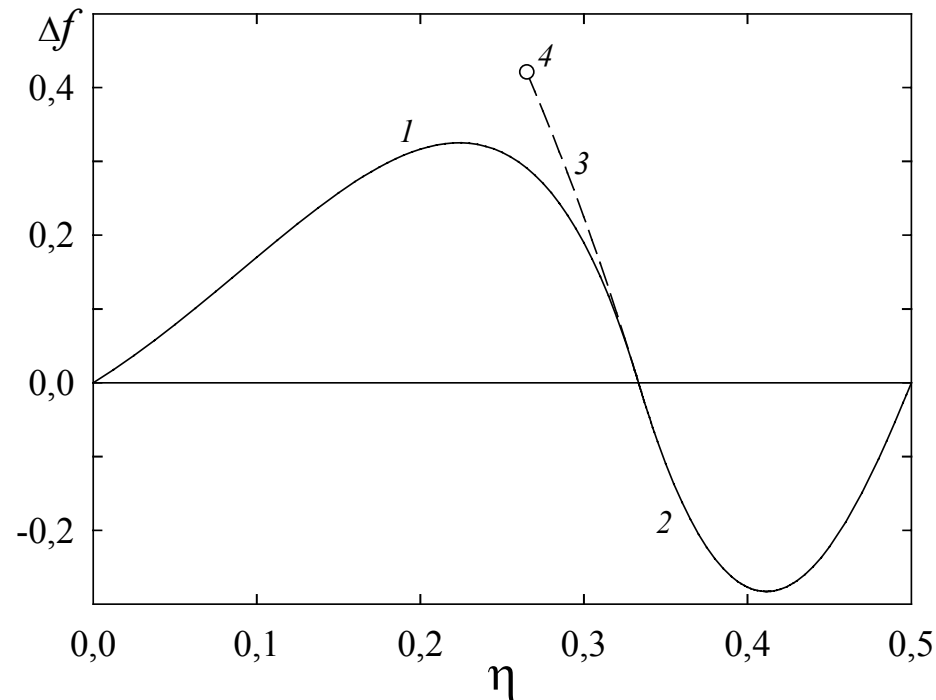
$$\Delta f > 0, b < 0$$

$$\bullet (+) \Delta n > 0$$

$$\Delta f, b < 0$$

$$\gamma > \frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi N(\varepsilon + 2)} \equiv \gamma_H$$

$\Delta f(\eta) \rightarrow 0$ при $\eta \rightarrow 0, 1/3, 1/2$ ($\eta = 0$ и $1/2$ недостижимы)



ЕМА, ФТТ, N9, 2011

$\eta \rightarrow 0$: двумерная проводимость в плоскости пленки, $L_{\perp} \rightarrow 0, L_{\parallel} \rightarrow 1, \varepsilon_{\parallel} \rightarrow 1$

$\eta \rightarrow 1/3$: $\Delta\gamma, \Delta n \rightarrow 0, S = \text{const}$ (изменение электронной структуры молекул)

$\eta \rightarrow 1/2$: одномерная проводимость вдоль \mathbf{n} , $L_{\perp} \rightarrow 1/2, L_{\parallel} \rightarrow 0, \varepsilon_{\perp} \rightarrow 1$

Зависимость

$\gamma(S)$

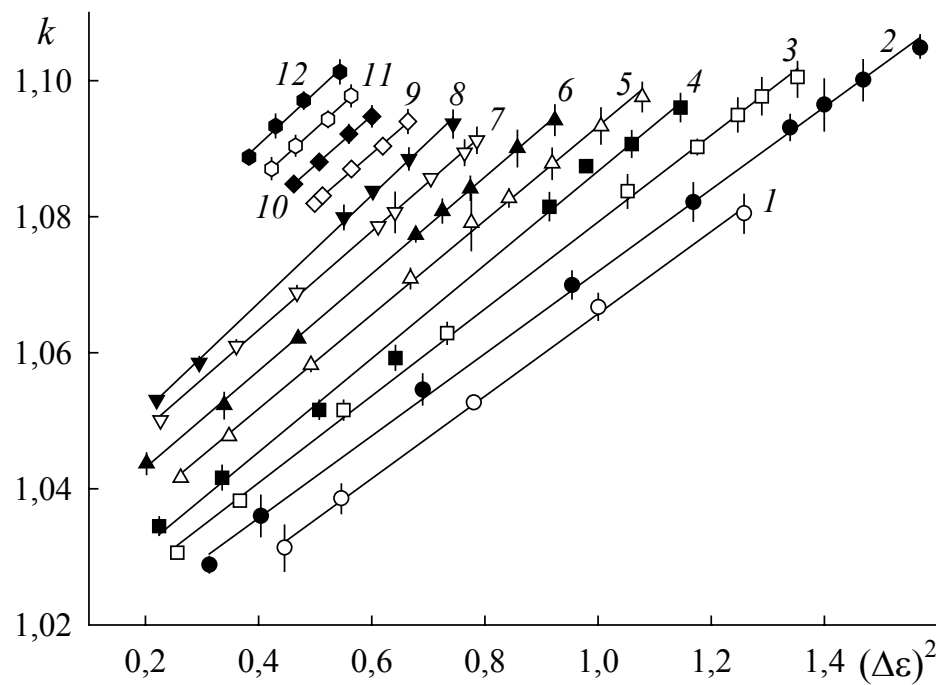
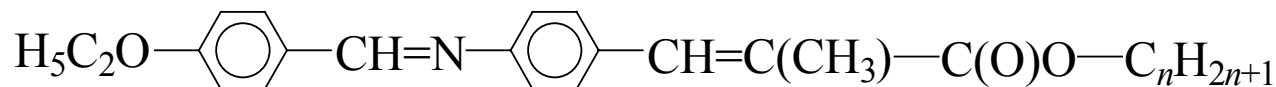
$\gamma = (\text{Sp } \gamma_{rq})/3$ – инвариант тензора γ_{rq}

$\gamma = \gamma(I_1, I_2, I_3)$, I_{1-3} – инварианты тензора $S_{ik} = S(3n_i n_k - \delta_{ik})/3$

$$I_1 = \text{Sp} \mathbf{S} = 0, \quad I_2 = \text{Sp} \mathbf{S}^2 \sim S^2, \quad I_3 = \text{Sp} \mathbf{S}^3 \sim S^3$$

$$\gamma = g_0 + g_2 S^2, \quad \gamma = \gamma_H / (b + r_0), \quad \gamma_H \neq \gamma_H(T), \quad \Delta \varepsilon \sim S$$

$$k = \gamma / \gamma_H = k_0 + k_2 (\Delta \varepsilon)^2$$



ЕМА, ЖФХ, N5, 2012

«Правы все, но не всегда»

М.Ворн, 1916 $L_j = 1/3, \quad f_j(\omega) = [\varepsilon_j(\omega) + 2]/3$ (используются до сих пор)
 нематерики

$$C_i \equiv \frac{(\varepsilon_i - 1)}{\rho_i(\varepsilon_i + 2)} \approx \frac{1}{3\rho} \left[\frac{\varepsilon_{\parallel} - 1}{\varepsilon_{\parallel} + 2} + 2 \frac{\varepsilon_{\perp} - 1}{\varepsilon_{\perp} + 2} \right] \equiv C_B \approx const \rightarrow \text{парадигма } \langle \gamma^{(i)} = \gamma = const \rangle$$

$$C = \frac{\varepsilon - 1}{\rho(\varepsilon + 2)}, \quad r = \frac{C}{C_i} > \frac{C_B}{C_i} > \frac{r}{r_1}$$

Равенство $C_i = C_B(\lambda, T)$ возможно при $r_1(\lambda, T) > r(\lambda, T) > 1$
 для некоторых ЖК в изолированных точках (λ, T) ,
 однако $C_B(\lambda, T)$ не связано с γ

Эйнштейн–Гейзенбергу: «Смысл того, что наблюдается на опыте, определяет теория»

ОПЫТ: $\frac{\varepsilon - 1}{N(\varepsilon + 2)} \approx const$ теория: $\frac{\varepsilon - 1}{N(\varepsilon + 2)} = \frac{4\pi}{3} \gamma(b + r_0) = \gamma(T, S)F(T, S)$

$$\gamma(T, S)F(T, S) \approx const$$

Новая парадигма физики, химии и биологии анизотропных молекулярных ансамблей

- Анизотропный молекулярный ансамбль – нелинейная система взаимодействующих молекул. Нелинейность: $\varepsilon_j(f_j(\varepsilon_j))$, $\gamma_j(\text{MMB}(\gamma_j))$, $\gamma_j(S(\gamma_j))$, $S(\gamma_j(S))$.
- Свойства системы (дальний ориентационный порядок, анизотропия ближнего координационного окружения молекул, ММВ) налагают ограничения на свойства молекул, определяя механизм «отбора» этих свойств, совместимых со свойствами ансамбля, и направление эволюции этих свойств.
- Эти ограничения можно количественно оценивать и контролировать в природных и искусственных молекулярных ансамблях, использовать в качестве критерия адекватности теоретических расчетов молекулярных свойств в таких ансамблях.
- Этими ограничениями можно управлять, изменяя характер (нематический, смектический, гексатический) и степень упорядоченности молекул, тем самым определяя эволюцию свойств молекул в нужном направлении.
- Определение компонент L_j, f_j с использованием зависимостей $n_j(\lambda)$ без априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных параметрах дает объективную информацию о свойствах молекул и свойствах ансамбля.

Литература (в порядке цитирования)

1. Т.Кун, Структура научных революций. – М.: Изд. АСТ, 2002. – 608 с.
2. М.Борн, Оптика. – Харьков–Киев: ОНТИ, 1937. – 795 с.
3. V.N.Zwetkoff, Uber die Molekularordnung in der anisotrop-flussigen Phase // Acta Physicochim. USSR. – 1942. – В. 116, Н. 1–3. – S. 132–147.
4. П.Ж. Де Жен, Физика жидких кристаллов. – М.: Наука, 1977. – 400 с.
5. H.Mueller, Theory of the photoelastic effect of cubic crystals // Phys. Rev. – 1935. – V. 47, N 6. – P. 947–957.
6. H.E.J.Neugebauer, Clausius-Mossotti equation for certain types of anisotropic crystals // Canad. J. Phys. – 1954. – V. 32, N 1. – P. 1–8.
7. A.Saue, W.Maier, Methoden zur bestimmung des ordnungsgrades nematischer kristallin-fflussiger schihten // Z. Naturforsch. – 1961. – В. 16а, Н. 4. – S. 816–824.
8. Е.М.Аверьянов, Проявление различия локальной симметрии каламитных и дискоидных нематиков в их спектральных свойствах // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 66, № 12. – С. 805–810.
9. M.Born, Uber anisotrope Flussigkeiten. Versuch einer Theorie der flussigen Kristalle und des electrischen Kerr-Effekts in Flussigkeiten // Sitz. Phys. – Math. – 1916. – В. 25, Н. 5. – S. 614–650.
10. S.V.Hendricks, M.E.Jefferson, On the optical anisotropy of molecular crystals. I. Experimantal // J. Opt. Soc. Am. – 1933. – N. 23, N 9. – P. 299–307.
11. М.Ф.Вукс, Определение оптической анизотропии молекул ароматических соединений из двойного лучепреломления кристаллов // Опт. спектр. – 1966. – Т. 20, N 4. – С. 644–651.
12. S.Chandrasekhar, N.V.Madhusudana, Orientational order in p-azoxyanisole, p-azoxyphenetole and their mixtures in the nematic phase // J. de Phys. Colloq. C4. – 1969. – V. 30, N 11 – 12. – P. 24–27.
13. I.Haller, Thermodynamic and static properties of liquid crystals // Progr. Solid St. Chem. – 1975. – V. 10, N 2. – P. 103–118.
14. D.Krishnamurti, H.S.Subramhanyam, Polarization field and molecular order in smectic liquid crystals // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1975. – V. 31, N 1–2. – P. 153–159.
15. R.G.Horn, Refractive indices and order parameters of two liquid crystals // J. de Phys. – 1978. – V. 39, N 1. – P.105–107.
16. Е.М.Аверьянов, Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 552 с.
17. Е.М.Аверьянов, Нелинейная связь средней поляризуемости молекул γ с анизотропией локального поля в жидком кристалле и смена парадигмы « $\gamma = \text{const}$ » // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87, № 5. – С. 306–310.
18. Е.М.Аверьянов, Анизотропия локального поля и дисперсия показателей преломления в односных жидких кристаллах // Жидкие крист. и их практ. исполъз. – 2008. – № 4. – С. 26–35.

19. Е.М.Аверьянов, Дальний ориентационный порядок, анизотропия локального поля и средняя поляризуемость молекул в жидких кристаллах // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 135, № 1. – С. 194–204.
20. Е.М.Аверьянов, Анизотропия локального поля в холестерических жидких кристаллах // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89, № 7. – С. 381–384.
21. Е.М.Аверьянов, Особенности локального поля световой волны в холестерических жидких кристаллах // Жидкие крист. и их практ. использ. – 2009. – № 2. – С. 21–30.
22. Е.М.Аверьянов, Анизотропия локального поля световой волны в холестерических жидких кристаллах // ЖФХ. – 2010. – Т. 84, № 5. – С. 985–990.
23. Е.М.Аверьянов, Анизотропия локального поля световой волны в квазидвумерных объектах «мягкой материи» // ЖЭТФ. – 2010. – Т. 137, № 4. – С. 705–720.
24. Е.М.Аверьянов, Зависимость молекулярной поляризуемости от ориентационной упорядоченности нематических жидких кристаллов // ЖФХ. – 2010. – Т. 84, № 10. – С. 1817–1825.
25. Е.М.Аверьянов, Анизотропия локального поля в сопряженных полимерах // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 91, № 9. – С. 501–505.
26. Е.М.Аверьянов, Анизотропия локального поля в анизотропных пленках сопряженных полимеров // ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 9. – С. 1832–840.
27. Е.М.Аверьянов, Анизотропия локального поля в пленках Лэнгмюра-Блоджетт арахидата кадмия // ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 12. – С. 2368–2370.
28. Е.М.Аверьянов, Локальное поле и поляризуемость биомолекул в анизотропных средах // Жидкие крист. и их практ. использ. – 2011. – № 4. – С. 59–68.
29. Е.М.Аверьянов, Ориентационный порядок и эволюция свойств биомолекул в анизотропных средах // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 95, № 1. – С. 55–58.
30. Е.М.Аверьянов, Изменение средней поляризуемости молекул и анизотропии тензора Лорентца при фазовом переходе нематик – смектик-А и в гомологическом ряду // ЖФХ. – 2012. – Т. 86, № 5. – С. 810–818.