

532.783+535.33/.34+539.193/.196+548-14

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Е. М. Аверьянов, М. А. Осипов

(Институт физики им. Л. В. Киренского СО АН СССР, Красноярск;
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР, Москва)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	89
1. Локальное поле световой волны в жидком кристалле	90
1.1. Эффективное локальное поле и тензор Лоренца в ЖК. 1.2. Общие свойства эффективных тензоров Лоренца и локального поля. 1.3. Континуальные и решеточные модели. 1.4. Учет межмолекулярных корреляций. 1.5. В чем состоит проблема локального поля в ЖК.	
2. Эффекты локального поля в молекулярной оптике жидких кристаллов . .	107
2.1. Рефрактометрия. 2.2. Абсорбционная спектроскопия. 2.3. Комбинационное рассеяние света.	
3. Определение параметров локального поля в жидких кристаллах из экспериментальных данных	115
3.1. Метод сферического зонда. 3.2. Спектральный метод. 3.3. Рефрактометрический метод.	
Заключение	121
Список литературы	122

Введение. Интенсивное развитие феноменологической теории жидких кристаллов (ЖК) в последние годы привело к успешному описанию основных используемых на практике типов отклика ЖК на внешние воздействия [1—4]. Расширение области применения ЖК потребовало выяснения молекулярной основы физических характеристик этих материалов и развития молекулярно-статистической теории мезофазы [5, 6]. Стало ясно также, что природа фазовых переходов в ЖК связана с тонким балансом межмолекулярных сил, зависящих от особенностей строения и физико-химических свойств молекул [7—9], причем изменение молекулярных параметров (конформации, электронной структуры, поляризуемости и др.) при фазовых переходах происходит взаимосогласованно с изменением параметров дальнего ориентационного и трансляционного порядка молекул в мезофазах различных типов [9—12, 102]. Быстрое развитие получили молекулярно-оптические и спектральные методы исследования, дающие информацию как о молекулярных параметрах, непосредственно определяющих физические свойства ЖК (линейная и нелинейные восприимчивости, энергетический спектр, электронная структура, характеристики анизотропного межмолекулярного взаимодействия), так и о структуре и динамике ЖК (параметры порядка, их дисперсии, функция ориентационного распределения, молекулярные коэффициенты диффузии, релаксационные параметры и др.).

Однако относительная простота и высокая точность методов молекулярной оптики компенсируются трудностью получения количественной информации о структуре и молекулярных параметрах ЖК из-за необхо-

димости учета эффектов локального поля (ЛП) световой волны при интерпретации экспериментальных данных. Необходимо отметить, что в случае ЖК нельзя непосредственно использовать богатый опыт, накопленный в микроскопической теории оптических свойств кристаллов [13–15], так как в ЖК отсутствует пространственная решетка и имеются сильные флуктуации положения и ориентации молекул. С другой стороны, анизотропия среды и связанные с ней сильные ориентационные корреляции молекул приводят к существенным различиям между ЖК и изотропными жидкостями, для которых также имеется достаточно развитая теория [16, 17]. Из-за сложности ЖК как объектов теоретического и экспериментального исследования до последнего времени отсутствовали молекулярно-статистические методы описания их оптических свойств с учетом анизотропии ЛП, а также методы определения параметров ЛП из экспериментальных данных. Это привело к распространению в физической литературе по ЖК большого числа модельных и полуэмпирических подходов к проблеме ЛП, часто противоречащих друг другу и приводящих к нефизическим следствиям из экспериментальных данных. Все это тормозило развитие молекулярно-оптических методов исследования ЖК и теории этих объектов.

В последние несколько лет, однако, были разработаны достаточно последовательные методы теоретического описания и учета эффектов ЛП в ЖК, а также методы определения параметров ЛП в этих объектах из экспериментальных данных. Объяснены известные, предсказаны и обнаружены новые эффекты, связанные с особенностями ЛП в ЖК, выяснены их свойства на большом числе объектов. Предложенные теоретические и экспериментальные методы могут быть использованы при исследовании и других частично-упорядоченных молекулярных сред, включая полимеры, ансамбли амфифильных молекул и пленки Лэнгмюра — Блоджетт, упорядоченные биологические структуры и т. п.

Целью настоящего обзора является анализ современного состояния проблемы ЛП и связанных с этим вопросов молекулярной оптики ЖК в теоретическом и экспериментальном плане. В первой части обсуждаются основные свойства тензора ЛП в ЖК в рамках различных теоретических подходов, установлена связь анизотропии ЛП с молекулярными и макроскопическими параметрами ЖК, их ориентационной и трансляционной упорядоченностью, характером межмолекулярных корреляций. Выяснен физический смысл приближений, фактически лежащих в основе различных полуфеноменологических моделей, указаны пределы применимости последних. Вторая часть посвящена анализу эффектов ЛП в рефрактометрии, спектроскопии поглощения и комбинационного рассеяния света в ЖК. Обсуждается влияние анизотропии ЛП на определяемые из эксперимента молекулярные и структурные параметры ЖК. В третьей части рассмотрены экспериментальные методы определения параметров ЛП в ЖК.

1. Локальное поле световой волны в жидком кристалле. В оптически плотной конденсированной среде, где расстояния между молекулами сравнимы с размерами самих молекул, амплитуда $E_{\text{д}}$ действующего на них ЛП световой волны отличается от амплитуды E макроскопического поля в среде. Из-за конечных размеров молекул поле $E_{\text{д}}$ получается усреднением микрополя по объему, занимаемому рассматриваемой молекулой, при условии что из этого микрополя исключено поле, создаваемое самой молекулой [18]. Среднее макроскопическое поле E получается из полного микроскопического поля при усреднении по ансамблю. Различие полей $E_{\text{д}}$ и E приводит к так называемым эффектам ЛП, многие из которых известны и изучаются в кристаллах [13 – 15] и жидкостях [16, 17, 19].

В случае ЖК наибольшее значение имеют поправки на локальное поле световой волны, учет которых необходим для количественной, а в ряде случаев и качественной интерпретации экспериментальных данных, полученных различными оптическими методами. Величина и вид этих поправок зависят от конкретной модели тензора локального поля f . При этом использование различных моделей, предложенных в литературе, для вычисления, например, анизотропии поляризуемости молекулы $\Delta\gamma$, исходя их рефрактометрических данных, приводит к значениям $\Delta\gamma$, различающимся в несколько раз [71, 87], а расхождения в значениях параметра порядка S могут достигать нескольких десятков процентов [2, 27, 89].

Существование дальнего ориентационного порядка в ЖК приводит к макроскопической анизотропии среды, поэтому локальное поле в ЖК также, вообще говоря, должно быть анизотропным. Пренебрежение этой анизотропией приводит к появлению нефизических областей аномальной дисперсии компоненты γ_i в области прозрачности ЖК [6], а при использовании методов комбинационного рассеяния света [47] и двухфотонного поглощения [51] может также приводить к смене знака момента $\langle P_i \rangle$ функции распределения по ориентациям [47] или нефизической температурной зависимости этого параметра [51]. Уже на этих примерах видно, что неадекватные модели ЛП часто не допускают даже качественную совместную интерпретацию результатов различных оптических методов и получение надежной количественной информации в рамках одного метода. Таким образом, для описания ЛП в ЖК недостаточно использовать те или иные полуфеноменологические модели и необходимо провести возможно более детальное микроскопическое рассмотрение, несмотря на очевидную сложность проблемы. Часть вопросов, возникающих при таком рассмотрении, может быть поставлена по аналогии с более простым случаем молекулярных кристаллов. Например, точный микроскопический расчет E_x в молекулярных кристаллах требует одновременного учета таких факторов, как вклад высших мультиполей в молекулярную поляризацию [13], нелокальность молекулярной поляризуемости [15], перенормировка эффективной поляризуемости молекул за счет взаимодействия с ближним координационным окружением [20]. В то же время многие особенности ЛП в ЖК не имеют аналогий ни в теории жидкостей, ни в теории кристаллов.

1.1. Эффективное локальное поле и тензор Лоренца в ЖК. Наиболее простое описание свойств локального поля возможно в случае идеального молекулярного кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке. Поляризация P такого кристалла в приближении точечной поляризуемости молекул имеет вид

$$P = N\hat{\gamma}E_x = N\hat{\gamma}(E + 4\pi\hat{L}P), \quad (1.1)$$

где локальное поле E_x связано с поляризацией посредством тензора Лоренца L , зависящего от структуры кристаллической решетки; γ — тензор эффективной поляризуемости молекулы в среде, N — число молекул в единице объема.

Свойства E_x существенно меняются при переходе от молекулярных к жидким кристаллам, в которых поле $E_x(r_i)$, действующее на молекулу, является флуктуирующей величиной, зависящей от случайных положений и ориентации окружающих молекул. Это поле индуцирует в молекуле случайный дипольный момент

$$p_i = \hat{\gamma}(\theta_i) E_x(r_i), \quad (1.2)$$

где $\gamma(\theta_i)$ — тензор поляризуемости молекулы i , зависящий от ее ориентации θ_i . Вместе с тем экспериментально измеряемая поляризация ЖК

$$\mathbf{P} = N \langle \mathbf{p}_i \rangle = N \langle \hat{\gamma}(\theta_i) \mathbf{E}_\pi(\mathbf{r}_i) \rangle \neq N \langle \hat{\gamma}(\theta_i) \rangle \langle \mathbf{E}_\pi(\mathbf{r}_i) \rangle \quad (1.3)$$

зависит от коррекции между ЛП и тензором поляризуемости молекулы и не выражается через среднее ЛП $\langle \mathbf{E}_\pi(\mathbf{r}_i) \rangle$. Сравнение формул (1.1) и (1.3) показывает, что нельзя проводить аналогию между ЛП в кристаллах и средним ЛП в ЖК, так как последнее не входит в выражения для средней микроскопической поляризации, диэлектрической проницаемости и других параметров. С другой стороны, микроскопический расчет для каждой молекулы ЖК соответствующего ей флуктуирующего тензора Φ ($\mathbf{E}_i = \Phi \mathbf{E}$) значительно осложняется отмеченными выше трудностями последовательного учета целого ряда факторов, а также необходимостью учета корреляций молекул, обусловленных стерическими и дисперсионными межмолекулярными взаимодействиями [22, 23].

Вместе с тем в ЖК можно ввести такое эффективное нефлуктуирующее ЛП \mathbf{E}_{eff} и эффективный тензор Лоренца \mathbf{L}_{eff} , которые позволили бы сохранить и использовать выражения типа (1.1) и тем самым описывать оптические свойства жидких и твердых кристаллов на одном общем языке. Определим поле \mathbf{E}_{eff} как нефлуктуирующее электрическое поле, индуцирующее в отдельной молекуле i диполь \mathbf{p}_i такой, что его среднее значение равно истинному среднему диполью $\langle \mathbf{p}_i \rangle$, индуцированному флуктуирующим локальным полем $\mathbf{E}_\pi(\mathbf{r}_i)$:

$$\mathbf{p}_i^* = \langle \hat{\gamma}(\theta_i) \rangle \mathbf{E}_{\text{eff}} = \langle \mathbf{p}_i \rangle = \langle \hat{\gamma}(\theta_i) \mathbf{E}_\pi(\mathbf{r}_i) \rangle. \quad (1.4)$$

Теперь можно ввести также эффективный тензор Лоренца аналогично (1.1):

$$\mathbf{E}_{\text{eff}} = \mathbf{E} + 4\pi \hat{\mathbf{L}}_{\text{eff}} \mathbf{P} \quad (1.5)$$

и тензор эффективного ЛП \hat{f} , определяемый соотношением $\mathbf{E}_{\text{eff}} = \hat{f} \mathbf{E}$. Такое определение эффективных величин \mathbf{E}_{eff} , \mathbf{L}_{eff} и \hat{f} [23—25] соответствует феноменологическому подходу [21, 26, 27] к определению формы тензора \hat{f} , при котором различие локальных флуктуирующих полей, действующих на разные молекулы, пренебрегается.

В соответствии с определениями (1.4), (1.5) эффективные тензоры \hat{f} и \mathbf{L}_{eff} являются макроскопическими величинами, т. е. представимы в виде среднего по ансамблю от некоторых функций микроскопических переменных. Хорошо известно, что симметрия таких усредненных величин определяется только макроскопической симметрией среды (хотя ближний порядок в ориентации молекул может иметь более низкую симметрию). Таким образом, в одноосном ЖК тензор \hat{f} одноосный и имеет компоненты

$$f_j = 1 + L_j(\epsilon_j - 1) \quad (j = \parallel, \perp) \quad (1.6)$$

для поляризации световой волны параллельно и перпендикулярно оптической оси; здесь ϵ_j — компоненты тензора диэлектрической проницаемости ЖК в оптической области частот.

Введение эффективного ЛП позволяет рассматривать ЖК как ансамбль одинаковых молекул, усредненных по возможному набору ориентации. Анализ оптических свойств ЖК, основанный на формулах, взятых из хорошо разработанной теории кристаллов, оказывается справедливым, если под \mathbf{E}_π и \mathbf{L} понимать соответствующие эффективные величины. В то же время необходимо всегда учитывать разницу между эффективным и микроскопическим локальными полями в ЖК.

Для нематических и одноосных смектических ЖК связь компонент ϵ_j с компонентами γ_j и f_j имеет вид

$$\epsilon_j - 1 = 4\pi N f_j \gamma_j, \quad (1.7)$$

$$\gamma_{\parallel} = \bar{\gamma} + \frac{2}{3} S \Delta\gamma + \frac{1}{3} G \Delta\gamma', \quad \gamma_{\perp} = \bar{\gamma} - \frac{1}{3} S \Delta\gamma - \frac{1}{6} G \Delta\gamma', \quad (1.8)$$

где использованы обозначения

$$\begin{aligned} \bar{\gamma} &= \frac{1}{3} (\gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz}), \\ \Delta\gamma &= \gamma_{zz} - \frac{1}{2} (\gamma_{xx} + \gamma_{yy}), \\ \Delta\gamma' &= \gamma_{yy} - \gamma_{xx}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Параметры ориентационного порядка

$$S = S_{zz}, \quad G = S_{yy} - S_{xx} \quad (1.10)$$

двуосных молекул в одноосном ЖК выражены через компоненты матрицы [1]:

$$S_{ii} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_{in} - 1 \rangle \quad (i = x, y, z), \quad (1.11)$$

где θ_{in} — угол между i -й осью собственной системы координат тензора γ и директором \mathbf{n} ЖК.

Отметим, что параметр G , отличный от нуля только для двуосных молекул, не имеет отношения к макроскопической двуосности ЖК. Действительно, параметр G характеризует преимущественную ориентацию одной из коротких осей двуосной молекулы относительно плоскости, образованной директором \mathbf{n} и длинной осью молекулы \mathbf{a} . Относительно этой плоскости ориентационное упорядочение молекулы действительно является двуосным, однако в системе отсутствует дальний порядок в ориентации таких плоскостей (в лабораторной системе координат) для различных молекул, так что после усреднения по ансамблю сохраняется только одноосная симметрия нематического ЖК.

В холестерическом ЖК можно ввести [28] эффективный одноосный тензор f_x в системе координат оптической оси, нормальной квазинематическим плоскостям, в пределах которых определен одноосный тензор f_n . Связь между анизотропией $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp}$ этих тензоров имеет вид [29]

$$\Delta f_x = -\frac{1}{2} \Delta f_n \quad (1.12)$$

и не зависит от конкретной формы тензоров $\hat{f}_{x,n}$.

1.2. Общие свойства эффективных тензоров Лоренца и локального поля. В соответствии с (1.4) — (1.7) влияние на отдельную молекулу со стороны близко расположенных соседей, зависящее от межмолекулярных корреляций [20], формально учитывается отличием эффективной поляризуемости γ от поляризуемости a молекул в газе. Для изотропной фазы ЖК как однородного жидкого диэлектрика в дипольном приближении макроскопическое выражение для f имеет вид [30]

$$f = \frac{\rho}{\epsilon - 1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T, \quad (1.13)$$

где ρ — плотность. Если учесть, что для ЖК и изотропной фаз мезогенов

с высокой точностью выполняются соотношения [31]

$$\left(\frac{1}{\rho} \frac{\bar{\epsilon} - 1}{\bar{\epsilon} + 2}\right)_{\text{ЖК}} = \left(\frac{1}{\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\right)_{\text{н}} = \text{const}, \quad (1.14)$$

где $\bar{\epsilon} = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$, то из (1.13) получаем известную формулу Лоренца

$$f = \frac{1}{3}(\epsilon + 2). \quad (1.15)$$

Условие (1.14) применимости формулы (1.15) к жидкостям эквивалентно предположению о независимости среднего значения γ (1.9) от плотности, так как при $S=0$ из (1.7), (1.15) следует формула Лоренц — Лорентца (Л—Л) [18]

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\right)_{\text{н}} = \frac{4\pi}{3} N \bar{\gamma}. \quad (1.16)$$

Формулы (1.5) — (1.7) формально аналогичны соответствующим выражениям в теории оптических свойств кристаллов, поэтому можно по аналогии с кристаллами сказать, что анизотропия тензора \hat{L} , $\tau = (L_{\parallel} - L_{\perp})/3$ характеризует структурную анизотропию среды. В случае ЖК структурная анизотропия определяется в основном анизотропией межмолекулярных корреляций, однако ниже мы увидим, что связь между ориентационными и трансляционными степенями свободы приводит к тому, что анизотропия тензора Лоренца зависит также от оптической анизотропии ЖК $\Delta\epsilon$. С помощью параметров τ и $\Delta\epsilon$ формулы (1.6) можно записать в виде [27]

$$\bar{f} = 1 + L(\epsilon - 1) + \frac{2}{3} \tau \Delta\epsilon, \quad (1.17)$$

$$\Delta f = \bar{L} \Delta\epsilon + 3\tau(\bar{\epsilon} - 1) + \frac{1}{3} \Delta\epsilon, \quad (1.18)$$

откуда видно, что в среднее значение \bar{f} дают вклад структурная и оптическая анизотропия ЖК, причем этот вклад всегда отрицателен ($\tau < 0$) и мал по сравнению с изотропной частью. Величина и знак анизотропии Δf определяются балансом вкладов оптической и структурной анизотропии среды. В первом приближении по $\Delta\epsilon$ эти вклады входят в (1.18) аддитивно, что является следствием общего выражения (1.6), согласно которому анизотропия тензора эффективного локального поля в ЖК может возникать как за счет анизотропии тензора Лоренца \hat{L} , так и непосредственно за счет оптической анизотропии $\Delta\epsilon$. Взаимная компенсация этих вкладов при условии

$$\tau = \tau_{\text{к}} = - \frac{\bar{L} \Delta\epsilon}{3 [\bar{\epsilon} - 1 + (\Delta\epsilon/3)]} \quad (1.19)$$

приводит к изотропизации тензора \hat{f} :

$$f_{\parallel, \perp} = \bar{f} = 1 + \bar{L}(\bar{\epsilon} - 1) - \frac{2\bar{L}(\Delta\epsilon)^2}{9 [\bar{\epsilon} - 1 + (\Delta\epsilon/3)]}. \quad (1.20)$$

Для выполнения предельного перехода (1.17) в (1.15) следует положить $\bar{L} = 1/3$, что выполняется также в рамках континуальных [27, 32, 33], решеточных [21, 33—35] и полумикроскопических [36—38] подходов к расчету эффективного тензора \hat{L} в ЖК. В этом случае вместо (1.20) получаем [27]

$$f_{\parallel, \perp} = \frac{\bar{\epsilon} + 2}{3} - \frac{2(\Delta\epsilon)^2}{27 [\bar{\epsilon} - 1 + (\Delta\epsilon/3)]}. \quad (1.21)$$

Выражение (1.24) совпадает с эмпирической формулой Вукса [31, 39]

$$\bar{f} = \frac{1}{3}(\bar{\epsilon} + 2), \quad (1.22)$$

широко используемой при оптических и спектральных исследованиях ЖК, если пренебречь вторым слагаемым в (1.21), которое мало по параметру $(\Delta\epsilon/\bar{\epsilon})^2$.

Общие свойства тензоров \hat{L} и \hat{f} можно выяснить [40] на основании эмпирических фактов, подтверждаемых на большом числе объектов. Например) для одноосных ЖК хорошо известна пропорциональность $\Delta\epsilon \sim \sim \rho S$ [6, 41] в оптической области. Используя соотношение [27]

$$\Delta\epsilon = 4\pi N \left[\bar{\gamma} \Delta f + S \Delta \gamma \left(\bar{f} + \frac{1}{3} \Delta f \right) \right], \quad (1.23)$$

и учитывая, что $\Delta f \ll 3\bar{f}$, имеем

$$\Delta f \sim \Delta\epsilon \sim S. \quad (1.24)$$

Записывая (1.18) в виде

$$\Delta f = \bar{L} \Delta\epsilon \left(1 - \frac{\tau}{\tau_k} \right), \quad (1.25)$$

получаем из (1.24)

$$\bar{L} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_k} \right) = \text{const}, \quad (1.26)$$

или, пренебрегая возможной слабой зависимостью $\bar{L}(T)$, имеем

$$\tau(S) = \text{const} \cdot \tau_k(S). \quad (1.27)$$

Поскольку в оптической области обычно $\Delta\epsilon \ll 3(\epsilon - 1)$, то с хорошей точностью из (1.19), (1.27) следует

$$\tau \sim \Delta\epsilon \sim S. \quad (1.28)$$

Для фиксированного ЖК параметр τ является только функцией температуры, а τ_k зависит также и от длины волны λ из-за дисперсии компонент $\epsilon_{\parallel, \perp}(\lambda)$. Поэтому при некотором значении $\lambda = \lambda_0$ возможны равенство $\tau_k(\lambda_0) = \tau$ и спектральная изотропизация $\Delta f(\lambda_0) = 0$ эффективного тензора f [40, 42, 43]. Сравнение (1.25) и (1.27) показывает, что значение λ_0 , которому соответствует $\text{const} = 1$, одинаково для всего температурного интервала мезофазы. Из-за нормальной дисперсии параметров $\Delta\epsilon$ и $|\tau_k|$ при $\lambda \geq \lambda_0$ в (1.27) имеет место $\text{const} \geq 1$ и $\Delta f \leq 0$. Изотропное приближение (1.21), (1.22) справедливо в окрестности λ_0 . При сильной дисперсии $\tau_k(\lambda)$ эта область узка [40, 43], а для ЖК со слабо поляризуемыми молекулами и малым двулучепреломлением приближение $\Delta f = 0$ может быть оправданно в широкой области $\lambda \geq \lambda_0$ [29].

Среднее значение \bar{f} определяется в основном эффектами ближнего порядка и слабо зависят от S и фазового состояния ЖК. Анизотропия Δf зависит, согласно (1.24), (1.27), от дальнего порядка ЖК, как и отличие отношения f_{\perp}/f_{\parallel} от единицы. Это важно отметить, так как при исследовании ориентационной упорядоченности ЖК методами ИК [29, 35, 44, 45], УФ спектроскопии [2, 11, 26, 35], комбинационного рассеяния света [46—49], люминесценции [50], двухфотонного поглощения [51] и генерации оптических гармоник [52, 53] учет анизотропии локального поля сводится к учету отличия f_{\perp}/f_{\parallel} от единицы, что фактически соответ-

ствуется учету эффектов дальнего порядка. Из (1.4), (1.7) и (1.8) получаем соотношение [29]

$$\frac{f_{\perp}}{f_{\parallel}} = \frac{\varepsilon_{\perp} - 1}{\varepsilon_{\parallel} - 1} \frac{1 + (2S\Delta\gamma/3\bar{\gamma}) + (G\Delta\gamma'/3\bar{\gamma})}{1 - (S\Delta\gamma/3\bar{\gamma}) - (G\Delta\gamma'/6\bar{\gamma})}, \quad (1.29)$$

не зависящее от конкретной формы f и устанавливающее связь анизотропии ЛП с оптической анизотропией ЖК, анизотропией поляризуемости молекул и их ориентационной упорядоченностью. Отсюда следует изотропизация тензора f при уменьшении двулучепреломления ЖК и анизотропии поляризуемости за счет изменения электронной структуры молекул при сохранении их геометрической анизотропии и ориентационной упорядоченности. Этот новый для оптики анизотропных молекулярных сред эффект, впервые обнаруженный экспериментально в работе [29], обосновывает более ранние предположения о малой анизотропии локального поля в нематических [54, 55] и холестерических ЖК [28, 56, 57] с малой оптической анизотропией. В области $f_{\perp}/f_{\parallel} \approx 1$ возможна смена знака Δf при изменении химической структуры мезогенных молекул, что наблюдалось в работе [11] для ЖК с предельно малыми значениями двулучепреломления Δn . Эти следствия (1.29) справедливы и для других одноосных ориентационно-упорядоченных молекулярных сред типа растянутых полимерных пленок, жидкокристаллических полимеров, слоев поверхностно-активных веществ, клеточных мембран и т. п.

Для формы (1.6) тензора f из (1.29) следует, что при фиксированной анизотропии формы и ориентационной упорядоченности молекул изменение параметров $\Delta\varepsilon$ и $\Delta\gamma$ за счет изменения электронной структуры молекул анизотропия тензора L должна изменяться согласно [58]:

$$\tau = \tau_k \left[1 + \frac{\bar{f}[(\kappa_2/\kappa_1) - 1]}{\bar{L}(\bar{\varepsilon} - 1)(1 + \kappa_2 - 2\kappa_1\kappa_2)} \right], \quad (1.30)$$

где использованы обозначения

$$\kappa_1 = \frac{\Delta\varepsilon}{3(\bar{\varepsilon} - 1)}, \quad \kappa_2 = \frac{\Delta\gamma S}{3\bar{\gamma}}. \quad (1.31)$$

Изотропизация тензора L , обнаруженная в работах [11, 29, 43] разными методами, показывает, что тензор L не определяется только формой молекулы и другими структурными характеристиками ЖК, а зависит от анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$ и особенностей электронной структуры молекул.

Отметим, что все существующие в литературе подходы приводят к выражениям для эффективного локального поля, которые, естественно, сводятся к общей форме (1.6), так что эти подходы различаются только методами расчета L .

1.3. Континуальные и решеточные модели. Естественный путь построения простой модельной теории показателей преломления ЖК состоит в обобщении континуальной модели сферической полости Лоренца на случай анизотропной жидкости. При этом в простейшем случае сохраняют полость сферической формы и учитывается только оптическая анизотропия среды. Можно формально обобщить соотношения Лоренц — Лорентца для изотропной среды на случай ЖК путем замены изотропных величин и на соответствующие компоненты. В результате получается анизотропный тензор локального поля [74, 75]:

$$f_{\alpha} = \frac{1}{3}(\varepsilon_{\alpha} + 2). \quad (1.32)$$

В то же время в терминах тензора Лоренца такая модель соответствует изотропному приближению $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$ в (1.6), (1.7). Напротив, в модели Вукса тензор Лоренца оказывается существенно анизотропным. Ниже мы увидим, что формула Вукса гораздо лучше соответствует экспериментальным данным для реальных ЖК.

Физически более последовательная модель включает анизотропную эллипсоидальную полость Лоренца, которая отражает структурную анизотропию ЖК. При этом, однако, встает вопрос о степени анизотропии полости, которая не может быть определена однозначно в рамках такого полуфеноменологического подхода. Различные авторы связывают анизотропию полости с геометрической анизотропией молекулы [41], оптической анизотропией среды [42, 88] или анизотропией корреляционной функции [36–38]. Второй вопрос, возникающий при использовании анизотропной полости Лоренца, состоит в определении взаимной ориентации полости и тензора поляризуемости молекулы, помещенной в ее центр. Очевидно, что для ответа на этот вопрос требуется информация о корреляциях между ориентацией молекулы и (микроскопического) локального поля в ЖК. В простейшем случае можно считать, что в центре эффективной сфероидальной полости, ориентированной вдоль оптической оси нематического ЖК, расположена молекула с поляризуемостью, усредненной по ориентациям с учетом нематического порядка. При этом главная ось тензора средней поляризуемости направлена вдоль оси полости. При $S=1$ форма полости соответствует форме молекулярного сфероида, полуоси которого a и c можно найти по молекулярной модели. В этом случае поле в полости определяется известными формулами для диэлектрического эллипсоида, что соответствует общему выражению (1.6) с $\text{Sp } L=1$ и

$$L_{\perp} = \frac{1}{2e} \left(1 - \frac{1}{2em^2} \ln \frac{1+e}{1-e} \right). \quad (1.33)$$

При неполном ориентационном порядке $S \neq 1$ и форма полости имеет меньшую анизотропию, чем форма молекулы, а температурное изменение анизотропии тензора Лоренца аппроксимируется эквивалентной (1.28) зависимостью [27]

$$\tau(T_c - T) = \frac{\tau_{\max}}{\Delta n_{\max}} \Delta n \cdot (T_c - T). \quad (1.34)$$

где T_c — температура перехода ЖК — изотропная жидкость, $\tau_{\max} = (1/3) - L_{\perp}$, а двулучепреломление Δn_{\max} полностью упорядоченного образца определяется по известной зависимости [60]

$$\Delta n = \Delta n_{\max} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)^{\beta}, \quad (1.35)$$

где $T_1 > T_c$ и β — подгоночные параметры. Данную модель можно также интерпретировать в рамках представлений о тензоре эффективного локального поля (см. выше), оси которого всегда ориентированы параллельно осям тензора $\hat{\epsilon}$, совпадающим с осями тензора усредненной поляризуемости молекулы. При этом формулы (1.33), (1.34) определяют простейшую модель эффективного тензора Лоренца. Отметим также, что в модели анизотропной полости эффективно учитывается часть дальних ориентационных корреляций молекул. Эквивалентный способ [29, 42] определения полуосей эффективной полости при $S \neq 1$ основан на использовании рентгеновских данных по корреляционным функциям в ЖК [61–63].

В общем случае главная ось молекулярного эллипсоида ориентирована произвольно относительно оптической оси ЖК. Для такой системы

аналитические выражения для локального поля в полости были впервые получены в работе Сегре [32] в рамках модели Онзагера. После усреднения \mathbf{E}_L по молекулярным ориентациям для нематической фазы получаются выражения для диэлектрической проницаемости и тензора локального поля, эквивалентные (1.6), (1.7), причем анизотропия эффективного тензора Лоренца $\tau = \tau_{\max} S$ (что совпадает с (1.28)).

Совершенно другие варианты ответов на поставленные выше вопросы были выбраны в работе Де Же и Бердевейка [41], в которой предполагается, что полость всегда имеет постоянную анизотропию, связанную с анизотропией формы молекулы, а ориентация осей тензора локального поля жестко связана с мгновенной ориентацией осей тензора поляризуемости молекулы. В модели [41] локальное поле в полости также определяется формулами для диэлектрического сфероида, аналогичными (1.33), однако при этом под локальным полем подразумевается микроскопическое локальное поле, в то время как в модели [27, 42] — эффективное поле.

Анализ модели Де Же и Бердевейка с позиций молекулярно-статистической теории показывает [22], что в основе модели фактически лежит предположение о полной корреляции ориентации соседних молекул ЖК. Для того чтобы формально получить результаты работы [41], необходимо также предположить, что ориентации соседних молекул коррелированы, только если их центры масс не находятся одновременно внутри одного молекулярного эллипсоида [22]. Последнее, очевидно, следует из взаимной непроницаемости молекул, однако в действительности стерическое отталкивание двух анизотропных частиц определяет так называемый исключенный объем, который не равен объему молекул и зависит от их взаимной ориентации. Существенно также, что средняя анизотропия исключенного объема не является постоянной, а приблизительно пропорциональна параметру порядка S .

Отметим, что аналогичное предположение о полной корреляции между ориентацией молекулы и локального поля используется также в модели Петрова и Держанского, в которой, однако, анизотропия эллипсоидальной полости определяется анизотропией ЖК [88].

Общей чертой всех моделей, использующих эллипсоидальную полость Лоренца, является недостаточный учет межмолекулярных корреляций (в первую очередь короткодействующих) в ЖК. Действительно, поле, созданное анизотропными молекулами в центре анизотропной полости, вообще говоря, не равно нулю и дает вклад в суммарную восприимчивость. Строго говоря, даже сферическая модель Лоренца дает результат, совпадающий с результатом микроскопического расчета только в случае кубической решетки. Уже в изотропной жидкости в центре полости возникает флуктуирующее поле, связанное с тепловым движением молекул. В случае ЖК наряду с трансляционными существуют также сильные ориентационные флуктуации, играющие большую роль в анизотропных жидкостях. Поэтому из общих соображений трудно оценить точность результатов, полученных в рамках модели эллипсоидальной полости, и решающим аргументом здесь является сопоставление с экспериментом. В то же время можно утверждать, что поляризуемость молекулы, найденную в рамках модели полости, не следует отождествлять с поляризуемостью изолированной молекулы, например, в газовой фазе. Более последовательно считать, что в центре полости находится молекула с эффективной поляризуемостью, перенормированной за счет взаимодействия и корреляций с ближайшими соседями.

Другой подход к проблеме локального поля в ЖК состоит в использовании решеточных моделей, простейшая из которых представляет собой тетрагональную решетку с одной молекулой в элементарной ячейке [21]. В приближении точечной поляризуемости тензор Φ имеет вид

(1.6), причем $\tau < 0$ для вытянутых молекул и $|\tau|$ быстро возрастает с ростом осевого отношения m . Уже при $m_0 = 1,4$ компонента $L_{||}$ меняет знак [21] и реальным значениям анизотропии молекул ЖК соответствуют сильно завышенные значения τ . Эта переоценка роли структурной анизотропии ЖК обусловлена неучетом распределения поляризуемости по объему молекулы и трансляционных флуктуаций молекул. Наиболее популярной моделью, основанной на решеточной теории, является модель Нейгебауэра [34], в которой связь компонент ε_α и γ_α формально сводится к соотношениям (1.6), (1.7) с учетом $\text{Sp } \hat{L} = 1$. Однако перенесение решеточных моделей на случай ЖК оставляет неопределенным выбор группы симметрии и параметров решетки. В модели Нейгебауэра эта трудность обходится [35] с помощью предположения о справедливости формулы Лоренц — Лорентца в изотропной фазе ЖК и постоянстве средней поляризуемости молекулы при переходе из изотропной в нематическую фазу. Последнее предположение было бы оправданным, если бы в модели использовалась поляризуемость изолированной молекулы. Однако, как отмечалось выше, более последовательно считать, что в рассмотренных моделях поляризуемость γ является эффективной величиной, перенормированной за счет короткодействующих взаимодействий. Этот вывод соответствует эмпирическому соотношению (1.14), в котором [27, 42]

$$\frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2} = \frac{4\pi N}{3} \bar{\gamma} \left(1 + \frac{3\Delta\varepsilon \cdot \tau}{\bar{\varepsilon} + 2} + \frac{2S\Delta\gamma \cdot \Delta f}{3\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} \right). \quad (1.36)$$

Из (1.36) видно, что выполнение соотношения (1.14) обеспечивается не постоянством γ , а постоянством произведения $\gamma [\dots]$. Если же предположить, что постоянна величина γ , то в рамках модели Нейгебауэра из (1.14), (1.36), (1.25) следует жесткое ограничение на знак анизотропии локального поля

$$\Delta f > 0, \quad |\tau| < |\tau_k| \quad (1.37)$$

для всех ЖК независимо от их электронной структуры и спектральной области исследования. Ряд других особенностей модели Нейгебауэра рассмотрен в работе [71].

Представляет интерес связь между моделью полости и решеточными моделями ЖК. Как уже отмечалось выше, локальное поле сферической полости Лоренца совпадает с локальным полем, рассчитанным точно для кубической решетки точечных диполей. Недавно аналогичные исследования были проведены и для случая анизотропных сред. В работе [33] рассчитано локальное поле в молекулярном кристалле с одной молекулой в гексагональной элементарной ячейке с помощью модели эллипсоидальной полости и результаты сопоставлены с точными расчетами в рамках решеточной теории [15]. При этом для учета формы молекулы и распределения поляризуемости при микроскопическом расчете молекула с аксиальным отношением m моделировалась в виде m фрагментов, расположенных вдоль ее оси. Отметим, что тензор \hat{L} для молекулы получается в результате усреднения субмолекулярных тензоров \hat{L}_k [15, 33] и имеет меньшую анизотропию, чем в приближении точечной поляризуемости. Как видно из рис. 1, для типичных мезогенных молекул с $m \leq 5$ результаты статистической и континуальной теорий совпадают, что может служить аргументом в пользу применимости модели полости для расчета диэлектрических свойств ЖК при $S \approx 1$. Сравнение с отмеченными выше результатами [21] показывает, что учет нелокальности поляризуемости в рамках микроскопического расчета приводит к быст-

рому увеличению параметра $m_0 = m$ ($L_{||} = 0$). Естественно предположить, что при $S \neq 1$ в ЖК модель эффективной эллипсоидальной полости Лоренца адекватна фиксации молекулы в решетке с той же самой пространственной анизотропией, а форма полости должна отражать анизотропию радиальной функции распределения молекул [27, 36, 42]. Вместе с тем остается неясным, в какой мере сохраняется соответствие

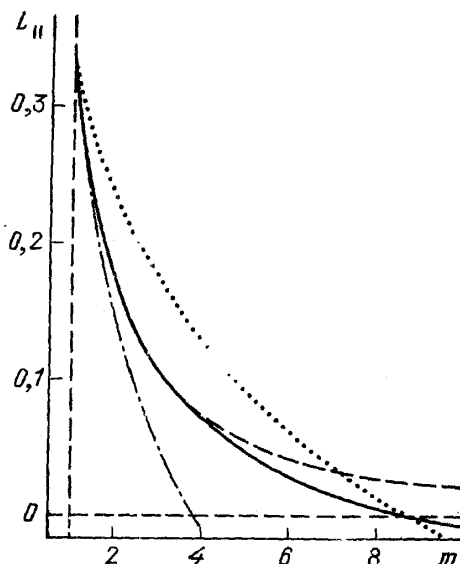


Рис. 1. Зависимости компоненты $L_{||}$ тензора Лоренца от аксиального отношения m размеров молекулы, рассчитанные для кристалла с одной молекулой в гексагональной элементарной ячейке в рамках статистической теории (сплошная линия) [33] и континуальной теории по (1.32) (штриховая), для нематического ЖК при $S=1$ по (1.43) (штрихпунктирная линия) и по (1.44) (пунктирная)

этих двух подходов при учете трансляционных и ориентационных флуктуаций в реальных ЖК.

1.4. Учет межмолекулярных корреляций. Первая попытка явного учета корреляций молекул была предпринята в работах [36, 37], в которых статистический подход использовался совместно с подходом Лоренца. Целью работы [36] было построение такой формы полости в ЖК, которая обеспечивала бы равенство нулю (в среднем) поля в ее центре, созданного остальными молекулами внутри полости. Эта задача, однако, не может быть решена строго, и соответствующий результат был получен в работе [36] только в рамках упрощенной модели, в которой не учитываются ориентационные флуктуации анизотропной поляризуемости молекул и все величины заранее усреднены по ориентациям. В результате не учитывались также ориентационные корреляции и корреляции между положением и ориентацией молекул, которые играют важную роль в ЖК вследствие достаточно плотной упаковки анизотропных молекул. С учетом сделанных приближений среднее поле в центре полости записывается в виде

$$E_\alpha = N\mu_\beta \int du \int dr g_2(\mathbf{r}) (3u_\alpha u_\beta - \delta_{\alpha\beta}) r^{-1}, \quad (1.37')$$

где $g_2(\mathbf{r})$ — анизотропная парная корреляционная функция, μ — средний индуцированный диполь молекулы, $\mathbf{u} = \mathbf{r}/r$, а интегрирование по r в (1.37) ведется в пределах полости, определяемой уравнением $r = kF(\mathbf{u})$, где явный вид функции $F(u)$ найден в работе [36]. Исключив таким образом вклад молекул внутри полости, локальное поле, созданное молекулами вне полости можно найти в континуальном пределе, так как размеры полости можно сделать достаточно большими. В результате выражение для тензора локального поля также имеет форму (1.6), где $L_\alpha = (1/3) + \eta_\alpha$,

$$\eta_\alpha = -(4\pi)^{-1} \int \ln F(\bar{\mathbf{u}}) (3u_\alpha^2 - 1) du, \quad (1.38)$$

причем $\text{Sp } L = 1$. При учете стерических корреляций между жесткими эллипсоидами в работе [38] получено следующее выражение для параметров η_α с точностью до квадратичных слагаемых по S :

$$\eta_{||} = -\frac{4}{5} \frac{m-1}{m+2} S + \frac{8}{35} \left(\frac{m-1}{m+2} \right)^2 S^2. \quad (1.39)$$

При $S = 1$ из (1.39) следует, что $L_{||} < 0$ при $m > 3,8$. Сравнение с результатами предыдущего раздела и рис. 1 показывает, что рассматриваемая модель занимает промежуточное положение между двумя решеточными моделями [21, 33], одна из которых учитывает, а другая не учитывает нелокальность молекулярной поляризуемости. При этом учет статистики трансляционного распределения молекул снижает анизотропию тензора, но в гораздо меньшей степени, чем учет нелокальности поляризуемости.

В работах [22, 72, 73] разрабатывались различные подходы к молекулярно-статистическому описанию оптических свойств ЖК в рамках модели точечной поляризуемости. При этом, однако, были сделаны различные упрощающие предположения, которые не позволили получить достаточно общие результаты. Например, в работе [73] окончательные выражения получены без учета ориентационных корреляций между молекулами ЖК. Отметим, что в работе [72] проведено достаточно последовательное рассмотрение, общность которого, однако, ограничивается предположением о независимости корреляционной функции от ориентации молекул. При этом работа [72] фактически содержит упрощенный вариант последовательной статистической теории, опубликованной ранее [23, 24].

В работе [22] построена теория показателей преломления нематических ЖК с учетом только парных стерических корреляций. При этом компоненты эффективного тензора Лоренца имеют вид

$$\begin{aligned} L_{||} &= \frac{1}{3} - 2w + 2w \frac{(1-\kappa)(1-S)}{1+2\kappa S}, \\ L_{\perp} &= \frac{1}{3} + w - w \frac{(1+2\kappa)(1-S)}{1-\kappa S}, \end{aligned} \quad (1.40)$$

где $\kappa = \Delta\bar{\gamma}/3\gamma$, а параметр $w = (2/45) \ln [m(m+1)/2]$ характеризует форму молекулы. При $S=0$ $L_{||} = L_{\perp} < 1/3$ и $\text{Sp } L = 1 - 6w\kappa$. В мезофазе $L_{\perp} > L_{||}$ и при типичных значениях $\kappa \approx 0,3$ с высокой точностью $\tau \sim S$. При $S=1$ $\text{Sp } \hat{L} = 1$ и обсуждаемая модель формально эквивалентна рассмотренным выше моделям эффективного ЛП. Как видно из рис. 1, при возрастании m наблюдается характерная для приближения точечных диполей смена знака $L_{||}$, указывающая на необходимость учета нелокальности поляризуемости. Слабой зависимостью $L(\lambda)$ можно пренебречь во всей области оптической прозрачности ЖК [58].

Последовательная молекулярно-статистическая теория высокочастотной диэлектрической проницаемости ЖК была разработана недавно в работах [23, 25]. При этом, однако, строгие результаты пока получены только в дипольном приближении в рамках модели точечной поляризуемости. В рамках такой модели удастся построить формально точные выражения для показателей преломления ЖК с учетом многочастичных корреляций, которые затем используются для получения конкретных приближенных формул для различных фаз ЖК, а также для выяснения физического смысла приближений, фактически лежащих в основе различных полуфеноменологических теорий. Ниже мы рассмотрим основные представления и результаты этой теории, развитой по аналогии с теорией анизотропных жидкостей.

В конденсированной молекулярной среде можно определить микроскопическую поляризацию $\mathbf{p}^M(\mathbf{r}, t)$, которая определяется диполями, индуцированными в молекулах среды в данной точке \mathbf{r} :

$$\mathbf{P}^M(\mathbf{r}, t) = \sum_i \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)), \quad (1.41)$$

где \mathbf{p}_i — диполь молекулы i . Микроскопическая поляризация связана с микроскопическим электрическим полем \mathbf{E}^M в немагнитной среде следующим известным уравнением:

$$\text{rot rot } \mathbf{E}^M + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}^M}{\partial t^2} = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^M}{\partial t^2}, \quad (1.42)$$

общее решение которого можно записать в операторном виде:

$$\mathbf{E}^M = \mathbf{E}_0 - \int \hat{F}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{P}^M(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (1.43)$$

где \mathbf{E}_0 — внешнее поле, а оператор $\hat{F}(\mathbf{R}, \omega)$ имеет вид

$$\hat{F}(\mathbf{R}, \omega) = \frac{4\pi}{3} \delta(\mathbf{R}) + \left[\left(1 + \frac{i\omega R}{c} - \frac{\omega^2 R^2}{3c^2} \right) (1 - 3\mathbf{u}\mathbf{u}) - \frac{2\omega^2 R^2}{3c^2} \right] e^{iR\omega/c} R^{-3}. \quad (1.44)$$

В рамках молекулярной оптики ЖК величина $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ практически ограничена корреляционным радиусом ξ , который всегда меньше длины волны света ($\xi \ll \lambda$). Поэтому $\omega R/c \ll 1$, и оператор $\hat{F}(\mathbf{R}, \omega)$ в оптическом диапазоне приобретает простой вид оператора диполь-дипольного взаимодействия:

$$\hat{F}(\mathbf{R}, \omega) \approx \frac{4\pi}{3} \delta(R) + R^{-3} (1 - 3\mathbf{u}\mathbf{u}), \quad R \ll \lambda. \quad (1.45)$$

Дипольный момент молекулы \mathbf{p}_i индуцируется макроскопическим локальным полем $\mathbf{E}_L(\mathbf{r}_i)$, создаваемым всеми остальными диполями, индуцированными в других молекулах среды:

$$\mathbf{p}_i = \hat{\alpha}(\theta_i, \omega) \mathbf{E}_L(\mathbf{r}_i, \omega), \quad (1.46)$$

$$\mathbf{E}_L(\mathbf{r}_i, \omega) = \mathbf{E}_0 - \sum_{i \neq j} \hat{F}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \omega) \mathbf{p}_j - \frac{1}{2} (\hat{F} - \hat{F}^+) \mathbf{p}_i, \quad (1.47)$$

где \hat{F}^+ — оператор, сопряженный к \hat{F} . Третье слагаемое в (1.47) определяет так называемое самовоздействие молекулы i , которое в нерелятивистском случае сводится к радиационному трению.

Как показано в работах [23, 24], с помощью выражений (1.43)–(1.47) можно получить замкнутое уравнение для микроскопической поляризации:

$$\mathbf{P}_M(\mathbf{r}, \omega) = \hat{\gamma}^*(\theta) \left[\mathbf{E}_0 - \int \hat{H}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{P}_M(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \right], \quad (1.48)$$

где

$$\hat{\gamma}^* = \int \hat{\gamma}(\theta) \rho(r, \theta, t) d\theta, \quad (1.49)$$

а величина ρ представляет собой микроскопическую плотность числа частиц в фазовом пространстве (r, θ) :

$$\rho(\mathbf{r}, \theta, t) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\theta - \theta_i(t)), \quad (1.50)$$

здесь оператор $\hat{H} = \hat{F}$ при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \geq D$ и $\hat{H} = (\hat{F} + \hat{F}^+)/2$ при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < D$.

Макроскопическая диэлектрическая восприимчивость ЖК $\hat{\chi} = (\hat{\epsilon} - 1)/4\pi$ связывает макроскопическую поляризацию $\mathbf{P} = \langle \mathbf{P}_M \rangle$ и поле $\mathbf{E} = \langle \mathbf{E}_M \rangle$ в среде; $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по ансамблю. С по-

мощью выражений (1.48), (1.43) удастся получить формально точное выражение для диэлектрической проницаемости ЖК в рамках принятой модели:

$$(\hat{\epsilon} - 1)(\hat{\epsilon} + 2)^{-1} = \frac{4\pi}{3} \hat{\beta}, \quad (1.51)$$

$$\hat{\beta} = \langle \hat{\gamma}^* (1 + \hat{H} \hat{\gamma}^*)^{-1} \rangle \langle (1 + \hat{H} \hat{\gamma}^*)^{-1} \rangle^{-1}. \quad (1.52)$$

Таким образом, общее выражение для высокочастотной диэлектрической проницаемости ЖК в дипольном приближении имеет вид обобщенного соотношения Клаузиса—Моссотти, в котором вместо поляризуемости отдельной молекулы стоит эффективная величина $\hat{\beta}$, представляющая собой перенормированную поляризуемость с учетом взаимодействия с остальными молекулами и учетом межмолекулярных корреляций. Отметим, что выражение (1.52) представляет собой обобщение соответствующей формулы для изотропной жидкости, состоящей из изотропных молекул.

В формуле (1.52) флуктуирующей величиной является поляризуемость $\hat{\gamma}^*$, зависящая от микроскопической плотности ρ . Перенормированную поляризуемость $\hat{\beta}$ можно разложить в ряд по степеням флуктуации поляризуемости $\Delta \hat{\gamma}^*$:

$$\hat{\beta} = \rho_0 \hat{\gamma} - \rho_0^2 (2\pi)^{-3} \int dk' d\theta d\theta' g_2(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \theta, \theta') \hat{\gamma}(\theta) \hat{K}(\mathbf{k}', \omega) \hat{\gamma}'(\theta') + \dots, \quad (1.53)$$

где $K = (1 + \rho_0 H \gamma)^{-1} H$, γ — средняя поляризуемость молекулы, определяемая общими формулами (1.8), а $g_2(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \theta, \theta')$ — парная корреляционная функция ЖК. Следующие члены разложения (1.53) определяются корреляционными функциями более высокого порядка. Можно предположить, что корреляционные поправки более высокого порядка дают достаточно малый вклад в эффективную поляризуемость за счет ослабления многочастичных корреляций и относительной малости параметра $\rho_0 \gamma$, по которому ведется разложение ($\rho_0 \gamma \sim 10^{-1}$ для реальных ЖК). Это предположение подтверждается также в теории изотропных жидкостей, где показано, что выражения типа (1.53), в которых учитываются только парные корреляции, очень хорошо описывают связь между поляризуемостью молекул и показателем преломления большого числа простых жидкостей.

С помощью перенормированной поляризуемости $\hat{\beta}$ можно также записать общие выражения для эффективного локального поля и тензора Лоренца, которые в случае нематических ЖК имеют простой вид [23]:

$$f_{\parallel} = \frac{n_{\parallel}^2 + 2}{3} \left(1 + \frac{\kappa_{\parallel}}{\gamma_{\parallel}} \right), \quad f_{\perp} = \frac{n_{\perp}^2 + 2}{3} \left(1 + \frac{\kappa_{\perp}}{\gamma_{\perp}} \right), \quad (1.54)$$

$$L_{\parallel}^{\text{eff}} = \frac{1}{3} + \frac{\kappa_{\parallel}}{4\pi\rho_0\gamma_{\parallel}\beta_{\parallel}}, \quad L_{\perp}^{\text{eff}} = \frac{1}{3} + \frac{\kappa_{\perp}}{4\pi\rho_0\gamma_{\perp}\beta_{\perp}}, \quad (1.55)$$

где $\kappa_{\parallel}, \kappa_{\perp}$ — корреляционные поправки к перенормированной поляризуемости $\kappa_k = \beta_k - \rho_0 \gamma_k$ ($k = \perp, \parallel$).

Выражения (1.53)–(1.55) являются достаточно общими, так что конкретные формулы могут быть получены с помощью этих выражений используя различные приближения. В частности, можно определить приближения, фактически лежащие в основе ряда полуфеноменологических теорий, рассмотренных выше, а также выяснить их физический смысл [70, 71]. Наиболее простые формулы для показателей преломле-

ния получаются в приближении молекулярного поля, когда пренебрегают всеми корреляционными поправками. В этом случае $\hat{\beta} = N\hat{\gamma}$, и выражения (1.51), (1.52) переходят в обобщенную формулу Клаузиуса — Моссотти (см. (1.32)), которая обсуждалась выше. Таким образом, нулевое приближение данной теории соответствует теории Лоренца. Вместе с тем обобщенные формулы Клаузиуса — Моссотти едва ли можно использовать для расчетов параметров термотропных ЖК, так как пренебрежение корреляциями, играющими важную роль в таких системах, может приводить к значительным ошибкам [71]. Отметим также, что в соответствии с формулами (1.55) анизотропия эффективного тензора Лоренца целиком определяется межмолекулярными корреляциями. Первое и последующие приближения в разложении (1.53) соответствуют учету вклада двойных, тройных и т. д. межмолекулярных корреляций в формирование ЛП в ЖК. При этом первая корреляционная поправка, как правило, играет существенную роль, так как параметр разложения $\rho_0\gamma$ недостаточно мал.

Более точные выражения для показателей преломления ЖК могут быть получены только при наличии достаточно подробной информации о парной корреляционной функции ЖК $g_2(\mathbf{r}_{12}, \theta_1, \theta_2)$, входящей в (1.53). В настоящее время, однако, хорошо известно только поведение $g_2(1, 2)$ на малых межмолекулярных расстояниях, где она определяется эффектом исключительного объема, и на больших расстояниях, где корреляции определяются энергией дисперсионного взаимодействия. С учетом этих свойств корреляционной функции в ЖК в работе [25] получены следующие выражения для показателей преломления нематической фазы:

$$\frac{n_{\parallel}^2 - 1}{n_{\parallel}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\beta_{\parallel} = \frac{4\pi}{3} N \left\{ \bar{\gamma} + \frac{2}{3} S\Delta\gamma + Nv_2 \left[S\bar{\gamma}^2 - \frac{1}{3} (S^2 - S + 2) \Delta\gamma\bar{\gamma} + \frac{1}{9} S(2 - S) (\Delta\gamma)^2 \right] \right\}, \quad (1.56a)$$

$$\frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{\perp}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\beta_{\perp} = \frac{4\pi}{3} N \left\{ \bar{\gamma} - \frac{1}{3} S\Delta\gamma + Nv_2 \left[3S\bar{\gamma}^2 + S(1 + S) \Delta\gamma\bar{\gamma} + \frac{1}{3} S(S + 2) (\Delta\gamma)^2 \right] \right\}, \quad (1.56b)$$

$$v_{2a} = \frac{16\pi}{15} \left(\ln \frac{L + D}{2D} - G_2 \right) = v_{2S} - v_{2a}. \quad (1.57)$$

Соответствующие выражения для тензоров эффективного поля и эффективного тензора Лоренца можно получить с помощью общих формул (1.6), (1.7), подставляя в них выражения (1.54), (1.55).

Компоненты эффективной поляризуемости β_{\parallel} , β_{\perp} в (1.56) существенно зависят от корреляционного параметра v_2 , представляющего собой разность двух величин. Одна из них определяется короткодействующими стерическими корреляциями и зависит только от геометрических параметров молекул, в то время как второе слагаемое $v_{2a} = 16\pi G_2/15$ содержит неизвестный параметр G_2 , характеризующий корреляции не касающихся друг друга молекул, связанные в основном с их притяжением. Таким образом, величина корреляционной поправки определяется тонким балансом сил притяжения и отталкивания молекул, что характерно также для описания других свойств ЖК, включая само возникновение ориентационного порядка.

Аналогично можно получить выражения для показателей преломления двуосной смектической фазы С [24], в которой директор \mathbf{n} наклонен на угол θ относительно нормали к смектическим слоям, образован-

ным молекулами ЖК. При малых углах наклона $\theta^2 \ll 1$

$$\frac{n_z^2 - 1}{n_z^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left\{ \gamma_{\parallel} - N(1 - \sigma) v_2 \left[2\gamma_{\parallel}^2 \left(1 - 3 \sin^2 \frac{\theta}{4} \right) + \Delta\gamma\gamma_{\perp} \right] \right\}, \quad (1.58a)$$

$$\frac{n_x^2 - 1}{n_x^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\gamma_{\perp} [1 + N\gamma_{\perp} (1 - \sigma) v_2 (1 - 3 \sin^2 \theta)], \quad (1.58b)$$

$$\frac{n_y^2 - 1}{n_y^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\gamma_{\perp} [1 + N\gamma_{\perp} (1 - \sigma) v_2], \quad (1.58b)$$

где σ — доля ближайших соседей молекулы, лежащих в одном смектическом слое с ней, ось z направлена перпендикулярно смектическим слоям, а ось y лежит в плоскости слоя, перпендикулярного директору. В смектической фазе А угол $\theta = 0$ и главные показатели преломления $n_{\parallel} = n_z$ и $n_{\perp} = n_x = n_y$ при $\theta = 0$.

Показатели преломления в смектических фазах А и С измерялись в [77, 150] для двух гомологических рядов ЖК. Было обнаружено в частности, что при переходе из фазы А в фазу С показатель преломления n_y является «продолжением» показателя n_{\perp} , причем авторы работ [77, 150] не нашли этому объяснения. Этот результат, однако, легко объясняется с помощью выражений (1.58), так как показатель преломления n_y не зависит от угла θ и $n_y = n_{\perp}$. Из выражений (1.58) следует, что разность $n_x - n_y$ должна расти линейно по температуре при небольших отклонениях от точки А — С-перехода, так как при $\theta^2 \ll 1$ $n_x - n_y \sim \sim \theta^2 \sim T_{AC} - T$. Кроме того, из формулы (1.58a) видно, что в точке А — С-перехода должна испытывать скачок производная dn_z/dT . Отметим, что все перечисленные особенности температурной зависимости показателей преломления смектика С действительно наблюдались экспериментально.

Теория оптических свойств жидкокристаллических смесей и примесных ЖК развивалась в работах [58, 78—81], причем в [79, 80] использовалось изотропное приближение (1.22) для молекул матрицы и примеси. Для смесей ЖК различие эффективных полей, действующих на молекулы разного сорта α , учитывается различием эффективных тензоров Лоренца, а эффективный тензор f_{α} имеет вид [78, 81]

$$f_{\alpha j} = 1 + L_{\alpha j} (\epsilon_j - 1), \quad (1.59)$$

где ϵ — тензор высокочастотной диэлектрической проницаемости смеси, даваемый выражением

$$\epsilon_j - 1 = 4\pi N \sum_{\alpha} x_{\alpha} \gamma_{\alpha j} f_{\alpha j}, \quad (1.60)$$

$x_{\alpha} = N_{\alpha}/N$ — молекулярная концентрация компонента α , а компоненты даются выражением (1.8). На основе этих общих соотношений и ряда дополнительных предположений удастся объяснить [58, 78, 81] эмпирические правила аддитивности молекулярных рефракций (1.14) [82—85] и более сложных комбинаций параметров $\epsilon_{\alpha j}$ [2, 86, 87] и указать условия их применимости.

Молекулярно-статистическая теория высокочастотной диэлектрической проницаемости ЖК [81] в целом может быть построена аналогично однокомпонентному случаю. При этом необходимо учитывать, что молекулы различных компонент имеют различные поляризуем $\hat{\gamma}_{\alpha}$ и на них действуют различные микроскопические локальные поля. В результате получаются следующие общие выражения для показателей прелом-

ления многокомпонентного нематического ЖК [81]:

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\beta_k = \frac{4\pi}{3} N \left(\sum_{\alpha} x_{\alpha} \gamma_{\alpha k} - N \sum_{\alpha, \delta} x_{\alpha} x_{\delta} \lambda_{\alpha \delta k} + \dots \right), \quad (1.61)$$

$$\lambda_{\alpha \delta k} = \int g_{\alpha \delta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', \theta, \theta') \hat{\gamma}_{\alpha}(\theta) \hat{K}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', \omega) \times \\ \times \hat{\gamma}_{\delta}(\theta') d\mathbf{R} d\theta d\theta' \quad (k = \parallel, \perp), \quad (1.62)$$

где $g_{\alpha \delta}$ — парные корреляционные функции для молекул компонент α, δ .

В соответствии с формулами (1.6) показатели преломления смесей ЖК должны обладать нелинейной зависимостью от концентрации компонент. При этом необходимо различать два случая. В первом случае молекулы различных компонент слабо отличаются друг от друга и можно приближенно положить $\lambda_{\alpha \delta} \simeq (\lambda_{\alpha \alpha} + \lambda_{\delta \delta})/2$. Тогда зависимость от концентраций в (1.61) становится линейной и из выражения (1.61) следует правило аддитивности рефракций, которое установлено эмпирически для ряда ЖК. Можно ожидать, что это правило будет также выполняться и для самых различных смесей неполярных ЖК, так как в таких смесях отклонения от линейной концентрационной зависимости различных параметров, как правило, малы. В то же время в смеси слабополярных и сильнополярных молекул соответствующие зависимости существенно неаддитивны, что связано с сильными диполь-дипольными корреляциями, включая образование диаметров. Для таких смесей аддитивность рефракций должна заметно нарушаться и величину $\hat{\beta}$ уже нельзя представить в виде взвешенной суммы эффективных поляризуемостей.

С помощью формул (1.61) можно также получить выражения для компонент тензора эффективного локального поля и тензора Лоренца смеси нематических ЖК [81]:

$$f_{\alpha k} = \frac{n_k^2 + 2}{3} \left[1 - N \sum_{\delta} x_{\delta} \lambda_{\alpha \delta k} (\gamma_{\alpha k})^{-1} \right], \quad (1.63)$$

$$L_{\alpha k} = \frac{1}{3} - N \sum_{\delta} x_{\delta} \lambda_{\alpha \delta k} \frac{1}{4\pi \gamma_{\alpha k} \beta_k}.$$

Из формул (1.63) следует, что эффективные локальные поля, действующие на молекулы различных компонент, вообще говоря, должны различаться. Наиболее наглядно это различие проявляется в случае ЖК с примесью, когда $x_1 = x_n \approx 0$, $x_2 = x_m \approx 1$: локальное поле, действующее на молекулу примеси, определяется корреляциями между молекулами примеси и матрицы ЖК, а поле, действующее на молекулу матрицы, определяется корреляциями только между молекулами матрицы. Если структура и размеры молекул примеси и матрицы заметно различаются, то должны различаться и соответствующие эффективные поля. Необходимо отметить, однако, что имеющиеся экспериментальные данные [58] указывают на слабую зависимость эффективного локального поля от типа примеси. Причина этого несоответствия пока остается неясной, и можно только предположить, что в этом случае проявляется недостаток теории, связанный с неучетом распределения поляризуемости по объему молекулы.

1.5. В чем состоит проблема локального поля в ЖК. Анализ различных подходов к теоретическому описанию ЛП в ЖК показал, что, несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние годы в построении последовательной молекулярно-статистической теории оптических свойств ЖК, уровень развития теории пока не позво-

ляет проводить количественные расчеты параметров эффективного ЛП для конкретных систем. Последнее связано с упрощениями, лежащими в основе теории (в первую очередь с отсутствием учета распределения поляризуемости по молекулярному объему) и с недостаточной информацией о короткодействующих корреляциях в ЖК. Поэтому с практической точки зрения сохраняют большое значение некоторые простые модели ЛП, которые не противоречат основным качественным выводам статистической теории.

С точки зрения анализа экспериментальных данных адекватная модель тензора \hat{f} должна удовлетворять следующим требованиям [58]:

1) Форма \hat{f} должна быть одинаковой для всех методов молекулярной оптики и спектроскопии независимо от спектральной области. 2) Результаты определения характеристик структурной упорядоченности молекул во всей области мезофазы разными оптическими и спектральными методами должны согласовываться между собой и с результатами независимых физических измерений (ЯМР, рентгенография, магнитометрия и др.), не требующих учета поправок на локальное поле. 3) Результаты определения молекулярных параметров должны согласовываться с пространственной, химической и электронной структурой молекул в различных спектральных областях.

Отметим, что эти требования предполагают наличие дисперсии, а также зависимость эффективного локального поля от химической и электронной структуры молекул. Таким образом, проблема ЛП в ЖК сводится к следующим задачам: установление связи измеряемых оптических и спектральных параметров ЖК с анизотропией тензора \hat{f} (1.8); теоретическое или экспериментальное определение \hat{L} ; определение структурных и молекулярных параметров ЖК из оптических измерений с проверкой выполнения указанных выше требований 2 и 3). Реализация этой программы позволяет перейти от констатации многообразия моделей ЛП и трудностей количественной интерпретации оптических экспериментов [1, 76, 88, 90] к объективному анализу степени адекватности этих моделей, объяснению соответствующих им эффектов и выяснению возможностей экспериментального решения проблемы ЛП в ЖК.

2. Эффекты локального поля в молекулярной оптике жидких кристаллов. Анизотропия Δf (1.24) пропорциональна параметру дальнего ориентационного порядка ЖК, в результате чего она дает вклад в анизотропию всех оптических свойств ЖК, который в качестве ведущего содержит слагаемое, линейное по Δf . Поэтому поправки на анизотропию ЛП к определяемым из эксперимента молекулярным и структурным параметрам ЖК также начинаются с линейных по Δf членов, и о степени применимости той или иной модели расчета \hat{L} можно судить уже по знаку Δf в этой модели, приняв в качестве нулевого приближения $\Delta f = 0$ и сравнивая соответствующие ему значения структурных и молекулярных параметров с измеренными независимыми методами.

2.1. Рефрактометрия. Формула Лоренц — Лорентца (1.16) справедлива для изотропной жидкости с изотропными молекулами. Для анизотропных молекул учет межмолекулярных корреляций приводит к появлению в правой части (1.16) корреляционных поправок, зависящих от анизотропии молекулярной формы и $\Delta \gamma$ [16, 22, 72, 91]. Однако эксперимент показывает (92), что (1.16) выполняется с высокой точностью как для изотропных, так и для сильно анизотропных молекул стержнеобразной и дискообразной формы, что свидетельствует о реальной малости корреляционных поправок и служит эмпирическим обоснованием применимости (1.16) к изотропной фазе ЖК (см. также (1.13) — (1.15)).

Сравнение (1.36) с (1.14), (1.28) показывает, что при $\Delta f \leq 0$ фазовый переход изотропная жидкость—нематический ЖК ($I \rightarrow N$) и возрастание S сопровождаются увеличением γ , что согласуется с теоретическим [18, 20, 92, 93] и экспериментальными фактами [15, 94, 95] роста γ за счет перенормировки поляризуемости, обусловленной межмолекулярным взаимодействием.

При известных из независимых измерений абсолютных значениях S соотношения (1.7)—(1.9) можно использовать для определения γ [59, 60, 64—70, 104, 105], причем результат существенно зависит от учета анизотропии Δf [40, 43, 88, 89]. Для одноосных молекул выполняется соотношение [27, 58]

$$S\Delta\gamma = -\frac{\Delta\epsilon}{4\pi N\bar{f}} \left[1 + \frac{\bar{\epsilon} - 1 + (\Delta\epsilon/3)^2}{3\bar{f}} \left(\frac{\tau}{\tau_k} - 1 \right) \right] \equiv \frac{\Delta\epsilon}{4\pi N\bar{f}} (1 + \sigma), \quad (2.1)$$

где параметр σ имеет смысл поправки на ЛП к определяемому из рефрактометрических данных значению S . При учете (1.14), (1.21), (1.27) и $\Delta\epsilon \ll 3(\bar{\epsilon} - 1)$ отсюда видно, что основной вклад в σ дает слагаемое, не зависящее от S , причем $\sigma \geq 0$ при $\Delta f \leq 0$, или $|\tau| \geq |\tau_k|$. Из (2.1) следует вполне определенное соотношение между значениями анизотропии молекулярной поляризуемости $\Delta\gamma$, вычисленной с помощью ряда моделей, рассмотренных выше:

$$\Delta\gamma_{\text{ПМ}} < \Delta\gamma_{\text{В}} < \Delta\gamma_{\text{АШ}}, \quad (2.2)$$

где индексы ПМ, В относятся к моделям Палфи—Мухорея [36—38] и Вукса [31] соответственно, а индекс АШ к модели, предложенной в работе [27]. В моделях Вукса и Палфи—Мухорея величина $\bar{\gamma}$ (1.16) одинакова, и из (1.36) и (2.2) получаем следующие соотношения компонент поляризуемости:

$$\begin{aligned} \gamma_i^{\text{ПМ}} &< \gamma_i^{\text{В}} < \gamma_i^{\text{АШ}}, \\ \gamma_i^{\text{АШ}} &< \gamma_i^{\text{В}} < \gamma_i^{\text{ПМ}}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Эти неравенства являются общими следствиями предположений, на которых основано определение компонент $L_{\parallel, \perp}$ в соответствующих моделях ЛП, не зависят от свойств конкретных объектов и подтверждаются всеми известными результатами исследований одноосных ЖК.

В рамках рефрактометрии о корректности какой-либо модели ЛП можно судить на основе сравнения значений $\Delta\gamma$, найденных по (2.1), с теми же измеренными независимыми методами в изотропной фазе ЖК или изотропном растворе. Например, для 5ЦБ значение $\Delta\gamma = 26,5 \text{ \AA}^3$ ($\lambda = 589 \text{ нм}$), полученное экстраполяцией к $T = T_c$ зависимости $\Delta\gamma(\Delta T)$ [89], рассчитанной по формулам (1.33)—(1.35) и (2.1), согласуется с величиной $\Delta\gamma = 27 \text{ \AA}^3$, найденной из данных по оптическому эффекту Керра в изотропной фазе 5ЦБ [96]. Близость величины $\Delta\gamma = 23,6 \text{ \AA}^3$ ($\lambda = 633 \text{ нм}$), найденной для МББА по формулам (1.22) и (2.1) в приближении $\sigma = 0$ [26], к измеренной методом светорассеяния в изотропном растворе $\Delta\gamma = 25,4 \text{ \AA}^3$ [97] свидетельствует о малой анизотропии $\Delta f < 0$ для МББА в этой области спектра, что также подтверждается расчетом по (1.29) [40] и экспериментом [43].

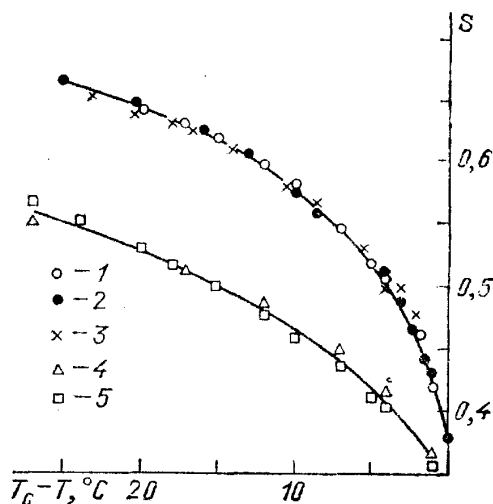
При известных из независимых измерений значениях $\Delta\gamma$ по формуле (2.1) можно определить абсолютные значения S из рефрактометрических данных. При фиксированном $\Delta\gamma$ и $\sigma \geq 0$ из (2.1) следует $S \geq S_{\text{н}}$, где $S_{\text{н}} = S$ ($\sigma = 0$). Слабая зависимость $\sigma(\Delta T)$ приводит к близости температурных зависимостей S и $S_{\text{н}}(T)$ [53, 98]. Для всех исследованных к настоящему времени одноосных ЖК в видимой области спектра $\Delta f < 0$ и $\sigma > 0$. Поэтому при фиксированном $\Delta\gamma$ для рассмотренных выше моде-

лей ЛП должны выполняться неравенства

$$S^{\text{ПМ}} < S^{\text{В}} < S^{\text{АШ}}, \quad (2.4)$$

объясняющие известные расхождения значений S , даваемых двумя первыми моделями, с результатами независимых неоптических измерений S [2, 27, 67, 82, 98]. Следует отметить, что различие величин $\Delta\gamma$

Рис. 2. Температурная зависимость параметра порядка ПАА. 1 — расчет по (1.32)–(1.34) и (2.1), 2 — данные ЯМР на ^{13}C [98], 3 — ЯМР на протонах бензольных колец [99], 4 — расчет по (1.22) и (2.1) при $\sigma=0$ [82], 5 — расчет по (1.39), (1.40) и (2.1) [100]; сплошные линии — интерполяция



(2.2), найденных в первых двух моделях из показателей преломления монокристаллов мезогенных соединений, компенсирует различие значений S в мезофазе, и первое неравенство в (2.4) переходит в приближенное равенство. На рис. 2 представлено сравнение данных по S для нематического ЖК параазоксианизола (ПАА), полученных из рефрактометрии в рамках различных моделей ЛП, с результатами независимых измерений.

Для холестерических ЖК аналогом (1.23) является соотношение [28, 101]

$$\Delta\epsilon_x = 4\pi N \left[\gamma \Delta f - \frac{1}{2} S \Delta\gamma \left(\bar{f} + \frac{\Delta f}{3} \right) \right]_x, \quad (2.5)$$

записанное в системе координат оптической оси планарной текстуры. С учетом (1.12) и $\Delta\epsilon_x = -\Delta\epsilon_n/2$ [2, 102] получаем, что относительный вклад анизотропии $\Delta\bar{f}_x$ в $\Delta\epsilon_x$ совпадает с относительным вкладом $\Delta\bar{f}_n$ в $\Delta\epsilon_n$ в пределах квазинематического слоя. Для холестерических ЖК с малым двулучепреломлением типа холестерилпеларгоната (ХП) можно ограничиться, согласно (1.12), (1.29), изотропным приближением $\Delta\bar{f}=0$. Как видно из рис. 3, значения S для ХП, найденные из рефрактометрических данных и измеренные методом ЯКР, совпадают во всей области мезофазы. Для холестерических ЖК с большим двулучепреломлением неучет анизотропии \bar{f} в рамках рефрактометрии приводит к заниженным значениям S_x в сравнении с данными ЯМР [104].

Выше были рассмотрены эффекты ЛП, связанные со знаком и величиной $\Delta\bar{f}$. В рефрактометрии важную роль играет и учет дисперсии

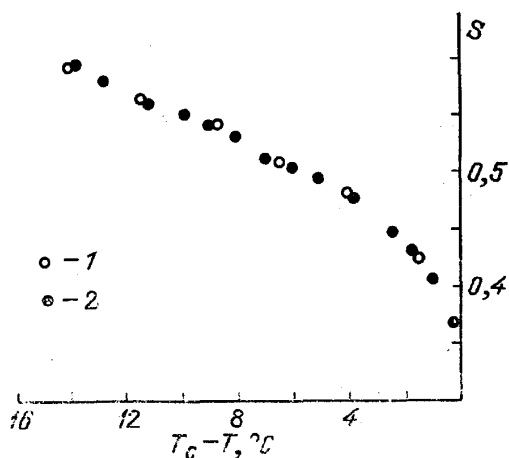


Рис. 3. Температурные зависимости параметра порядка S в квазинематических слоях холестерилпеларгоната по данным методов рефрактометрии [57] (1) и ЯКР [103] (2).

$\Delta f(\lambda)$ (см. п. 1.2), особенно при исследовании дисперсионных зависимостей $\gamma_{i,t}(\lambda)$ компонент молекулярной поляризуемости [40, 58]. Связь истинного значения γ_i , соответствующего корректному учету анизотропии Δf , с величиной γ_t^n , найденной в изотропном приближении $\Delta f=0$, имеет вид

$$\gamma_t^n = \gamma_i + \frac{[\bar{\varepsilon} - 1 + (\Delta\varepsilon/3)]^2}{4\pi N S \bar{f}^2} (\tau_k - \tau). \quad (2.6)$$

При спектральной инверсии знака $\Delta f(\lambda)$ в точке $\lambda = +\lambda_0$ при $\lambda \geq \lambda_0$ выполняются неравенства $\tau_k - \tau \leq 0$ и $\gamma_t^n \geq \gamma_i$. Если в видимой области спектра для ЖК $\Delta f < 0$, то с ростом λ изотропное приближение приводит к завышению значений γ_t^n в сравнении с γ_i и возможна смена нормальной дисперсии $\gamma_t^n(\lambda)$ на аномальную при $\lambda = \lambda_2$ (рис. 4), что и наблюдалось в работах [6, 41, 67, 105]. При $\lambda_1 < \lambda_0$ добавка к γ_i в (2.6) отрицательна и быстро возрастает с уменьшением λ . Это может привести к появлению еще одной области аномальной дисперсии $\gamma_t^n(\lambda)$ при $\lambda < \lambda_1$ в области прозрачности ЖК, что обнаружено в работах [40, 43].

Связь продольных компонент γ_t^n и γ_i имеет вид

$$\gamma_t^n = \gamma_i - \frac{[\bar{\varepsilon} - 1 + (\Delta\varepsilon/3)]^2}{2\pi N S \bar{f}^2} (\tau_k - \tau), \quad (2.7)$$

и при $\lambda \geq \lambda_0$ имеет место $\gamma_t^n \leq \gamma_i$. Во всей области прозрачности ЖК дисперсия $\gamma_t^n(\lambda)$ нормальная и более сильная, чем дисперсия истинной величины $\gamma_i(\lambda)$. Вследствие независимости λ_0 от температуры мезофазы

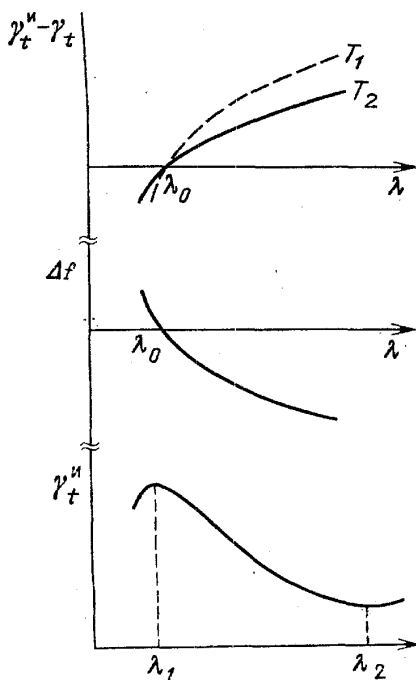


Рис. 4. Качественный вид дисперсионных зависимостей анизотропии Δf , разности $\gamma_t^n - \gamma_i$ и компоненты γ_t^n при спектральной инверсии знака Δf

(см. п. 1.2) все графики $\gamma_t^n(\lambda)$, соответствующие различным значениям температуры, должны пересекаться в одной точке $\lambda = \lambda_0$, где значения $\tau_k(\lambda_0, S)$ совпадают с истинными значениями $\tau(S)$ для исследуемого ЖК. Это позволяет определять компоненты $L_{||, \perp}$ из рефрактометрических данных [43].

2.2. Абсорбционная спектроскопия. При корректном учете анизотропии ЛП из поляризованных спектров ИК и УФ поглощения ЖК можно получать и количественную информацию о тонких особенностях ориентационной упорядоченности молекул как целого [26, 35, 106] и их отдельных фрагментов в различных фазовых состояниях [107], ориентации моментов колебательных [45, 108] и электронных переходов [109, 110], взаимосогласованном изменении структурных и молекулярных параметров [11, 12, 89, 110–112].

В рамках концепции эффективного ЛП поправки к спектральному положению интенсивности полос поглощения ЖК, обусловленные резонансным диполь-дипольным взаимодействием молекул, можно получить методом [13], разработанным для молекулярных кристаллов. Результаты такого подхода совпадают с полученными в рамках экситонной теории [35, 113–116]. Рассмотрим изолированный, невырожденный переход с частотой ω_0 в изолированной молекуле, причем направление момента перехода μ задано в молекулярной систе-

ме координат углом β между μ и осью z и углом φ между осью x и проекцией μ на плоскость xu . Перенормировка молекулярного спектра статическим взаимодействием молекулы с окружением приводит к отличию частоты ω_1 рассматриваемого перехода от ω_0 . В окрестности исследуемого перехода компоненты γ_j (1.8) можно представить в виде

$$\gamma_j(\omega) = \gamma_j^\Phi + \frac{\omega_p^2 F_j / 4\pi N}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (2.8)$$

где ω_p — плазменная частота, γ_j^Φ — фоновый вклад в γ_j от всех других резонансов, A — сила осциллятора перехода,

$$F_{\parallel} = \frac{A}{3} \left(1 + 2SS_\beta - \frac{2}{3}GG_{\beta\varphi} \right), \quad F_{\perp} = \frac{A}{3} \left(1 - SS_\beta + \frac{1}{3}GG_{\beta\varphi} \right), \quad (2.9)$$

$$S_\beta = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1), \quad G_{\beta\varphi} = \frac{1}{2} (3 \sin^2 \beta \cdot \cos 2\varphi). \quad (2.10)$$

Подстановка выражений типа (1.7) для $\gamma_j(\omega)$ и γ_j^Φ в (2.8) дает

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_j^\Phi + \frac{\omega_p^2 F_j (f_j^\Phi)^2}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (2.11)$$

$$\omega_j^2 = \omega_1^2 - \omega_p^2 F_j L_j f_j^\Phi. \quad (2.12)$$

Перенормировка силы осциллятора перехода формально сводится к замене A на новое эффективное значение $A(f_j^\Phi)^2$. Положение максимума ω_{jm} линии поглощения не совпадает с ω_j , причем $\omega_j < \omega_{jm}$. Для не слишком сильных полос поглощения [58]

$$\omega_{jm} - \omega_j = \frac{f_j^\Phi}{4L_j \varepsilon_j^\Phi} (\omega_1 - \omega_j), \quad (2.13)$$

и при $\varepsilon_j^\Phi = 2$, $L_j = 1/3$ частота ω_{jm} лежит посередине интервала $\omega_j \dots \omega_1$. Поскольку в ЖК обычно $L_{\perp} \ll 2L_{\parallel}$, то

$$\frac{\omega_{\parallel m} - \omega_{\parallel}}{\omega_1 - \omega_{\parallel}} > \frac{\omega_{\perp m} - \omega_{\perp}}{\omega_1 - \omega_{\perp}}, \quad (2.14)$$

и при достаточно большой анизотропии тензора L возможна смена знака разности $\omega_1 - \omega_{\parallel m}$ с положительного на отрицательный.

Резонансное диполь-дипольное взаимодействие молекул в возбужденном состоянии приводит к различию в положении поляризованных полос поглощения [58]

$$\omega_{jm} = \omega_1 - \frac{\omega_p^2 f_j^\Phi L_j F_j}{2\omega_1} \left(1 - \frac{f_j^\Phi}{4L_j \varepsilon_j^\Phi} \right), \quad (2.15)$$

т.е. к их резонансному расщеплению, аналогичному Давыдовскому расщеплению полос экситонного поглощения в молекулярных кристаллах [13]. При $0 \leq \beta < 54,7^\circ$ величина расщепления $\Delta\omega = \omega_{\perp m} - \omega_{\parallel m}$ определяется балансом противоположных по знаку вкладов ориентационной упорядоченности молекул и анизотропии ЛП, причем возможны случаи $\Delta\omega \geq 0$. При $\beta = 54,7^\circ$ и $\varphi = 45^\circ$, когда $S_\beta = G_{\beta\varphi} = 0$, расщепление $\Delta\omega < 0$ и индуцируется только анизотропией локального поля. Не исследованный пока экспериментально случай $\beta = 90^\circ$ и $\varphi = 0$ является наиболее вероятной ситуацией для наблюдения резонансного расщепления полос поглощения в ЖК.

Интегральная оптическая плотность D_j полосы (или коэффициент поглощения) не зависит от перенормировки параметров ω_j в разных компонентах спектра. Величина D_j для реального ЖК связана с величиной D_j' для соответствующей ему модели ориентированного молекулярного газа той же плотности и с теми же эффективными молекулярными параметрами соотношением [35]

$$D_j = \frac{D_j' (f_j^\Phi)^2}{n_j^\Phi}, \quad (2.16)$$

где $n_j^\Phi = (\epsilon_j^\Phi)^{1/2}$, причем это соотношение при $\omega_j \gg \Gamma$ справедливо и для интенсивных полос поглощения.

Для изолированной полосы примесного поглощения, лежащей в области прозрачности ЖК матрицы, положение максимумов ее поляризованных компонент дается выражением [58]

$$\omega_{jm} = \omega_1 - \frac{x\omega_p^2 f_j^\Phi F_j L_j}{2\omega_1} \left(1 - \frac{f_j^\Phi}{4L_j \epsilon_j^\Phi} \right). \quad (2.17)$$

При концентрации примеси $x \ll 1$ $\omega_{jm} \approx \omega_1$, а значения ϵ^Φ практически совпадают с соответствующими компонентами $\epsilon_j(\omega)$ для матрицы в полосе примесного поглощения. При фиксированных L_j и F_j приближение ω_1 снизу к частоте Ω_0 собственного поглощения матрицы приводит к резонансному возрастанию величин ϵ_j^Φ , f_j^Φ и увеличению разности $\omega_1 - \omega_{jm}$, т. е. к эффективному отталкиванию полосы примесного поглощения от полосы поглощения матрицы. Другим интересным следствием анизотропии ЛП на примеси является различие частот $\omega_{\parallel m}$ и $\omega_{\perp m}$ для сферически-симметричной примесной молекулы с $F_{\parallel} = F_{\perp}$. Формула (2.16) применима и к примесному поглощению.

В экспериментальном плане наибольший интерес представляют поправки на анизотропию ЛП к дихроизму полос поглощения и параметру порядка [101]. Из (2.16), (2.8)—(2.10) следует, что интегральные оптические плотности D_{\parallel} , D_{\perp} , D_i планарно ориентированного одноосного ЖК можно записать в виде [29, 117]

$$\begin{aligned} C \frac{n_{\parallel}}{\rho f_{\parallel}^2} D_{\parallel} &= F_{\parallel} = \frac{A}{3} \left(1 + 2SS_{\beta} - \frac{2}{3}GG_{\beta\Phi} \right), \\ C \frac{n_{\perp}}{\rho f_{\perp}^2} D_{\perp} &= F_{\perp} = \frac{A}{3} \left(1 - SS_{\beta} + \frac{1}{3}GG_{\beta\Phi} \right), \\ C \frac{n_i}{\rho f_i^2} D_i &= F_i = \frac{A_i}{3}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

где $C = \text{const}$, n_i и A_i — фоновые величины. В отсутствие причин, вызывающих изменение силы осциллятора A при переходе I—N [19, 110 — 112] экспериментально измеряемые дихроичные отношения

$$N_1 = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}, \quad N_2 = \frac{D_{\perp}}{D_i}, \quad N_3 = \frac{D_{\parallel}}{D_i}$$

исследуемой полосы поглощения можно использовать для расчета параметра

$$\Sigma = SS_{\beta} - \frac{1}{3}GG_{\beta\Phi}, \quad (2.19)$$

имеющего смысл параметра порядка, характеризующего ориентационное упорядочение оси, параллельной дипольному моменту перехода мо-

лекулы, относительно директора ЖК. Из (2.18) следует

$$\Sigma_1 = \frac{N_1 g_1 - 1}{N_1 g_1 + 2}, \quad \Sigma_2 = 1 - N_2 g_2, \quad \Sigma_3 = \frac{1}{2} (N_3 g_3 - 1), \quad (2.20)$$

где поправочные факторы g_k имеют вид

$$\begin{aligned} g_1 &= \frac{n_{\parallel}}{n_{\perp}} \left(\frac{f_{\perp}}{f_{\parallel}} \right)^2, \\ g_2 &= \frac{\rho_i n_{\perp}}{\rho n_i} \left(\frac{f_i}{f_{\perp}} \right)^2, \\ g_3 &= \frac{\rho_i n_{\parallel}}{\rho n_i} \left(\frac{f_i}{f_{\parallel}} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Необходимо отметить, что простые формулы (2.18) (так же как и (2.16)) являются приближенными, и вопрос об их точности пока не решен. В то же время сопоставление с независимыми данными для ЖК различных химических классов (см. ниже) позволяет предположить, что точность выражений (2.18)—(2.21) достаточна для их практического использования в спектроскопии ЖК.

Из формул (2.20), (2.21) видно, что анизотропия локального поля существенно влияет на параметры Σ_i . При этом поправки на анизотропию ЛП к параметру Σ_k существенно зависят от типа используемого в расчете дихроичного отношения N_k [89], причем для всех Σ_k знак поправок к величине $\Sigma_{ki} \Sigma_k$ ($\Delta f = 0$) одинаков и положителен при истинном значении $\Delta f < 0$. Эта ситуация типична для ЖК в ИК и видимой областях спектра, так как изотропное приближение приводит к заниженным значениям Σ_k , получаемым из спектральных данных, в сравнении с независимыми магнитными и радиоспектроскопическими данными [2, 26, 35, 44]. Модели (1.39), (1.40) с $\Delta f > 0$ соответствует еще большее различие $\Sigma_k < \Sigma_{ki}$, чем модели (1.22), причем с уменьшением λ это различие усиливается.

Если в действительности $\Delta f \neq 0$, то изотропное приближение (1.22) приводит к различию в значениях Σ_{ki} . В частности, при $\Delta f < 0$ из (2.20), (2.21) следует $\Sigma_{1i} < \Sigma_{2i}$, что подтверждается экспериментом для чистых и примесных ЖК различных химических классов [12, 29, 89, 107, 118—120]. Такое различие параметров Σ_k является нефизическим, и действительные значения $L_{\parallel, \perp}$ должны удовлетворять системе двух уравнений

$$\Sigma_1 = \Sigma_2 = \Sigma_3, \quad \text{Sp } \hat{L} = 1, \quad (2.22)$$

из которых три уравнения $\Sigma_i = \Sigma_k$ эквивалентны. Это дает метод определения эффективных параметров L и f в ЖК из экспериментальных данных абсорбционной спектроскопии и рефрактометрии [29, 44]. Для сферически-симметричных примесных молекул с $S = G = 0$ все $\Sigma_k = 0$, $g_k = 1/N_k$; данный метод эквивалентен известному методу сферического зонда [2], впервые реализованному для дихроизма N_1 [26].

2.3. Комбинационное рассеяние света (КРС). Интерес к исследованию КРС в ЖК стимулируется возможностью получения информации о средних значениях $\langle P_{2,4}(\cos \theta) \rangle$ полиномов Лежандра, где θ — угол между длинной осью молекулы и директором ЖК. Это позволяет: восстанавливать функцию распределения для различных молекулярных фрагментов [121—123]; получать информацию о дисперсии $\Delta_p = \langle P_2^2 \rangle - \langle P_2 \rangle^2$ ориентационного распределения молекул, определяющей статическое расщепление поляризованных полос поглощения ЖК и других стационарно-упорядоченных молекулярных сред [114, 124]; прове-

рять предсказания теорий жидкокристаллического состояния [47—49, 121—123]. От параметров $\langle P_{2,i} \rangle$ сильно зависят такие важные в практическом отношении характеристики ЖК, как отношение K_3/K_1 упругих модулей нематиков [6, 125], определяющее эксплуатационные параметры жидкокристаллических дисплеев [2], температурное изменение шага спирали холестерических ЖК [126] и другие свойства.

В одноосном ЖК тензор спонтанного КРС молекулы α_{jk} , перенормированный межмолекулярными взаимодействиями с ближним координационным окружением, связан с соответствующим ему тензором α'_{jk} в модели ориентированного молекулярного газа соотношением [46]

$$\alpha_{jk} = f_{ij}(\omega_s) \alpha'_{jk} f_{kk}(\omega), \quad (2.23)$$

где ω и ω_s — частоты падающего и рассеянного света, поляризованного соответственно по осям k и j системы координат директора. В рамках классической теории Плачека (см. [127]) тензор КРС молекулы

$$\alpha'_{jk} = \left(\frac{\partial \gamma_{jk}}{\partial q} \right)_{q=0} q \quad (2.24)$$

выражается через производную эффективной поляризуемости молекулы по нормальной координате соответствующего нормального внутримолекулярного колебания. Интенсивности КРС для молекулы в ЖК и в ориентированном газе связаны соотношением

$$J_{ik} = \frac{n_j(\omega_s)}{n_k(\omega)} f_{ji}^2(\omega_s) f_{kk}^2(\omega) J'_{jk}, \quad (2.25)$$

где n_{jk} — показатели преломления ЖК на соответствующих частотах. При симметричных тензорах α'_{ik} и J'_{ik} анизотропия и дисперсия тензоров f и ϵ нарушают симметрию тензоров α_{jk} и J_{jk} . Как и в случае спектров поглощения, форма соотношения (2.23) непосредственно связана с формой тензора f (1.6) как для жидких, так и для твердых молекулярных кристаллов [128, 129]. Использование неявного вида тензора f без конкретизации зависимости $f(\epsilon, \gamma)$ не позволяет автоматически записать для него связь (2.23).

Различие фаз рассматриваемого молекулярного колебания для разных молекул при спонтанном КРС приводит к его некогерентному характеру, и интенсивность молекулярного рассеяния $J'_{jk} \sim \langle (\alpha'_{jk})^2 \rangle$. Тензор интенсивности J'_{ik} в одноосном ЖК имеет четыре независимые компоненты (xx , yx , xz , zz), которые при свободном вращении молекул вокруг продольных осей можно представить в виде [121, 122]

$$J'_{jk} = \text{const} \cdot (E_{jk} + F_{jk} \langle P_2(\cos \theta) \rangle + H_{jk} \langle P_4(\cos \theta) \rangle), \quad (2.26)$$

где коэффициенты E_{jk} , F_{jk} и H_{jk} зависят от геометрии эксперимента, ориентации собственных осей тензора α' относительно осей молекулы, параметров $a = \alpha'_{xx}/\alpha'_{zz}$ и $b = \alpha'_{yy}/\alpha'_{zz}$ тензора α' в собственной системе координат и угла β между осью \bar{z} этой системы и продольной осью молекулы. Измеряемыми относительными величинами являются степени депolarизации линии КРС

$$R_1 = \frac{J_{zx}}{J_{xx}}, \quad R_2 = \frac{J_{xz}}{J_{zz}}, \quad R_3 = \frac{J_{yx}}{J_{xx}}, \quad (2.27)$$

которые связаны с соответствующими параметрами R'_k соотношениями [46]

$$R'_1 = \left(\frac{f_{\perp}}{f_{\parallel}} \right)^2 \left(\frac{n_{\parallel} + n}{n_{\perp} + n} \right)^2 R_1 \equiv \Lambda R_1, \quad R'_2 = \Lambda^{-1} R_2, \quad R'_3 = R_3, \quad (2.28)$$

где n — показатель преломления ячейки, содержащей ЖК, и все величины n , n_j и f_j соответствуют частоте рассеянного света. (Выражения (2.28) могут быть получены из (2.23), (2.25) совершенно аналогично тому, как выводятся формулы (2.20), (2.21) для дихроичных отношений.) В общем случае имеются 6 неизвестных параметров ($\langle P_{2,4} \rangle$, a , b , β , f_{\perp}/f_{\parallel}) и 4 зависящих от них измеряемые величины (R_{1-3} и R_i). Исследование КРС на колебаниях с одноосным, не зависящим от фазового состояния тензором α' и известным значением β позволяет определить одновременно параметры $\langle P_{2,4} \rangle$, a и f_{\perp}/f_{\parallel} [58].

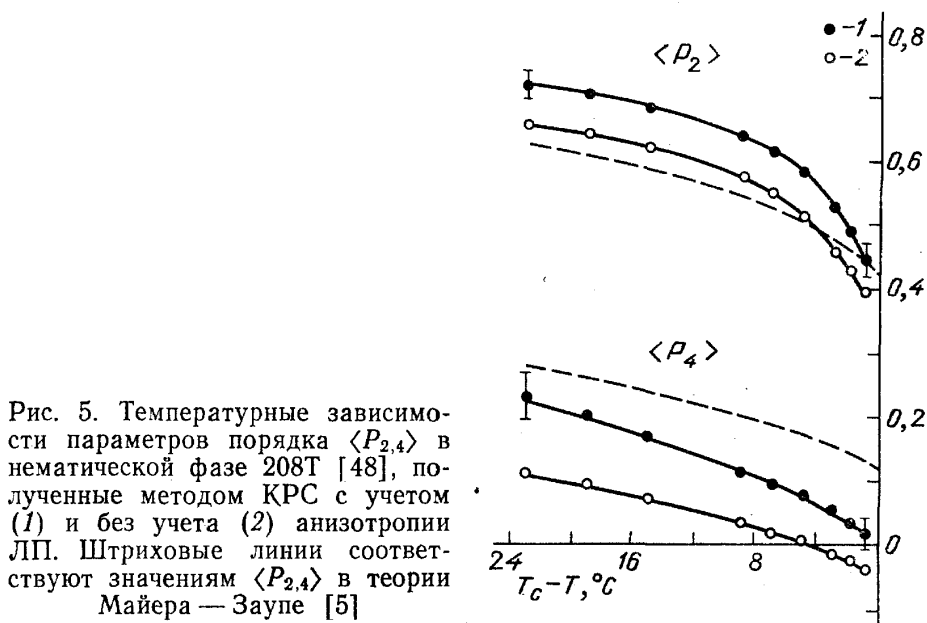


Рис. 5. Температурные зависимости параметров порядка $\langle P_{2,4} \rangle$ в нематической фазе 208Т [48], полученные методом КРС с учетом (1) и без учета (2) анизотропии ЛП. Штриховые линии соответствуют значениям $\langle P_{2,4} \rangle$ в теории Майера — Зауле [5]

Неучет анизотропии $\Delta f < 0$ приводит к сильно заниженным значениям $\langle P_2 \rangle$ и особенно $\langle P_4 \rangle$. В качестве иллюстрации на рис. 5 представлены экспериментальные значения $\langle P_{2,4} \rangle$ для ЖК 4-этоксип-4'-октилтолана (208Т), полученные из данных КРС на валентном колебании связи $C \equiv C$ с одноосным тензором α' и $\beta = 0$. Неучет анизотропии f приводит к отрицательным значениям $\langle P_4 \rangle$ вблизи T_c , как и для ЖК 5ЦБ [130]. В последнем случае учет анизотропии f также значительно повышает $\langle P_4 \rangle$ и сужает интервал отрицательных значений $\langle P_4 \rangle$ вблизи T_c [51].

Используя нормированные корреляционные функции $\langle \alpha'_{jk}(0) \alpha'_{jk}(t) \rangle$, получаемые из фурье-анализа контуров поляризованных компонент $J_{jk}(\omega)$ линии КРС [131, 132], можно определить значения $\langle P_{2,4} \rangle$, причем в этом случае поправки на ЛП исключаются нормировкой. Для ЖК 208Т эта методика дает значения $\langle P_{2,4} \rangle$ [132], совпадающие с приведенными на рис. 5 и учитывающими анизотропию f . В рамках модели (1.32) — (1.34) для широкого круга объектов удастся согласовать значения $\langle P_2 \rangle$, измеренные методами абсорбционной спектроскопии и КРС, между собой и с результатами неоптических измерений [44—47, 89, 133]. Важная роль учета анизотропии ЛП при определении параметров $\langle P_{2,4} \rangle$ показана в рамках методов поляризованной люминесценции [50] и двухфотонного поглощения [51], причем в первом из них изотропное приближение приводит к снижению обоих параметров $\langle P_{2,4} \rangle$, а во втором — к сильному завышению и нефизической температурной зависимости $\langle P_4 \rangle$.

3. Определение параметров локального поля в жидких кристаллах из экспериментальных данных. В рамках каждого оптического или спектрального метода исследования ЖК имеются такие структурные

или молекулярные характеристики, определение которых из экспериментальных данных в приближении $\Delta f = 0$ приводит к нефизическим следствиям, если в действительности $\Delta f \neq 0$ для исследуемого объекта и условий проведения эксперимента (температуры, спектральной области и т. п.). Примерами таких характеристик являются: величина параметра Σ (2.19), определяемая из различных дихроичных отношений N_k (2.18) (однофотонное поглощение [2, 29]); величина и температурная зависимость параметра $\langle P_k \rangle$ (двухфотонное поглощение [51]); дисперсия поперечной компоненты γ_i молекулярной поляризуемости (рефрактометрия [40]). Все известные и реализованные к настоящему времени методы экспериментального определения параметров ЛП [2, 29, 40], удовлетворяющие требованиям п. 1.5, основаны на выявлении и устранении отмеченных нефизических следствий из эксперимента. Однако выбор нужной для анализа структурной или молекулярной характеристики в рамках наперед заданного метода нетривиален, чем и объясняется ограниченное на сегодняшнее время число методов экспериментального исследования ЛП в ЖК. Расширение этих возможностей непосредственно связано с теоретическим исследованием влияния анизотропии ЛП на более широкий круг структурных и молекулярных параметров ЖК, определяемых в рамках молекулярной оптики. Таким образом, все три аспекта проблемы ЛП в ЖК, отмеченные в конце п. 1.5, тесно связаны между собой.

3.1. Метод сферического зонда. Данный метод [2] основан на измерении дихроизма N_k (2.18) поглощения примесной молекулы-зонда, удовлетворяющей ряду требований: симметрия не ниже тетраэдрической с $S = G = 0$; отсутствие искажения формы молекулы в анизотропном молекулярном окружении матрицы; отсутствие специфических межмолекулярных взаимодействий примесь — матрица типа комплексообразования, возникновения водородных и других квазихимических связей; наличие интенсивных изолированных колебательных или электронных полос поглощения примеси в области прозрачности матрицы; хорошая растворимость примеси в матрице и минимальные искажения структуры матрицы примесными молекулами. В этом случае дихроизм примесного поглощения целиком определяется анизотропией ЛП на примеси и $g_k = 1/N_k$ (2.21). Этот метод был впервые реализован [26] на жестких сферически-симметричных ионах $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ в нематической смеси вблизи полосы собственного поглощения матрицы в области больших значений Δn и сильной дисперсии $n_{\parallel,\perp}(\lambda)$. Полученное значение $f_{\perp}/f_{\parallel} \approx 1$ соответствует ожидаемой изотропизации тензора f в УФ области спектра (см. п. 1.2). Позднее [113] этот метод применялся к исследованию ЛП на октаэдрических молекулах $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в растянутых полиэтиленовых пленках с $\Delta n \approx 0,02$. Полученное значение $f_{\perp}/f_{\parallel} = 1$ соответствует ожидаемой на основании (1.29), (1.30) изотропизации тензоров f и L в анизотропной молекулярной среде с малым Δn .

Второе из отмеченных выше требований к зонду трудно контролируемо, что вносит неопределенность в интерпретацию измеряемого дихроизма примесных молекул, высокосимметричных в газовой фазе или изотропном растворителе. Искажение тетраэдрических зондов подробно исследовано методом ЯМР на примере тетраметилсилана $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ и неопентана $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ в нематических [134] и сместических матрицах [135], а также на большом числе других молекул и ионов в термотропных и лиотропных ЖК [58]. В одноосном окружении ЖК симметрия молекул T , T_d , T_h в результате искажения понижается до C_{3v} или D_{2d} . Неучет результирующего возникновения $S > 0$ и дихроизма $N_1 > 1$ приводит к искусственной положительной добавке к истинному значению Δf и соответственно снижению определяемой анизотропии тензора L .

[58, 136, 137]. Вместе с тем для ЖК с малой величиной Δn и Δf можно наблюдаемый дихроизм высокосимметричных примесных молекул использовать для исследования характера искажений [138, 139].

Использование примесных молекул симметрии O , O_h , T , T_d , T_h в спектроскопии КРС для определения параметров ЛП осложняется тем, что даже в отсутствие их искажения в матрице при $\langle P_2 \rangle = 0$ для таких молекул $\langle P_4 \rangle \neq 0$, а малые искажения примеси и ее частичная ориентация приводят к существенному изменению наблюдаемых степеней деполаризации R_k примесных полос КРС [58].

3.2. Спектральный метод. Для определения эффективных параметров L и \hat{f} при использовании соотношений (2.18) — (2.22) требуются только макроскопические параметры ЖК, что обуславливает следующие достоинства данного метода: взаимосогласованное определение истинных параметров \hat{L} , \hat{f} и соответствующих им значений Σ ; независимость метода от формы и химической структуры молекул, формы нормального колебания; возможность определения параметров ЛП для собственных и примесных молекул, для различных молекулярных фрагментов; использование электронных или колебательных переходов в различных спектральных областях для исследования дисперсии $\hat{f}(\lambda)$. Единственным ограничением является независимость силы осциллятора исследуемого перехода от фазового состояния ЖК. В колебательном спектре молекул всегда присутствуют полосы поглощения, удовлетворяющие этому условию, и использование ИК спектроскопии является предпочтительным в экспериментальном исследовании особенностей ЛП в ЖК. К тому же при $\Delta f < 0$ поправки к Σ максимальны в ИК области, что повышает точность определения параметров L и f .

Удобными объектами для проверки корректности рассматриваемого метода являются ЖК 4-*n*-алкил- и 4-*n*-алкокси-4'-цианобифенилы (н-ЦБ и н-ОЦБ) (8ОЦБ), подробно исследованные неоптическими методами [140] и методом КРС на валентном колебании связи $C \equiv N$ в приближении изотропного ЛП. Изолированная полоса ИК поглощения ($\lambda_{\max} = 4,5$ мкм), соответствующая данному колебанию, удовлетворяет спектральным требованиям реализации обсуждаемого метода определения L , причем $\beta = 0$ и $\Sigma = S$. На рис. 6 и 7 представлены температурные зависимости S и L_{\perp} для рассматриваемых объектов, найденные по (2.18) — (2.22). Для 7ЦБ величина $S_1 = S_2$ полностью согласуется с результатами магнитных измерений [140] во всей области нематической фазы. Значения S_{π} , полученные методом КРС [141], существенно ниже найденных из ИК дихроизма. Для рассматриваемого типа колебаний поправку на анизотропию ЛП в КРС можно учесть по формуле [89]

$$S = S_{\pi} - 2 \frac{3(1 - S_{\pi})R'_{1\pi} + 4(1 + 2S_{\pi})R'_{2\pi}}{3R'_{1\pi} + 12R'_{1\pi}R'_{2\pi} + 8R'_{2\pi}} \frac{\Delta f}{\bar{f}}, \quad (3.1)$$

где $R_{k\pi}$ — степени деполаризации (2.28) при $f_{\perp} = f_{\parallel}$. Использование параметров S_{π} и $R'_{k\pi}$, приведенных в работе [141], и представленных на рис. 6 экспериментальных значений L_{\perp} при расчете S по (3.1) приводит к согласованию результатов трех независимых методов, из которых два спектральных относятся к разным (ИК и видимая) областям спектра. Для 8ОЦБ расхождения величин $S_1 = S_2$ с параметром S_{π} , измеренным методом КРС [141], также устраняется при учете поправки на ЛП по (3.1).

Параметры L_{\perp} , рассчитанные по формулам (1.3), (1.33), (1.34), согласуются с найденными из эксперимента. Модели (1.39), (1.38) соответствуют заниженные значения L_{\perp} и немонотонное поведение $L_{\perp}(\Delta T)$.

Фазовый переход нематик—смектик А ($N-S_A$) в 8ОЦБ практически не влияет на изменение параметра L_{\perp} , зависящего в основном от ориентационной упорядоченности молекул.

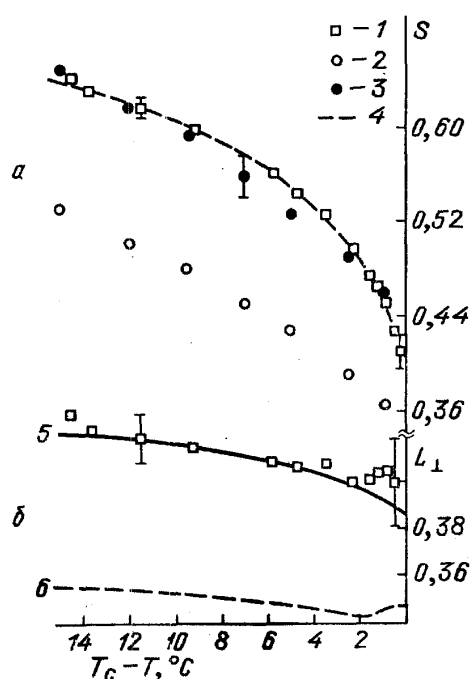


Рис. 6. *a* — Температурные зависимости параметра порядка S в нематической фазе 7ЦБ, полученные разными методами: 1 — из ИК дихроизма по (2.22) с учетом анизотропии ЛП; из КРС без учета [141] (2) и с учетом (3) анизотропии ЛП по (3.1), 4 — интерполяция результатов магнитных измерений [140]. *б* — Температурные зависимости экспериментальных и рассчитанных по (1.32), (1.36) (5) и по (1.37) (6) теоретических значений L_{\perp}

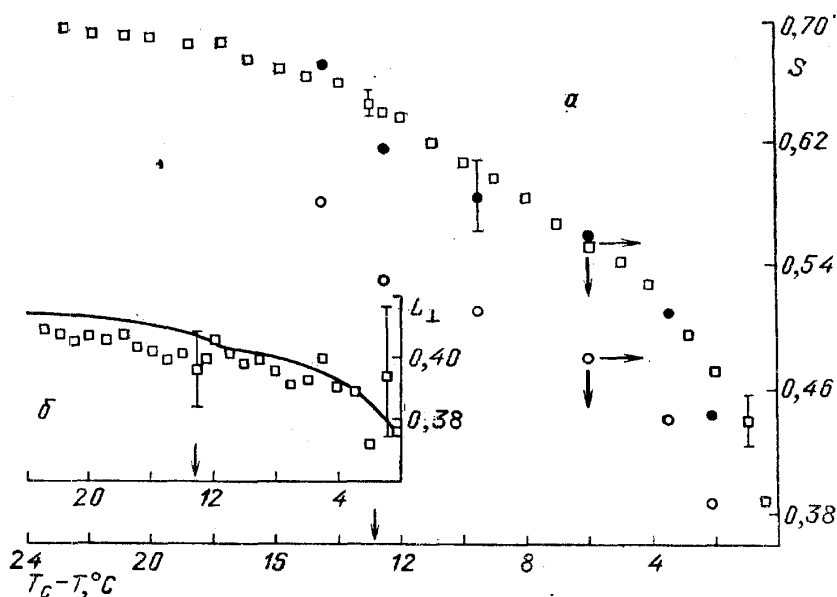


Рис. 7. Температурные зависимости параметра порядка S (*a*) и компоненты L_{\perp} (*б*) тензора Лоренца в мезофазе 8ОЦБ. Обозначения те же, что на рис. 6. Стрелками показана температура перехода $N-S_A$

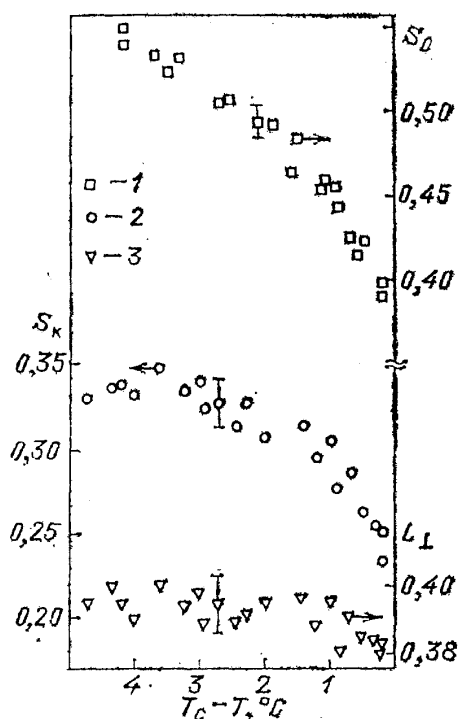
Исследование цианфенилового эфира гептилкоричной кислоты [12] (ЦФЭГКК) с широкими интервалами нематической фазы и изменения S подтвердило зависимость (1.28) во всей нематической фазе, за исключением узкого интервала температур вблизи T_c .

В цианфениловом эфире гексилоксибензойной кислоты [142] (ЦФЭГОБК), изоморфном молекулам смеси [26], исследованной методом сферического зонда, значения L_{\perp} для собственных молекул ЖК совпали с теми же для примесной молекулы-зонда. Это противоречит утверждению [6], что анизотропия ЛП на примеси в нематической фазе

связана с анизотропией формы примесной молекулы, и поддерживает вывод [13] о том, что ЛП на примеси определяется в основном свойствами матрицы.

Исследование ЛП на концевых фрагментах $C\equiv N$ гибких цепей молекул в нематической смеси двух гомологов (ЖК-1) показало [107], что, несмотря на слабую ориентационную упорядоченность этих фрагментов по сравнению с упорядоченностью молекулярных остовов (рис. 8), найденные значения L_{\perp} по величине и зависимости $L_{\perp}(\Delta\epsilon)$ при фиксированном S_0 хорошо согласуются с данными аналогичных измерений на ЖК-1 с меткой $C\equiv N$ в молекулярном остоле. Это означает, что на различные фрагменты молекул в нематических ЖК действует одинаковое эффективное ЛП.

Рис. 8. Температурные зависимости параметров ориентированного порядка жестких молекулярных остовов S_0 (1) и концевых фрагментов гибких цепей молекул S_K (2), а также компоненты L_{\perp} (3) тензора Лоренца в нематической фазе смеси ЖК-1



При исследовании изоморфных нематических мезогенов [29, 44, 117] (5БЦО), существенно отличающихся электронной структурой молекулярного остола, анизотропией поляризуемости $\Delta\gamma$ и величиной Δn , была обнаружена изотропизация тензоров \hat{L} и \hat{f} при переходе от 5ЦБ к 5БЦО, сопровождающаяся уменьшением $\Delta\gamma$ и Δn . При этом значения S для данных ЖК различаются незначительно. Эффект изотропизации \hat{L} и \hat{f} был обнаружен также при зондировании нематической смеси транс-алкилциклогексанкарбоновых кислот (ЦГКК) с малым значением Δn дискообразными примесными молекулами производных азулена [11]. Это также подтверждает вывод об определяющей роли матрицы в формировании ЛП на примеси и независимость ЛП от формы и характера ориентационной упорядоченности примесных молекул.

При фиксированных S и λ зависимость тензоров \hat{L} и \hat{f} от электронной структуры молекул должна проявляться в их зависимости от величины $\Delta\epsilon$. Такая зависимость для чистых и примесных ЖК представлена на рис. 9. В пределах ошибки эксперимента она имеет линейный характер, что согласуется с (1.30). При типичных для мезогенных молекул значениях $m=3-6$ модель (1.33), (1.35) при $S=0,5$ работает в интервале $\Delta\epsilon=0,45-0,8$, что объясняет ее успешное использование для ЖК с большим двулучепреломлением [42-47, 123, 133]. Из рис. 9 видна

необходимость учета электронной структуры молекул в теории ЛП в анизотропных молекулярных средах.

3.3. Рефрактометрический метод. Спектральным методом определяются эффективные параметры \hat{L} и \hat{f} для фрагмента молекулы, с которым связана полоса исследуемого электронного или колебательного перехода. Рефрактометрический метод (п. 2.1) [40, 43] дает те же параметры, усредненные по молекулярному объему. Сравнение (1.26),

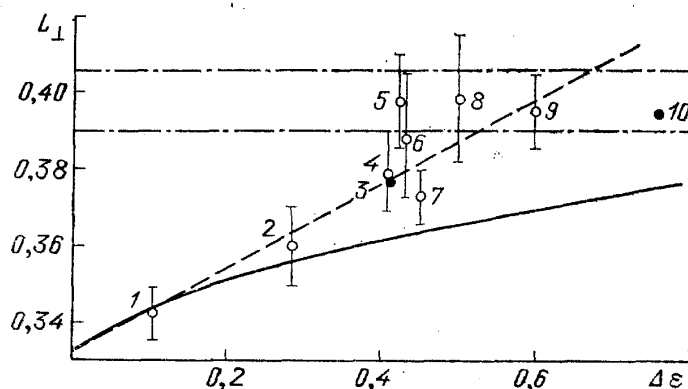


Рис. 9. Корреляция экспериментальных (светлые значки) и рассчитанных по (1.32), (1.36) (темные значки) подтверждаемых экспериментом компонент L_{\perp} тензора Лоренца с соответствующими значениями $\Delta\epsilon = n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2$ при $S=0,5$ и $\lambda=589$ нм для различных ЖК: 1 — смесь ЦГКК [11], 2 — 5БЦО [29, 117], 3 — НФООБ [129], 4 — ЦФЭГОВК [142], 5 — 7ЦБ [44], 6 — 8ОЦБ [44], 7 — ЦФЭГКК [12], 8 — 5ЦБ [44], 9 — смесь ЖК-1 [107], 10 — ПАА [27]. Сплошная линия — интерполяция значений L_{\perp} , соответствующих приближению $\Delta f=0$, штрихпунктирные линии ограничивают интервал значений L_{\perp} , рассчитанных по (1.32), (1.36) при $m=3-6$

(1.27) с (2.6) показывает, что добавка к γ_t слабо зависит от температуры. Поэтому из-за слабой дисперсии γ_t , возможной зависимости γ_t от фазового состояния или недостаточной точности измерения параметров S и $\epsilon_{\parallel,\perp}$ пересечение графиков $\gamma_t^n(\lambda, T_i)$ в одной точке (см. рис. 4) может не наблюдаться. В этом случае появление максимума λ_1 и области аномальной дисперсии γ_t^n при $\lambda < \lambda_1$ свидетельствует о близости λ_1 к λ_0 , и для оценки $L_{\parallel,\perp}$ можно принять $\tau(\Delta T) = \tau_k(\lambda_1, \Delta T)$.

На рис. 10 показаны зависимости $\gamma_t^n(\lambda)$ для 5ЦБ и представленных объектов [43] 8ЦБ, С-4 и МББА с близкой анизотропией молекулярной формы, но различающихся электронной структурой ароматического остова. Для всех зависимостей $\gamma_t^n(\lambda)$ наблюдаются точки максимумов λ_1 и области аномальной дисперсии при $\lambda < \lambda_1$, что свидетельствует о дисперсии величины Δf и спектральной инверсии ее знака. Оценка $\tau = \tau_k(\lambda_1)$ дает для 5ЦБ величину L_{\perp} , согласующуюся с найденной спектральным методом [44]. Для 8ЦБ положение λ_1 не изменяется при переходе N—S_A, что коррелирует с данными спектрального метода для 8ОЦБ. Для МББА величина $f_{\perp}/f_{\parallel}=1,03$ при $\Delta T=17^\circ$ и $\lambda=589$ нм согласуется с расчетом по формуле (1.29) [40]. Малость анизотропии Δf для МББА вносит ясность в дискуссию [53] о необходимости учета анизотропии ЛП в данном ЖК при определении параметров $\langle P_{2,4} \rangle$ методом генерации третьей оптической гармоники. Для С-4 с малым двулучепреломлением во всем интервале нематической фазы $L_{\perp} \approx 1/3$ и $\Delta f \approx 0$, что соответствует изотропизации тензоров L и f при переходе от ЦФЭГОВК к С-4 с уменьшением $\Delta\gamma$. Все общие свойства тензоров \hat{L} и \hat{f} , установленные рефрактометрическим методом, согласуются с обнаруженными независимыми спектральными методами.

Закключение. В настоящем обзоре мы попытались продемонстрировать важность учета эффектов ЛП при качественной и количественной интерпретации оптических и спектральных свойств ЖК. Необходимость учета этих эффектов становится очевидной также при анализе многоквантовых и нелинейных процессов в ЖК, для которых быстро возрастает величина поправок на ЛП и становится более важным их дисперсия и анизотропия [51, 145, 146]. Всесторонний учет эффектов ЛП во

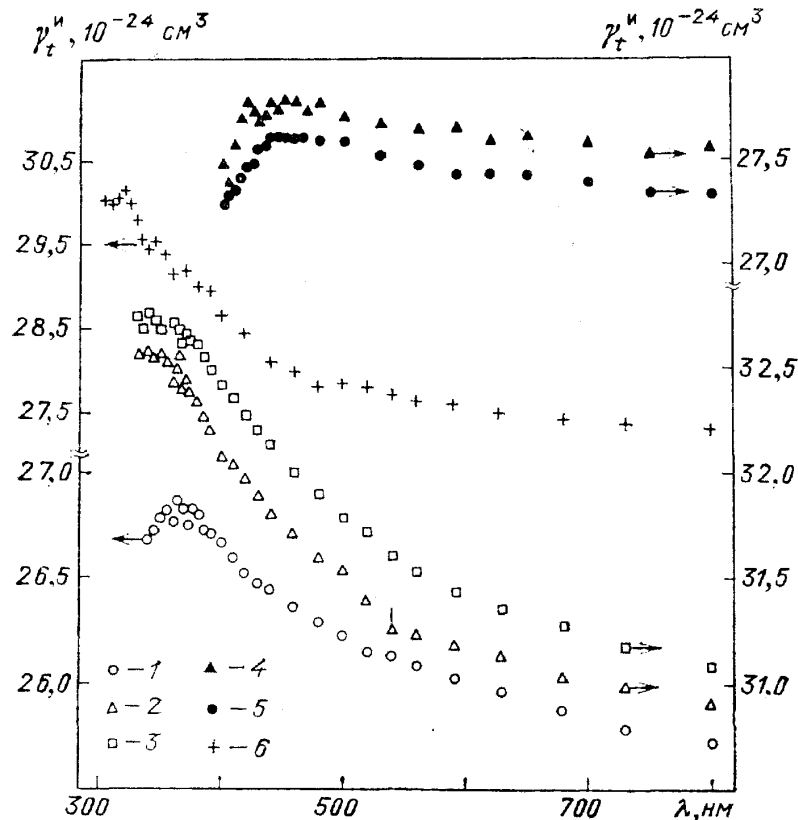


Рис. 10. Дисперсионные зависимости поперечных компонент $\gamma_t^n(\lambda)$ эффективной поляризуемости молекул в мезофазе 5ЦБ (1, $T_c - T = 8^\circ$), 8ЦБ (2, 4° ; 3, 11°), МББА (4, 2° ; 5, 17°) и С-4 (6, 2°)

всех этих случаях, разумеется, возможен только при условии их детального теоретического описания. В этом отношении мы, по-видимому, находимся в начале переходного этапа. С одной стороны, появление сравнительно последовательной теории высокочастотной диэлектрической проницаемости ЖК, изложенной в п. 2, представляет собой существенный прогресс по сравнению с набором противоречащих друг другу полуфеноменологических моделей, обсуждавшихся в литературе ранее. Статистическая теория позволила глубже понять и систематизировать основные качественные свойства ЛП в ЖК, установить аналогии с молекулярной оптикой кристаллов, определить роль различных межмолекулярных корреляций и разработать процедуру получения приближенных выражений для показателей преломления, тензора Лоренца и других величин как для однокомпонентных ЖК, так и для их смесей. С помощью общей теории удалось также выявить приближения, фактически лежащие в основе тех или иных полуфеноменологических подходов. Вместе с тем существенная теория остается весьма схематичной, так как она относится к системе идеализированных молекул, поляризуемость которых неизменна и сосредоточена в центре масс. Отметим, что аналогичные упрощения характерны и для существующей теории диэлектрической проницаемости изотропных жидкостей. В настоящее время, одна-

ко, накоплено достаточно экспериментальных данных, указывающих на необходимость учета распределения поляризуемости по молекулярному объему [143, 144], а также, возможно, вклада высших мультиполей и влияния случайных полей, созданных соседними молекулами, на дисперсию молекулярной поляризуемости. Последнее может быть особенно существенно при исследовании явлений вблизи молекулярных резонансов. Сдерживающим фактором в развитии теории является также отсутствие достаточной информации о характере короткодействующих корреляций в ЖК, существенно влияющих на параметры ЛП. Отмеченные ограничения теории не позволяют провести полное количественное описание ЛП в ЖК, и в настоящее время многие важные вопросы могут быть разрешены только путем сопоставления с экспериментом, как это отмечалось в п. 3. При этом важным связующим элементом являются представления об эффективном локальном поле и эффективном тензоре Лоренца в ЖК, которые неявно использовались в ряде экспериментальных работ и были строго сформулированы в рамках статистической теории.

В области экспериментальных исследований эффектов ЛП в ЖК за последние годы также произошел качественный скачок, связанный с разработкой достаточно эффективных и сравнительно простых методов экспериментального определения параметров эффективного ЛП. Использование этих методов в рамках спектроскопии УФ и ИК поглощения, спектроскопии КРС, рефрактометрии и др. для большого количества различных по структуре ЖК позволило получить значения эффективных молекулярных параметров и параметров порядка, согласующихся между собой и с результатами независимых измерений. В то же время границы применимости этих новых методов, описанных в п. 2, остаются неясными, так как они основаны на ряде приближенных выражений, точность которых трудно установить на данном этапе развития теории. В настоящее время с помощью этих методов получено уже большое число экспериментальных данных для различных фаз ЖК, и с небольшими изменениями аналогичные методы уже сегодня могут быть использованы при исследовании ЛП в моно- и мультимолекулярных слоях поверхностно-активных веществ и специально приготовленных структурах пленок Лэнгмюра — Блоджетт [147—149]. Эти объекты наряду с ЖК являются примером частично упорядоченных молекулярных сред, перспективных для использования в качестве элементной базы молекулярной электроники. Вместе с тем развитие исследований не вширь, а вглубь потребует значительно более разработанной теории, в которой хотя бы частично учитываются различные эффекты, упомянутые выше.

Авторы благодарны Л. М. Блинову, С. А. Пикину, В. Л. Инденбому, В. Ф. Шабанову, В. А. Белякову, Е. И. Кацу и В. М. Аграновичу за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Де Жен П. Физика жидких кристаллов.— М.: Мир, 1977.
2. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов.— М.: Наука, 1978.
3. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах.— М.: Наука, 1981.
4. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов.— М.: Наука, 1982.
5. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы.— М.: Мир, 1980.
6. Де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических веществ.— М.: Мир, 1982.
7. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов.— М.: Наука, 1978.
8. Кац Е. И. // УФН. 1984. Т. 142. С. 99.
9. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах.— М.: Наука, 1987.
10. Аверьянов Е. М. // ФТТ. 1983. Т. 24. С. 2839; Т. 25. С. 293; Liq. Cryst. 1987. V. 2. P. 491.

- [11] Аверьянов Е. М., Муратов В. М., Румянцев В. Г.//ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 810.
12. Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф.//ЖСХ. 1986. Т. 27. № 5. С. 73.
13. Агранович В. М.//УФН. 1974. Т. 112. С. 143.
14. Долгов О. В., Максимов Е. Г.//УФН. 1981. Т. 135. С. 441.
15. Munn R. W.//Chem. Phys. 1980. V. 50. P. 199.
16. Keyes T., Ladanyi B. M.//Adv. Chem. Phys. 1984. V. 56. P. 411.
17. Schröder W.//Dynamical Processes in Condensed Matter/Ed. M. Evans.—New York; London: J. Willey and Sons, 1985.—P. 720.
18. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток.—М.: ИД 1958.
19. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий.—Л.: Наука, 1972.
20. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф.//Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 174.
[21] Duntur D. A.//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 10. P. 49.
22. Климонтович Ю. Л., Осипов М. А., Эгибян А. В.//Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 445.
23. Osipov M. A.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 133. P. 471.
24. Осипов М. Л.//ФТТ. 1985. Т. 27. С. 1651.
25. Осипов М. А.//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 1051.
26. Блинов Л. М., Кизель В. А., Румянцев В. Г., Титов В. В.//Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 1245.
27. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф.//Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 320.
28. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф.//Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 184.
29. Аверьянов Е. М., Адоменас А. В., Жуйков В. А., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф.//ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 1686.
30. Барац Ю. С.//ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 2271.
[31] Вукс М. Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред.—Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984.
32. Segre J.//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1983. V. 90. P. 239.
33. Duntur D. A., Munn R. W.//Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 249.
34. Neugebauer H. E. J.//Can. J. Phys. 1954. V. 32. P. 1.
35. Saure A., Maier W.//Zs.Naturforsch. 1961. Bd 16a. S. 816.
36. Palfy-Muhoray P.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 48. P. 315.
37. Palfy-Muhoray P., Balzarini D. A.//Can. J. Phys. 1981. V. 59. P. 375.
38. Palfy-Muhoray P., Balzarini D. A., Duntur D. Л.//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1984. V. 110. P. 315.
39. Вукс М. Ф.//Опт. и спектр. 1966. Т. 20. С. 644.
40. Аверьянов Е. М., Примаков А. Н.//Ibidem. 1986. Т. 61. С. 1040.
[41] De Jeu W. H., Bordewijk P.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 109.
42. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф.//Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 1232.
43. Аверьянов Е. М., Зырянов В. Я., Адоменас П. В., Быкова В. В.//Опт. и спектр. 1988. Т. 64. С. 544.
44. Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф.//ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 2111.
45. Wu S. T.//Appl. Opt. 1987. V. 26. P. 3434.
46. Шабанов В. Ф., Аверьянов Е. М., Адоменас П. В., Спиридонов В. П.//ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 1926.
47. Аверьянов Е. М., Вайткявичюс А., Корец А. Я., Сируткайтис Р., Сорокин А. В., Шабанов В. Ф.//ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 1791.
48. Яковенко С. Е., Науменко В. И., Минько А. А., Ксенофонтова Н. М.//ЖПС. 1982. Т. 37. С. 201.
49. Dalmolen L. G. P., De Jeu W. H.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 7353.
50. Penchev J. J., Dozov J. N.//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1981. V. 73. P. 267.
[51] Durbin S. D., Shen Y. R.//Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 30. P. 1419.
52. Барник М. И., Блинов Л. М., Дорожкин А. М., Штыков Н. М.//ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 1763; 1984. Т. 86. С. 1681.
53. Wong K. Y., Carito A. F.//Phys. Rev. Ser. A. 1986. V. 34. P. 5051.
54. Румянцев В. Г., Блинов Л. М.//Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 324.
55. Seeliger R., Haspesco H., Noack F.//Mol. Phys. 1983. V. 49. P. 1039.
56. Денисов Ю. В., Кизель В. А., Сухенко Е. П.//ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 679.
57. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф.//Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 992.
58. Аверьянов Е. М. Препринты ИФ СО АН СССР № 536—538Ф.—Красноярск, 1989.
59. Osborn J. A.//Phys. Rev. 1945. V. 67. P. 351.
60. Haller J.//Prog. Sol. State Chem. 1975. V. 10. P. 103.
[61] Вайнштейн Б. К., Чистяков И. Г.//ДАН СССР. 1963. Т. 153. С. 326.
62. Вайнштейн Б. К., Чистяков И. Г., Костерин Е. А., Чайковский В. М.//Ibidem. 1967. Т. 174. С. 341.
63. Chistyakov J. G.//Advances in Liquid Crystals.—New York: Academic Press, 1975.—V. 1, P. 143.

64. *Revanasiddaiah D., Krishnamurti D.*//Mol. Cryst.-Liq. Cryst. 1979. V. 53. P. 63.
65. *Palffy-Muhodray P., Balzarini D. A.*//Can. J. Phys. 1981. V. 59. P. 515.
66. *Xue-Hua H., He-Yi Z.*//Mol. Cryst.-Liq. Cryst. 1981. V. 70. P. 87.
67. *Subramanyam H. S., Prabha C. S., Krishnamurti D. S.*//Ibidem. 1974. V. 28. P. 210.
68. *Haller J., Huggins H. A., Lilienthal H. R., McGuire T. R.*//J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 950.
69. *Sarma R. K., Bahadur B., Bhide V. G.*//Mol. Cryst.-Liq. Cryst. 1979. V. 51. P. 117.
70. *Климонтович Ю. Л., Осипов М. А., Эгибян М. А.*//ЖТФ. 1984. Т. 54. С. 2414.
- [71] *Осипов М. А., Эгибян А. В.*//ЖТФ. 1985. Т. 55. С. 1482.
72. *Минько А. А., Науменко В. И., Яковенко С. Е.*//Опт. и спектр. 1986. Т. 60. С. 341.
73. *Arambepola S. L., Leaver K. D.*//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1986. V. 133. P. 313.
74. *Zwetkoff V. N.*//Acta Physicochim. USSR. 1937. V. 6. P. 866; 1942. V. 16. P. 132.
75. *Chatelain P.*//Bull. Soc. Franc. Miner. et Cryst. 1937. T. 60. P. 280; 1955. V. 78. P. 262.
76. *Johnson D., Sampe A.*//Phys. Rev. Ser. A. 1977. V. 5. P. 2079.
77. *Lockhart T. E., Allender D. W., Gelerinter E., Johnson D. L.*//Ibidem. 1979. V. 20. P. 1655.
78. *Аверьянов Е. М.*//Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 673.
79. *Palffy-Muhoray P., Dunmur D. A., Pzice A.*//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. P. 572.
80. *Palffy-Muhoray P., Dunmur D. A., Miller W. H., Balzarini D. A.*//Liquid Crystals and Ordered Fluids/Eds J. F. Johnson, A. C. Griffin.—New York; London: Plenum Press, 1984.—V. 4. P. 615.
- [81] *Осипов М. А.*//Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 565.
82. *Chandrasekar S., Madhusudana N. V.*//IS. de Phys. 1969. Colloq. C4. T. 30. P. C4-24.
83. *Singsittayakorn P., Limcharoen P., Tang J. M., Phaovibul O.*//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1981. V. 71. P. 293.
84. *Phaovibul O., Singsittayakorn P., Limcharoen P., Tang J. M.*//Ibidem. V. 73. P. 81.
85. *Phaovibul O., Chantanasmit K., Tang L. M.*//Ibidem. V. 71. P. 233.
86. *Chatelain P., Germain M.*//C. R. Ac. Sci. Paris. Ser. A. 1964. T. 259. P. 127.
87. *Блинов Л. М.* Автореферат диссертации ... доктора физ.-мат. наук.—М.: ИКАН СССР, 1977.
88. *Hauser A., Pelzl G., Selbman C., Demus D., Grande S., Petrov Л.*//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1983. V. 91. P. 97.
89. *Аверьянов Е. М., Зырянов В. Я., Жуйков В. А., Руолене Ю. И.*//ЖСХ. 1983. Т. 24. С. 101.
90. *Minko A. A., Rachkevich V. S., Yakovenko S. Ye.*//Liq. Cryst. 1989. V. 4. P. 1.
- [91] *Schröer W.*//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 131. P. 500.
92. *Келих С.* Молекулярная нелинейная оптика.—М.: Наука, 1981.
93. *Mazur P., Mandel M.*//Physica. 1956. V. 22. P. 289.
94. *Luty T., Mierziowski A., Munn R. W.*//Chem. Phys. 1978. V. 29. P. 353.
95. *Подопригора В. Г., Ботвич А. Н., Шестаков Н. П., Шабанов В. Ф.*//Опт. и спектр. 1981. Т. 50. С. 307.
96. *Coles H. J., Jennings B. R.*//Mol. Phys. 1978. V. 38. P. 1661.
97. *Вукс М. Ф., Рождественская Н. Б., Эйндер К.*//Опт. и спектр. 1978. Т. 45. С. 914.
98. *Hanson E. G., Shen Y. R.*//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1976. V. 36. P. 193.
99. *Lippman Я.*//Ann. of Phys. 1958. V. 2. P. 287.
100. *Subramanyam H. S., Krishnamurti D.*//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1973. V. 22. P. 239.
- [101] *Аверьянов Е. М., Александров К. С., Шабанов В. Ф.*//ДАН СССР. 1978. Т. 242. С. 84.
102. *Чилая Г. С.* Физические свойства и применение жидких кристаллов с индуцированной спиральной структурой.—Тбилиси: Мецниереба, 1985.
103. *Luz Z., Roupko R., Samulski E. T.*//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5825.
104. *Shivaprakash N. C., Abdoh M. M., Srinivasa-Prasad J. S.*//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1982. V. 80. P. 179.
105. *Horn R. G.*//J. de Phys. 1978. T. 39. P. 869.
106. *Аверьянов Е. М., Гуняков В. А.*//Опт. и спектр. 1989. Т. 66. С. 126.
107. *Аверьянов Е. М., Адоменас П. В., Жуйков В. А., Зырянов В. Я.*//Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 89; ЖЭТФ. 1986. Т. 91. С. 552.
108. *Корзан О. А., Блинов Л. М., Горбатенко Л. С., Гребенкин М. Ф., Лазарева В.*//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 543.
109. *Аверьянов Е. М., Гуняков В. А., Корец А. Я., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф.*//ЖПС. 1986. Т. 45. С. 664.
110. *Аверьянов Е. М., Муратов В. М., Румянцев В. Г., Чуркина В. Л.*//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 100.
- [111] *Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Адоменас П. В.*//ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 210.
112. *Аверьянов Е. М., Минеев Л. И.*//Ж. структ. хим. 1986. Т. 27. № 2. С. 82.
- ИЗ. *Norden B.*//Spectr. Lett. 1977. V. 10. P. 455.
114. *Аверьянов Е. М.*//ФТТ. 1980. Т. 22. С. 1867.

115. *Сугаков В. И., Шияновский С. В.*//Опт. и спектр. 1980. Т. 48. С. 542; ФТТ. 1980. Т. 22. С. 901.
116. *Шияновский С. В.*//УФЖ. 1981. Т. 26. С. 137.
117. *Averyanov E. M., Zhuiikov V. A., Zyryanov V. Ya., Shabanov V. F.*//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1986. V. 133. P. 135.
118. *Kirov N., Simova P., Ratajezak H.*//Ibidem. 1980. V. 58. P. 285.
119. *Корзан О. А., Блинов Л. М., Горбатенко Л. С., Гребенкин М. Ф.*//Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 750.
120. *Chingduang P., Bualek S., Phaovibul O., Schrader B.*//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1986. V. 132. P. 131.
- [121] *Jen S., Clark N. A., Pershan P. S., Priestley E. B.*//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4635.
122. *Аверьянов Е. М.*//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 868.
123. *Аверьянов Е. М., Цените Ю. И., Корец А. Я., Сорокин А. В., Шабанов В. Ф.*//Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 319.
124. *Аверьянов Е. М.*//Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 790; 1988. Т. 64. С. 350.
125. *Аверьянов Е. М., Корец А. Я., Шабанов В. Ф.*//ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 2374.
126. *Van der Meer B. W., Vertogen G., Dekker A.*//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 3935.
127. *Сушинский М. М.* Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов.—М.: Наука, 1969.
128. *Тю Н. С.*//ЖПС. 1980. Т. 32. С. 718.
129. *Овандер Л. Н., Пашкевич Ю. Г., Тю Н. С.*//Опт. и спектр. 1981. Т. 50. С. 1129; Т. 51. С. 816.
130. *Miyano K.*//Phys. Lett. Ser. A. 1977. V. 63. P. 37; J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 4807.
- [131] *Kirov N., Dozov I., Fontana M. P.*//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5267.
132. *Fontana M. P., Rosi B., Kirov N., Dozov I.*//Phys. Rev. Ser. A. 1986. V. 33. P. 4132.
133. *Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Шабанов В. Ф.*//Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 333; 1984 Т. 29 С. 542.
134. *Snyder L. S., Meiboom S.*//J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 4057.
135. *Montana A. J., Dailey B. P.*//J. Magn. Res. 1976. V. 22. P. 117.
136. *Яковенко С. Е., Пташников Ю. Л., Науменко В. И., Минько А. А.*//ЖПС. 1983. Т. 39. С. 106.
137. *Минько А. А., Науменко В. И., Яковенко С. Е.*//ЖПС. 1986. Т. 44. С. 271.
138. *Satori B.*//J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 375.
139. *Johansson L. B., Wikander G.*//Chem. Phys. 1987. V. 112. P. 373.
140. *Buka A., De Jeu W. H.*//J. de Phys. 1982. T. 43. P. 361.
- [141] *Prasad S. N., Venugopalan S.*//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 3030.
142. *Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Зырянов В. Я., Минеев Л. И., Шабанов В. Ф.*//Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 764.
143. *Hunt K. L. C.*//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 393.
144. *Stone A. J.*//Mol. Phys. 1985. V. 56. P. 1065.
145. *Аракелян С. М., Чилингарян Ю. С.* Нелинейная оптика жидких кристаллов.—М.: Наука, 1984.
146. *Ляхов Г. А., Свирко Ю. П.*//Тр. ИОФАН СССР. 1987. Т. 6. С. 24.
147. *Orrit M., Möbbs D., Lehman U., Meyer H.*//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 4966.
148. *Hayden L. M.*//Phys. Rev. Ser. B. 1988. V. 38. P. 3718.
149. *Блинов Л. М.*//УФН. 1988. Т. 155. С. 443.
150. *Lockhart T. E., Gelerinter E., Neubert M.* //Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 25. P. 2262.