

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

532.78

## ГОЛУБАЯ ФАЗА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

*В. А. Беляков, В. Е. Дмитриенко*

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	369
2. Ранние исследования голубой фазы . . . . .	370
а) О природе голубой фазы . . . . .	373
б) Экспериментальные исследования голубой фазы . . . . .	374
в) Теоретические результаты . . . . .	378
3. Теоретические представления о голубой фазе . . . . .	379
а) Тензор диэлектрической проницаемости и параметр порядка . . . . .	379
б) Симметричные ограничения на параметр порядка . . . . .	381
в) Фазовые переходы (теория Ландау) . . . . .	387
г) Дисклинационная теория . . . . .	393
4. Оптические свойства . . . . .	396
а) Кинематическая теория . . . . .	396
б) Оптика совершенных образцов . . . . .	400
в) Предпереходные явления в изотропной фазе . . . . .	404
5. Структурные исследования голубой фазы . . . . .	406
а) Оптический структурный анализ . . . . .	406
б) Поляризационные измерения и фазовая проблема . . . . .	408
в) Результаты структурных исследований . . . . .	409
6. Заключение . . . . .	411
Список литературы . . . . .	413

«Жидкие кристаллы прекрасны и таинственны. Меня очаровывает в них и то, и другое».

П. д е Ж е н «Физика жидких кристаллов»

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальнейших и интенсивно исследуемых вопросов в физике жидких кристаллов в настоящее время является так называемая голубая фаза холестерических жидких кристаллов. Ее загадочные физические свойства ставили в тупик исследователей почти сто лет, с момента открытия Рейнитцером в 1888 г. жидких кристаллов \*). Более того, подвергался сомнению даже факт существования голубой фазы как равновесного термодинамического состояния. За последние несколько лет произошел качественный скачок в уровне понимания физической сущности голубой фазы и методике ее исследований. Можно считать, что в общих чертах природа голубой фазы выяснена, столетняя загадка разрешена, и перед исследователями теперь стоит задача выяснения конкретных (впрочем, весьма многочисленных) воп-

\*) Существуют указания на то (см. статью Штегемейера и Бергмана в 4), что впервые голубую фазу наблюдал Рейнитцер.

росов структуры, термодинамики, оптики голубой фазы и т. д. Как нередко бывает, действительность оказалась богаче первоначальных представлений о голубой фазе, а значимость ее исследований гораздо шире проблемы собственно жидких кристаллов. Так, в частности, оказалось, что существует не одна, а по крайней мере три разновидности голубой фазы, а фазовые переходы между ними интересны с точки зрения физики фазовых переходов вообще и проблемы плавления особенно.

Для жидких кристаллов вообще характерно огромное разнообразие фаз и соответственно фазовых переходов между ними<sup>1-3</sup>. Поэтому жидкие кристаллы являются как удобным объектом для экспериментального изучения фазовых переходов, так и своеобразным полигоном для испытания различных подходов, используемых в теории фазовых переходов (в твердых телах, двумерных системах и т. д.). Голубая фаза, которой посвящен настоящий обзор, является прекрасной иллюстрацией этого общего утверждения.

Кратко о физических свойствах голубой фазы<sup>4</sup>. Она наблюдается для некоторых холестерических жидких кристаллов в узком температурном интервале порядка  $1 \div 0,1^\circ$  между изотропной жидкостью и холестерической фазой. Как известно<sup>1-6</sup>, в холестерической фазе направление преимущественной ориентации молекул изменяется вдоль некоторой оси, так что образуется одномерная геликоидальная структура. В отличие от этого, в голубой фазе тензорный параметр порядка, характеризующий корреляцию в ориентации молекул, обладает пространственной трехмерной периодичностью, причем, как и в холестериках, период оказывается порядка длины волны света. Это приводит к необычным и на первый взгляд противоречивым оптическим свойствам голубой фазы: оптической изотропии и гигантской оптической активности, селективному рассеянию и сложным поляризационным характеристикам рассеяния. Фазовые переходы из голубой фазы (голубых фаз) в соседствующие с ней фазовые состояния являются слабыми переходами I рода, а возможно, в некоторых случаях переходами II рода.

Предлагаемый обзор суммирует и обобщает результаты исследований голубой фазы в свете последних теоретических и экспериментальных достижений, приведших к качественному скачку в развитии представлений об этом «деликатно» организованном фазовом состоянии вещества.

## 2. РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОЛУБОЙ ФАЗЫ \*

Еще в начале века Леман обнаружил, что в узком температурном интервале (порядка  $1^\circ\text{C}$ ) вблизи точки перехода изотропная жидкость — холестерик некоторые вещества обладают промежуточной фазой, отличной от изотропной жидкости и от холестерической фазы<sup>7</sup>. Впоследствии наблюдения Лемана подтверждали многие исследователи<sup>8-20</sup> и, в частности, Грей<sup>8</sup>, который дал название этому промежуточному состоянию — голубая фаза. Эту фазу оказалось легче наблюдать при понижении температуры, т. е. двигаясь от изотропной жидкости. Экспериментально установлено, что для голубой фазы: 1) существует селективное рассеяние света в видимой части спектра (рис. 1), в связи с чем эта фаза представляется окрашенной в голубой цвет, откуда и произошло ее название (во многих случаях в ней видны окрашенные «пластиночки»); 2) проявляется сильное и зависящее от длины волны вращение плоскости поляризации света<sup>21</sup>; 3) отсутствует линейное двупреломление — она оптически изотропна<sup>14</sup> (рис. 2); 4) фазовый переход из изотропной жидкости в голубую фазу термодинамически, по экспериментально наблюдаемым проявлениям, аналогичен переходу изотропная жидкость — холестерик<sup>20,22</sup>, о чем свидетельствуют аномалии в теплоемкости, которые оказываются одного порядка для обоих случаев; 5) переход холестерик — голубая фаза (наб-

\* ) Более подробное изложение результатов ранних исследований можно найти в работе<sup>4</sup> (см. также<sup>9</sup>).

людаемый при повышении температуры) характеризуется слабой тепловой аномалией<sup>20,22</sup>; 6) спектры ЯМР показывают, что в голубой фазе существует дальнейшее ориентационное упорядочение, и спектры ЯМР отличны как от спектра изотропной жидкости, так и от спектров холестерической фазы<sup>23</sup>; 7) отмечается отличие в динамике предпереходных флуктуаций изотропной

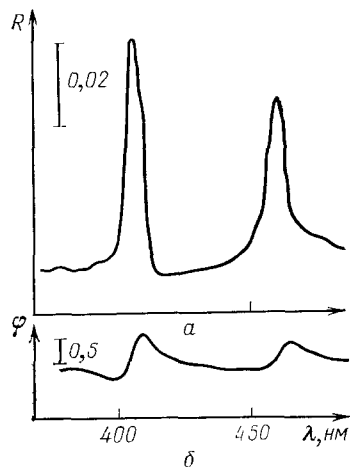


Рис. 1. Зависимость от длины волны селективного отражения (а) и вращения плоскости поляризации света (б) холестерилпеларгоната при температуре перехода 91,35 °С из голубой фазы I в голубую фазу II<sup>21</sup>.

Толщины образцов 25 и 12 мкм соответственно

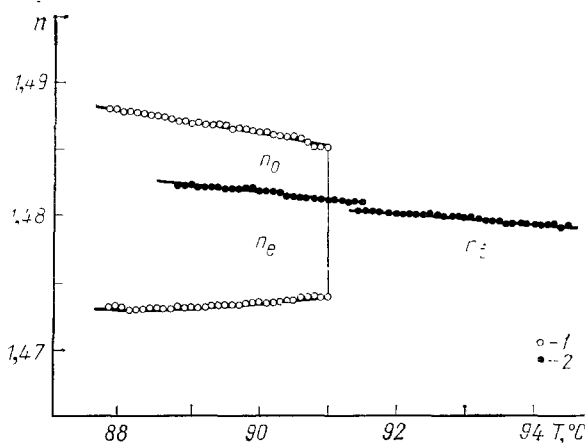


Рис. 2. Температурная зависимость показателей преломления холестерилмиристеата на длине волны 589 нм<sup>31</sup>.

$n_1$  — изотропная и голубая фазы,  $n_o$  и  $n_e$  — холестерическая фаза. 1 — нагревание, 2 — охлаждение

фазы для жидких кристаллов, в которых переход осуществляется в голубую фазу, от случаев, в которых осуществляется переход непосредственно в холестерик, минуя голубую фазу<sup>24,25</sup>.

Изложенные факты позволяют считать твердо установленным высказанное еще Леманом<sup>7</sup> предположение, что голубая фаза представляет собой новую разновидность жидких кристаллов и не является просто специфической текстурой холестериков<sup>8</sup>. То, что потребовалось столь долгое время для признания голубой фазы как самостоятельного фазового состояния жидких кристаллов, является следствием необычных физических свойств этого состояния, в частности того, что оно термодинамически стабильно в очень узком температурном интервале, однако может быть переохлаждено на несколько градусов ниже температуры фазового перехода. Более того, калориметрические<sup>20,22</sup> и оптические<sup>26,27</sup> измерения показали, что в пределах этого узкого интервала термодинамической устойчивости осуществляется фазовый переход между двумя или даже тремя различными и термодинамически устойчивыми фазами (их называют ВР I, ВР II и ВР III).

Первый четкий эксперимент, показывающий справедливость представления о голубой фазе как термодинамически устойчивой самостоятельной фазе, был выполнен в 1975 г. Армитажем и Прайсом<sup>20</sup>. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 3) они получили конечное значение скачка энтальпии в точке перехода холестерическая структура — голубая фаза. Были и более ранние калориметрические измерения, указывающие на возможность фазового перехода, предшествующего переходу изотропной жидкости в холестерик<sup>13, 28</sup>. Но авторы этих работ не интерпретировали полученные результаты как свидетельства перехода в голубую фазу.

Кроме всего прочего, Армитаж и Прайс обнаружили очень маленькое изменение плотности (всего около 0,004%) в точке перехода холестерическая текстура — голубая фаза.

Эти результаты, с одной стороны, подтверждали существование термодинамически устойчивой голубой фазы с очень малым ( $\sim 1$  К) температурным интервалом устойчивости, а с другой стороны, они указывали на то, что переход холестерик — голубая фаза первого рода, так как наблюдалась разрывность свойств. Однако из-за малости скачков следовало, что структуры

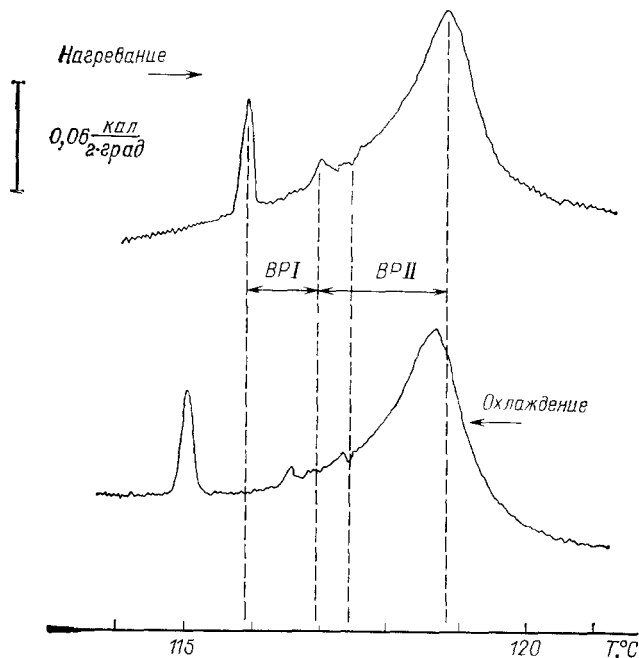


Рис. 3. Термограммы переходов холестерик — голубые фазы — изотропная жидкость (ДСК: 0,62 °С/мин)<sup>53</sup>

соседствующих фаз не должны отличаться друг от друга очень сильно. Вопрос же о характере молекулярного упорядочения в голубой фазе оставался тогда открытым.

Усложняющим подход к решению структурных вопросов голубой фазы был наблюдательный факт, состоящий в оптической изотропии голубой фазы (см. рис. 2). Этот факт качественно продемонстрировала работа Заупе<sup>14</sup>. Ранние количественные измерения показателя преломления выполнили Пельцль, Закман<sup>29</sup> и Демус с сотрудниками<sup>30</sup>.

Штегемейер, Бергман и др.<sup>21,31</sup> исследовали селективное отражение света в голубой фазе и показали, что его характер очень похож на селективное отражение в холестерике (см. рис. 1). А именно, селективное (по частоте) отражение так же, как в холестерике, при нормальном падении испытывает свет только одной определенной круговой поляризации. Свет противоположной круговой поляризации селективного отражения не испытывает. При наклонном падении длина волны селективного отражения уменьшается. С понижением температуры длина волны селективного отражения света во всем интервале существования голубой фазы возрастает, а при некоторой температуре, соответствующей переходу между разновидностями голубой фазы, испытывает скачок.

Наблюдалось также и некоторое отличие селективного рассеяния в голубой фазе от селективного рассеяния в холестерике (см. рис. 1). Существова-

ла не одна, как в холестерике, а две частотные области сильного отражения. Характерно, что длина волны селективного отражения в наименьшем наблюдаемом порядке всегда оказалась больше длины волны селективного отражения в холестерике.

Аналогию с холестериком проявляла и частотная зависимость вращения плоскости поляризации света. Так же, как в холестерике, наблюдалась высокая оптическая активность, причем направленные вращения плоскости поляризации зависело от частоты света (см. рис. 1). По разные стороны от области селективного отражения направление вращения было противоположным, а для некоторой частоты в области селективного отражения вращение обращалось в нуль, т. е. наблюдалась точка инверсии знака вращения. В голубой фазе, в отличие от холестерика, могло наблюдаться несколько точек инверсии.

В связи со сложностями экспериментального исследования голубой фазы, обусловленными, в частности, узким температурным интервалом ее существования, результаты первых исследований часто носили качественный характер. Тем не менее уже в 70-е годы появились указания на полиморфизм голубой фазы, т. е. на то, что в названном узком температурном интервале исследователь может иметь дело не с одной, а с несколькими модификациями голубой фазы. Об этом свидетельствовали как результаты оптических и калориметрических исследований<sup>4</sup>, так и ЯМР<sup>32</sup> (рис. 4).

#### а) О природе голубой фазы

Характер молекулярного упорядочения в голубой фазе нельзя считать окончательно установленным, и обсуждается несколько возможностей, однако проводимые в настоящее время интенсивные экспериментальные и теоретические исследования дают основание надеяться, что в ближайшее время загадка голубой фазы будет окончательно решена. Здесь же стоит подчеркнуть, что независимо от того, какая (или какие) из обсуждаемых возможностей структуры голубой фазы реализуется в природе, голубая фаза дает пример необычно интересного и весьма сложного структурного состояния, изучение физики которого интересно с самых общих позиций, и значение получаемых здесь результатов оказывается шире собственно проблемы жидких кристаллов как таковой.

Возможная структура голубой фазы была предложена еще в 1969 г. Заупе<sup>14</sup> (рис. 5). Основываясь на наблюдаемой оптической изотропии, он предположил, что в голубой фазе реализуется объемно центрированная кубическая решетка точечных дефектов в ориентации директора, и, исключая непосредственную окрестность этих дефектов, локальная конфигурация директора подобна конфигурации в обычной холестерической фазе. Однако,

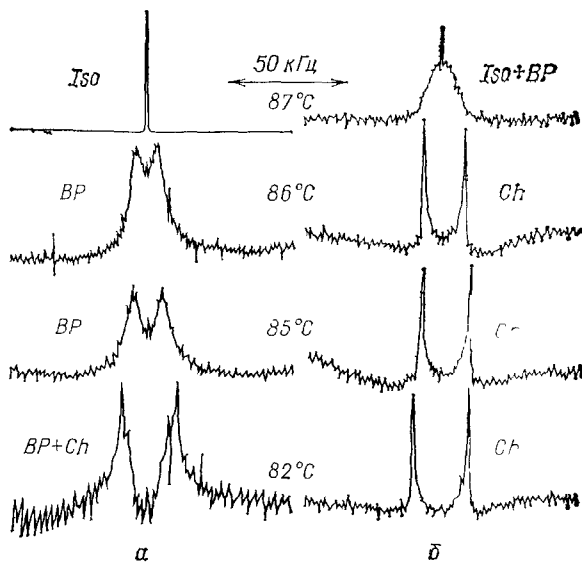


Рис. 4. Спектры ЯМР дейтерированного холестерилпнаноата<sup>32</sup>.

а — Охлаждение, б — нагревание

как отмечал сам Заупе, им не было представлено достаточного теоретического обоснования возможности реализации предлагаемой структуры.

Теоретические основания для того, чтобы структура, обладающая трехмерной периодичностью, была термодинамически устойчивой, представили Бразовский, Дмитриев и Филев<sup>33,34</sup>, рассмотревшие переход изотропная жидкость — холестерик в рамках теории фазовых переходов Ландау. Результатом этих работ явился вывод о том, что в зависимости от значений параметров в разложении Ландау свободной энергии, помимо непосредственного

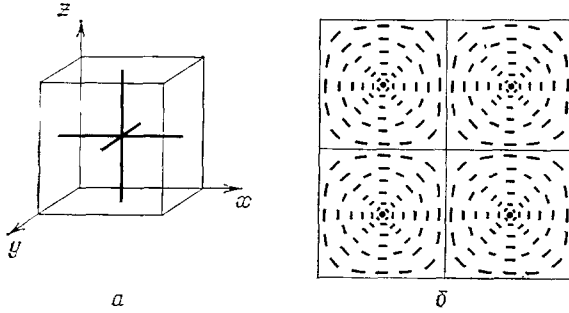


Рис. 5. Первоначально предложенная Заупе<sup>14</sup> структура голубой фазы.

*a* — Кубическая объемно-центрированная решетка, *b* — расположение молекул в проекции на грань кубической решетки

перехода изотропная жидкость — холестерик, возможно существование промежуточных фаз между изотропной жидкостью и холестериком, в частности, гексагональной фазы.

Предлагались и другие модели голубой фазы, претендующие на объяснение оптической изотропии. Это модель ансамбля глобул с холестерической структурой, в котором выделенные оси отдельных глобул ориентированы полностью хаотично<sup>35,36</sup>, и модель конической спирали с углом наклона директора к оси спирали, равным  $54^\circ$ ,  $74^\circ$ <sup>37</sup>. Обе названные модели обеспечивают оптическую изотропию в макроскопическом масштабе, однако не объясняют других свойств голубой фазы. Как будет видно из дальнейшего, действительность оказалась сложнее и интереснее, чем названные первые модели голубой фазы.

#### б) Экспериментальные исследования голубой фазы

Теоретические работы Бразовского с соавторами<sup>33,34</sup> стимулировали развитие как экспериментальных, так и теоретических исследований голубой фазы. Сложилась весьма благоприятная ситуация для изучения свойств голубой фазы. Теория, развиваемая в основном в рамках теории фазовых переходов Ландау, приводила к некоторым, достаточно общим указаниям о физических свойствах голубой фазы и, в частности, о ее структуре, так как сложность объекта исследования не позволяла надеяться на однозначное теоретическое предсказание всех свойств голубой фазы. В этих условиях экспериментальное изучение голубой фазы давало возможность сузить круг рассматриваемых моделей голубой фазы и проверить справедливость теоретических представлений о ее природе.

Весьма существенный прогресс в выяснении структуры голубой фазы и симметричных свойств параметра порядка (его пространственной группы) связан с экспериментальными работами Мейбума, Саммона<sup>26</sup>, а также Флека, Крукера, Джонсона, Свободы<sup>27,38</sup>. В работах двух названных экспериментальных групп применялись оптические методы. В работах первой группы исследовались спектры пропускания (рис. 6), а второй — спектры селективного отражения голубой фазы (рис. 7). И в этом смысле результаты этих групп, в сущности, очень близкие, удачно дополняют друг друга. Используя другую технику, по наблюдениям огранки кристаллитов (совершенных обла-

стей) голубой фазы Маркус также установил ограничения на возможные пространственные группы голубой фазы<sup>39,40</sup>. Им же впервые четко наблюдались

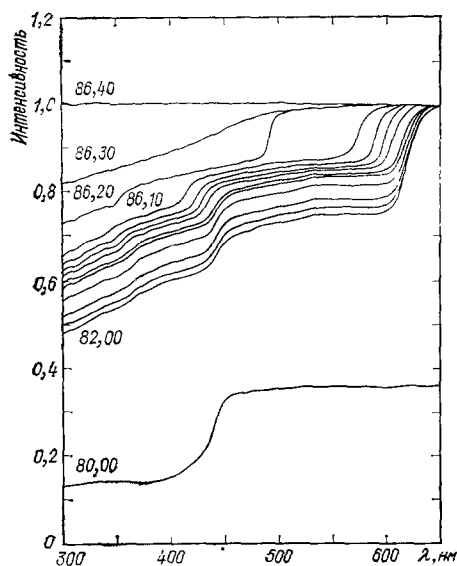


Рис. 6. Спектры пропускания при охлаждении смеси 85% холестерилнаноата и 15% холестерилхлорида (поликристаллический образец)<sup>26</sup>.

86,40 °C — изотропная жидкость; 86,30 °C — фоговая фаза; 86,20 °C — ВР II; с 86,10 по 82,00 °C — ВР I; 80,00 °C — холестерил. Ступеньки на кривых соответствуют межплоскостным расстояниям

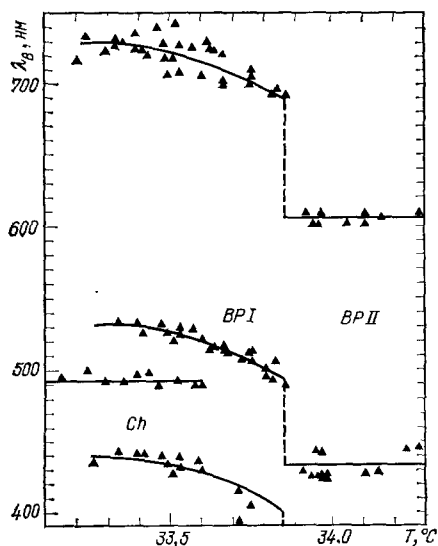


Рис. 7. Зависимость длины волны селективного отражения от температуры для холестерика и голубых фаз ВР I и ВР II для смеси 50—50% кирального и некирального бифенилов<sup>27</sup>.

ВР I переохлаждается ниже 33,6 °C

эффекты многократного рассеяния в селективном отражении от голубой фазы<sup>41</sup> (рис. 8). Эти последние результаты свидетельствуют о том, что Маркусу

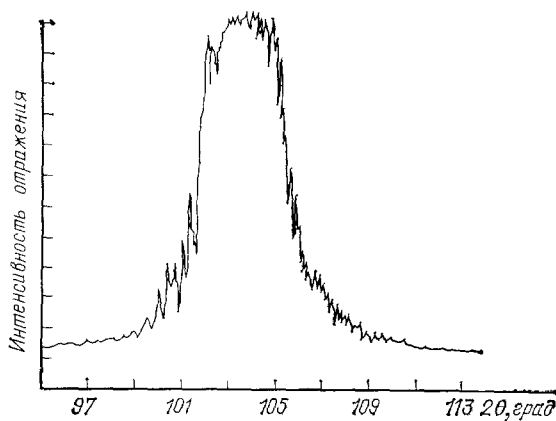


Рис. 8. Угловая зависимость коэффициента отражения для монокристалла ВР II при 76,74 °C<sup>41</sup>.  $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ , смесь холестерилнаноата и нематика 60СВ

удавалось получить достаточно большие совершенные участки голубой фазы (см. также<sup>119,120</sup>), а количественные характеристики селективного отражения говорят о том, что характерные значения пространственных фурье-гармоник тензора диэлектрической проницаемости голубой фазы в несколько раз меньше, чем соответствующие величины в холестерической фазе того же вещества.

Систематические оптические исследования голубой фазы гомологического ряда холестерил  $n$ -алканатов (для  $n \leq 18$ ) выполнили Никастро и Кейс <sup>42</sup>. В большинстве соединений они наблюдали две разновидности голубой фазы, низкотемпературную ВР I и высокотемпературную ВР II. Интересно, что эти авторы отмечают существование, хотя и небольшой ( $\Delta n \approx 0,004$ ),

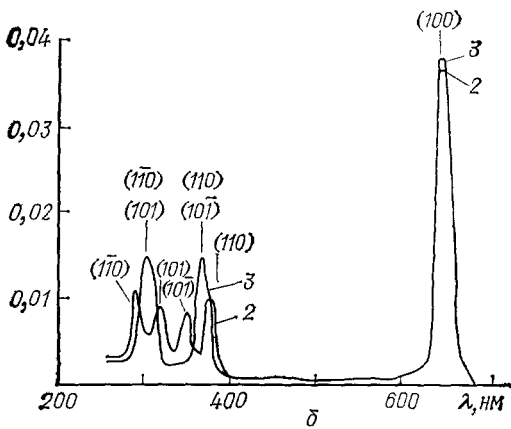
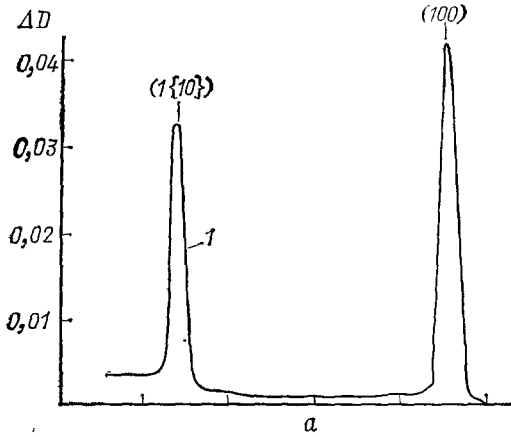


Рис. 9. Спектры кругового дихроизма в ВР II, полученные и индиферированные в <sup>43</sup>.

Смесь холестерилнонаноата и холестерилхлорида. а — Нормальное (1) и б — наклонное падение света на образец (2, 3 — при равных направлениях падения света на кристалл)

Голубая фаза наблюдается, начиная со значения шага меньше определенной величины (своей для каждого вида соединений или компонентов смеси). По мере уменьшения шага температурный интервал существования голубой фазы возрастает. Более того, если вблизи порогового значения шага температурный интервал существования голубой фазы мал и наблюдается только одна ее разновидность, то в соединениях или смесях с меньшим значением шага температурный интервал существования голубой фазы возрастает, а также может наблюдаться большее число (до трех) ее разновидностей. Изучался также переход из голубой фазы непосредственно в смектическую, минуя холестерик <sup>121</sup>.

В работах <sup>40</sup> наблюдалось сильное влияние давления на голубую фазу. При повышении давления оптические характеристики голубой фазы изменяются совершенно аналогично тому, как это происходит при понижении температуры. Для холестерилнонаноата <sup>49</sup> заметные изменения селективного отражения (появление и исчезновение рефлексов) проявляются при измене-

оптической анизотропии голубой фазы. Следует также упомянуть ранние работы Чистякова и Гусковой <sup>10-12</sup>, изучавших оптическими методами текстуры голубой фазы.

В работе Кизеля и Прохорова <sup>43</sup> количественное определение структурных параметров голубых фаз осуществлялось по спектрам кругового дихроизма (рис. 9). Демихов и Долганов наблюдали скачки в температурной зависимости вращения плоскости поляризации света в точках фазовых переходов голубой фазы <sup>44</sup>.

В связи с тем, что голубая фаза существует для холестериков с коротким шагом спирали, в экспериментальных исследованиях значительное внимание уделялось исследованиям голубой фазы различных соединений и смесей, у которых величина шага в холестерической фазе зависит от концентрации компонентов <sup>42,45-48</sup> (рис. 10). Эти исследования дали количественную информацию о корреляции величины шага холестерической спирали с фактом существования голубой фазы. Более того, они выявили связь величины температурного интервала и числа наблюдаемых голубых фаз с шагом холестерической спирали. В целом установленные здесь закономерности таковы.



нии давления всего на несколько бар (при давлении порядка 100 бар), всему интервалу существования голубой фазы соответствует изменение давления на

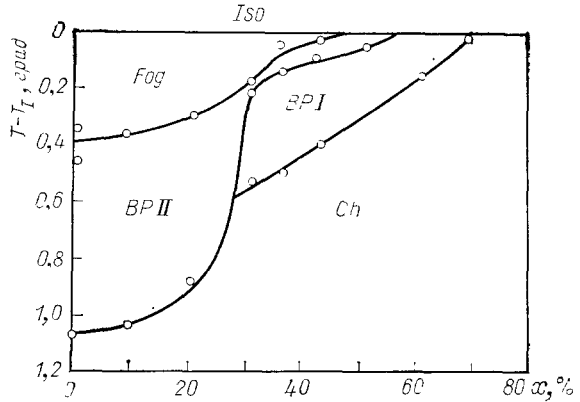


Рис. 10. Фазовая диаграмма для смеси киральной и рацемической форм одного и того же вещества <sup>46</sup>.

Температура отсчитывается от точки перехода в изотропную фазу, по оси абсцисс — концентрация рацемической компоненты

величину порядка 10 бар (рис. 11). Причем при повышении давления интервал наблюдения голубой фазы оказывается больше, чем при понижении давления, т. е. здесь, по-видимому, проявляется явление, аналогичное хорошо установленной возможности переохлаждения голубой фазы при понижении температуры.

Наблюдалось также anomальное увеличение вязкости мезофазы в области температуры существования голубой фазы <sup>50</sup>, выявленное на бинарных

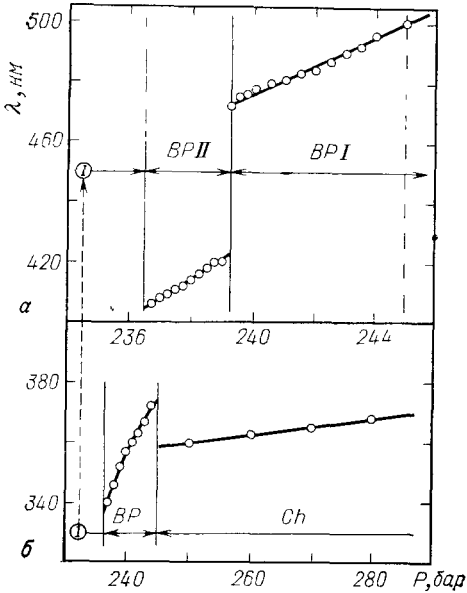


Рис. 11. Зависимость от давления длин волн селективного отражения при постоянной температуре (102 °C) для холестерилнонаноата при увеличении (а) и при уменьшении (б) давления <sup>49</sup>

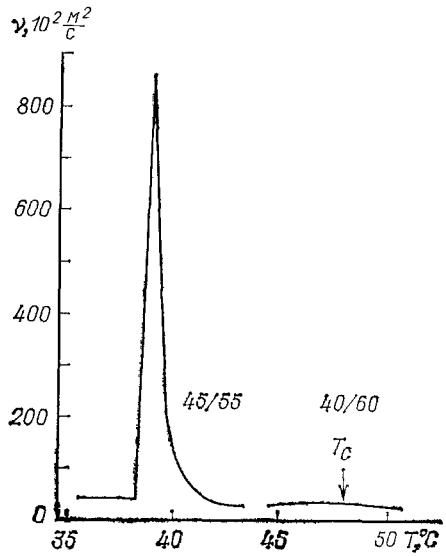


Рис. 12. Температурная зависимость кинематической вязкости смесей в области перехода изотропная жидкость — холестерик <sup>50</sup>.

При концентрациях компонентов 45/55 существует голубая фаза, при концентрациях 40/60 голубая фаза отсутствует

смесях холестериков и проявлявшееся только для тех концентрационных композиций, которые обладали голубой фазой (рис. 12). В работах <sup>51,52</sup> экспериментально обнаружено существование упругих сдвиговых модулей го-

лубой фазы, обеспечиваемых существованием в ней трехмерной пространственной периодичности ее структуры.

В работах <sup>48,53,54,122</sup> исследовано влияние внешнего электрического поля на голубую фазу и обнаружено, что приложение сравнительно небольшого напряжения приводит к появлению двупреломления и к увеличению длины волны селективного отражения, а затем с его ростом переводит голубую фазу в холестерик или нематик, а в некотором интервале напряжений индуцирует переходы между разновидностями голубой фазы.

Суммируя результаты экспериментальных исследований, следует констатировать, что на сегодняшний день в узком температурном интервале между холестерической и изотропной фазами наблюдалось до трех разновидностей голубых фаз, которые в порядке роста температуры их существования принято обозначать ВР I, ВР II и ВР III. Низкотемпературные фазы ВР I и ВР II обладают трехмерным пространственно периодическим полем параметра порядка (тензора диэлектрической проницаемости), образующим примитивную или объемно центрированную кубическую решетку, относящуюся к пространственным группам классов  $O$  или  $T$ . Что касается самой высокотемпературной фазы ВР III, которую еще называют фоговой в связи с сильным и неселективным по длине волны рассеянием света в ней, то ее природа и структура поля параметра порядка в ней остаются пока что неизвестными. В температурном интервале существования голубых фаз и точек фазовых переходов между ними наблюдаются изменения многих физических свойств вещества, которые в этой области оказываются очень податливыми по отношению к весьма слабым внешним воздействиям. Однако, пожалуй, наиболее резко фазовые превращения в голубых фазах отражаются на оптических свойствах, в связи с чем оптические исследования показали себя наиболее чувствительным методом изучения голубых фаз и дали подавляющую часть информации об этих удивительных и пока еще загадочных жидкокристаллических фазах.

#### в) Т е о р е т и ч е с к и е   р е з у л ь т а т ы

Работы Бразовского и соавторов <sup>33,34</sup>, определив общее направление исследований, оставили достаточный простор для построения конкретных теоретических моделей голубой фазы и разработки методов ее исследований. Наиболее активно в рамках теории Ландау работала группа Хорнрайха, Штрикмана и их сотрудников <sup>55-61</sup>. В работах этой группы делаются определенные утверждения о структуре фаз ВР I и ВР II и начато исследование <sup>60</sup> фоговой фазы (ВР III), а также влияния на голубые фазы внешнего поля <sup>123</sup>. обстоятельный анализ возможных структур голубой фазы в рамках теории Ландау выполнили Клейнерт и Маки <sup>62</sup>. Клейнерт исследовал также соотношение между шагом спирали в холестерической фазе и периодом голубой фазы в зависимости от числа и величины гармоник в разложении тензора диэлектрической проницаемости голубой фазы в ряд Фурье <sup>63</sup>. Из теории следует, что период голубой фазы не меньше шага спирали и тем больше шага, чем больше гармоник представлено в фурье-разложении. Это согласуется с наблюдательными данными, в частности, с увеличением периода голубой фазы при понижении температуры.

Альтернативный подход к описанию голубой фазы, основанный на модифицированной теории Франка, предложили авторы работ <sup>64-66</sup>. Эта теория, исходя из описания структуры с помощью директора, предсказывает существование в голубой фазе трехмерной решетки линейных дефектов (дисклинаций) в поле директора (рис. 13). Возникновение дисклинаций связано с тем, что локально энергетически выгодной оказывается двойная закрутка директора, однако двойная закрутка директора по топологическим причинам ведет к образованию дисклинаций. Отметим, что, как будет показано ниже, структура, подобная дисклинационной, может быть получена также в рамках теории Ландау.

Упомянем еще менее разработанный вариант теории голубой фазы, предложенный Финн и Кладис <sup>48</sup>. Они на основе микроскопических оптических наблюдений и термодинамических соображений в качестве структуры голубых фаз предложили эмульсионную модель: ВР I — это эмульсия пространственно упорядоченных вкраплений изотропной фазы в холестерическую

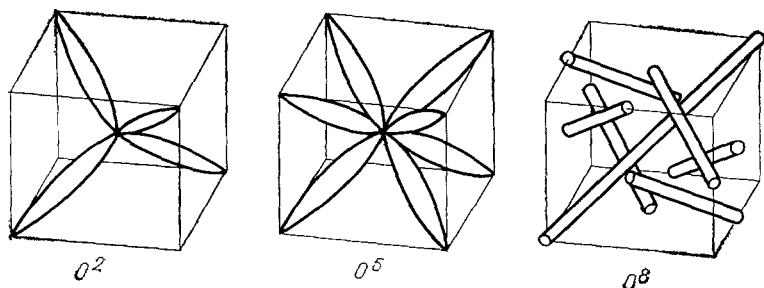


Рис. 13. Структура дисклинаций в кубических ячейках различных пространственных групп <sup>78</sup>

матрицу, ВР II — эмульсия пространственно упорядоченных холестерических микробразований в изотропной фазе и ВР III — неупорядоченная эмульсия холестерических вкраплений в изотропной фазе (рис. 14). При всей привлекательности этой модели, решающей вопрос со

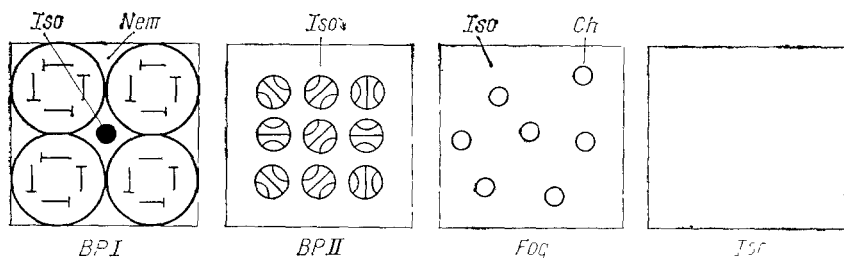


Рис. 14. Качественный вид структуры голубых фаз в эмульсионной теории <sup>48, 115</sup>

структурой сразу всех трех разновидностей голубых фаз, она представляется пока недостаточно обоснованной.

В связи с информативностью оптических исследований голубой фазы значительное внимание уделялось теории ее оптических свойств. Связь селективного рассеяния голубой фазы с ее симметричными свойствами изучалась в работах <sup>57, 67, 68</sup>, предпереходное вращение плоскости поляризации света вблизи точки перехода в голубую фазу — в работах <sup>69, 70</sup>.

Пожалуй, наиболее загадочной и менее всего изученной в настоящее время в теоретическом и экспериментальном отношении остается фоговая фаза (см. <sup>39, 60, 48</sup>). Однако, как считает большинство исследователей, столетняя загадка голубой фазы близка к полному разрешению, так как найдены адекватные природе голубой фазы физические представления, методы ее описания и методы экспериментальных исследований.

### 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГОЛУБОЙ ФАЗЕ

#### а) Тензор диэлектрической проницаемости и параметр порядка

Как говорилось во Введении, голубые фазы существуют в температурном интервале между изотропной жидкостью и холестериком. Поэтому естественно предположить, что голубая фаза по своему строению похожа на холестерик, т. е. центры тяжести молекул расположены хаотически, но моле-

кулы имеют некоторую преимущественную ориентацию, которая может быть разной в разных точках  $\mathbf{r}$ . В соответствии с этим выберем параметр ориентационного порядка голубой фазы так же, как в холестериках и в нематиках, в виде бесследового тензора второго ранга  $\hat{Q}(\mathbf{r})$ , характеризующего величину преимущественной ориентации молекул в каждой точке <sup>1,2</sup>. Обычно в нематиках и холестериках параметр порядка принято считать одноосным тензором, который следующим образом выражается через директор  $\mathbf{n}$  (единичный вектор, задающий преимущественное направление ориентации молекул):

$$Q_{ij} = S \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (3.1)$$

где  $S = (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$ , а угловые скобки означают усреднение по ориентации молекул,  $\theta$  — угол между директором и длинной осью молекулы; скалярную величину  $S$  часто также называют параметром порядка, так как она количественно характеризует степень ориентации молекул. Однако, вообще говоря, в холестерических кристаллах и в голубой фазе тензор  $\hat{Q}$  двуосен, и согласно теории, а также эксперименту, двуосность  $\hat{Q}$  максимальна вблизи перехода в изотропную фазу и оказывается порядка  $(\xi/p)$  ( $\xi$  — длина корреляции в точке перехода,  $p$  — шаг спирали) <sup>2, 71</sup>. Поэтому в дальнейшем будем считать тензор  $\hat{Q}$  двуосным, т. е. не будем требовать, чтобы он был представлен в форме (3.1).

Обсудим теперь связь физических характеристик жидкого кристалла с тензорным параметром порядка. В принципе любую тензорную или скалярную равновесную характеристику голубой фазы (точнее, ее отличие от соответствующей характеристики изотропной фазы) можно выразить, используя симметричные соображения, в виде ряда по степеням тензора  $\hat{Q}(\mathbf{r})$  и его производных. Например, выражение для свободной энергии приведено ниже (см. (3.26)). Аналогичным образом могут быть получены феноменологические выражения для вязкости, плотности, модулей упругости и других физических величин.

Таким образом, можно считать, что наиболее характерные для жидкого кристалла физические свойства определяются через параметр порядка  $\hat{Q}(\mathbf{r})$ , а пространственная структура кристалла задается просто изменением тензора  $\hat{Q}(\mathbf{r})$  в пространстве. Однако из-за того, что переход из изотропной жидкости в жидкий кристалл первого рода и скачок параметра порядка не очень мал (экспериментально  $S \sim 0,3$  при переходе в холестерическую фазу и несколько меньше в точке перехода в голубую фазу), разложения физических величин по степеням  $\hat{Q}$  в большинстве случаев годятся только для количественных оценок. Тем не менее в сочетании с симметричными соображениями они оказываются весьма полезными.

Так, в диэлектрических характеристиках наличие преимущественной ориентации молекул, например, проявляется в том, что тензор диэлектрической проницаемости голубой фазы  $\hat{\epsilon}^d(\mathbf{r})$ , как и других разновидностей жидких кристаллов, оказывается локально анизотропным. Если выделить из  $\hat{\epsilon}^d(\mathbf{r})$  анизотропную бесследовую часть  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ :

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^d - \frac{1}{3} \text{Sp}(\hat{\epsilon}^d) \delta_{ij}, \quad (3.2)$$

то в случае одноосных кристаллов (параметр порядка имеет вид (3.1)) из симметричных соображений сразу следует, что тензор  $\hat{\epsilon}$  пропорционален  $\hat{Q}$ :

$$\epsilon_{ij} = 4\pi A \gamma_a N_m Q_{ij} \equiv \epsilon_a \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (3.3)$$

где  $\gamma_a = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$  — анизотропия поляризуемости одной молекулы,  $N_m$  — число молекул в единице объема,  $A$  — коэффициент пропорциональности порядка единицы, который появляется из-за эффектов локального поля <sup>72</sup>. Численно величина  $\epsilon_a$  в голубой фазе и холестериках мала:  $|\epsilon_a| \leq 0,1$  в оптическом диапазоне частот.

Если же кристалл двуосный, то выражение (3.3), вообще говоря, несправедливо, так как из-за анизотропии локального поля могут, например, не совпадать главные оси тензоров  $\hat{\epsilon}$  и  $\hat{Q}$ . Однако в случае малой анизотропии  $\epsilon_a$  и малой двуосности  $\eta$  (определение  $\eta$  см. ниже) поправки к (3.3) оказываются порядка  $\eta \epsilon_a^2$ , и ими можно пренебречь.

Поэтому ниже будет везде предполагаться, что  $\hat{\epsilon}$  пропорционально  $\hat{Q}$ , и, как это обычно и делается <sup>33,34</sup>  $\hat{\epsilon}$  будет ниже использоваться в качестве параметра порядка.

Отметим, что при феноменологическом описании фазового перехода жидкость — кристалл в качестве параметра порядка может быть также использован тензор четвертого ранга <sup>105</sup>. Однако такой подход не позволяет полностью описать пространственную симметрию упорядоченной фазы (в лучшем случае определяет только ее кристаллический класс). Использование же в качестве параметра порядка голубой фазы тензора второго ранга, промодулированного в пространстве, позволяет описать не только кристаллический класс, но и пространственную группу голубой фазы. Излагаемая ниже теория в идеологическом отношении может рассматриваться как развитие теории Ландау <sup>73</sup> для перехода жидкость — кристалл, в которой в качестве параметра порядка используется модуляция скалярной величины (плотности).

## б) Симметричные ограничения на параметр порядка

### 1) Локальные характеристики

Как следует из определения (3.2), тензор  $\hat{\epsilon}$ , который, если специально не оговаривается, будет считаться действительным, является симметричным бесследовым тензором второго ранга. Такой тензор локально может быть полностью определен заданием пяти действительных чисел, которые являются функциями координат (например, тремя недиагональными и двумя диагональными элементами). Симметрия кристалла накладывает дополнительные ограничения на компоненты параметра порядка. Например, в одноосных нематических кристаллах, имеющих ось симметрии бесконечного порядка, тензор  $\hat{\epsilon}$  имеет вид (3.1). Поэтому фактически единственным параметром остается величина  $S$ , которая зависит от термодинамических величин (например, от температуры) и может быть вычислена в рамках той или иной теории (например, по теории Ландау; см. п. в) гл. 3).

В качестве другого примера рассмотрим холестерик <sup>1,6</sup>, который обладает одномерной спиральной структурой. Это значит, что свойства холестерика инвариантны относительно его поворота на угол  $\varphi$  вокруг оси спирали (выберем ее за ось  $z$ ) и одновременного смещения вдоль  $z$  на  $\varphi p/2\pi$  ( $p$  — шаг спирали). Локально холестерик имеет две взаимно ортогональные оси второго порядка, ортогональные оси  $z$ . В этих осях тензор  $\hat{\epsilon}$  имеет диагональный вид (точечная симметрия 222)

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

где  $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 0$ . Эксперимент дает, что у всех холестериков тензор  $\hat{\epsilon}$  оказывается почти одноосным, т. е. в (3.4) два главных значения почти совпадают, например  $\epsilon_2 \approx \epsilon_3$ . Поэтому удобно ввести параметр  $\eta$ , характеризу-

ющий двуосность  $\hat{\epsilon}$ :

$$\hat{\epsilon} = \frac{\epsilon_1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 + \eta & 0 \\ 0 & 0 & -1 - \eta \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

где  $\eta = (\epsilon_2 - \epsilon_3)/\epsilon_1 = (2\epsilon_2 + \epsilon_1)/\epsilon_1$ . При  $\eta = 0$  (3.5) переходит в одноосный тензор. Однако подчеркнем еще раз, что по чисто симметричным соображениям в общем случае  $\epsilon_2 \neq \epsilon_3$ , так как соответствующая  $\epsilon_3$  ось  $z$  выделена — это ось спирали. В произвольной точке  $z$  тензор  $\hat{\epsilon}(z)$  получается из (3.5) поворотом на угол  $\varphi$ :

$$\hat{\epsilon}(z) = \hat{T}_\varphi \hat{\epsilon} \hat{T}_\varphi^{-1}, \quad (3.6)$$

где  $T_\varphi$  — матрица поворота на угол  $\varphi$  вокруг оси  $z$ . Отсюда получаем тензор  $\hat{\epsilon}(z)$  в холестерике:

$$\hat{\epsilon}(z) = \frac{\epsilon_1}{4} \begin{pmatrix} 1 + \eta + (3 - \eta) \cos 2\varphi & (3 - \eta) \sin 2\varphi & 0 \\ (3 - \eta) \sin 2\varphi & 1 + \eta - (3 - \eta) \cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -2 - 2\eta \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Два параметра  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  (или  $\epsilon_1$  и  $\eta$ ) являются функциями термодинамических величин и шага спирали (в п. в) гл. 3 показано, как они могут быть вычислены).

Аналогичным образом из симметричных соображений можно определить наиболее общий вид тензора  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  в голубой фазе <sup>67</sup>, т. е. наиболее общий вид тензора, инвариантного относительно всех преобразований пространственной группы, описывающей симметричные свойства голубой фазы. Эксперимент показывает <sup>26,27,38-40,43</sup>, что наблюдаемая симметрия голубых фаз описывается кубическими пространственными группами.

При изучении симметричных свойств  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  в голубых фазах учтем, что общей чертой всех кубических групп является наличие оси симметрии третьего порядка, направленной по диагонали куба. Наличие такой оси приводит к тому, что все компоненты тензора  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  зависят от двух произвольных периодических функций координат  $f_1(\mathbf{r})$  и  $f_2(\mathbf{r})$ :

$$\hat{\epsilon}(x, y, z) = \begin{pmatrix} f_1(x, y, z) & f_2(z, x, y) & f_2(y, z, x) \\ f_2(z, x, y) & f_1(y, z, x) & f_2(x, y, z) \\ f_2(y, z, x) & f_2(x, y, z) & f_1(z, x, y) \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Можно непосредственно убедиться в том, что тензор (3.8) действительно инвариантен относительно поворотов на  $120^\circ$  и  $240^\circ$  вокруг оси третьего порядка, что эквивалентно просто циклической перестановке координат  $x, y, z$  и соответствующей циклической перестановке компонент тензора  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  (например,  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ ,  $\epsilon_{xx} \rightarrow \epsilon_{yy} \rightarrow \epsilon_{zz} \rightarrow \epsilon_{xx}$  и т. д.).

Кроме осей третьего порядка, в кубических группах обязательно присутствуют другие элементы симметрии — поворотные оси второго, четвертого порядка, винтовые оси и трансляции (в связи с киральностью голубых фаз мы не рассматриваем группы с центрами инверсии <sup>74</sup> и плоскостями отражения, т. е. ограничиваемся рассмотрением энантиоморфных групп). Эти элементы симметрии приводят к дополнительным ограничениям на вид функций  $f_i(\mathbf{r})$  <sup>67,76</sup>. Так, для групп  $T^1 - P23$ ,  $T^2 - F23$ ,  $T^3 - I23$  из-за наличия поворотных осей второго порядка возникают следующие соотношения для  $f_i(\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned} f_1(x, y, z) &= f_1(x, \bar{y}, \bar{z}) = f_1(\bar{x}, \bar{y}, z) = f_1(\bar{x}, y, \bar{z}), \\ f_2(x, y, z) &= f_2(x, \bar{y}, \bar{z}) = -f_2(\bar{x}, \bar{y}, z) = -f_2(\bar{x}, y, \bar{z}), \end{aligned} \quad (3.9)$$

где  $\bar{x} = -x$ ,  $\bar{y} = -y$ ,  $\bar{z} = -z$ . Для групп  $T^4 - P2_13$  и  $T^5 - I2_13$  из-за наличия винтовых осей  $2_1$  имеем

$$\begin{aligned} f_1(x, y, z) &= f_1\left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}\right) = f_1\left(\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z\right) = \\ &= f_1\left(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right), \\ f_2(x, y, z) &= f_2\left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}\right) = -f_2\left(\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z\right) = \\ &= -f_2\left(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Все остальные кубические группы содержат подгруппу  $T^1$  или  $T^4$ , и поэтому для них тоже справедливы соотношения (3.9) или (3.10) и плюс еще дополнительные соотношения: для  $O^1 - P432$ ,  $O^3 - F432$  и  $O^5 - I432$  — соотношения (3.9) и

$$f_i(x, y, z) = f_i(\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}), \quad (3.11)$$

для  $O^2 - P4_232$  — соотношения (3.9) и

$$f_i(x, y, z) = f_i\left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y\right), \quad (3.12)$$

для  $O^4 - F4_132$ ,  $O^6 - P4_332$ ,  $O^8 - I4_132$  — соотношения (3.10) и

$$f_i(x, y, z) = f_i\left(\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - y\right), \quad (3.13)$$

для  $O^7 - P4_132$  — соотношения (3.10) и

$$f_i(x, y, z) = f_i\left(\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - z, \frac{3}{4} - y\right). \quad (3.14)$$

Кроме того, для объемно центрированных групп ( $I23$ ,  $I2_13$ ,  $I432$ ,  $I4_132$ ) выполняется дополнительное соотношение

$$f_i(x, y, z) = f_i\left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z\right), \quad (3.15)$$

а для гранецентрированных ( $F23$ ,  $F432$ ,  $F4_132$ ) — дополнительное соотношение

$$\begin{aligned} f_i(x, y, z) &= f_i\left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z\right) = \\ &= f_i\left(\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} + z\right) = f_i\left(x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z\right). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Следует отметить, что соотношения (3.9)—(3.14) приведены для системы координат с осями, направленными вдоль ребер кубической элементарной ячейки, и началом координат, помещенным в точку, обладающую максимальной точечной симметрией<sup>74</sup>. Никаких других соотношений из требования инвариантности  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  относительно преобразований энантиоморфных кубических пространственных групп не следует. Разумеется, выражения (3.9) — (3.16) недостаточны для определения вида функций  $f_i(\mathbf{r})$ , однако они накладывают сильные ограничения на тензор  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  и представленные в нем пространственные фурье-гармоники, а также на фазовые соотношения между различными фурье-гармониками.

## 2) Фурье-представление параметра порядка

Разложим тензор  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в ряд Фурье по векторам обратной решетки кристалла  $\boldsymbol{\tau}$ :

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \sum_{\boldsymbol{\tau}} \hat{\varepsilon}^{\boldsymbol{\tau}} \exp(i\boldsymbol{\tau}\mathbf{r}), \quad (3.17)$$

где  $\boldsymbol{\tau} = \left(\frac{2\pi}{d}\right)(h\mathbf{x} + k\mathbf{y} + l\mathbf{z})$ ,  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{z}$  — орты координатных осей,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — произвольные целые числа, называемые индексами Миллера,  $d$  — размер элементарной ячейки кристалла, фурье-гармоники  $\hat{\varepsilon}^{\boldsymbol{\tau}}$  определяются соотношением

$$\hat{\varepsilon}^{\boldsymbol{\tau}} = \frac{1}{d^3} \int \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \exp(-i\boldsymbol{\tau}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

(интегрирование в (3.18) ведется по объему элементарной ячейки). Прежде всего, из вида тензора  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  (3.8) и из (3.18) следует, что  $\hat{\varepsilon}^{\boldsymbol{\tau}}$  в кубических кристаллах имеет вид

$$\hat{\varepsilon}^{hkl} = \begin{pmatrix} f_1^{hkl} & f_2^{lhk} & f_2^{klh} \\ f_2^{hkh} & f_1^{khl} & f_2^{hkl} \\ f_2^{klh} & f_2^{hkl} & f_1^{hkh} \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

где

$$f_i^{hkl} = \frac{1}{d^3} \int f_i(x, y, z) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)d^{-1}] d\mathbf{r}. \quad (3.20)$$

Из (3.19) и бесследовости тензора  $\hat{\varepsilon}$  следует, что фурье-гармоники  $\hat{\varepsilon}^{hkl}$ ,  $\hat{\varepsilon}^{lhk}$  и  $\hat{\varepsilon}^{klh}$  выражаются через один и тот же набор из пяти (в общем случае комплексных) чисел. Далее, из (3.20), используя свойства функций  $f_i(x, y, z)$  (3.9) — (3.16), можно получить ограничения на величины  $f_i^{hkl}$  для рефлексов частного вида (они приведены в таблице). Эти соотношения, как будет видно из дальнейшего, значительно упрощают рассмотрение оптических свойств голубой фазы и фазовых переходов в ней.

Приведенные выше выражения для параметра порядка  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  и его фурье-гармоник получены в единой, определенной выше системе координат. Часто бывает удобно рассматривать каждую фурье-гармонику  $\hat{\varepsilon}^{\boldsymbol{\tau}}$  в своей системе координат, в которой одна из осей (ось  $z$ ) направлена по  $\boldsymbol{\tau}$ , а две другие перпендикулярны  $\boldsymbol{\tau}$ . В этой системе координат тензор  $\hat{\varepsilon}^{\boldsymbol{\tau}}$  можно разложить по пяти базисным тензорам  $\hat{\sigma}_m$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2$ ), каждый из которых обладает тем свойством, что при поворотах системы координат вокруг  $\boldsymbol{\tau}$  на угол  $\varphi$  его преобразование сводится к домножению на  $\exp(im\varphi)$  (т. е., другими словами, разложить тензор  $\hat{\varepsilon}^{\boldsymbol{\tau}}$  по неприводимым представлениям группы вращений вокруг вектора  $\boldsymbol{\tau}$ ):

$$\hat{\varepsilon}^{\boldsymbol{\tau}} = \sum_{m=-2}^2 \varepsilon(\boldsymbol{\tau}; m) \hat{\sigma}_m, \quad (3.21)$$

где  $\varepsilon(\boldsymbol{\tau}; m)$  — коэффициенты разложения, и

$$\hat{\sigma}_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_{\pm 1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \pm i \\ 0 & 0 & 1 \\ \pm i & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_{\pm 2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \mp i & 0 \\ \mp i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Базисные тензоры  $\hat{\sigma}_m$  можно также выразить через векторы  $\boldsymbol{\tau}$  и  $\mathbf{m} = (\mathbf{m}_1 - i\mathbf{m}_2)/\sqrt{2}$  (где единичные векторы  $\mathbf{m}_1$ ,  $\mathbf{m}_2$  и  $\boldsymbol{\tau}/|\boldsymbol{\tau}|$  образуют правую



Таблица

Рефлексы в кубических группах и ограничения на компоненты  $\hat{\epsilon}^\tau$

Индексы рефлексов	Тип	$\epsilon_{xx}^\tau$	$\epsilon_{yy}^\tau$	$\epsilon_{xy}^\tau$	$\epsilon_{xz}^\tau$	$\epsilon_{yz}^\tau$	$m$
$T^1, T^2, T^3$							
$h00$	$c$	$R$	$R_1$	$0$	$0$	$I$	$0, \pm 2$
$hk0$	$c$	$R$	$R_1$	$R_2$	$I$	$I_1$	$0, \pm 1, \pm 2$
$hhh$	$0$	$0$	$0$	$C$	$C$	$C$	$0$
$hkl$	$c$	$C$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$0, \pm 1, \pm 2$
$T^4, T^5$							
$h00$ { $h=2n+1$	$*$	$0$	$0$	$I$	$R$	$0$	$\pm 1$
$h00$ { $h=2n$	$c$	$R$	$R_1$	$0$	$0$	$I$	$0, \pm 2$
$hk0$ { $h=2n+1$	$c$	$I$	$I_1$	$I_2$	$R$	$R_1$	$0, \pm 1, \pm 2$
$hk0$ { $h=2n$	$c$	$R$	$R_1$	$R_2$	$I$	$I_1$	$0, \pm 1, \pm 2$
$hhh$	$0$	$0$	$0$	$C$	$C$	$C$	$0$
$hkl$	$c$	$C$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$0, \pm 1, \pm 2$
$O^6, O^8$							
$h00$ { $h=4n \pm 1$	$*$	$0$	$0$	$\mp iR$	$R$	$0$	$1$
$h00$ { $h=4n+2$	$*, c$	$0$	$R$	$0$	$0$	$I$	$\pm 2$
$h00$ { $h=4n$		$-2R$	$R$	$0$	$0$	$0$	$0$
$hk0$ { $h=2n+1$	$c$	$I$	$I$	$I_1$	$R$	$-R$	$0, \pm 2$
$hk0$ { $h=2n$	$c$	$R$	$R$	$R_1$	$I$	$-I$	$0, \pm 2$
$hhh$ { $h=4n \pm 1$		$0$	$0$	$(1 \mp i)R$	$(1 \mp i)R$	$(1 \mp i)R$	$0$
$hhh$ { $h=4n+2$		$0$	$0$	$I$	$I$	$I$	$0$
$hhh$ { $h=4n$		$0$	$0$	$R$	$R$	$R$	$0$
$hkl$	$c$	$C$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$0, \pm 1, \pm 2$
$O^1, O^3, O^5$							
$h00$		$-2R$	$R$	$0$	$0$	$0$	$0$
$hk0$	$c$	$R$	$R$	$R_1$	$I$	$-I$	$0, \pm 2$
$hhh$		$0$	$0$	$R$	$R$	$R$	$0$
$hkl$	$c$	$C$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$0, \pm 1, \pm 2$
$O^2$							
$h00$ { $h=2n+1$	$*, c$	$0$	$R$	$0$	$0$	$I$	$\pm 2$
$h00$ { $h=2n$		$-2R$	$R$	$0$	$0$	$0$	$0$
$hk0$	$c$	$R$	$R$	$R_1$	$I$	$-I$	$0, \pm 2$
$hk0$	$c$	$R$	$R_1$	$R_2$	$I$	$I_1$	$0, \pm 1, \pm 2$
$hhh$ { $h=2n+1$		$0$	$0$	$I$	$I$	$I$	$0$
$hhh$ { $h=2n$		$0$	$0$	$R$	$R$	$R$	$0$
$hkl$	$c$	$C$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$0, \pm 1, \pm 2$
$O^4, O^7$							
$h00$ { $h=4n \pm 1$	$*$	$0$	$0$	$\pm iR$	$R$	$0$	$-1$
$h00$ { $h=4n+2$	$*, c$	$0$	$R$	$0$	$0$	$I$	$\pm 2$
$h00$ { $h=4n$		$-2R$	$R$	$0$	$0$	$0$	$0$
$hk0$ { $h=2n+1$	$c$	$I$	$I$	$I_1$	$R$	$-R$	$0, \pm 2$
$hk0$ { $h=2n$	$c$	$R$	$R$	$R_1$	$I$	$-I$	$0, \pm 2$
$hhh$ { $h=4n \pm 1$		$0$	$0$	$(1 \pm i)R$	$(1 \pm i)R$	$(1 \pm i)R$	$0$
$hhh$ { $h=4n+2$		$0$	$0$	$I$	$I$	$I$	$0$
$hhh$ { $h=4n$		$0$	$0$	$R$	$R$	$R$	$0$
$hkl$	$c$	$C$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$0, \pm 1, \pm 2$

$R$  — действительные,  $I$  — мнимые,  $C$  — комплексные величины; буквой  $c$  отмечены киральные рефлексы, а звездочкой — рефлексы, снятие запрета на которые обусловлено локальной анизотропией  $\hat{\epsilon}$ . Условие существования рефлексов для объемно-центрированных решеток ( $T^3, T^5, O^5, O^8$ ) является  $h+k+l=2n$ , а для гранцентрированных ( $T^2, O^3, O^1$ ) — одинаковая четность  $h, k$  и  $l$ .

тройку):

$$\left. \begin{aligned} (\hat{\sigma}_0)_{ij} &= (3\tau_i\tau_j - \tau^2\delta_{ij}) \frac{1}{\sqrt{6}\tau^2}, \\ (\hat{\sigma}_1)_{ij} &= (m_i\tau_j + m_j\tau_i) \frac{1}{\sqrt{2}|\tau|}, \quad \hat{\sigma}_{-1} = \hat{\sigma}_1^*, \\ (\hat{\sigma}_2)_{ij} &= m_im_j, \quad \hat{\sigma}_{-2} = \hat{\sigma}_2^*. \end{aligned} \right\} \quad (3.23)$$

Разложение (3.21) особенно полезно, если вектор  $\tau$  параллелен одной из осей симметрии кристалла. Для соответствующих фурье-гармоник в этом случае возникают правила отбора по  $m$ <sup>57</sup>, характеризующие пространственную группу. Эти правила для каждой группы и для каждого  $\tau$  определяют те  $m$ , для которых  $\varepsilon(\tau; m) \neq 0$  в (3.21).

Проиллюстрируем это утверждение на конкретном примере. Пусть вектор  $\tau$  параллелен оси второго порядка. При поворотах на угол  $\pi$  вокруг этой оси тензор  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  не изменяется, и, следовательно, соответствующая фурье-компонента  $\hat{\varepsilon}^\tau$  тоже не должна меняться. Однако, как отмечалось выше, базисные тензоры  $\hat{\sigma}_m$  при таком повороте приобретают множитель  $\exp(im\pi)$ . При  $m = \pm 1$  этот множитель равен  $-1$ , и поэтому слагаемые с  $m = \pm 1$  должны отсутствовать в (3.21). Если вектор  $\tau$  параллелен осям третьего или четвертого порядка, то в (3.21) остается только член с  $m = 0$ . Аналогичным образом можно найти правила отбора для случая, когда вектор  $\tau$  параллелен винтовой оси  $n_j$ . В этом случае в (3.21) зануляются слагаемые с теми  $m$ , для которых  $(m - jh)/n$  не равно целому числу (для определенности винтовая ось здесь считается параллельной оси  $x$  и  $\tau = 2\pi hx/d$ ). Найденные таким образом правила отбора использованы при составлении таблицы (см. последнюю колонку).

Таким образом, симметричные ограничения наиболее существенны для фурье-гармоник  $\hat{\varepsilon}^\tau$  с векторами  $\tau$ , параллельными осям симметрии (для кубических кристаллов это векторы типа  $(h00)$ ,  $(hh0)$ ,  $(hhh)$ ). Кроме того, используя выражения (3.9) — (3.14), (3.19), (3.20), можно связать между собой эквивалентные фурье-гармоники и тем самым выразить все эти фурье-гармоники через одну из них. Эквивалентными называются фурье-гармоники, соответствующие векторам  $\tau$ , переходящим друг в друга при операциях симметрии, содержащихся в пространственной группе кристалла. Более того, оказывается, что для эквивалентных фурье-гармоник компоненты (моды) разложения (3.21) с фиксированным  $m$  могут быть выражены через одну из этих компонент. Ниже совокупность таких эквивалентных мод будет обозначаться символом  $[hkl; m]$ . Однако симметричные соображения не приводят ни к каким связям между неэквивалентными фурье-гармониками, например, фурье-гармониками с разными  $|\tau|$ . Поэтому число параметров, которое необходимо для определения структуры голубой фазы, вообще говоря, является бесконечным.

Эксперимент, однако, показывает, что фактически существенным оказывается небольшое число параметров. Так, для ВР II (вероятная группа  $O^2$ ) наблюдается два рефлекса (100) и (110) (и эквивалентные им), а для ВР I (группа  $O^8$ ) — три рефлекса (110), (200) и (211) (и эквивалентные им). Поляризационные измерения показывают<sup>26,27,38</sup>, что подавляющий вклад в наблюдаемые рефлексы дают моды с  $m = 2$ . Учитывая только перечисленные моды, с помощью (3.17), (3.21) — (3.23) получим следующие выражения для функций  $f_i(\mathbf{r})$ , определяющих в соответствии с (3.8) пространственную структуру тензорного параметра порядка  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  для  $O^2$ :

$$\begin{aligned} f_1(x, y, z) &= \varepsilon(100; 2)(C_z - C_y) + \varepsilon(110; 2)[2C_yC_z - C_x(C_y + C_z)], \\ f_2(x, y, z) &= -\varepsilon(100; 2)S_x + \varepsilon(110; 2)[\sqrt{2}S_x(C_y - C_z) - S_yS_z]; \end{aligned} \quad (3.24)$$

для  $O^8$ :

$$\begin{aligned}
 f_1(x, y, z) = & \varepsilon(110; 2)(2S_y C_z - S_x C_y - S_z C_x) + \varepsilon(200; 2)(C_{2z} - C_{2y}) + \\
 & + (2/3)\varepsilon(211; 2)[2\sqrt{6}(C_{2z} S_x C_y - C_{2y} S_z C_x) - 2S_{2x} C_y S_z + S_{2y} C_z S_x + \\
 & + S_{2z} C_x S_y], \\
 f_2(x, y, z) = & \varepsilon(110; 2)[S_z C_y - \sqrt{2}(C_x C_y + S_x S_z)] - \varepsilon(200; 2)S_{2x} + \\
 & + (2/3)\varepsilon(211; 2)[- \sqrt{6}(S_{2z} S_x S_y + S_{2y} C_z C_x) - 5S_{2x} S_y C_z - 2C_{2z} C_x C_y + \\
 & + 2C_{2y} S_z S_x],
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

где введены обозначения  $C_x = \cos(2\pi x/d)$ ,  $S_x = \sin(2\pi x/d)$  и т. д. По симметричным причинам коэффициенты  $\varepsilon(hkl; 2)$  в выражениях (3.24), (3.25) действительны. Их абсолютные значения и знаки подлежат определению либо экспериментальным путем, либо из теории. В следующем разделе будет показано, как использование, помимо симметричных соображений, теории фазовых переходов позволяет также ограничить число ненулевых параметров в разложениях (3.17), (3.21) и конкретизировать структуру голубой фазы.

## в) Фазовые переходы (теория Ландау)

### 1) Свободная энергия и собственные моды

Как уже отмечалось, жидкие кристаллы отличаются большим разнообразием фазовых переходов. В настоящее время для теоретического описания этих переходов наиболее широко используется теория Ландау. Сравнительная простота этой теории, небольшое число свободных параметров (которые могут быть измерены экспериментально) и нетривиальность и разнообразие ее предсказаний делают эту теорию весьма привлекательной и содержательной. Поэтому описание фазовых переходов в голубой фазе начнем с теории Ландау.

Рассмотрим фазовый переход изотропная жидкость — жидкий кристалл, в котором параметром порядка является введенный выше тензор  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ . Соответствующая теория для перехода изотропная жидкость — нематик, холестерик была разработана де Женем<sup>76</sup>, а для перехода изотропная жидкость — голубая фаза — холестерик — Бразовским, Дмитриевым и Филевым<sup>33,34</sup>, Хорнрайхом и Штрикманом<sup>55-61</sup>. Бразовский и Дмитриев показали, что в зависимости от соотношения параметров в разложении Ландау для свободной энергии фазовый переход изотропная жидкость — жидкий кристалл может соответствовать как непосредственному переходу изотропная жидкость — холестерик, так и происходить через промежуточные фазы, связываемые ими с наблюдаемыми голубыми фазами. Существенно, что промежуточные фазы обладают трехмерной пространственной модуляцией параметра порядка и реализуются для холестериков с достаточно коротким шагом спирали. Развивая этот подход, Александер<sup>77</sup>, Хорнрайх и Штрикман<sup>55-61</sup> детализировали структуру промежуточных фаз и показали, что в узком температурном интервале между изотропной жидкостью и холестериком может реализоваться несколько промежуточных фаз с кубической симметрией поля параметра порядка.

Перейдем к детальному изложению соответствующих теоретических результатов. Разложение свободной энергии по степеням параметра порядка  $\mathbf{\epsilon}$  его производных имеет следующий вид<sup>33, 76</sup>:

$$F = F_0 + F_2\{\hat{\epsilon}\} + F_3\{\hat{\epsilon}\} + F_4\{\hat{\epsilon}\}, \tag{3.26}$$

где  $F_0$  не зависит от  $\hat{\epsilon}$ , а  $F_2$ ,  $F_3$  и  $F_4$  содержат  $\hat{\epsilon}$  соответственно во второй, третьей и четвертой степени:

$$F_2 = \frac{1}{2} \int dr \left[ a \text{Sp}(\hat{\epsilon}^2) + c_1 \left( \frac{\partial \epsilon_{jk}}{\partial x_i} \right)^2 + c_2 \left( \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial x_i} \right)^2 + 2c_1 q_C e_{ijk} \epsilon_{il} \frac{\partial \epsilon_{jl}}{\partial x_k} \right], \quad (3.27)$$

$$F_3 = \beta \int dr \text{Sp}(\hat{\epsilon}^3), \quad (3.28)$$

$$F_4 = \gamma \int dr [\text{Sp}(\hat{\epsilon}^2)]^2. \quad (3.29)$$

В (3.26) — (3.29), как обычно в теории Ландау, коэффициент  $a$  пропорционален  $T - T_C$ , где  $T_C$  — температура абсолютной неустойчивости изотропной жидкости относительно перехода в нематическую фазу при  $q_C = 0$ ,  $\beta = 0$ , а коэффициенты  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $q_C$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  считаются не зависящими от  $T$ . Физический смысл этих коэффициентов следующий:  $c_1$  и  $c_2$  определяют модули упругости жидкокристаллической фазы;  $q_C$  обратно пропорционален шагу спирали холестерика ( $q_C \neq 0$  только в системах из право-лево несимметричных молекул); отличие коэффициента  $\beta$  от нуля связано с физической неэквивалентностью состояний с  $\hat{\epsilon}$  и  $-\hat{\epsilon}^1$ ;  $\gamma$  обеспечивает устойчивость системы относительно роста  $\hat{\epsilon}$ . Наличие в (3.27) члена с первыми производными (так называемый инвариант Лифшица) приводит к возникновению неоднородных в пространстве структур (холестериков и голубых фаз).

При данной температуре  $T$  реализуется та структура, которая обеспечивает минимум  $F$ . Чтобы определить эту структуру, можно было бы написать соответствующие функционалу (3.26) уравнения Лагранжа для  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ , однако при этом возникает сложная система нелинейных уравнений<sup>61</sup>, общее решение которой неизвестно (выражение (3.26) легко минимизируется лишь в случае  $q_C = 0$ ; соответствующая структура (нематик) получается как предельный случай холестерика при  $q_C \rightarrow 0$ , и мы не будем на ней специально останавливаться).

Учитывая отмеченную трудность, для того чтобы найти минимум функционала (3.26), найдем вначале структуры параметра порядка, минимизирующие его квадратичную часть  $F_2\{\hat{\epsilon}\}$ . Используя фурье-разложение тензора  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  (3.17) и разложение  $\hat{\epsilon}^\tau$  по базисным тензорам (3.21), получаем, что квадратичная часть в используемом представлении диагонализуется,

$$F_2\{\hat{\epsilon}\} = \sum_{\tau, m} \left\{ a + \left[ c_1 + \frac{c_2(4-m^2)}{6} \right] \tau^2 - mc_1 q_C |\tau| \right\} |\epsilon(\tau, m)|^2, \quad (3.30)$$

и можно легко проанализировать вклад от каждой компоненты  $\epsilon(\tau, m)$  (т. е. от каждой нормальной моды) отдельно. Энергия каждой из мод (коэффициент при  $|\epsilon(\tau, m)|^2$ ) дается выражениями

$$\left. \begin{aligned} \delta_0(\tau) &= a + \left( c_1 + \frac{2c_2}{3} \right) \tau^2, \\ \delta_{\pm 1}(\tau) &= a + \left( c_1 + \frac{c_2}{2} \right) \tau^2 \mp c_1 q_C \tau, \\ \delta_{\pm 2}(\tau) &= a + c_1 \tau^2 \mp 2c_1 q_C \tau, \end{aligned} \right\} \quad (3.31)$$

где  $\tau = |\tau|$ . Из условия устойчивости относительно образования структур с большими  $\tau$  следует, что

$$c_1 > 0, \quad c_1 + \frac{2}{3} c_2 > 0. \quad (3.32)$$

Из (3.31) при условии (3.32) следует также, что наименьшей энергией обладает мода с  $m = 2$  (для определенности считаем  $q_C > 0$ ); при этом

$$\delta_{2 \min} = \delta_2(\tau = q_C) = a - c_1 q_C^2. \quad (3.33)$$

Поэтому можно было бы предположить, что минимуму свободной энергии (3.24) должна соответствовать структура, в которой представлена только мода с  $m = 2$ . Однако такая структура отнюдь не соответствует минимуму кубического члена  $F_3 \{\hat{\epsilon}\}$  в (3.26). Это связано с тем, что структуры с  $m = 2$  существенно двуосны, тогда как  $F_3 \{\hat{\epsilon}\}$  достигает минимума на одноосных структурах <sup>116</sup>. Чтобы убедиться в этом, приведем в выражении (3.28) для  $F_3 \{\hat{\epsilon}\}$  тензор  $\hat{\epsilon}$  к главным осям. Тогда

$$F_3 \{\hat{\epsilon}\} = 3\beta \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3, \quad (3.34)$$

где  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 = -\epsilon_1 - \epsilon_2 -$  главные значения тензора  $\hat{\epsilon}$  (см. (3.4)). Минимизируя (3.32) при условии  $\text{Sp}(\hat{\epsilon}^2) = \text{const}$ , получаем

$$(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_3) = 0. \quad (3.35)$$

Два решения (3.35),  $\epsilon_2 = \epsilon_1$  и  $\epsilon_3 = \epsilon_1$ , очевидно, соответствуют одноосным структурам, а решение  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = 0$  не соответствует минимуму  $F_3 \{\hat{\epsilon}\}$ .

Приведенные соображения хотя и не являются вполне строгими, но показывают, что между квадратичным и кубическим членами в свободной энергии существует противоречие: эти члены достигают своего минимума на разных структурах, и их совместный учет приводит к минимуму свободной энергии для некоторой компромиссной структуры. Какая именно структура возникает в результате компромисса, зависит от величины  $q_C$ .

При малых  $q_C$  ( $q_C \ll \beta^2/\gamma$ , т. е. большой шаг спирали) минимум (3.24) достигается на одномерной спиральной структуре (холестерик), в которой наряду с модой  $m = 2$ ,  $\tau = q_C$  присутствует мода с  $\tau = 0$ ,  $m = 0$ . При  $q_C \gg \beta^2/\gamma$  наиболее выгодной оказывается кубическая структура с пространственной группой  $O^h$ , в которой определяющими являются моды [110; 2].

Эти моды дают отрицательный вклад в кубический член  $F_3 \{\hat{\epsilon}\}$ , что ведет к уменьшению полной свободной энергии. При промежуточных  $q_C$  оказываются выгодными структуры, в которых наряду с модами [110; 2] представлены также моды [100; 2] (группа  $O^2$ ) или моды [200; 2] и [211; 2] (группа  $O^8$ ). Такие наборы пространственных гармоник, приводя к дальнейшему понижению свободной энергии за счет кубического члена, компенсируют некоторый проигрыш в квадратичном члене, возникающий из-за того, что для гармоник с разными  $\tau$  нельзя одновременно обеспечить минимум  $\delta_2(\tau)$  (см. (3.31), (3.33)) для всех  $\tau$ .

**П а р а м е т р и з а ц и я** свободной энергии. Прежде чем приводить выражения для свободных энергий различных фаз, удобно безразмерить (3.26) — (3.29), чтобы уменьшить число входящих в них параметров. Всего этих параметров шесть ( $a, c_1, c_2, q_C, \beta, \gamma$ ), однако путем выбора единиц измерения свободной энергии, температуры и длины выражения (3.26) можно представить в виде, содержащем три безразмерных параметра  $t, \kappa$  и  $c_2/c_1$ :

$$f = \frac{1}{4} \sum_i \left\{ t + 4\kappa^2 \left[ 1 + \frac{c_2}{6c_1} (4 - m^2) \right] \left( \frac{\pi}{dq_C} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) - \right. \\ \left. - 2\kappa^2 m \frac{\pi}{dq_C} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right\} \mu_i^2 + \sum_{i, j, n} f_3^\Phi(i, j, n) \mu_i \mu_j \mu_n + \\ + \sum_{i, j, n, s} f_4^\Phi(i, j, n, s) \mu_i \mu_j \mu_n \mu_s, \quad (3.36)$$

где  $d$  — размер элементарной ячейки,

$$f = \frac{F}{\beta^4/36\gamma^3}, \quad t = \frac{12\gamma}{\beta^2} a, \quad \kappa^2 = q\hat{c}_2^2 \xi_1^2, \quad (3.37)$$

$$\xi_1^2 = \frac{12\gamma}{\beta^4} c_1, \quad \mu_i = \frac{\sqrt{6N_i}\gamma}{\beta} \varepsilon(hkl; m)$$

(мы опустили в (3.36) член, не зависящий от  $\hat{\varepsilon}$ ). Подчеркнем, что суммирование в (3.36) ведется не по отдельным модам, а по различным наборам эквивалентных мод, которые нумеруются индексом  $i$ , и входящее в определение  $\mu_i$  число  $N_i$  представляет собой количество мод, содержащихся в данном наборе. Коэффициенты  $f_3^\Phi(i, j, n)$  и  $f_4^\Phi(i, j, n, s)$  в (3.36) представляют собой просто числа, которые определяют вклад в свободную энергию для данной пространственной группы  $\Phi$ , связанный с взаимодействием между мод с различными  $i, j, n, s$ . Эти числа получаются из членов третьей и четвертой степени соответственно суммированием вкладов от всех эквивалентных мод, причем из-за интегрирования в (3.28), (3.29) по  $\mathbf{r}$  вклад в  $f_3^\Phi$  и  $f_4^\Phi$  дают только те комбинации мод, для которых  $\tau_i + \tau_j + \tau_n = 0$  и  $\tau_i + \tau_j + \tau_n + \tau_s = 0$  соответственно. Из-за огромного числа таких комбинаций суммирование удастся провести аналитически только в простейших случаях учета одной или максимум двух неэквивалентных фурье-гармоник<sup>61,62</sup>.

Таким образом, выражение для свободной энергии зависит только от трех параметров: безразмерной температуры  $t$ , параметра  $\kappa$ , характеризующего «степень закрутки спирали», и от отношения упругих модулей  $c_2/c_1$ . Случаи  $\kappa \ll 1$  и  $\kappa \gg 1$  как раз и соответствуют малым и большим  $q_c$ , обсуждавшимся выше.

## 2) Структурные характеристики

Равновесные значения периода возникающей структуры  $d$  и величин  $\mu_i$  определяются из условия минимума  $f$ . Так как величина периода входит только в квадратичную часть (3.36), то из условия  $df/d\hat{d} = 0$  получаем выражение для  $d$ :

$$d = \frac{4\pi}{9c} \frac{\sum_i [1 + (1/6)(c_2/c_1)(4 - m^2)] (h^2 + k^2 + l^2) \mu_i^2}{\sum_i m \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \mu_i^2}. \quad (3.38)$$

Выражение (3.38) полезно также для анализа результатов экспериментальных измерений, так как в его правую и левую части входят величины, которые могут быть измерены независимо, что дает возможность проверить согласованность измерений. Подчеркнем, однако, что (3.38) является следствием предположения об отсутствии в выражении для свободной энергии производных в членах третьей и четвертой степени; последнее предположение далеко не очевидно. Более того, наличие в холестериках трех различных модулей упругости, а не двух, как в (3.27), свидетельствует, по-видимому, о желательности учета таких членов.

Более сложно обстоит дело с нахождением равновесных значений  $\mu_i$ . В принципе можно было бы вычислить коэффициенты  $f_3^\Phi$  и  $f_4^\Phi$  в (3.36) для группы  $T^4$  (как наименее симметричной из рассматриваемых) для достаточно большого набора  $\mu_i$  и, проминимизировав такой многочлен четвертой степени, получить равновесные значения  $\mu_i$ . Найденные таким образом  $\mu_i$  определяют, какая именно из кубических групп соответствует минимуму свободной энергии при тех или иных значениях параметров  $t, \kappa, c_2/c_1$  (группа  $T^4$  является подгруппой всех кубических групп, и поэтому найденные для нее  $\mu_i$  могут соответствовать более симметричным группам). Однако такая программа требует довольно длительных численных расчетов и до сих пор не ре-

ализована. Следует отметить, что описанная процедура, вообще говоря, не дает абсолютного минимума свободной энергии, а позволяет отыскать минимум среди нескольких правдоподобных структур голубых фаз. Для упрощения расчетов можно воспользоваться имеющимися экспериментальными данными, которые показывают, что в голубых фазах только некоторые  $\mu_i$  имеют заметную величину. Ориентируясь на эти данные, перейдем от общих выражений для свободной энергии к рассмотрению выражений для конкретных структур, содержащих конечное число неэквивалентных мод.

2.1) Х о л е с т е р и к  $\kappa^2$ , <sup>61</sup>. Это одномерная структура, в которой представлены одна мода с  $\tau = 0$  и  $m = 0$  (обозначим ее амплитуду  $\mu_0$ ) и две эквивалентные моды с  $\tau = \pm 4\pi/p$ ,  $m = 2$  и амплитудой  $\mu_C$ . Равновесное значение  $p$  определяется из (3.38):  $p = 2d = 4\pi/q_C$  и не зависит от  $\mu_0$ ,  $\mu_C$ . Свободная энергия холестерика имеет вид

$$f_C = \frac{1}{4} t \mu_0^2 + \frac{1}{4} (t - \kappa^2) \mu_C^2 + \mu_0^3 - 3\mu_0 \mu_C^2 + (\mu_0^2 + \mu_C^2)^2. \quad (3.39)$$

Минимизируя выражение (3.39) по  $\mu_0$  и  $\mu_C$ , получаем, что температура перехода их изотропной фазы в холестерик  $t_{IC}$  и равновесные значения  $\mu_0$  и  $\mu_C$  при  $t \leq t_{IC}$  даются соотношениями

$$t_{IC} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ 1 + \kappa^2 + \left( 1 + \frac{\kappa^2}{3} \right)^{3/2} \right], & \text{если } \kappa \leq 3, \\ \kappa^2, & \text{если } \kappa \geq 3, \end{cases} \quad (3.40)$$

$$\mu_0 = \frac{1}{48} [9 - \kappa^2 + \sqrt{(9 - \kappa^2)^2 + 72(\kappa^2 - t)}], \quad \mu_C = \sqrt{3\mu_0^2 + \frac{1}{6} \kappa^2 \mu_0}. \quad (3.41)$$

При  $\kappa < 3$  переход оказывается первого рода, а при  $\kappa \geq 3$  — второго рода, так как в последнем случае для холестерической структуры кубический член обращается в нуль (в минимуме  $f_C$ ). Изменение энтропии дается соотношениями

$$\Delta S_{IC} = \begin{cases} \frac{1}{4} \left[ 2 + 3 \left( 1 + \frac{\kappa^2}{3} \right)^{1/2} - \left( 1 + \frac{\kappa^2}{3} \right)^{3/2} \right], & \text{если } \kappa \leq 3, \\ 0, & \text{если } \kappa \geq 3. \end{cases} \quad (3.42)$$

Однако точка перехода второго рода, как мы увидим ниже, не достигается из-за перехода в голубую фазу. Отметим, что в нематике (т.е. при  $\kappa = 0$ )

$$t_{IN} = t_{IC} (\kappa = 0) = 1, \quad \Delta S_{IN} = \Delta S_{IC} (\kappa = 0) = 1, \quad (3.43)$$

и соотношения (3.43) дают представление о выбранном выше (3.37) масштабе измерения температуры и энтропии, а следовательно, и свободной энергии.

Как уже отмечалось выше, холестерическая структура, вообще говоря, оказывается двуосной и параметр  $\eta$  (см. (3.5)) дается соотношением

$$\eta_C = 1 - \frac{4}{1 + (\sqrt{3} \mu_C / \mu_0)}. \quad (3.44)$$

Двуосность максимальна при  $t = t_{IC}$  и растет с ростом  $\kappa$ , однако численно она оказывается довольно малой; так, при  $\kappa^2 = 0,5$  и  $t = t_{IC}$   $\eta_C \approx 0,04$  (более подробно см. в <sup>12а-1.6</sup>).

2.2) Г о л у б ы е ф а з ы. Поскольку структура (структуры) голубой фазы окончательно не установлена, рассмотрим несколько наиболее вероятных ее структурных моделей. Самой простой по структуре является фаза  $O^5$ , которая должна соответствовать асимптотическому пределу  $\kappa \rightarrow \infty$  (на эксперименте эта фаза, по-видимому, до сих пор не наблюдалась). В этой фазе только один набор эквивалентных гармоник  $[110; 2]$  (соответствующую амплитуду обозначим  $\mu_2$ ). Из (3.38) следует, что  $d = 2\sqrt{2}\pi/q_C$ , и свободная

энергия для  $O^5$  имеет вид <sup>61</sup>

$$f_{O^5} = \frac{1}{4} (t - \kappa^2) \mu_2^2 - \frac{23\sqrt{2}}{32} \mu_2^3 + \frac{499}{384} \mu_2^4. \quad (3.45)$$

Минимизируя  $f_{O^5}$  по  $\mu_2$ , находим температуру перехода  $t_{IO^5}$  из изотропной фазы в  $O^5$  (переход всегда оказывается первого рода), скачок энтропии в точке перехода  $\Delta S_{IO^5}$  и равновесное значение  $\mu_2$  при  $t \leq t_{IO^5}$  <sup>61</sup>:

$$\left. \begin{aligned} t_{IO^5} &= \frac{1587}{1996} + \kappa^2, \\ \Delta S_{IO^5} &= 2^5 \cdot 3^2 \cdot 23^2 / 499^2 \approx 0,612, \\ \mu_2 &= \frac{225\sqrt{2} + \sqrt{15074 + 95808(t_{IO^5} - t)}}{998}. \end{aligned} \right\} \quad (3.46)$$

Фаза  $O^5$  локально двуосна, однако, в отличие от холестерика, параметр двуосности  $\eta$  меняется от точки к точке.

2.3) Ф а з ы  $O^2$  и  $O^8$ . При значениях  $\kappa \sim 1$  и при учете двух или трех неэквивалентных мод структуры  $O^2$  и  $O^8$  оказываются энергетически более выгодными, чем  $O^5$ . В группе  $O^2$  наряду с модами [110; 2] учитываются моды [100; 2] (обозначим соответственно  $\mu(110; 2) = \mu_2$  и  $\mu(100; 2) = \mu_1$ ). Из (3.36) для свободной энергии  $f_{O^2}$  имеем <sup>61</sup>

$$f_{O^2} = \frac{1}{4} \left[ t + 4\kappa^2 \left( \frac{\pi^2}{d^2 q_C^2} - \frac{\pi}{dq_C} \right) \right] \mu_1^2 + \frac{1}{4} \left[ t + 4\kappa^2 \left( \frac{2\pi^2}{d^2 q_C^2} - \frac{\sqrt{2}\pi}{dq_C} \right) \right] \mu_2^2 + \\ + \frac{3(4+3\sqrt{2})}{8} \mu_1^2 \mu_2 - \frac{23\sqrt{2}}{32} \mu_2^3 + \frac{13}{12} \mu_1^3 + \frac{139-12\sqrt{2}}{48} \mu_1^2 \mu_2 + \frac{499}{384} \mu_2^4. \quad (3.47)$$

Равновесные значения пространственного периода и величин  $\mu_1$  и  $\mu_2$  могут быть получены из (3.47) путем численной минимизации. Например, при  $t = 1$  и  $\kappa = 1$   $\mu_1 \approx 0,577$ ,  $\mu_2 \approx -0,323$ ,  $d \approx 1,13$  ( $2\pi/q_C$ ). Детальные численные расчеты показывают, что, несмотря на температурную зависимость  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , отношение  $\mu_2/\mu_1$ , а следовательно, и отношение размера элементарной ячейки  $d$  к шагу спирали  $p$  почти не зависят от  $t$  и  $\kappa$ . Интересно отметить, что численно рассчитанное отношение  $\mu_2/\mu_1$  близко к тому, которое получается при минимизации кубической части в (3.47) при фиксированной величине  $\mu_1^2 + \mu_2^2$  (т. е., другими словами, при минимизации  $\text{Sp}(\hat{\varepsilon}^3)$  при фиксированном  $\text{Sp}(\hat{\varepsilon}^2)$ ).

В фазе  $O^8$  при учете мод  $\mu(110; 2) \equiv \mu_2$ ,  $\mu(200; 2) \equiv \mu_4$  и  $\mu(211; 2) \equiv \mu_6$  выражение для свободной энергии имеет вид

$$f_{O^8} = \frac{1}{4} \left[ t + 4\kappa^2 \left( \frac{2\pi^2}{d^2 q_C^2} - \frac{\sqrt{2}\pi}{dq_C} \right) \right] \mu_2^2 + \frac{1}{4} \left[ t + 8\kappa^2 \left( \frac{2\pi^2}{d^2 q_C^2} - \frac{\pi}{dq_C} \right) \right] \mu_4^2 + \\ + \frac{1}{4} \left[ t + 4\kappa^2 \left( \frac{6\pi^2}{d^2 q_C^2} - \frac{\sqrt{6}\pi}{dq_C} \right) \right] \mu_6^2 - \frac{5}{8} \mu_2^3 + \frac{3}{8} (3 + 2\sqrt{2}) \mu_2^2 \mu_4 - \\ - 1,3058 \mu_2^2 \mu_6 - 3,039 \mu_2 \mu_4 \mu_6 + 0,1012 \mu_2 \mu_6^2 - 2,1456 \mu_4 \mu_6^2 - \\ - 0,4219 \mu_6^3 + \frac{449}{384} \mu_2^4 - \frac{24+17\sqrt{2}}{48} \mu_2^3 \mu_4 - 0,3420 \mu_2^3 \mu_6 + \\ + \frac{151+12\sqrt{2}}{48} \mu_2^2 \mu_4^2 + 0,1436 \mu_2^2 \mu_4 \mu_6 + 2,2905 \mu_2^2 \mu_6^2 + \\ + 1,7339 \mu_2 \mu_4^2 \mu_6 + 2,1643 \mu_2 \mu_4 \mu_6^2 + 0,5539 \mu_2 \mu_6^3 + \\ + \frac{13}{12} \mu_4^4 + 3,2802 \mu_4^2 \mu_6^2 + 0,9817 \mu_4 \mu_6^3 + 1,3125 \mu_6^4 \quad (3.48)$$



(коэффициенты в (3.45), описывающие взаимодействие мод  $\mu_2$  и  $\mu_4$  с  $\mu_6$ , получены нами численно\*). Численная минимизация выражения (3.48), например, для  $t = 1$ ,  $\kappa = 1$  дает  $\mu_2 \approx -0,494$ ,  $\mu_4 = -0,374$ ,  $\mu_6 = 0,246$ ,  $d = 1,29$  ( $2\sqrt{2}\pi/q_C$ ) и показывает, что, как и в фазе  $O^2$ , отношения  $\mu_4/\mu_2$ ,  $\mu_6/\mu_2$  и  $d/p$  почти не зависят от  $t$  и  $\kappa$ .

Таким образом, теория Ландау позволяет рассчитать величины параметров, определяющих структуру голубых фаз. Эти параметры могут быть непосредственно измерены в оптических экспериментах, а их измеренные значения (см. ниже) оказываются близкими к тем, которые получены выше из теории Ландау.

Результаты численных расчетов энергии разных фаз могут быть использованы для построения фазовой диаграммы в переменных  $t$  и  $\kappa$  (температура — киральность) (рис. 15). Однако в использованном выше приближении (учет малого числа гармоник) достоверность фазовой диаграммы не слишком велика. Это связано с тем, что значения свободных энергий различных фаз численно очень близки в широких интервалах по  $t$  и  $\kappa$ . Из-за этого обстоятельства наличие даже небольших по величине мод, не учтенных в (3.45), (3.47), (3.48), может довольно сильно изменить положение границ между фазами на диаграмме  $t, \kappa$  (при этом относительная величина сильных мод почти не изменяется). Поэтому вопрос о том, описывает ли теория Ландау количественно фазовую диаграмму голубых фаз, пока остается открытым.

### г) Д и с к л и н а ц и о н н а я т е о р и я

Наряду с изложенным в предыдущем разделе описанием голубой фазы, основанном на теории Ландау, в работах <sup>64-66, 78</sup> был предложен альтернативный подход, основанный на более конкретных физических предположениях о структуре голубой фазы. В этом подходе с самого начала предполагается, что голубая фаза локально одноосна и ее структура может быть описана с помощью директора  $\mathbf{n}$ . Основное отличие структуры голубой фазы от холестерика состоит в том, что в каждой точке холестерик закручен лишь в одном направлении, перпендикулярном директору, тогда как в голубой фазе локальная закрутка осуществляется в двух направлениях, перпендикулярных директору, т. е. реализуется двойная закрутка. Поскольку существование двойной закрутки по топологическим причинам несовместимо с непрерывностью поля директора, в голубой фазе возникают линейные дефекты в поле директора, называемые дисклинациями. Физические доводы в пользу такой структуры понятны. Из-за энергетической выгоды спиральной структуры и из-за того, что они одно из направлений, перпендикулярных директору, ничем не выделено, локально минимуму энергии упругости соот-

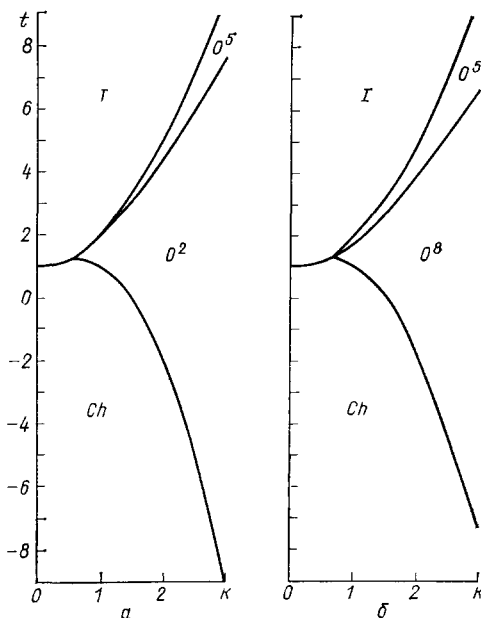


Рис. 15. Фазовая диаграмма (а), рассчитанная в рамках теории Ландау (рассматриваются изотропная фаза,  $O^2$ ,  $O^5$ ,  $O^8$  и холестерик).

В связи с тем, что энергия фазы  $O^2$  лишь незначительно меньше  $O^8$ , приведена также диаграмма (б), полученная при исключении фазы  $O^2$ . При построении диаграммы учтены гармоники с  $m = 2$  вплоть до (220)

\*) См. также недавнюю работу <sup>127</sup>.

ветствует двойная закрутка директора. Покажем теперь, что то же заключение следует и из теории упругости жидких кристаллов.

Для одноосного кристалла с тензорным параметром порядка (3.1) упругая часть плотности свободной энергии (3.27) может быть переписана в одноконстантном приближении в виде <sup>66</sup>

$$F_e = \frac{K}{2} \left[ \left( \frac{\partial n_j}{\partial x_i} + q c e_{ijk} n_k \right)^2 - q^2 c^2 \right], \quad (3.49)$$

где  $K$  — модуль упругости Франка ( $K = c_1 S^2$ ). Для холестерика локальное изменение директора может быть записано в виде  $\mathbf{n} = (1, qcz, 0)$ , где  $|qcz| \ll 1$ , и в этом случае  $F_e = 0$ . Если же закрутка осуществляется в двух направлениях  $z$  и  $y$ , то локально  $\mathbf{n} = (1, qz, -qy)$ . Нетрудно убедиться, что в последнем случае минимум (3.49) достигается при  $q = q_c$  и равен  $-Kq_c^2/2$ , т. е. двойная закрутка локально выгоднее. К каким следствиям для структурных свойств может привести локальная энергетическая выгодность двойной закрутки? В связи с отмеченной несовместимостью непрерывности поля директора с двойной закруткой директора в макроскопическом образце ей сопутствуют резкие изменения (дисклинации) в ориентации директора и в соответствующих областях локальная упругая энергия резко возрастает. Поэтому энергетические соображения, отнесенные к полной упругой энергии, говорят о том, что структура с двойной закруткой директора может реализоваться, если соответствующий выигрыш в энергии (по сравнению с энергией обычного холестерического упорядочения) оказывается больше проигрыша в энергии за счет дисклинаций. В противном случае должно реализоваться холестерическое упорядочение директора. Падение энергии дисклинаций по мере приближения температуры к температуре перехода в изотропную фазу в сочетании с резким ростом выигрыша в энергии от двойной закрутки при уменьшении шага спирали (росте  $q_c$ ) дает основания считать, что двойная закрутка директора может быть энергетически выгодной вблизи температуры перехода в изотропную жидкость для холестериков с малым шагом. Количественная теория описанной модели, развитая в работах <sup>64, 66</sup>, полностью подтвердила изложенные качественные соображения и в качестве структурных моделей голубой фазы дала кубические решетки линейных дисклинаций в поле директора.

В качестве исходного выражения в работах <sup>65, 66</sup> использовано следующее выражение для упругой энергии жидкого кристалла:

$$F_e = \frac{K_{11}}{2} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{K_{22}}{2} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n} + qc)^2 + \frac{K_{33}}{2} [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}]^2 + \frac{K_{22} + K_{24}}{2} \operatorname{div} [(\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n} - \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n}], \quad (3.50)$$

которое в одноконстантном приближении ( $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ ,  $K_{24} = 0$ ) сводится к (3.49). Выражение (3.50) отличается от обычно используемого <sup>1, 2</sup> тем, что в нем присутствует последний член <sup>79</sup>, имеющий вид полной дивергенции. Именно этот член обеспечивает выигрыш в энергии в случае двойной закрутки. Обычный аргумент, что такой член не дает вклада в объемную энергию, так как сводится к интегралу по поверхности, в данном случае не работает из-за того, что интегрирование по поверхности включает в себя и интегрирование по поверхности особых линий (дисклинаций). В голубой фазе дисклинации имеют конечную объемную плотность, и интегрирование по их поверхности дает пропорциональный объему вклад в полную энергию.

Для нахождения структуры голубой фазы выражение (3.50) минимизировалось численно <sup>65, 78</sup>. В результате было показано, что упругая энергия (3.50) плюс энергия дисклинаций в малом температурном интервале вблизи точки перехода в изотропную жидкость имеет устойчивый минимум для структур с пространственной симметрией  $O^2$ ,  $O^5$ ,  $O^8$  <sup>65, 78</sup> (см. рис. 13). Заслуживает специального упоминания тот факт, что, как показали расчеты, в этих структу-

рах только малое число пространственных фурье-гармоник  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  оказалось заметной величины <sup>78</sup>.

Энергия ядра дисклинаций, предполагавшаяся сильно зависящей от температуры, учитывалась модельно. Это позволило качественно объяснить фазовую диаграмму голубых фаз (в том числе и переходы между фазами  $O^2$  и  $O^8$ ), температурную зависимость плотности голубой фазы и периода ее решетки, а также большую ( $\sim 30$ ) величину отношения скрытых теплот переходов изотропная жидкость — голубая фаза и голубая фаза — холестерик.

Описанная модель позволяет глубже понять физические причины, приводящие к голубой фазе в рамках теории Ландау. Ясно, что существование голубой фазы в этой теории также обеспечивается выгодностью сложного (неоднородного) изменения параметра порядка с координатой (выражения (3.49) и (3.50) следуют из (3.27) в одноконстантном приближении). Более того, можно показать, что в случае двусосного тензора параметра порядка, в отличие от рассмотренного выше одноосного (директора), локальный минимум упругой части свободной энергии (3.27) достигается при локальном вращении каждой из трех главных осей тензора  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  с изменением  $\mathbf{r}$ .

В случае двусосного тензора параметра порядка, несмотря на сложный характер его пространственного изменения, существует возможность избежать разрывов в поле параметра порядка для сложной структуры, в которой имеет место не только вращение с координатой главных осей тензора  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ , но и изменение в пространстве его главных значений.

Любопытно отметить, что изложенный выше расчет в рамках теории Ландау структур голубой фазы для групп  $O^2$  и  $O^8$  дает результаты, хорошо коррелирующие с результатами изложенной дисклинационной модели. Действительно, оказывается, что в большей части объема элементарной ячейки тензорный параметр порядка соответствует вытянутому эллипсоиду (т. е., например,  $\epsilon_1 > 0$ , а  $\epsilon_2 < 0$  и  $\epsilon_3 < 0$ ), причем локальная двусосность  $\eta$  (см. (3.5)) мала и того же порядка, что и в холестерике (рис. 16). Поэтому в соответствующей части объема можно приближенно описывать голубую фазу с помощью директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ . В сравнительно малых областях (примерно 3% по объему) тензор  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  соответствует сплюснутому эллипсоиду ( $\epsilon_1 < 0$ , а  $\epsilon_2 > 0$  и  $\epsilon_3 > 0$ ), и эти области можно сопоставить ядру дисклинаций, рассматриваемых в дисклинационной теории. Эти «дисклинации» располагаются вдоль осей третьего порядка (см. рис. 13). Выражения (3.24) и (3.25) позволяют детально изучить структуру ядра дисклинаций. В частности, оказывается, что в структуре  $O^8$  ядро дисклинаций имеет почти цилиндрическую форму с радиусом  $R \approx 0,037 d$  (если положить, что период решетки  $d = 3000 \text{ \AA}$ , то для  $R$  получается вполне разумная величина порядка  $100 \text{ \AA}$ ). В структурах  $A$  с симметрией  $O^2$  и  $O^6$  соответствующий анализ с помощью теории Ландау показывает, что ядро дисклинаций имеет не постоянный попе-

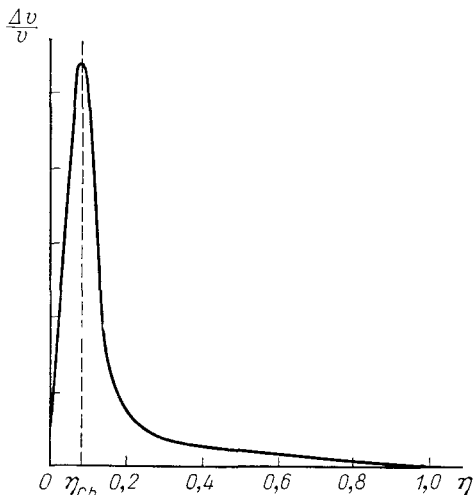


Рис. 16. Рассчитанное распределение параметра двусосности  $\eta$  по объему элементарной ячейки.

По оси ординат отложена относительная доля объема, соответствующая различным значениям  $\eta$ .  $t = 1$ ,  $\kappa = 1$ ,  $\eta_{ch}$  — параметр двусосности для холестерика (3.44)

речный радиус, а обладает веретенообразной формой, причем на концах «веретен» параметр порядка обращается в нуль.

Таким образом, две наиболее разработанные к настоящему времени теории голубой фазы приводят к весьма сходным результатам. Фактически они отличаются лишь степенью конкретизации рассматриваемых моделей и способами получения результатов. В теории Ландау сначала ищутся моды, обеспечивающие минимум упругой энергии, а затем из этих мод строятся структуры, дающие минимум полной свободной энергии (т. е. фактически структуры с минимальной локальной двуосностью). В дисклинационной теории, наоборот, сначала предполагается локальная одноосность, а затем ищутся структуры, дающие минимум упругой энергии. Поэтому и неудивительно сходство полученных результатов.

Для экспериментальной проверки предсказаний описанных здесь теорий необходимо связать структуру голубой фазы с ее свойствами, и прежде всего оптическими. Этому вопросу посвящены последующие разделы обзора.

#### 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Наблюдаемые на эксперименте особенности в оптике голубых фаз и холестериков связаны с дифракцией света на их периодической структуре, и в их оптических свойствах много общих черт. Оказывается, что из-за отсутствия двупреломления теоретическое описание оптики голубой фазы даже несколько проще, чем в случае холестериков, и аналогично теории дифракции рентгеновских лучей в обычных кристаллах, отличаясь от последней только поляризационными свойствами<sup>57,67,68</sup>.

Как известно, дифракция излучения на кристалле происходит в том случае, если длина волны света в кристалле и направление распространения света удовлетворяют брэгговскому условию  $2d_{\tau} \sin \theta_{\text{В}} = \lambda$ , где  $d_{\tau}$  — период, соответствующий вектору обратной решетки  $\tau$ , а  $2\theta_{\text{В}}$  — угол рассеяния. Это условие удобно переписать в векторном виде

$$\tau^2 + 2\kappa_0\tau = 0, \quad (4.1)$$

где  $\kappa_0$  — волновой вектор падающей на кристалл волны (с учетом показателя преломления кристалла  $\kappa_0^2 = (2\pi/\lambda)^2 = \epsilon_0\omega^2/c^2$ ). Волновой вектор дифрагировавшей волны  $\kappa_{\tau}$  дается соотношением  $\kappa_{\tau} = \kappa_0 + \tau$ . Соотношение (4.1) чисто геометрическое по природе и определяет лишь положение областей дифракции (рефлексов), соответствующих различным  $\tau$ . Использование (4.1) для идентификации экспериментально наблюдаемых рефлексов дает сильные ограничения на возможные структуры голубой фазы, в частности, на ее возможные пространственные группы<sup>26,27,43</sup>. Здесь ситуация аналогична рентгенодифракционному структурному анализу, а котором по наблюдаемой совокупности рефлексов определяют симметрию исследуемого кристалла и ориентацию кристаллографических осей.

Более подробная информация о структуре голубых фаз, как будет видно ниже, содержится в интенсивностях и поляризационных свойствах рефлексов и в их частотной (или угловой) ширине.

#### а) К и н е м а т и ч е с к а я т е о р и я

Рассмотрение оптических свойств голубых фаз начнем в наиболее простом кинематическом приближении, изложение результатов которого применительно к холестерикам содержится в<sup>1,6,80</sup>. Это приближение не учитывает многократного рассеяния света и ослабления первичного пучка за счет рассеяния в образце и пригодно для описания рассеяния в совершенных образцах малых размеров, в которых интенсивность рассеянного пучка мала по сравнению с падающим.

В кинематическом приближении интенсивность рефлексов  $I_\tau$  и коэффициент отражения  $R$  пропорциональны квадрату соответствующей фурье-гармоники  $\hat{\epsilon}^\tau$ :

$$R(\mathbf{e}_0, \mathbf{e}_d) = \frac{I_\tau}{I_0} = |\mathbf{e}_d^* \hat{\epsilon}^\tau \mathbf{e}_0|^2 R_\tau, \quad (4.2)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающей на кристалл волны,  $|\mathbf{e}_d^* \hat{\epsilon}^\tau \mathbf{e}_0|^2$  — поляризационно-структурный множитель (см. ниже), множитель  $R_\tau$  зависит от размеров и формы кристалла и определяет угловую и частотную ширину рефлекса. Например, для кристалла в виде плоскопараллельной пластинки толщины  $L$  множитель  $R_\tau$  имеет вид  $R_\tau = \{\sin^2 [\alpha \kappa_0^2 L / 2 (\kappa_\tau s)]\} / |b| \alpha^2 \epsilon_0^2$ , где  $\alpha = (\tau^2 + 2\kappa_0 \tau) / 2\kappa_0^2$ ,  $b = (\kappa_0 s) / (\kappa_\tau s)$ ,  $s$  — нормаль и поверхности образца. Величина  $R_\tau$  достигает максимума при  $\alpha = 0$ , т.е. при выполнении (4.1), и в максимуме  $R_\tau \sim L^2$ ; угловая и частотная ширина рефлекса пропорциональна  $L^{-1}$ .

Выражение (4.2) демонстрирует существенное свойство рассеяния света в голубой фазе. А именно, его сильную, достаточно сложную и информативную поляризационную зависимость, которая отличает рассеяние света в голубой фазе от дифракции рентгеновских лучей (в последнем случае структурная информация, содержащаяся в поляризационных характеристиках, практически никогда не используется). Поляризационная зависимость  $R$  и информация о структуре кристалла содержатся в поляризационно-структурном множителе  $|\mathbf{e}_d^* \hat{\epsilon}^\tau \mathbf{e}_0|^2$ , который описывает дифракционное рассеяние волны с поляризацией  $\mathbf{e}_0$  в волну с поляризацией  $\mathbf{e}_d$ . Если поляризация дифрагировавшей волны не анализируется, то множитель  $|\mathbf{e}_d^* \hat{\epsilon}^\tau \mathbf{e}_0|^2$  должен быть просуммирован по всем поляризациям  $\mathbf{e}_d$ , после чего коэффициент отражения принимает вид

$$R(\mathbf{e}_0) = (|\mathbf{A}_\tau|^2 - \kappa_\tau^2 |\kappa_\tau \mathbf{A}_\tau|^2) R_\tau, \quad (4.3)$$

где  $\mathbf{A}_\tau = \hat{\epsilon}^\tau \mathbf{e}_0$ .

При поляризованной падающей волне дифрагированная волна тоже полностью поляризована, и ее вектор поляризации дается выражением

$$\mathbf{e}_\tau = [\mathbf{A}_\tau - \kappa_\tau (\kappa_\tau \mathbf{A}_\tau) \kappa_\tau^{-2}] |\mathbf{A}_\tau - \kappa_\tau (\kappa_\tau \mathbf{A}_\tau) \kappa_\tau^{-2}|^{-1} \quad (4.4)$$

(отметим, что при  $\mathbf{e}_d = \mathbf{e}_\tau$  выражение (4.2) достигает максимума).

Остановимся более подробно на поляризационных свойствах рассеяния в голубой фазе<sup>67</sup>. Вблизи выполнения условия Брэгга для определенного рефлекса, соответствующего вектору обратной решетки  $\tau$ , поляризационные свойства рассеяния, как следует из (4.2) — (4.4), определяются видом фурье-гармоники  $\hat{\epsilon}^\tau$ . Полезно ввести собственные векторы поляризаций  $\mathbf{e}_{0\sigma}$  (где  $\sigma = 1, 2$ ), которые являются собственными векторами входящего в (4.3) оператора  $\epsilon_{il}^* \epsilon_{mj}^\tau (\delta_{ml} - \kappa_\tau \kappa_{\tau m} / \kappa_\tau^2)$ , и соответствующие им (см. (4.4)) векторы поляризаций  $\mathbf{e}_{\tau\sigma}$ . Именно для собственных поляризаций выражение (4.3) достигает максимального и минимального значений, а дифракционное рассеяние из каждой собственной поляризации  $\mathbf{e}_{0\sigma}$  идет только в соответствующую собственную поляризацию дифрагировавшей волны  $\mathbf{e}_{\tau\sigma}$ , так как  $(\mathbf{e}_{\tau 2}^* \hat{\epsilon}^\tau \mathbf{e}_{01}) = (\mathbf{e}_{\tau 1}^* \hat{\epsilon}^\tau \mathbf{e}_{02}) = 0$ . Поляризационно-структурный множитель для собственных поляризаций равен  $|F_\sigma|^2$ , где

$$F_\sigma = (\mathbf{e}_{\tau\sigma}^* \hat{\epsilon}^\tau \mathbf{e}_{0\sigma}). \quad (4.5)$$

Изложенный простой кинематический подход позволяет описать и понять многие качественные особенности оптических свойств голубой фазы. В общем случае произвольного соотношения компонент с различными  $m$  в разложении (3.21) собственные поляризации, определяемые векторами по-

ляризации  $e_{0\sigma}$ ,  $e_{\tau\sigma}$ , оказываются эллиптическими и зависят от соотношений различных компонент  $\hat{e}^{\tau}$  и от брэгговского угла  $\theta_B$ . Рефлексы с эллиптическими собственными поляризациями будут ниже называться киральными, так как для них отличаются коэффициенты отражения для право- и левополяризованного света; киральные рефлексы помечены в таблице буквой *c*. Для некиральных рефлексов собственные поляризации линейны.

В частном случае присутствия в разложении (3.21) только одного слагаемого с  $m = 2$  или  $m = -2$  максимальное дифракционное рассеяние испытывает свет с собственной поляризацией, такой же, как и в холестерике (в кинематическом приближении). Для этой поляризации (обозначим ее  $e_{0+}$ ) отношение осей эллипса поляризации (лежащей в плоскости рассеяния и перпендикулярной ей) равно  $\sin \theta_B$ , а направление вращения на эллипсе поляризации правое для  $m = 2$  и левое для  $m = -2$ . Дифрагировавшая волна в этом случае обладает такой же собственной поляризацией независимо от поляризации падающей волны. Свет с ортогональной поляризацией в этом случае не дифрагирует, и поляризационно-структурный множитель в (4.3) равен  $|\varepsilon(\tau; \pm 2)|^2 (1 + \sin^2 \theta_B)^2 |e_{0+}^* + e_0|^2 / 4$ . При  $\theta_B = \pi/2$  (дифракция назад) в рассматриваемом случае дифракцию испытывает соответственно только правая или только левая круговая поляризация. Экспериментально наблюдаемые поляризационные характеристики рассеяния, как уже говорилось, как раз и свидетельствуют в пользу того, что амплитуда мод с  $m = 2$  (или  $m = -2$ ) гораздо больше остальных.

Если дифракционное рассеяние на голубой фазе испытывает неполяризованный свет, то рассеянный пучок в общем случае оказывается частично поляризованным. С помощью формул (4.2) — (4.5) для степени поляризации рассеянного пучка  $P_r$  (при неполяризованном падающем) найдем

$$P_r = \left| |F_1|^2 - |F_2|^2 \right| / (|F_1|^2 + |F_2|^2)^{-1}. \quad (4.6)$$

Поляризация, представленная в отраженном пучке, описывается вектором  $e_{\tau 1}$ , если  $|F_1| > |F_2|$ , и  $e_{\tau 2}$ , если  $|F_2| > |F_1|$ . В частном случае рассеянный пучок может быть полностью поляризованным даже при неполяризованном падающем. Для этого необходимо, чтобы свет одной из собственных поляризаций не испытывал дифракционного рассеяния, т. е. одна из амплитуд  $F_1$  или  $F_2$  обращалась в нуль. Такая ситуация реализуется, например, в рассмотренном выше случае, когда в (3.21) представлена компонента с единственным значением  $m = 2$  или  $-2$ .

Пока что, применяя кинематические формулы к описанию поляризационных свойств, мы неявно предполагали образец совершенным. В реальной ситуации образец может состоять из отдельных совершенных блоков малых размеров с произвольной ориентацией осей отдельных блоков. Обсудим кратко физическую картину дифракции на несовершенных кристаллах голубой фазы и способы ее теоретического описания. Качественной особенностью несовершенных кристаллов является то, что волны, дифрагировавшие от разных блоков, некогерентны между собой и имеют, вообще говоря, различную поляризацию. В общем случае это приводит к частичной деполяризации дифрагировавшего пучка даже при полностью поляризованном падающем. Для описания поляризационного состояния частично поляризованных пучков используются параметры Стокса<sup>81</sup> (или, что эквивалентно, тензор поляризации<sup>80-83</sup>); три параметра Стокса и интенсивность волны образуют четырехвектор. Взаимодействие произвольно поляризованной волны с кристаллом можно описывать так называемыми матрицами Мюллера<sup>82</sup> (действительными  $4 \times 4$ -матрицами), которые переводят четырехвектор падающей волны в четырехвектор дифрагировавшей (или прошедшей) волны. Удобство такого описания связано с тем, что матрицы Мюллера для некогерентно рассеивающих блоков просто складываются между собой, что позволяет, например, легко проводить усреднение по ориентациям блоков. Элементы матрицы

Мюллера выражаются через квадратичные комбинации фурье-гармоник  $\hat{\epsilon}^{\tau}$  вида  $\epsilon_{ih}^{\tau*} \epsilon_{lm}^{\tau}$ , а в кинематическом приближении элементы матрицы Мюллера прямо пропорциональны  $\epsilon_{ih}^{\tau*} \epsilon_{lm}^{\tau}$ . Поэтому матрицы Мюллера содержат всю информацию о взаимодействии света с кристаллом, за исключением информации о фазе  $\hat{\epsilon}^{\tau}$ . Конкретные выражения для матриц Мюллера в случае голубой фазы с хаотической ориентацией отдельных блоков приведены в <sup>57,68</sup>. Использование матриц Мюллера позволяет также унифицировать исследование поляризационных свойств <sup>38</sup>.

Отметим, что кинематическое приближение может быть использовано для описания оптически толстых несовершенных кристаллов голубой фазы, подобно тому, как это сделано для холестериков <sup>6,80,83</sup> и для дифракции рентгеновских лучей <sup>84</sup>.

### Круговой и линейный дихроизмы

Пока что речь шла о селективном отражении света голубой фазой. Естественно, что максимуму в отражении света сопутствует минимум в интенсивности света, прошедшего через образец. Этим, как отмечалось, также пользуются для экспериментального исследования голубой фазы <sup>26,43,85</sup>. В частности, информативной оказывается методика измерения кругового дихроизма <sup>43,85</sup>, который зависит от различия коэффициентов пропускания  $T_{\pm}$  лево (—) и право (+) поляризованного света и определяется соотношением

$$D_c = (T_+ - T_-) (T_+ + T_-)^{-1}. \quad (4.7)$$

Считая образец непоглощающим, в кинематическом приближении величину  $D_c$  легко выразить через коэффициент отражения  $R_{\pm}$  для право (лево) поляризованного света (4.3). А именно, поскольку  $R_{\pm} = (1 - T_{\pm}) \ll 1$ ,

$$D_c \approx \frac{1}{2} (R_- - R_+). \quad (4.8)$$

Из (4.3), (4.8), предполагая, что в  $\hat{\epsilon}^{\tau}$  представлена только мода с  $m = \pm 2$  (см. (3.21)), можно получить выражение для интегрального (по длине волны) кругового дихроизма от каждого отдельного рефлекса:

$$\int D_c d\lambda \sim |\epsilon(\tau; \pm 2)|^2 (1 + \sin^2 \theta_B) (\sin \theta_B)^{-1}. \quad (4.9)$$

Кроме кругового дихроизма, в голубой фазе существует также линейный дихроизм  $D_l$  дифракционного происхождения, связанный, аналогично (4.8), с разностью коэффициентов отражения (и прохождения) для двух ортогональных линейных поляризаций (например, для поляризации, параллельной плоскости, образованной векторами  $\mathbf{x}_0$  и  $\tau$ , и перпендикулярной ей). Существенно, что круговой и линейный дихроизмы по-разному зависят от компонент тензора  $\hat{\epsilon}^{\tau}$  и от брэгговского угла, и их совместное измерение дает дополнительную информацию о  $\hat{\epsilon}^{\tau}$ . Если в  $\hat{\epsilon}^{\tau}$  дает вклад только компонента с  $m = 2$  (или  $m = -2$ ), то  $D_l = \cos^2 \theta_B D_c 2 \sin \theta_B$  и при дифракционном отражении назад линейный дихроизм отсутствует ( $\theta_B = \pi/2$ ).

Подчеркнем, что наличие дифракционного линейного дихроизма не противоречит кубической симметрии кристалла. Из симметричных соображений следует лишь, что линейный дихроизм отсутствует только при распространении света точно вдоль осей третьего и четвертого порядка. Физически это связано с взаимной компенсацией линейного дихроизма от различных рефлексов. Однако даже при небольшом (порядка угловой ширины рефлекса) отклонении от оси третьего или четвертого порядка эта компенсация нарушается, и может наблюдаться заметный линейный дихроизм. Отметим,

что линейный дихроизм, в отличие от кругового, отсутствует в неориентированных образцах. Существенно, что в кинематическом приближении и круговой, и линейный дихроизм равняется сумме дихроизмов от отдельных рефлексов, тогда как в динамической теории это, вообще говоря, не выполняется.

## б) Оптика совершенных образцов

### 1) Основные уравнения

Выше предполагалось, что рассеяние в пределах отдельной совершенной области голубой фазы мало. Однако в настоящее время удается получать образцы с достаточно большими размерами совершенных областей<sup>41,43,85</sup>, для которых изложенное выше кинематическое приближение может оказаться неудовлетворительным, так как в нем не учитываются процессы многократного рассеяния, особенно существенные в случае толстых ( $L \gg (\kappa_0 s)/\kappa_0^2 |F_\sigma|$ ) образцов. В связи со сложным видом тензора диэлектрической проницаемости точное аналитическое решение уравнений Максвелла, т.е. точный учет процессов многократного рассеяния, получить не удастся. Поэтому в дальнейшем описание оптики совершенных образцов голубой фазы будем проводить на основе приближения, известного как динамическая теория дифракции, аналогично тому, как это делается в случае холестериков<sup>6, 80</sup>.

В этой теории в условиях дифракции (т. е. при выполнении, хотя бы приближенно, условия Брэгга — Вульфа (4.1)) поле световой волны в голубой фазе  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  представляется в виде суперпозиции двух плоских волн с волновыми векторами  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}_\tau = \mathbf{k}_0 + \boldsymbol{\tau}$ :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (\mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} + \mathbf{E}_\tau e^{i\mathbf{k}_\tau \mathbf{r}}) e^{-i\omega t}. \quad (4.10)$$

Из уравнений Максвелла, используя для  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  разложение (3.17), приходим к следующей системе уравнений относительно амплитуд  $\mathbf{E}_0$  и  $\mathbf{E}_\tau$ <sup>67</sup>:

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{\mathbf{k}_0^2}{\kappa_0^2}\right) \epsilon_0 \mathbf{E}_0 + \hat{\epsilon}^{-\tau} \mathbf{E}_\tau &= 0, \\ \hat{\epsilon}^\tau \mathbf{E}_0 + \left(1 - \frac{\mathbf{k}_\tau^2}{\kappa_0^2}\right) \epsilon_0 \mathbf{E}_\tau &= 0, \end{aligned} \quad (4.11)$$

где  $\kappa_0^2 = \epsilon_0 \omega^2 / c^2$ . Решение системы (4.11) для голубой фазы оказывается проще, чем решение соответствующей задачи для холестерика, что связано с отсутствием в голубой фазе двупреломления. В частности, собственные поляризации решений системы (4.11) оказываются совпадающими с обсуждавшимися выше собственными поляризациями  $\mathbf{e}_{0\sigma}$ ,  $\mathbf{e}_{\tau\sigma}$ , найденными в кинематическом приближении. В собственных поляризациях уравнения (4.11) распадаются на две несвязанные системы из двух уравнений. Разлагая амплитуды волн по собственным поляризациям ( $\mathbf{E}_0 = \sum_{\sigma=1}^2 E_{0\sigma} \mathbf{e}_{0\sigma}$ ,

$\mathbf{E}_\tau = \sum_{\sigma=1}^2 E_{\tau\sigma} \mathbf{e}_{\tau\sigma}$ ), получаем

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{\mathbf{k}_0^2}{\kappa_0^2}\right) \epsilon_0 E_{0\sigma} + F_{-\sigma} E_{\tau\sigma} &= 0, \\ F_\sigma E_{0\sigma} + \left(1 - \frac{\mathbf{k}_\tau^2}{\kappa_0^2}\right) \epsilon_0 E_{\tau\sigma} &= 0, \end{aligned} \quad (4.12)$$

где величины  $F_\tau$  определены в (4.5),  $F_{-\sigma} = (\mathbf{e}_{0\sigma}^* \hat{\epsilon}^{-\tau} \mathbf{e}_{\tau\sigma})$ .

Обратим внимание, что динамическая система (4.12) полностью эквивалентна соответствующей системе в теории дифракции рентгеновских лу-



чей. Поэтому для описания дифракции света в голубой фазе могут быть привлечены детально разработанные результаты динамической теории дифракции рентгеновского и гамма-излучения<sup>86-88</sup>. Отличие в описании дифракции света в голубой фазе связано лишь с поляризационными свойствами. В рентгеновском случае динамическая система имеет вид (4.12) в линейных собственных поляризациях  $\pi$  и  $\sigma$ , лежащих соответственно в плоскости рассеяния и перпендикулярно ей, а для голубой фазы собственные поляризации в общем случае оказываются эллиптическими и зависящими от направления распространения световых пучков<sup>67</sup>.

Здесь же отметим отличие поляризационных характеристик взаимодействия света с голубой фазой от случая холестерика. В холестерике при распространении света под углом к холестерической оси собственные поляризации испытывают изменение в области селективного отражения (по углу или частоте), в то время как в голубой фазе поляризационные характеристики собственных волн остаются почти постоянными во всей области селективного отражения (в меру относительной узости рефлексов).

## 2) Отражение и прохождение света

Используя отмеченную аналогию между оптикой голубой фазы и дифракцией рентгеновских лучей, приведем сразу конечные результаты для оптических характеристик плоскопараллельного слоя голубой фазы в

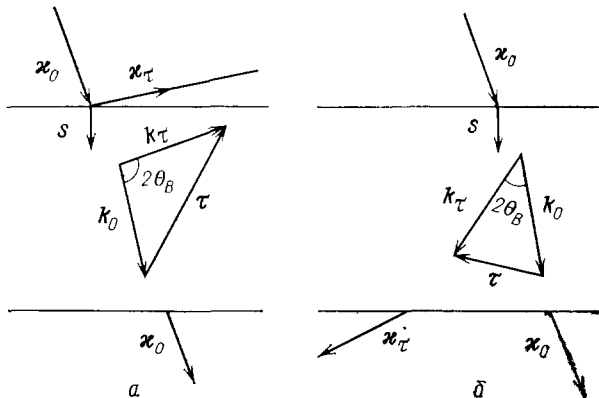


Рис. 17. Геометрия дифракции.  
а — случай Брэгга, б — случай Лауэ

случае падения на него монохроматической плоской волны (рис. 17). Амплитуды падающей на кристалл  $E^e$ , дифрагировавшей  $E^r$  и прошедшей  $E^t$  сквозь кристалл волн также разложим по собственным поляризациям:  $E^e = \sum_{\sigma=1}^2 E_{\sigma}^e e_{0\sigma}$ ,  $E^r = \sum_{\sigma=1}^2 E_{\sigma}^r e_{\tau\sigma}$ ,  $E^t = \sum_{\sigma=1}^2 E_{\sigma}^t e_{0\sigma}$ . Тогда для геометрии Брэгга ( $b < 0$ ; см. рис. 17, а)

$$E_{\sigma}^r = E_{\sigma}^e F_{\sigma} (\alpha + i \Delta \operatorname{ctg} l)^{-1} e_{\sigma}^{-1}, \quad (4.13)$$

$$E_{\sigma}^t = E_{\sigma}^e \Delta (\Delta \cos l - i \alpha \sin l)^{-1}, \quad (4.14)$$

а для геометрии Лауэ ( $b > 0$ ; см. рис. 17, б)

$$E_{\sigma}^r = E_{\sigma}^e F_{\sigma} \Delta^{-1} e_{\sigma}^{-1} \sin l, \quad (4.15)$$

$$E_{\sigma}^t = E_{\sigma}^e (\cos l + i \alpha \Delta^{-1} \sin l), \quad (4.16)$$

где  $\alpha = (\tau^2 + 2\kappa_0 \tau) / 2\kappa_0^2$ ,  $\Delta = \sqrt{\alpha^2 + (F_{\sigma} F_{-\sigma} / b e_0^2)}$ ,  $l = \Delta \kappa_0^2 L / 2 (\kappa_{\tau} s)$ ,  $b = (\kappa_0 s) / (\kappa_{\tau} s)$ ,  $s$  — внутренняя нормаль к поверхности образца. Пара-

метр  $\alpha$  характеризует отклонение длины волны и (или) угла падения от определяемых условием Брэгга — Вульфа (4.1). Считая эти отклонения малыми ( $|\alpha| \ll 1$ ), получаем, что при изменении угла падения  $\theta$

$$\alpha = (\theta_B - \theta) \sin 2\theta_B, \quad (4.17)$$

а при изменении длины волны  $\lambda$

$$\alpha = (\lambda - \lambda_B) \sin^2 \theta \cdot \lambda_B^{-1}, \quad (4.18)$$

где  $\lambda_B = 4\pi \sqrt{\varepsilon_0} \sin \theta' | \tau |$ . Входящая в (4.13), (4.14) величина  $l$  представляет собой обезразмеренную толщину кристалла, а величина  $\Delta$  пропорциональна дифракционной добавке к волновому вектору  $\kappa_0$ .

Выражения (4.13)—(4.16) полностью решают в двухволновом приближении задачу о дифракции света в голубой фазе. Например, коэффициенты отражения для падающей волны с собственными поляризациями имеют в случае Брэгга вид

$$R_\sigma = |F_\sigma|^2 b^{-1} \sin^2 l (\alpha^2 + \Delta^2 \cos^2 l)^{-1} \varepsilon_0^{-2}, \quad (4.19)$$

а в случае Лауэ

$$R_\sigma = |F_\sigma|^2 \varepsilon_0^{-2} b^{-1} \Delta^{-2} \sin^2 l. \quad (4.20)$$

### 3) Поляризационные характеристики

Если падающая волна имеет произвольную поляризацию  $e^e$  и степень поляризации  $P^e$ , то коэффициент отражения

$$R(P^e, e^e) = \frac{1}{2} (1 - P^e) (R_1 + R_2) + P^e (R_1 |e_{01}^* e^e|^2 + R_2 |e_{02}^* e^e|^2). \quad (4.21)$$

В случае неполяризованного падающего пучка ( $P^e = 0$ ) выражения для степени поляризации отраженного и прошедшего света принимают вид

$$\begin{aligned} P^r &= |R_1 - R_2| (R_1 + R_2)^{-1}, \\ P^t &= |R_1 - R_2| (2 - R_1 - R_2)^{-1}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Вектор поляризации отраженного пучка совпадает с  $e_{01}$ , если  $R_1 > R_2$ , и с  $e_{02}$ , если  $R_2 > R_1$ . В прошедшем же пучке представлена дополнительная поляризация, т. е.  $e_{02}$  при  $R_1 > R_2$  и  $e_{01}$  при  $R_2 > R_1$ . В случае присутствия в  $\hat{\varepsilon}^t$  только одной компоненты с  $m = 2$  или  $m = -2$  поляризационные свойства совпадают с кинематическими.

Используя выражения (4.13)—(4.16), можно получить и матрицы Мюллера, описывающие отражение и прохождение волны в совершенном кристалле.

Следует отметить, что приведенные здесь выражения получены в пренебрежении отражением лучей на диэлектрических границах, т. е. предполагают совпадение средней диэлектрической проницаемости голубой фазы и ограничивающей ее среды. При заметном различии средних диэлектрических свойств голубой фазы и внешней среды отражение на диэлектрических границах может оказывать наблюдаемое влияние на рассматриваемые характеристики. В этом случае известными методами<sup>6,80</sup> можно выполнить учет диэлектрических границ, не представляющий принципиальных трудностей в рассматриваемой задаче.

### 4) Эффекты многократного рассеяния

Формулы динамической теории (4.13)—(4.16) описывают ряд эффектов многократного рассеяния, отсутствующих в кинематическом приближении. Так, частотная (угловая) ширина области дифракционного рассеяния (см. рис. 8), т. е. величина частотного (углового) интервала селективного

отражения волн собственных поляризаций, для толстых кристаллов пропорциональна  $|F_\sigma|$  (см. (4.13), (4.15)) и, следовательно, пропорциональна соответствующей гармонике фурье-разложения  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ . (Отметим, однако, что при дифракции назад угловая ширина пропорциональна  $\sqrt{|F_\sigma|}$ .) В случае Брэгга область селективного отражения в толстом кристалле дается неравенством  $|\alpha| \leq \sqrt{|F_\sigma F_{-\sigma}|/b\epsilon_0^2}$ , и в ней коэффициент отражения  $R_\sigma$  близок к единице.

Динамический подход описывает также наблюдаемое на эксперименте вращение плоскости поляризации света в голубой фазе и, в частности, инверсию знака вращения (см. рис. 1). Из (4.14), (4.16) находим (в случае круговых собственных поляризаций  $\mathbf{e}_{0\sigma}$ ) следующее выражение для угла поворота  $\varphi_t$  плоскости поляризации прошедшего через слой голубой фазы света:

$$\varphi_t = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \arctg \left( \frac{\alpha}{\Delta} \operatorname{tg} l \right) \right]_{\sigma=1} - \left[ \arctg \left( \frac{\alpha}{\Delta} \operatorname{tg} l \right) \right]_{\sigma=2} \right\}. \quad (4.23)$$

Точке инверсии знака вращения плоскости поляризации соответствует  $\alpha = 0$ . Отметим также, что в совершенных образцах голубой фазы, как и в холестерике, угол поворота плоскости поляризации, как следует из (4.23), нелинейно зависит от толщины образца (см. <sup>6,80</sup>).

Другим эффектом многократного рассеяния являются так называемые маятниковые биения <sup>86,87</sup>, которые проявляются как биения в коэффициентах отражения и пропускания, а также в поляризационных свойствах пучков в зависимости от частоты света (или угла отклонения от условия Брэгга) при фиксированной толщине образца или в зависимости от изменения толщины при фиксированных остальных параметрах. Период этих динамических биений непосредственно выражается через  $|F_\sigma|$ , что допускает точное определение этих величин <sup>87</sup>, не связанное с измерением абсолютных интенсивностей рассеяния.

Еще одним выводом проведенного динамического рассмотрения являются особенности проявления в голубой фазе линейного двупреломления и линейного дихроизма, существование которых связано с эффектами многократного рассеяния и не противоречит тому, что ее структура относится к кубическим пространственным группам. Речь идет о дифракционном двупреломлении волн с собственными поляризациями, которые только для частных направлений распространения света в голубой фазе, так же как для распространения света вдоль холестерической оси, оказываются круговыми, а в общем случае являются эллиптическими. Разность эффективных показателей преломления  $\Delta n$  собственных волн пропорциональна разности фаз  $\psi$  прошедших сквозь кристалл волн с собственными поляризациями:  $\Delta n = \psi(\mathbf{x}_0 \mathbf{s})/\mathbf{x}_0^2 L$ , где угол  $\psi$  дается выражением (4.23) без множителя  $1/2$ . Наличие преимущественной линейной компоненты в эллиптических собственных поляризациях как раз и проявляется как некоторое линейное двупреломление. Характерной чертой такого двупреломления является его сильная частотная (угловая) зависимость и изменение знака в области селективного отражения (при изменении знака  $\alpha$  в (4.23)). В частном случае наличия в  $\hat{\epsilon}^{\dagger}$  только компоненты с  $m = 2$  или  $-2$  линейное двупреломление и линейный дихроизм обращаются в нуль при  $\theta_{\mathbf{B}} = \pi/2$  и растут с уменьшением брэгговского угла. Для некиральных рефлексов дифракционное двупреломление оказывается линейным и описано в <sup>67</sup>. В общем случае в дифракционное двупреломление дает вклад не один рефлекс, а многие, и в этом случае требуется специальное рассмотрение (для дифракции рентгеновских лучей такая задача решена в <sup>89</sup>).

Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдавшееся в эксперименте небольшое линейное двупреломление <sup>42,90</sup> может иметь дифракционную природу, и его нельзя безоговорочно рассматривать как аргумент против того, что голубая фаза кубическая. Еще одним качественным выводом

связанным с учетом многократного рассеяния, является деполяризация пучков света даже в совершенных образцах голубой фазы, если пучки имеют конечную угловую (или частотную) ширину. Это обусловлено обсуждавшимися выше и следующими из (4.13)—(4.16) частотными (угловыми) зависимостями поляризации дифрагирующих пучков. В результате в совершенном образце даже для полностью поляризованного падающего пучка (с несобственной поляризацией) в связи с его немонохроматичностью и угловой расходимостью дифрагировавшие пучки оказываются поляризованными только частично<sup>67</sup>. Однако эти эффекты деполяризации могут проявляться только в образцах высокой степени совершенства, так как в несовершенных образцах преобладающей причиной деполяризации является некогерентность рассеяния отдельными кристаллитами.

Выполненное Маркусом<sup>41</sup> наблюдение динамических эффектов (см. рис. 8) в селективном рассеянии свидетельствует о практической значимости этих эффектов для исследования голубых фаз.

Другой динамический эффект (просветление), связанный с многоволновой дифракцией света в голубой фазе, наблюдался в работе<sup>78</sup>. Теория многоволновой дифракции в голубой фазе до настоящего времени не разработана, однако использование симметричных соображений позволяет в некоторых случаях исследовать поляризационные свойства и для многоволновой дифракции. Следует отметить, что многоволновая дифракция в голубой фазе может быть, по аналогии со случаем дифракции рентгеновских лучей<sup>117,118</sup>, использована для определения относительных фаз гармоник  $\hat{\epsilon}^r$  в фурье-разложении  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ .

#### в) Предпереходные явления в изотропной фазе

Вещества, обладающие голубой фазой, проявляют некоторые оптические особенности и в изотропной фазе в предпереходной области при температурах несколько выше температуры перехода. В этой области средний параметр порядка равен нулю, однако возможны флуктуации параметра порядка, а следовательно, и флуктуации диэлектрической проницаемости, приводящие к рассеянию света и проявляющиеся также в поправках к среднему показателю преломления. Из-за киральной асимметрии молекул флуктуации также оказываются право-лево асимметричными, и поэтому рассеяние и показатель преломления оказываются различными для света с правой и левой круговой поляризацией, что приводит к вращению плоскости поляризации и круговому дихроизму. Подчеркнем, что все эти явления тесно связаны между собой: рассеяние за счет флуктуаций ведет к ослаблению световой волны по мере распространения, т. е. к появлению мнимой части показателя преломления; в свою очередь наличие мнимой части неизбежно приводит (из-за дисперсионных соотношений) к появлению флуктуационной добавки к действительной части показателя преломления. На феноменологическом языке можно сказать, что изотропная фаза вблизи точки фазового перехода оказывается средой с сильной пространственной дисперсией из-за того, что характерный размер в системе (радиус флуктуаций) не слишком мал или даже сравним с длиной волны света.

Единая природа предпереходных оптических явлений проявляется в том, что все они определяются одной и той же величиной: корреляционной функцией флуктуаций параметра порядка  $G_{ij}^{hl}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') = \langle \epsilon_{ij}(\mathbf{r}'') \epsilon_{kl}(\mathbf{r}') \rangle$ , где угловые скобки означают усреднение по тепловым флуктуациям. Особенность веществ, обладающих голубой фазой, заключается в том, что при малом шаге спирали (при  $\kappa^2 \gg 1$ ) основной вклад в флуктуации дает одна мода с  $m = 2$  или  $m = -2$  (плоская мода), тогда как при  $\kappa^2 \ll 1$  могут оказаться существенными и другие моды.

Корреляционная функция  $G_{ij}^{kl}$  была вычислена в работе Бразовского и Дмитриева<sup>33</sup> в гауссовом приближении, т. е. в предположении, что флуктуации малы и в выражении для свободной энергии флуктуаций можно ограничиться членами не выше второй степени по  $\hat{\epsilon}$  (см. также<sup>2, 34, 76, 91-94</sup>). В этом приближении фурье-компонента корреляционной функции  $G_{ij}^{kl}(\mathbf{q})$  имеет вид

$$G_{ij}^{kl}(\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{V} \sum_m \sigma_{ij}^m(\mathbf{q}) \sigma_{kl}^m(-\mathbf{q}) \delta_m^{-1}(\mathbf{q}), \quad (4.24)$$

где  $\sigma_{ij}^m$  и  $\delta_m(\mathbf{q})$  приведены в (3.23) и (3.31),  $k_B$  — постоянная Больцмана. Физический смысл выражения (4.24) довольно очевиден: основной вклад в корреляционную функцию дают те моды, для которых минимальна энергия  $\delta_m(\mathbf{q})$ . Как мы видели выше (см. (3.33)),  $\delta_m(\mathbf{q})$  достигает минимума при  $|\mathbf{q}| = q_c$  и  $m = 2$  (т. е. вклад плоской моды в корреляционную функцию максимален).

Непосредственно измерить корреляционную функцию позволяет рассеяние света. Сечение рассеяния световой волны с волновым вектором  $\boldsymbol{\kappa}_0$  и вектором поляризации  $\mathbf{e}_0$  в волну с соответствующими векторами  $\boldsymbol{\kappa}_1$  и  $\mathbf{e}_1$  прямо пропорционально  $G_{ij}^{kl}(\boldsymbol{\kappa}_0 - \boldsymbol{\kappa}_1)$ :

$$\sigma = V \left( \frac{\kappa_0^2}{4\pi} \right)^2 G_{ij}^{kl}(\boldsymbol{\kappa}_0 - \boldsymbol{\kappa}_1) e_{1j}^* e_{1k} e_{0l}^* e_{0i}. \quad (4.25)$$

Изменяя поляризацию света и переданный импульс  $\boldsymbol{\kappa}_0 - \boldsymbol{\kappa}_1$ , можно исследовать структуру корреляционной функции и вклад в нее различных флуктуирующих мод (этот вопрос подробно обсуждается в обзоре Белякова и Каца<sup>91</sup>).

Другой применявшийся способ исследования корреляционной функции состоит в изучении вращения плоскости поляризации в изотропной фазе<sup>44, 93, 95</sup>. В общем случае могут проявляться и другие эффекты пространственной дисперсии, связанные с флуктуациями. Действительно, в изотропной среде выражение для фурье-гармоник тензора диэлектрической проницаемости определяется тремя константами и имеет вид

$$\epsilon_{ij}^d(\omega, \boldsymbol{\kappa}) = \epsilon_{tr}(\omega, \boldsymbol{\kappa}^2) \left( \delta_{ij} - \frac{\kappa_i \kappa_j}{\boldsymbol{\kappa}^2} \right) + \epsilon_l(\omega, \boldsymbol{\kappa}^2) \frac{\kappa_i \kappa_j}{\boldsymbol{\kappa}^2} + i e_{ijk} \kappa_k \gamma_c(\omega, \boldsymbol{\kappa}^2), \quad (4.26)$$

где  $\epsilon_l = (\boldsymbol{\kappa} \hat{\epsilon}^d \boldsymbol{\kappa}) / \boldsymbol{\kappa}^2$  и  $\epsilon_{tr} = (\text{Sp} \hat{\epsilon}^d - \epsilon_l) / 2$  называются продольной и поперечной диэлектрическими проницаемостями, мнимая часть псевдоскаляра  $\gamma_c = -i e_{ijk} \kappa_k \epsilon_{ij}^d / 2 \boldsymbol{\kappa}^2$  приводит к круговому дихроизму, а действительная — к вращению плоскости поляризации.

Вдали от точки перехода в голубую фазу эффекты пространственной дисперсии слабы,  $\epsilon_{tr} = \epsilon_l = \epsilon_0$ , а  $\gamma_c$  описывает молекулярное вращение плоскости поляризации. Вблизи перехода все три величины  $\epsilon_{tr}$ ,  $\epsilon_l$  и  $\gamma_c$  могут иметь особенности. Однако до сих пор теоретически и экспериментально изучалось только предпереходное поведение  $\gamma_c$ .

Приведем количественные выражения для флуктуационной добавки к  $\hat{\epsilon}^d$ , полученные в предположении о малости предпереходных флуктуаций  $\hat{\epsilon}$ <sup>33, 34, 76</sup>. Как известно (см. <sup>97</sup>, § 9), в этом случае  $\hat{\epsilon}^d = \epsilon_0 + \Delta \hat{\epsilon}$ , где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость в отсутствие флуктуаций, причем  $\Delta \hat{\epsilon}$  пропорциональна  $\langle \hat{\epsilon} \delta \mathbf{E} \rangle$ , где  $\delta \mathbf{E}$  — возникающая из-за флуктуаций  $\hat{\epsilon}$  локальная добавка к электрическому полю. Используя явное выражение для  $\delta \mathbf{E}$  через  $\hat{\epsilon}$ <sup>98</sup>, для флуктуационной добавки  $\Delta \hat{\epsilon}$ , следуя<sup>97</sup>, получаем

$$\Delta \hat{\epsilon} = \frac{\omega^2}{c^2} \left\langle \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \int \hat{\Gamma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\epsilon}(\mathbf{r}') \exp[i\boldsymbol{\kappa}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})] d\mathbf{r}' \right\rangle, \quad (4.27)$$

где  $\hat{\Gamma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — функция Грина фотона<sup>98</sup>. После усреднения с использованием (4.24) и фурье-компонент  $\hat{\Gamma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  имеем

$$\Delta \varepsilon_{ij} = \frac{\omega^2}{c^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left[ \int d\mathbf{q} G_{ih}^{lj}(\mathbf{q}) \frac{\kappa^2 \delta_{lh} - (\kappa - \mathbf{q})_l (\kappa - \mathbf{q})_h}{\kappa^2 (\mathbf{q}^2 - 2\kappa\mathbf{q} - i\varepsilon)} \right]. \quad (4.28)$$

Из (4.26) и (4.28) выражения для  $\varepsilon_{tr}$ ,  $\varepsilon_l$  и  $\gamma_c$  могут быть представлены в элементарных функциях от безразмерных величин  $q_C/\kappa$ ,  $t$ ,  $\kappa^2$  и  $c_2/c_1$ . В общем случае эти выражения очень громоздки, и различные предельные случаи исследовались только для величины  $\gamma_c$ <sup>33, 34, 68-70</sup>. Так, для сред с большим шагом спирали ( $\kappa^2 \ll 1$ ) главный вклад во вращение плоскости поляризации дают моды  $m = \pm 1$ , и

$$\gamma_c = \frac{k_B T q_C}{24\pi \varepsilon_0 \sqrt{c_1 (1 + c_2/2c_1)^3 [a - c_1 q_C^2/4 (1 + c_2/2c_1)]}}. \quad (4.29)$$

В случае короткого шага в непосредственной близости к точке перехода (при  $t - \kappa^2 \ll \kappa^2$ ) может стать существенным вклад в  $\gamma_c$  от мод  $m \pm 2$ , причем величина и знак вращения в этом случае сильно зависят от длины волны<sup>70</sup>. Кроме того, в этой области может быть значительной мнимая часть  $\gamma_c$ , которая ответственна за круговой дихроизм флуктуационной природы<sup>68</sup>.

Подчеркнем, что к появлению флуктуационного кругового дихроизма в изотропной фазе может также приводить (как и в холестериках<sup>6, 80</sup>) линейный дихроизм молекул. Его учет в  $\Delta \hat{\varepsilon}$  приводит в выражениях (4.27) — (4.29) к появлению дополнительного множителя  $(1 + i \operatorname{Im} \varepsilon_a / \operatorname{Re} \varepsilon_a)^2$  ( $\varepsilon_a$  см. в (3.3)). Таким образом, измерения кругового дихроизма в области линейного дихроизма молекул дает еще одну возможность для исследования предпереходных флуктуаций.

Проведенное выше рассмотрение предпереходных явлений основывалось на предположении о малости флуктуаций. Большой интерес также представляет случай сильных флуктуаций, которые могут даже изменить характер перехода из изотропной жидкости в холестерик и голубую фазу<sup>2, 33, 34</sup>, однако этот вопрос еще недостаточно изучен.

## 5. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОЛУБОЙ ФАЗЫ

В этой главе мы обсудим принципиальные пути определения структуры голубой фазы и практические результаты, достигнутые в этом направлении. Исследования структуры голубой фазы (как, впрочем, и структурные исследования кристаллов вообще) состоят из трех этапов: 1) Определение трансляционной периодичности структуры (нахождение размеров элементарной ячейки). 2) Определение симметричных свойств решетки (установление ее пространственной группы). 3) Однозначное установление координатной зависимости в пределах всей элементарной ячейки параметра порядка  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  (электронной плотности — в структурных исследованиях обычных кристаллов). Этапы здесь перечислены в порядке возрастания их сложности, а решение задачи, сформированной в п. 3), означает полное определение исследуемой структуры.

### а) Оптический структурный анализ

Рассмотрим вначале оптические методы, как наиболее информативные. Как мы видели, каждая фурье-гармоника разложения  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  (3.17) приводит к возникновению рефлекса в рассеянии света голубой фазой. Поэтому экспериментальное определение всех фурье-гармоник  $\hat{\varepsilon}^{\mathbf{r}}$  с последующим восста-

новлением  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  с помощью формулы (3.17) полностью решает вопрос о структуре поля параметра порядка голубой фазы. Формально в разложении (3.17) может быть представлено бесконечное число гармоник. Однако, как показывает опыт (см., например, <sup>43, 85</sup>), заметную интенсивность имеет только малое число рефлексов. Поэтому в практическом отношении «оптический структурный анализ» голубой фазы сводится к задаче определения сравнительно небольшого числа тензорных фурье-гармоник  $\hat{\epsilon}^{\tau}$ .

Обсудим, что это означает. В наиболее общем случае каждая фурье-составляющая определяется 12 параметрами (это следует из числа независимых — шести, в общем случае комплексных, компонент симметричного тензора  $\hat{\epsilon}^{\tau}$ ; здесь мы не предполагаем, что  $\text{Sp}(\hat{\epsilon}^{\tau}) = 0$ ). Отличие от нуля  $\text{Sp}(\hat{\epsilon}^{\tau})$  соответствует учету пространственной модуляции изотропной части диэлектрической проницаемости  $\hat{\epsilon}^d$ . Для изотропной составляющей условия существования рефлексов такие же, как для компоненты с  $m = 0$  (и как для рентгеновских лучей <sup>74</sup>). Отметим, что модуляция изотропной части  $\hat{\epsilon}^d$  может быть связана, например, с модуляцией плотности  $n$ , как правило, не учитывается. Привлекая к исследованиям структуры голубой фазы дополнительные соображения или предположения, можно уменьшить число независимых параметров, подлежащих экспериментальному определению. Например, использование симметричных свойств  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  в кубических кристаллах очень сильно ограничивает число независимых параметров  $\hat{\epsilon}^{\tau}$  для рефлексов частного вида (см. таблицу). Привлечение к анализу структуры голубой фазы результатов теории фазовых переходов позволяет так же существенно уменьшить число свободных параметров. Так, в рамках теории Ландау, как говорилось в п. в) гл. 3, оказывается, что для каждого  $\hat{\epsilon}^{\tau}$  в разложении (3.21) в рассмотренном приближении отлично от нуля только одно слагаемое с  $m$ , равным 2 (или  $-2$ ). Привлечение этого теоретического результата позволяет уменьшить число свободных параметров в гармонике до двух.

Отвлекаясь теперь снова от привлечения дополнительных соображений к «оптическому структурному анализу», констатируем, что обычно выполняемые измерения интенсивности и поляризационных характеристик не позволяют определить только фазу  $\hat{\epsilon}^{\tau}$ , т. е. только один из параметров  $\hat{\epsilon}^{\tau}$ . Это связано с тем, что интенсивность и поляризационные характеристики зависят от квадратичных комбинаций  $\hat{\epsilon}^{\tau}$ . Остальные же параметры  $\hat{\epsilon}^{\tau}$  могут быть в принципе измерены. Как известно <sup>82</sup>, исследование поляризационных характеристик рассеяния при фиксированной геометрии позволяет определить только семь параметров  $\hat{\epsilon}^{\tau}$  (это ограничение связано с поперечностью световой волны; например, при отражении назад ( $\theta_{\text{в}} = \pi/2$ ) невозможно измерить компоненты с  $m = \pm 1$ ). Поэтому измерение интенсивности рассеяния и поляризационных характеристик для двух произвольных направлений падающего пучка в принципе достаточно для определения  $\hat{\epsilon}^{\tau}$ , за исключением фазы.

Из проведенного выше анализа структурных и симметричных свойств голубой фазы и их связи с ее оптическими характеристиками вытекает следующее: 1) Размеры элементарной ячейки определяются частотным (угловым) положением областей селективного отражения (см. (4.1)). 2) Пространственная группа структуры определяется набором  $\tau$  (индексов Миллера) наблюдаемых рефлексов (областей селективного отражения). Здесь следует отметить, что так же, как в рентгеноструктурном анализе, в ряде случаев одной и той же совокупности наблюдаемых рефлексов может соответствовать несколько пространственных групп. Ситуация осложняется еще и тем, что реально наблюдается только несколько наиболее длинноволновых реф-

лексов, тогда как, например, простые и объемно центрированные группы отличаются только с седьмого рефлекса <sup>42</sup> (в порядке возрастания  $|\tau|$ ). В таких случаях необходимо привлечение дополнительной информации для однозначного установления пространственной группы.

### б) Поляризационные измерения и фазовая проблема

В структурных исследованиях голубой фазы выявляются дополнительные возможности по сравнению с рентгеноструктурными исследованиями. Они связаны с освоенностью поляризационных измерений в оптическом диапазоне, в отличие от рентгеновского, где в связи со сложностью поляризационных измерений соответствующая информация практически не используется. Измеряя поляризационные характеристики рефлексов, можно либо однозначно установить пространственную группу, либо сократить число конкурирующих возможностей. Особенно информативным оказывается установление киральности определенных рефлексов (т. е. различия в рассеянии света противоположных круговых поляризаций). Так, в группе  $O^5$  некирален второй рефлекс, в  $O^2$  — третий, а в  $O^8$  — шестой (см. таблицу). В принципе поляризационные измерения позволяют разделить все группы, за исключением  $T^3$  и  $T^{5,67,68}$  (для групп  $T^3$  и  $T^5$  поляризационные свойства рефлексов совпадают, и отличаются лишь относительные фазы рефлексов определенных типов). Полное определение исследуемой структуры требует определения  $\hat{\epsilon}^\tau$  для наблюдаемых рефлексов с учетом их относительных фаз и означает в соответствии с (3.17) возможность однозначного восстановления координатной зависимости параметра порядка  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ . Подчеркнем, однако, еще раз, что обычные дифракционные измерения как в рентгеновском диапазоне, так и в оптическом, в том числе включающее измерение поляризации, не дают информации о фазах  $\hat{\epsilon}$ , которые необходимы для определения согласно (3.17) координатной зависимости  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ . Эта «фазовая проблема» является общей для всех дифракционных методов <sup>99, 100</sup>. Однако в оптическом диапазоне, в отличие от рентгеновского, ввиду наличия источников когерентного излучения практическое определение фазы представляется гораздо более простой задачей. В частности, может быть применен практически часто реализуемый (например, при записи голограмм) способ регистрации интерференции предметного пучка (в нашем случае дифрагировавшего) с когерентным ему опорным пучком с известной фазой.

Следует отметить, что для определения  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  нужны лишь относительные фазы фурье-гармоник с разными  $\tau$ . Для нахождения этих фаз может быть использована, как и в случае рентгеновских лучей <sup>117, 118</sup>, многоволновая дифракция, при которой брэгговское условие (4.1) выполняется сразу для нескольких  $\tau$ , и интенсивность и поляризация дифрагировавшей волны несут информацию об относительных фазах, соответствующих  $\hat{\epsilon}^\tau$  (в этом случае не требуются источники когерентного излучения).

Важно отметить также, что симметричные свойства кубических пространственных групп накладывают ограничения на относительные фазы гармоник с разными  $\tau$ , а в случае рефлексов специального вида  $(h00)$ ,  $(hk0)$ ,  $(hkk)$ ,  $(hhh)$  еще и на относительные фазы компонент для каждого  $\hat{\epsilon}^\tau$  (см. выше таблицу). Последнее эквивалентно ограничению на относительные фазы величин  $\epsilon(\tau; m)$  с разными  $m$ . В результате для рефлексов вида  $(h00)$ ,  $(hk0)$ , реально наблюдаемых на эксперименте, фазовая проблема сводится лишь к определению знака  $\hat{\epsilon}^\tau$ , что значительно проще общего случая.

В заключение настоящего раздела отметим специфику «оптического структурного анализа» голубой фазы, которую полезно иметь в виду в экспериментальных исследованиях. В связи с подчеркивавшейся информативностью поляризационных измерений в структурных исследованиях для бо-



лее простой их интерпретации целесообразно пользоваться тонкими образцами. Для них применимо кинематическое описание, и поляризационные характеристики рассеяния оказываются не зависящими от толщины (см. гл. 4), в отличие от толстых образцов, для которых такая зависимость может существовать. В голубой фазе информативной является азимутальная зависимость характеристик селективного рассеяния, т. е. зависимость от угла поворота образца вокруг вектора обратной решетки  $\tau$ , входящего в брэгговское условие (4.1). При этом компоненты  $\epsilon(\tau; m)$  с  $m = 0, \pm 1, \pm 2$  и интерференция между ними оказываются ответственными за модуляцию измеряемых величин с периодами по азимутальному углу  $2\pi, \pi, 2\pi/3, \pi/2$ . Поэтому, измеряя эту азимутальную зависимость характеристик рассеяния (например, интенсивности рассеяния двух круговых и двух линейных поляризаций), можно определить амплитуды и относительные фазы компонент  $\epsilon(\tau; m)$  в разложении (3.21). Разумеется, здесь необходимо использовать образцы, по возможности максимально близкие к монодоменным, поскольку, например, в рассеянии от полидоменных, полностью неориентированных образцов обсуждаемая азимутальная зависимость просто отсутствует. Здесь же обратим внимание, что поляризационные характеристики определяются результатами относительных измерений в соответствии с тем, что поляризация селективного рассеяния выражается через относительные величины компонент  $\epsilon(\tau; m)$  и их фазы, а не через их абсолютные величины. В связи с этим точность определения относительных значений  $\epsilon(\tau; m)$  оказывается в прямой зависимости от того, насколько хорошо исключены в поляризационных свойствах эффекты многократного рассеяния (выполняется кинематическое приближение) или насколько корректно учитываются, если существенны.

#### в) Результаты структурных исследований

Как уже отмечалось, вся описанная программа определения структуры голубой фазы может быть в принципе выполнена на основе оптических измерений без привлечения каких-либо допущений или дополнительной информации. Приведенные экспериментальные исследования как в чистых веществах, так и в смесях дали существенную информацию о структуре голубых фаз, но пока еще не позволяют однозначно восстановить ее структуру. Что касается величины периода в голубых фазах, то все исследователи единодушны в том, что голубые фазы наблюдаются у веществ (смесей) с коротким шагом спирали холестерической фазы ( $p \leq 5000 \text{ \AA}$ ). Оказывается, что во всех исследованных веществах наблюдается приблизительно одно и то же соотношение между максимальной длиной волны селективного отражения  $\lambda_{\text{ВР}}$  (в среде) и шагом спирали холестерика:  $\lambda_{\text{ВР I}} \approx 1,4p$ ,  $\lambda_{\text{ВР II}} \approx 1,2p$ . С понижением температуры период голубых фаз возрастает — весьма сильно для ВР I и гораздо слабее для ВР II по данным одних исследователей <sup>26</sup> и не изменяется для ВР II вообще по другим данным <sup>27</sup>. Согласно теории (см. гл. 3) период почти не зависит от температуры и  $\lambda_{\text{ВР I}} \approx 1,3p$ ,  $\lambda_{\text{ВР II}} \approx 1,13p$ . Наблюдаемое небольшое расхождение теории с экспериментом может быть связано, например, с учетом отброшенных в теории гармоник  $\hat{\epsilon}^t$ .

Что касается пространственных групп голубых фаз, то здесь картина менее четкая и в качестве возможных пространственных групп фаз ВР I и ВР II различными авторами предлагаются различные пространственные группы. Полное единодушие проявляется только в том, что ВР I и ВР II обладают кубическими структурами. Большинство исследователей <sup>26, 27, 38-41, 43, 66, 78, 85</sup> склоняется к тому, что ВР I обладает кубической объемно-центрированной решеткой (группа  $O^8$ ), а ВР II — простой кубической решеткой ( $O^2$ ). Особенно убедительными здесь представляются поляризационные измерения на ориентированных образцах <sup>43, 85</sup>, так как в этом случае устанавливается ориентация векторов обратной решетки относительно кристаллографических осей. Следует, однако, подчеркнуть, что из-за конечной точно-

сти измерений нельзя полностью исключить и другие возможности, в частности, подгруппы групп  $O^2$  и  $O^8$  ( $O^2$  имеет подгруппу  $T^1$ , а  $O^8$  —  $T^5$ ,  $T^4$ ). Например, наблюдаемые в ВР II только два набора рефлексов (100) и (110), относимые к группе  $O^2$ , формально могут быть идентифицированы как рефлексы (200) и (220) любой кубической группы, кроме  $O^1$ ,  $O^2$ ,  $O^3$ ,  $O^5$  (см. таблицу). Более достоверное определение группы требует измерения большого числа рефлексов.

Несколько отличаются от приведенных выше результатов исследования селективного рассеяния света в холестерил  $n$ -алканоатах ( $3 \leq n \leq 18$ )<sup>42</sup>, в которых одна из фаз отнесена к группе  $O^5$ . В работе<sup>101</sup> на основании киральности третьего рефлекса сделан вывод об объемно-центрированности решетки в ВР II. Отсутствие единства в вопросе о пространственных группах голубых фаз связано, по всей видимости, с тем, что свои заключения различные авторы делают на основании небольшого числа рефлексов, хотя, конечно, не исключено также, что в различных соединениях и смесях голубые фазы имеют разную симметрию. Еще одним обстоятельством, мешающим идентификации пространственной группы, может быть отличие поляризационных свойств рефлексов от свойств, предсказываемых теорией, из-за многоволновых эффектов; в частности, возможно появление киральности у некиральных рефлексов. Затрудняющие идентификацию явления могут также иметь место в смесях из-за расслоения фаз<sup>102</sup>.

Что касается полного определения структуры исследованных соединений, то оптическими методами оно пока что не осуществлено, однако привлечение дополнительных соображений позволяет продвинуться в этом вопросе. Так, если в соответствии с теорией предположить, что основной вклад дают моды  $\epsilon(\tau; 2)$ , то из данных по круговому дихроизму можно вычислить отношения модулей амплитуд этих мод для различных гармоник<sup>43, 85</sup>. Приписав  $\epsilon(\tau; 2)$  знаки, которые следуют из теории, можно по формулам (3.24), (3.25) восстановить  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  с точностью до коэффициента. Отметим, что для целого ряда смесей холестерилнонаноата и холестерилхлорида эти отношения

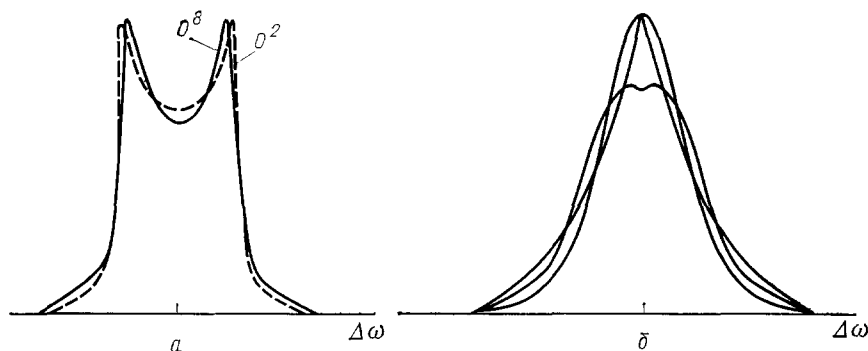


Рис. 18. ЯМР-спектры, рассчитанные в соответствии с<sup>103</sup>.

$a$  — Знаки фурье-гармоник из теории Ландау,  $b$  — для группы  $O^8$  при неправильных знаках фурье-гармоник

в среднем равны: для ВР I  $|\epsilon(110; 2)| : |\epsilon(200; 2)| : |\epsilon(211; 2)| \approx 1 : 1 : 0,33$ , а для ВР II  $|\epsilon(100; 2)| : |\epsilon(110; 2)| \approx 2,5$ <sup>43, 85</sup> и близки к тем, которые вытекают из теории Ландау (напомним, что  $\epsilon(\tau; 2)$  и  $\mu_i$  в (3.47) и (3.48) связаны соотношением (3.37)). Определить знаки  $\epsilon(\tau; 2)$  (т. е. фактически решить «фазовую проблему») можно и экспериментальным путем, используя ЯМР, который является весьма эффективным и перспективным методом структурных исследований голубых фаз<sup>32, 71, 103</sup>. Спектры ЯМР могут содержать информацию о тензоре диэлектрической проницаемости  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  и его пространственном распределении в исследуемой фазе. Поэтому, в част-

ности, данные ЯМР могут быть использованы для экспериментального определения фазовых соотношений между различными фурье-гармониками  $\hat{\epsilon}^{\tau}$ , которые с точностью до фазового множителя, как мы видели, сравнительно просто могут быть получены из оптических измерений. Используя для вычисления спектров ЯМР измеренные оптическими методами  $\hat{\epsilon}^{\tau}$  и оставляя в качестве свободных параметров фазы этих величин, из условия совпадения измеренных и рассчитанных спектров ЯМР можно найти соответствующие фазы и тем самым полностью восстановить распределение  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  в исследуемой структуре. Как пример, на рис. 18 приведены рассчитанные в соответствии с <sup>103</sup> спектры ЯМР для групп  $O^2$  и  $O^8$ , причем для  $O^8$  приведены спектры для всех наборов знаков  $\epsilon$  (110; 2),  $\epsilon$  (200; 2),  $\epsilon$  (211; 2) (для  $O^2$  знаки несущественны). Если знаки такие, как следует из теории Ландау, то спектры для  $O^2$  и  $O^8$  практически совпадают и аналогичны спектрам, наблюдавшимся на эксперименте <sup>32</sup>. При других знаках спектры для  $O^8$  резко отличаются от наблюдаемых, что делает выбор фаз в данном случае однозначным.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержание предыдущих разделов обзора показывает, что за последние годы достигнуты большие успехи в исследовании голубых фаз жидких кристаллов и это направление работ находится на передовом фронте современных исследований не только в области жидких кристаллов, но и физики конденсированного состояния в целом. Здесь на примере жидкокристаллических систем ставятся и, как мы видели, в ряде случаев решаются вопросы, значение которых выходит за рамки собственно жидких кристаллов, а результаты имеют общезначительный интерес и важны, например, для теории фазовых переходов со сложным параметром порядка  $n$ , в частности, теории плавления, проблемы дефектов в конденсированных средах, гидродинамики анизотропных жидкостей и т. д. Вместе с тем здесь пока больше нерешенных вопросов, чем вопросов, на которые можно дать вполне определенный ответ. И, более того, вовлечение в исследование голубых фаз новых методов <sup>51, 52, 104</sup> ставит все новые и новые проблемы. В связи с этим в обзоре основное внимание уделено направлениям, наиболее продвинутым в исследованиях — это симметрия голубых фаз, фазовые переходы в них и оптические свойства. Другие же, не менее интересные и важные направления в силу их пока недостаточной исследованности в обзоре лишь называются.

В связи с этим в заключение кратко остановимся на проблемах и нерешенных вопросах, которые на сегодняшний день стоят в исследованиях голубых фаз.

Одна из главных проблем — это структура ВР III (фоговой фазы), в которой отсутствует дальний трансляционный порядок. Одна из возможностей состоит в том, что ВР III — это область сильно развитых флуктуаций в изотропной фазе <sup>33, 34</sup> (оценки показывают <sup>68</sup>, что обычные флуктуации (см. гл. 4) недостаточны для объяснения величины кругового дихроизма, наблюдаемого в этой фазе). Возможно также, что ВР III — это зародыши голубых фаз ВР I или ВР II в изотропной жидкости <sup>48, 60</sup> (см. рис. 14). Интересную возможность дают некоторые современные теории кристаллизации <sup>3, 105-107</sup>, которые предсказывают, что между жидкой и кристаллической фазами возможно существование фаз без трансляционного порядка, но с дальним ориентационным порядком (кубическим или икосаэдрическим); в этом случае должна наблюдаться анизотропия рассеяния света в ВР III. Не исключены и другие возможности, и ВР III требует дальнейшего изучения, экспериментального и теоретического.

В начальной стадии находится также изучение гидродинамических и упругих свойств голубой фазы. Из-за своей трехмерной периодической структуры голубые фазы должны обладать упругим модулем сдвига, по порядку

величины равным  $Kq_c^2$ , т. е.  $10^3 - 10^4$  дин/см<sup>2</sup>. Предварительные эксперименты на неориентированных образцах дали именно такую величину<sup>51, 52, 131</sup>. Теория этого вопроса пока отсутствует, желательно измерение модулей сдвига (в кубических кристаллах их два) на совершенных образцах, так как известно, что модули упругости кристаллов сильно зависят от совершенства образца. До сих пор не проведено изучение колебаний решетки голубых фаз и не определен предел текучести голубых фаз. С этим вопросом, по-видимому, близко связаны и аномалии в вязкости, которые уже давно наблюдаются в области перехода изотропная жидкость — холестерик (возрастание вязкости на несколько порядков и ее сильная зависимость от скорости сдвига). В работе<sup>50</sup> показано, что эти аномалии связаны с наличием голубых фаз и пропадают в тех случаях, в которых голубые фазы отсутствуют (см. рис. 12). Однако остается еще много неясностей, так как аномалии вязкости наблюдаются в некоторых веществах в очень большом температурном интервале  $\sim 15^\circ$ <sup>5</sup>. Интересно было бы изучить диффузию в голубых фазах, поскольку наличие «дисклинаций» может сильно сказаться на явлениях переноса (в обычных кристаллах известно такое явление, как диффузия по дислокациям).

Отметим, что наличие модулей сдвига на нулевой частоте (если оно действительно имеет место) означало бы, что голубая фаза фактически является твердым телом, однако весьма своеобразным. Хотя в голубой фазе имеется трехмерный дальний порядок в ориентациях молекул, в расположениях центров тяжести молекул дальний порядок отсутствует. Поэтому молекулы могут течь (хотя и с большим трением) через решетку параметра порядка (аналогичный процесс «просачивания» имеет место и в холестерической структуре<sup>1, 5</sup>).

Очень интересен вопрос об ориентации голубых фаз поверхностями. По-видимому, в некоторых случаях они ориентируются так, чтобы вектор одной из наиболее сильно представленных в структуре гармоник был перпендикулярен поверхности<sup>85</sup>.

Недостаточно изучены электрические свойства голубых фаз. До сих пор наблюдалась только раскрутка и переход голубых фаз в холестерик или нематик во внешнем поле и индуцированное полем двупреломление<sup>48, 53, 54, 122</sup>. Отметим, что в кристаллическом классе  $T$  возможны пьезоэлектрические свойства, тогда как в классе  $O$  они должны отсутствовать<sup>97</sup>. Однако этот вывод получен для слабых деформаций. Поскольку в голубых фазах небольшие нагрузки могут привести к сильным деформациям (из-за малости модулей сдвига), вопрос о пьезоэлектрических свойствах заслуживает подробного теоретического и экспериментального исследования.

Чрезвычайно желательны более точные и термодинамически равновесные тепловые измерения в изотропной фазе и в голубых фазах, которые, в частности, помогли бы решить вопрос о роли флуктуаций в рассматриваемых фазовых переходах<sup>131</sup>. Что касается наиболее развитых оптических методов изучения голубых фаз, то здесь, по аналогии с рентгеновской дифракцией<sup>117, 118</sup>, весьма полезным для структурных исследований (в частности, для определения фазы структурной амплитуды) могут оказаться эффекты многоволновой дифракции. Однако пока что вопрос не исследовался ни теоретически, ни экспериментально.

Отметим также некоторые общие выводы, которые можно сделать для других областей физики твердого тела из результатов, полученных для голубой фазы: 1) Инварианты Лифшица в разложении Ландау могут приводить к трехмерным (в частности, к кубическим) структурам (это может быть существенно для магнетиков и сегнетоэлектриков, в которых может быть аналогичная ситуация). 2) Кубичный член в разложении Ландау достигает минимума не обязательно в объеме центрированных структурах, что может быть существенно для теории плавления твердых тел<sup>108</sup> и вещества нейтронных звезд<sup>109</sup>, для кубических смектиков (смектиков Д)<sup>128</sup> и лиотропных кристаллов<sup>129</sup>. 3) По-видимому, имеется далеко идущая аналогия между дисклина-

ционной структурой голубых фаз и дисклинационной структурой в решетках некоторых твердых тел<sup>110</sup>. В частности, в обоих случаях удается построить бездисклинационные структуры в пространстве с размерностью больше трех (на трехмерных сферах в четырехмерном пространстве<sup>111,112</sup>). Такого рода построения полезны для понимания природы ближнего порядка в стеклах, аморфных телах, жидкостях<sup>111-113,130</sup>. Следует также отметить некоторые аналогии в физических свойствах голубой фазы и коллоидных кристаллов, которые интенсивно изучаются в последнее время (см. обзор<sup>114</sup>). Это, в частности, брэгговская дифракция света, сравнимые со случаем голубой фазы модули упругости, аналогичные фазовые переходы, аномалии в вязкоупругих свойствах и т. п. Таким образом, в исследованиях голубых фаз предстоит еще очень много сделать, однако важно, что к проблеме, имеющей почти столетнюю историю, найден адекватный подход, и поэтому в ближайшее время следует ожидать новых успехов в изучении этого чрезвычайно интересного фазового состояния вещества.

Авторы благодарны Е. И. Кацу и Д. И. Хомскому за полезные замечания.

Всесоюзный научно-исследовательский центр  
по изучению свойств поверхности  
и вакуума (ВНИЦПВ), Москва

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Жен П. Ж. Физика жидких кристаллов. — М.: Мир, 1977.
2. Пякин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. — М.: Наука, 1981.
3. Кац Е. И. — УФН, 1984, т. 142, с. 99.
4. Stegemeyer H., Bergmann K. — Liquid Crystals of One- and Two-dimensional Order/Ed. W. Helfrich, G. Heppke. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1980, p. 161.
5. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. — М.: Мир, 1980.
6. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов. — М.: Наука, 1982.
7. Lehmann O. — Zs. phys. Chem., 1906, Bd. 56, S. 750.
8. Gray G. W. — J. Chem. Soc., 1956, p. 3733.
9. Gray G. W. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. — Lnd.; N.Y.: Academic Press, 1962.
10. Гусакова Л. А., Чистяков И. Г. — Уч. зап. Иванов. гос. пед. ин-та, 1967, т. 62, вып. 1, с. 11.
11. Чистяков И. Г., Гусакова Л. А. — Кристаллография, 1968, т. 13, с. 543.
12. Чистяков И. Г., Гусакова Л. А. — Кристаллография, 1969, т. 14, с. 153.
13. Arnold H., Roediger P. — Zs. phys. Chem., 1968, Bd. 283, S. 239.
14. Saure A. — Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1969, v. 7, p. 59.
15. Price F. P., Wendorff J. H. — J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 2839; 1972, v. 76, p. 276.
16. Jabarin S. A., Stain R. S. — Ibidem, 1973, v. 77, p. 399, 409.
17. Coates D., Gray G. W. — Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 45, p. 115; 1975, v. 51, p. 335.
18. Coates D., Harrison K. I., Gray G. W. — Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1973, v. 22, p. 99.
19. Elser W., Pohlmann J. L. W., Boyd P. R. — Ibidem, v. 20, p. 77.
20. Armitage D., Price F. P. — J. de Phys., 1975, v. 36, p. C1-133.
21. Bergmann K., Pollmann P., Scherer G., Stegemeyer H. — Zs. Naturforsch., 1979, Bd. 34a, S. 253.
22. Bergmann K., Stegemeyer H. — Ibidem, S. 251.
23. Collings P. J., McColl J. R. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 3371.
24. Mahler D. S., Keyes P. H., Daniels W. B. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 491.
25. Keyes P. H., Yang C. C. — J. de Phys., 1979, v. 40, p. C3-376.
26. Meiboom S., Sammon M. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 882; Phys. Rev. Ser. A, 1981, v. 24, p. 468.
27. Johnson D. L., Flack J. H., Crooker P. P. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 641; Phys. Lett. Ser. A, 1981, v. 82, p. 247.
28. Barrall E. M., Porter R. S., Jonson J. F. — Mol. Cryst., 1967, v. 3, p. 103.
29. Pelzl G., Sackmann H. — Zs. phys. Chem., 1973, Bd. 254, S. 354.
30. Demus D., Hahn H. G., Kuschel F. — Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1978, v. 44, p. 61.

31. Bergmann K., Stegemeyer H.—Ber. Bunsen ges. (Phys. Chem.), 1978, Bd. 82, S. 1309.
32. Samulski E. T., Luz Z.—J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 142.
33. Бразовский С. А., Дмитриев С. Г.—ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 979.
34. Бразовский С. А., Филев В. М.—ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1140.
35. Gray G. W., Winsor P. A.—In: Liquid Crystals and Plastic Crystals. Chichester, England: Ellis Horwood, 1974, v. 1, p. 16.
36. Demus D., Richter L. Texture of Liquid Crystals.—Weinheim; New York: Verlag Chemie, 1978, p. 60, 184.
37. Bergmann K., Stegemeyer H.—Zs. Naturforsch., 1979, Bd. 34a, S. 1031.
38. Flack J. H., Crooker P. P., Svoboda R. C.—Phys. Rev. Ser. A, 1982, v. 26, p. 723.
39. Marcus M.—J. de Phys., 1981, v. 42, p. 61.
40. Marcus M.—Phys. Rev. Ser. A, 1982, v. 25, p. 2272.
41. Marcus M.—Ibidem, p. 2276.
42. Nicastro A. J., Keyes P. II.—Ibidem, 1983, v. 27, p. 431.
43. Кизель В. А., Прохоров В. В.—Письма ЖЭТФ, 1983, т. 38, с. 283.
44. Демихов Е. И., Долганов В. К.—Ibidem, с. 368.
45. Finn P. L., Cladis P. E.—Mol. Cryst. and Liq. Cryst. (Lett.), 1981, v. 72, p. 107.
46. Marcus M., Goodby J. W.—Ibidem, 1982, v. 72, p. 297.
47. Onusseit H., Stegemeyer H.—Chem. Phys. Lett., 1982, v. 89, p. 95.
48. Finn P. L., Cladis P. E.—Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1982, v. 84, p. 159.
49. Pollmann P., Scherer G.—High. Temp. and High Pressure. 1980, v. 12, p. 103; Zs. Naturforsch., 1979, Bd. 34a, S. 255.
50. Stegemeyer H., Pollmann P.—Mol. Cryst. and Liq. Cryst. (Lett.), 1982, v. 82, p. 123.
51. Clark N. A., Vohra S. T., Handschy M. A.—Phys. Rev. Lett., 1984, v. 52, p. 57.
52. Cladis P. E., Pieranski P., Jeanicot M.—Ibidem, p. 542.
53. Armitage D., Cox R. J.—Mol. Cryst. and Liq. Cryst. (Lett.), 1980, v. 64, p. 41.
54. Herpke G., Krumrey M., Oestreicher F.—Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1983, v. 99, p. 99.
55. Hornreich R. M., Shtrikman S.—J. de Phys., 1980, t. 41, p. 335.
56. Hornreich R. M., Shtrikman S.—In<sup>4</sup>, p. 185.
57. Hornreich R. M., Shtrikman S.—Phys. Lett. Ser. A, 1981, v. 82, p. 345.
58. Hornreich R. M., Shtrikman S.—Ibidem, v. 84, p. 20.
59. Hornreich R. M., Shtrikman S.—Phys. Rev. Ser. A, 1981, v. 24, p. 635.
60. Hornreich R. M., Kugler M., Shtrikman S.—Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, p. 1404.
61. Grebel H., Hornreich R. M., Shtrikman S.—Phys. Rev. Ser. A, 1983, v. 28, p. 1114.
62. Kleinert H., Maki K.—Fortschr. Phys., 1981, Bd. 29, S. 219.
63. Kleinert H.—Phys. Lett. Ser. A, 1981, v. 81, p. 141.
64. Meiboom S., Sethna J. P., Anderson P. W., Brinkman W. F.—Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 1216.
65. Sammon M.—Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1982, v. 89, p. 305.
66. Meiboom S., Sammon M., Brinkman W. F.—Phys. Rev. Ser. A, 1983, v. 27, p. 438.
67. Беляков В. А., Дмитриенко В. Е., Осадчий С. М.—ЖЭТФ, 1982, т. 83, с. 585.
68. Hornreich R. M., Shtrikman S.—Phys. Rev. Ser. A, 1983, v. 28, p. 1791.
69. Bensimon D., Domanу Е., Shtrikman S.—Ibidem, v. 27, p. 743.
70. Филев В. М.—Письма ЖЭТФ, 1983, т. 37, с. 589.
71. Yaniv Z., Chidichimo G., Doane J. W.—Phys. Rev. Ser. A, 1983, v. 28, p. 3012.
72. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов.—М.: Наука, 1978.
73. Ландау Л. Д. Собрание трудов.—М.: Наука, 1969, т. I, с. 253.
74. International Tables for X-ray Crystallography.—Birmingham: Kynoch Press, 1952, v. 1, p. 306.
- Атлас пространственных групп кубической системы.—М.: Наука, 1980.
75. Dmitrienko V. E.—Acta Cryst. Ser. A, 1984, v. 40, p. 89.
76. De Gennes P. G.—Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1971, v. 12, p. 193.
77. Alexander S.—In: Symmetries and Broken Symmetries in Condensed Matter Physics/Ed. N. Voccara.—Paris: IDSET, 1981, p. 141.
78. Meiboom S., Sammon M., Berreman D. W.—Phys. Rev. Ser. A, 1984, v. 28, p. 3553.
79. Nehring J., Saure A.—J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 337.
80. Беляков В. А., Дмитриенко В. Е., Орлов В. П.—УФН, 1979, т. 127, с. 221.
81. Борн М., Вольф Э. Основы оптики.—М.: Наука, 1970.

82. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет.— М.: Мир, 1981.
83. Дмитриенко В. Е., Беляков В. А.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 681.
84. Dmitrienko V. E., Belyakov V. A.— Acta Cryst. Ser. A, 1980, v. 36, p. 1044.
85. Кизель В. А., Прохоров В. В.— ЖЭТФ, 1984, т. 87, с. 450.
86. Batterman В. W., Cole Н.— Rev. Mod. Phys., 1964, v. 36, p. 681.
87. Пинскер Э. Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах.— М.: Наука, 1974.
88. Беляков В. А.— УФН, 1975, т. 115, с. 553.
89. Беляков В. А., Дмитриенко В. Е.— Кристаллография, 1982, т. 27, с. 14.
90. Keyes Р. Н., Nicastro А. J., McKinnon Е. М.— Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1981, v. 67, p. 715.
91. Belyakov V. A., Kats E. I.— In: Light Scattering near Phase Transitions/Ed. Н. Z. Cummins, А. Р. Levanyuk.— Amsterdam: North-Holland, 1983, p. 227.
92. Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 487.
93. Cheng J., Meyer R. В.— Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 9, p. 2744.
94. Филев В. М.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 625.
95. Долганов В. К., Крылова С. П., Филев В. М.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 2344.
96. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов.— М.: Наука, 1979.
97. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука, 1982.
98. Ньютон Р. Теория рассеяния волн и частиц.— М.: Мир, 1969.
99. Вайнштейн В. К. Современная кристаллография. Т. 1.— М.: Наука, 1979.
100. Каули Дж. Физика дифракции.— М.: Мир, 1979.
101. Tanimoto K., Crooker P. P.— Phys. Rev. Ser. A, 1984, v. 29, p. 1596.
102. Marcus M. А.— Mol. Cryst. and Liq. Cryst. (Lett.), 1982, v. 82, p. 33.
103. Grebel H., Hornreich R. M., Shtrikman S.— Phys. Rev. Ser. A, 1983, v. 28, p. 2544.
104. Costello M. J., Meiboom S., Sammon M.— Ibidem, 1984, v. 29, p. 2957.
105. Митусь А. С., Пагашинский А. З.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1554.
106. Nelson D. R., Toner J.— Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 24, p. 363.
107. Steinhart P. J., Nelson D. R., Rochetti M.— Ibidem, 1983, v. 28, p. 784.
108. Alexander S., McTague J.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 702.
109. Baum G., Bethe H. A., Pethick C. J.— Nucl. Phys. Ser. A, 1971, v. 175, p. 225.
110. Sados J. F.— J. de Phys. Lett., 1983, t. 44, p. L-707.
111. Sados J. F.— Non-Cryst. Sol., 1981, v. 44, p. 1.
112. Sethna J. P., Wright D. C., Mermin N. D.— Phys. Rev. Lett., 1983, v. 51, p. 467.
113. Sethna J. P.— Ibidem, p. 2198.
114. Pieranski P.— Contemp. Phys., 1983, v. 24, p. 25.
115. Crooker P. P.— Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1983, v. 98, p. 31.
116. Покровский В. Л., Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 774.
117. Post В.— Acta Cryst. Ser. A, 1979, v. 35, p. 17.
118. Chapman L. D., Yoder D. R., Colella R.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 1578.
119. Barbet-Massin R., Pieranski P.— J. de Phys. Lett., 1984, t. 45, p. L-799.
120. Barbet-Massin R., Cladis P. E., Pieranski P.— Phys. Rev. Ser. A, 1984, v. 30, p. 1161.
121. Onusseit H., Stegemeyer H.— Zs. Naturforsch., 1984, Bd. 39a, S. 658.
122. Porsch F., Stegemeyer H., Hiltrop K.— Ibidem., p. 475.
123. Hornreich R. H., Kugler M., Shtrikman S.— In: Proc. of the Les Houches Workshop on Colloid Crystals (in print).
124. Schröder H.— In <sup>4</sup>, p. 196.
125. Захлевный А. И., Шлиомис М. И.— ЖЭТФ, 1984, т. 86, с. 1309.
126. Hornreich R. M., Shtrikman S.— Phys. Rev. Ser. A, 1984, v. 29, p. 3444.
127. Grebel H., Hornreich R. M., Shtrikman S.— Ibidem, 1984, v. 30, p. 3264.
128. Tardien A., Billard J.— J. de Phys., 1976, t. 37, Suppl. C3, p. C3-79.
129. Веденов А. А., Левченко Е. Б.— УФН, 1983, т. 141, с. 3.
130. Новиков В. Н.— ЖЭТФ, 1984, т. 87, с. 1080.
131. Kleiman R. N., Bishop D. J., Pindak R.— Phys. Rev. Lett., 1984, v. 53, p. 2137.