

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Флуктуации и рассеяние света в жидких кристаллах

А.Ю. Вальков, В.П. Романов, А.Н. Шалагинов

Обзор посвящен теоретическим и экспериментальным проблемам исследования жидких кристаллов методами светорассеяния. Рассматриваются нематические, холестерические и смектические жидкие кристаллы в изотропной и упорядоченной фазах. Для каждой из фаз обсуждаются возможные типы флуктуаций. В изотропной фазе особое внимание уделяется предпереходным явлениям. Подробно рассматривается влияние на светорассеяние таких необычных свойств жидких кристаллов, как сильная анизотропия, гиротропия и наличие регулярной периодической структуры. Обсуждаются особенности функции Грина уравнений Максвелла в таких средах. Рассматривается влияние ограниченности размера и поверхностных эффектов в жидком кристалле на флуктуации и рассеяние света. Обсуждается проблема учета многократного рассеяния. Теоретические результаты иллюстрируются имеющимися экспериментальными данными.

PACS numbers: 61.30, 78.20.D

## Содержание

## Введение (149).

1. Изотропная фаза нематических жидких кристаллов (НЖК) (151).
  - 1.1. Флуктуации и интенсивность рассеяния света. 1.2. Предпереходные явления в изотропной фазе. 1.3. Кинетика флуктуаций параметра порядка.
2. Упорядоченная фаза нематиков (159).
  - 2.1. Флуктуации параметра порядка в упорядоченной фазе НЖК. 2.2. Флуктуации в двухосных НЖК. 2.3. Рассеяние света в упорядоченной фазе одноосного НЖК. 2.4. Флуктуации директора и рассеяние света в ограниченном НЖК. 2.5. Эффективная диэлектрическая проницаемость и коэффициент экстинкции. 2.6. Многократное рассеяние света в НЖК.
3. Изотропная фаза холестерических жидких кристаллов (ХЖК) (173).
  - 3.1. Флуктуации параметра порядка. 3.2. Эффективная диэлектрическая проницаемость. 3.3. Интенсивность рассеяния.
4. Упорядоченная фаза ХЖК (179).
  - 4.1. Флуктуации директора в упорядоченном ХЖК. 4.2. Функция Грина электромагнитного поля. 4.3. Голубые фазы ХЖК.

## 5. Смектические жидкие кристаллы (СЖК) (183).

- 5.1. Флуктуации директора в упорядоченном СЖК-А. 5.2. Рассеяние света в СЖК-А на флуктуациях директора. 5.3. Рассеяние в окрестности фазового перехода N–A.

## Заключение (190).

## Список литературы (191).

## Введение

После создания лазеров одним из самых эффективных методов исследования конденсированных систем стал метод светорассеяния. Он хорошо разработан как экспериментально, так и теоретически и успешно используется для изучения самых разнообразных физических систем [1—3]. Поскольку при этом на среду оказывается минимальное внешнее воздействие, этот метод особенно перспективен для систем с высокой восприимчивостью, например, жидкости вблизи точек фазовых переходов второго рода, жидкие кристаллы и т.п. Однако при применении методов светорассеяния к таким сложным объектам как жидкие кристаллы (ЖК) возник целый ряд задач, которые ранее подробно не анализировались. Прежде всего они связаны с необходимостью рассмотрения флуктуаций тензорного параметра порядка, а иногда двух и более взаимодействующих параметров порядка [4,5]. Обычно крупномасштабные флуктуации анализируются для переменных скалярного типа, например, плотность или концентрация вблизи критических точек [6], или векторного  $n$ -компонентного параметра порядка [7,8]. Для жидких кристаллов флуктуации параметра порядка часто являются аномально большими и интенсивность рассеяния на них может превышать интенсивность рассеяния в обычных органических жидкостях на несколько порядков [9—11]. Другая проблема связана с необычными оптическими свойствами жидких кристаллов. К

А.Ю. Вальков. Санкт-Петербургский торгово-экономический институт, 194018, Санкт-Петербург

Fax 7(812) 247-81-54

E-mail: apver@onti.phys.lgu.spb.su

В.П. Романов. Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, 198904, Петродворец, Санкт-Петербург

Fax 7(812) 427-72-40

E-mail: apver@onti.phys.lgu.spb.su

А.Н. Шалагинов. Морской технический университет, 198262, Санкт-Петербург

Fax 7(812) 113-81-09

E-mail: arcadi@onti.phys.lgu.spb.su

Статья поступила 2 августа 1993 г., после доработки 22 ноября 1993 г.

таким свойствам можно отнести большую величину оптической анизотропии, наличие регулярной периодической структуры, характерный размер которой может иметь порядок длины световой волны, аномально большую оптическую активность [9—14]. Наконец, для ЖК в малых объемах существенную роль играют поверхностные эффекты [15]. Все это приводит к большим усложнениям в решении задач светорассеяния и к трудностям в анализе экспериментальных данных.

С общей статистической точки зрения порядок в жидких кристаллах описывается функцией распределения молекул по углам и микроскопической функцией плотности молекул. Если интересоваться только рэлеевским рассеянием света, то при описании упорядоченности основных типов жидких кристаллов можно ограничиться параметром, представляющим собой тензор второго ранга  $R_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ . Тензор  $R_{\alpha\beta}$  может быть построен на основе любой физической величины той же тензорной размерности (например, магнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости и т.д.) [9,16].

Удобно рассматривать отдельно ориентационный параметр порядка

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = R_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} R_{\gamma\gamma}(\mathbf{r}, t)$$

— бесследовый тензор, и скалярный параметр

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{3} R_{\gamma\gamma}(\mathbf{r}, t),$$

характеризующий микроскопическую плотность.

Поскольку нас интересует проблема рассеяния света, мы далее выберем в качестве  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$  бесследовую часть тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$  на оптической частоте  $\omega_0$ , в пренебрежении пространственной и временной дисперсией тензора  $\varepsilon$ . При этом в отсутствие собственного поглощения тензор  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$  можно считать вещественным и симметричным.

Равновесные значения  $\langle S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rangle = S_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r})$  и  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho_0(\mathbf{r})$ , где скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают статистическое усреднение, непосредственно связаны с типом фазы жидкого кристалла. Симметричный тензор  $S_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r})$  может быть диагонализирован в локальной системе координат  $\mathbf{e}_1^0(\mathbf{r}), \mathbf{e}_2^0(\mathbf{r}), \mathbf{e}_3^0(\mathbf{r})$ :

$$S_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 s_j^0(\mathbf{r}) e_{j\alpha}^0(\mathbf{r}) e_{j\beta}^0(\mathbf{r}), \quad (\text{B.1})$$

где  $s_1^0, s_2^0, s_3^0$  — собственные значения тензора  $S_{\alpha\beta}^0$ ,  $s_1^0 + s_2^0 + s_3^0 = 0$ .

В изотропной фазе  $s_1^0 = s_2^0 = s_3^0 = 0$  (I-фаза).

Случай ненулевого  $s_j^0$  соответствует упорядоченной фазе жидкого кристалла. Если два из трех собственных значений  $s_1^0, s_2^0, s_3^0$  совпадают, то такая фаза будет локально одноосной, в противном случае — локально двухосной. Если система пространственно однородна, т.е.  $\rho_0(\mathbf{r}), s_j^0(\mathbf{r}), \mathbf{e}_j^0(\mathbf{r})$  не зависят от точки  $\mathbf{r}$ , то она представляет собой нематический жидкий кристалл (НЖК), одноосный (N-фаза) или двухосный (N<sub>2</sub>-фаза).

В холестерических жидких кристаллах (ХЖК) оси  $\mathbf{e}_j^0(\mathbf{r})$  вращаются по геликоидальному образцу:  $\mathbf{e}_1^0(\mathbf{r}) = (\cos(\mathbf{p}_0 \mathbf{r}), \sin(\mathbf{p}_0 \mathbf{r}), 0)$ ,  $\mathbf{e}_2^0(\mathbf{r}) = (-\sin(\mathbf{p}_0 \mathbf{r}), \cos(\mathbf{p}_0 \mathbf{r}), 0)$ ,  $\mathbf{e}_3^0(\mathbf{r}) = \mathbf{p}_0/p_0 = (0, 0, 1)$ , а значения  $s_j^0(\mathbf{r})$  и  $\rho_0(\mathbf{r})$  постоян-

ны. Величина  $2\pi/p_0$  — шаг холестерической спирали. Обычно ХЖК локально одноосны,  $s_1^0 = s_2^0$ .

В смектических жидких кристаллах (СЖК) плотность  $\rho_0(\mathbf{r})$  одномерно-периодична в пространстве. В простейшем варианте

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_{00} + \psi_0 \cos(\mathbf{q}_0 \mathbf{r} - u_0), \quad (\text{B.2})$$

где  $2\pi/q_0$  — период смектических слоев порядка молекулярного размера,  $\mathbf{e}_0 = \mathbf{q}_0/q_0$  — направление нормали к слоям,  $u_0$  — начальная фаза. Если  $s_1^0(\mathbf{r}) = s_2^0(\mathbf{r}) = \text{const} \neq 0$ ,  $\mathbf{e}_j^0(\mathbf{r}) = \text{const}$  и  $\mathbf{e}_3^0 = \mathbf{e}_0$ , то такая фаза соответствует смектику А (S<sub>A</sub>-фаза). Если  $s_j^0(\mathbf{r}) = \text{const}$ ,  $\mathbf{e}_j^0(\mathbf{r}) = \text{const}$ , но ни одна из осей  $\mathbf{e}_j^0$ ,  $j = 1, 2, 3$  не совпадает с  $\mathbf{e}_0$ , то соответствующая фаза — смектик С (S<sub>C</sub>-фаза).

Существуют и более сложные фазы ЖК — смектики В, С\*, F, Н, дискотики и т.д. [4,5,9,10], которые мы здесь не рассматриваем.

Для одноосных ЖК, каковыми являются смектики А, а также подавляющее большинство нематических и холестерических жидких кристаллов, равновесное значение тензорного параметра порядка  $S_{\alpha\beta}^0$  удобно записывать в виде

$$S_{\alpha\beta}^0 = S_0 \left( n_\alpha^0 n_\beta^0 - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right); \quad (\text{B.3})$$

здесь  $S_0 = -3s_2^0 = -3s_3^0$ , а  $\mathbf{n}^0 = \mathbf{e}_1^0$ . Скаляр  $S_0$  имеет смысл средней степени упорядоченности длинных осей молекул вдоль вектора директора  $\mathbf{n}^0$  [9].

Флуктуации параметров порядка

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) &= S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) - S_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}), \\ \delta\rho(\mathbf{r}, t) &= \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

порождают в среде флуктуационные неоднородности диэлектрической проницаемости  $\delta\varepsilon_{\alpha\beta}$ , на которых и происходит рассеяние света.

Основной вклад в рассеяние света в жидких кристаллах вносят флуктуации ориентации  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ . Это связано с тем, что флуктуации  $\delta\rho$  в случаях, когда  $\rho_0(\mathbf{r}) = \text{const}$  (нематика и холестерики) имеют в ЖК тот же порядок величины, что и в обычных жидкостях. В смектиках же, когда  $\rho_0(\mathbf{r})$  периодична, имеются значительные флуктуации  $\delta\rho$ , однако их характерный масштаб  $q_0^{-1} \ll \lambda$  — длины световой волны и они практически не проявляются в обычном рассеянии света. Поэтому далее мы будем рассматривать лишь рассеяние на флуктуациях ориентации  $\varphi_{\alpha\beta}$ , если не оговорено противное. Тензор  $\varphi_{\alpha\beta}$  имеет, в общем случае, пять независимых флуктуационных мод  $\xi_1, \dots, \xi_5$ .

В статистическом описании флуктуаций  $\delta\varepsilon_{\alpha\beta} = \varphi_{\alpha\beta}$  используется парная пространственно-временная корреляционная функция

$$G_{\alpha\beta\gamma\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t_1 - t_2) = \langle \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, t_1) \varphi_{\gamma\rho}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle. \quad (\text{B.5})$$

Через эту функцию, в частности, выражается интенсивность однократного рассеяния света [1—3]

$$I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}, \omega), \quad (\text{B.6})$$

где спектральная интенсивность рассеяния в точке  $\mathbf{r}$

$$I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}, \omega) = Y_0 \int_{V_s} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e_{\alpha}^{(s)} e_{\beta}^{(s)} T_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega + \omega_0) \times \\ \times T_{\beta\delta}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \omega + \omega_0) G_{\gamma\mu\delta\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \times \\ \times E_0^{(i)}(\mathbf{r}_1) E_0^{(i)*}(\mathbf{r}_2) e_{\mu}^{(i)} e_{\nu}^{(i)}, \quad (\text{B.7})$$

$Y_0$  — постоянная, связанная с определением интенсивности,  $V_s$  — рассеивающий объем. Эта формула относится к случаю гармонической падающей волны

$$\mathbf{E}_0^{(i)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0^{(i)}(\mathbf{r}) e^{-i\omega_0 t} = \mathbf{e}^{(i)} E_0^{(i)}(\mathbf{r}) e^{-i\omega_0 t}, \quad (\text{B.8})$$

$T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  — функция Грина уравнений Максвелла в  $\mathbf{r}$ ,  $\omega$ -представлении,  $\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}$  — векторы поляризации падающего и рассеянного света,  $\hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega)$  — частотный фурье-образ корреляционной функции (B.5).

Формула (B.6) определяет интегральную интенсивность рассеянного света. Обычно при описании реального эксперимента по рассеянию света для функции Грина  $\hat{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega_0)$  достаточно использовать ее асимптотику в дальней зоне,  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \gg \lambda$ . Учитывая, что характерные гидродинамические частоты  $\omega$  корреляционной функции  $\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  много меньше оптической частоты  $\omega_0$ , в функциях Грина  $\hat{T}$  в (B.7) можно пренебречь сдвигом частоты, т.е. заменить  $\hat{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega_0)$  на  $\hat{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_0)$ . При этом интегральная интенсивность (B.6) будет определяться пространственной корреляционной функцией

$$G_{\alpha\beta\gamma\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, t) \varphi_{\gamma\rho}(\mathbf{r}_2, t) \rangle = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{\alpha\beta\gamma\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega). \quad (\text{B.9})$$

В этом случае аргумент  $t$  у функции  $\hat{\varphi}(\mathbf{r}, t)$  можно опускать, имея в виду, что соответствующие корреляторы являются одновременными.

Для расчета корреляционной функции  $\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  необходимо знать вклад флуктуаций  $\hat{\varphi}(\mathbf{r})$  в термодинамический потенциал жидкого кристалла  $\Phi$ . Отклонения  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  от равновесного состояния  $S_{\alpha\beta}^0$  требуют затраты энергии. Величина этой энергии искажения и определяет вероятность данной флуктуации [18].

С точки зрения общих принципов континуальной теории жидких кристаллов [4,9,10,17] величина  $\Phi$  является функционалом инвариантов параметров  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ ,  $\rho(\mathbf{r})$  и их градиентов. Если интересоваться только достаточно плавными искажениями ориентационной структуры жидкого кристалла, то в  $\Phi$  можно ограничиться градиентными членами не выше второго порядка по  $\vec{\nabla}$ . В нематиках и холестериках, когда  $\rho_0(\mathbf{r}) = \text{const}$ , взаимодействие флуктуаций  $\rho$  и  $S_{\alpha\beta}$  несущественно, и вклад  $\delta\rho$  в термодинамический потенциал можно не учитывать. В разложение термодинамического потенциала в этом случае войдут инварианты вида

$$S_{\alpha\beta}, \dots, S_{\gamma\delta}, \quad (\text{B.10})$$

$$S_{\alpha\beta}, \dots, S_{\gamma\delta} \nabla_{\rho} S_{\mu\nu} \cdot \nabla_{\xi} S_{\tau\sigma}, \quad (\text{B.11})$$

$$e_{\mu\nu\rho} S_{\alpha\beta}, \dots, S_{\gamma\delta} \nabla_{\xi} S_{\tau\sigma}, \quad (\text{B.12})$$

свернутые по всем парам индексов; здесь  $e_{\mu\nu\rho}$  — единичный полностью антисимметричный тензор третьего

ранга. Из соображений симметрии следует, что линейные по  $\vec{\nabla}$  инварианты (B.12) могут присутствовать лишь в киральных жидких кристаллах (холестериках, смектиках  $C^*$  и т.д.) [9,18]. Отметим также, что инварианты типа  $\text{Sp}(\hat{S}^n)$  при любом  $n$  выражаются через два независимых инварианта  $\text{Sp}(\hat{S}^2)$  и  $\text{Sp}(\hat{S}^3)$  вследствие рекуррентного соотношения

$$\text{Sp} \hat{S}^{n+1} = \frac{1}{2} \text{Sp} \hat{S}^2 \cdot \text{Sp} \hat{S}^{n-1} + \frac{1}{3} \text{Sp} \hat{S}^3 \cdot \text{Sp} \hat{S}^{n-2}. \quad (\text{B.13})$$

Этот подход фактически является расширением континуальной теории Озеена—Франка [9,10] на случай, когда описание ЖК проводится не в терминах вектора директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , а в терминах тензорного параметра порядка.

В смектических жидких кристаллах необходимо учитывать как ориентационный параметр порядка  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ , так и структурный параметр  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Поскольку  $\rho_0(\mathbf{r})$  не является плавной функцией координат, необходимо, строго говоря, учитывать сколь угодно высокие порядки пространственных производных от  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Однако для получения основных особенностей смектиков достаточно ограничиться учетом пространственных производных от  $\rho_0(\mathbf{r})$  до четвертого порядка включительно [19]. В частности, при этом выражение (B.2) получается из условия минимума соответствующего потенциала. Более распространен альтернативный подход [20], в котором (B.2) постулируется, а за параметр порядка берется плавная комплексная амплитуда  $\psi(\mathbf{r})$ :

$$\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| e^{-iq_0 u(\mathbf{r})}. \quad (\text{B.14})$$

Величина  $u(\mathbf{r})$  имеет смысл проекции на  $\mathbf{q}_0$  вектора смещений  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  смектических слоев, а  $|\psi(\mathbf{r})|$  — амплитуды волны плотности. Равновесному значению параметра  $\psi_0(\mathbf{r})$  соответствует  $|\psi_0(\mathbf{r})| = \psi_0$  и  $u(\mathbf{r}) = u_0$  в (B.2).

Настоящий обзор посвящен проблеме изучения флуктуаций и рассеяния света в жидких кристаллах. Параллельно излагаются теоретические и экспериментальные результаты. Теоретическое рассмотрение проводится достаточно подробно. Окончательные выражения, по возможности, приводятся в форме, допускающей непосредственное сравнение с экспериментом. Рассмотрены основные типы жидких кристаллов — нематические, холестерические и смектические. Обсуждаются как упорядоченные, так и изотропные фазы жидких кристаллов. В конце каждого раздела приводится краткое резюме и обсуждаются возможные перспективы исследований.

## 1. Изотропная фаза нематических жидких кристаллов (НЖК)

### 1.1. Флуктуации и интенсивность рассеяния света

Жидкие кристаллы в изотропной фазе по своим микроскопическим свойствам не отличаются от обычных органических жидкостей с анизотропными молекулами. Однако характер поведения, связанный с корреляциями в ориентациях молекул, и, в частности, флуктуации тензорного параметра порядка  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  здесь совершенно иные. Вблизи точки перехода в упорядоченную фазу амплитуда флуктуаций резко возрастает и наблюдается критическое замедление из кинетики. Особенности поведения жидкого кристалла в области

фазового перехода можно получить с помощью модели, предложенной де Женем [9,16,17,21]. За основу берется разложение термодинамического потенциала типа разложения Ландау [18]:

$$\Phi(\hat{S}) = \Phi(0) + \frac{1}{2} A_0 \text{Sp } \hat{S}^2 - \frac{1}{3} B_0 \text{Sp } \hat{S}^3 + \frac{1}{4} C_0 (\text{Sp } \hat{S}^2)^2,$$

где  $\Phi(0)$  — вклад в потенциал, не связанный с ориентацией,  $B_0, C_0 > 0$  — постоянные. В теории Ландау  $A_0 = A'_0 \tau$ ,  $A'_0 > 0$ ,  $\tau = (T - T^*)/T^*$ ,  $T^*$  — температура потери устойчивости изотропной фазы. В изотропной фазе среднее значение  $\hat{S}$  равно нулю. Особенность этого разложения — присутствие члена третьего порядка по  $\hat{S}$ . Введение кубичного члена обусловлено тем, что состояния  $s + \hat{S}$  и  $-\hat{S}$  физически совершенно различны:  $S_0 > 0$  описывает преимущественную ориентацию вдоль  $\mathbf{n}^0$ , а  $S_0 < 0$  — в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{n}^0$  [9].

Эта модель предсказывает фазовый переход первого рода при температуре  $T_c = T^*[1 + (B_0^2/27A'_0C_0)]$ , разность  $T_c - T^*$  обычно  $\sim 1$  К, а теплота перехода  $Q = A'_0 B_0^2/27C_0^2$  очень мала,  $\sim 1$  Дж/см<sup>3</sup> [9,22].

Данный фазовый переход является слабым переходом первого рода с широким интервалом, в котором наблюдаются предпереходные явления, присущие фазовым переходам второго рода [22]. Детальное описание поведения жидкого кристалла в области фазового перехода требует введения эффективного гамильтониана [7,18]. С учетом членов до шестого порядка по  $\hat{S}$  он имеет вид

$$H_{\text{eff}} = \int d\mathbf{r} \left[ \frac{1}{2} A \text{Sp } \hat{S}^2 + \frac{1}{2} L_1 (\nabla_\alpha S_{\beta\gamma})^2 + \frac{1}{2} L_2 (\nabla_\alpha S_{\alpha\beta})^2 - \frac{1}{3} B \text{Sp } \hat{S}^3 + \frac{1}{4} C (\text{Sp } \hat{S}^2)^2 + \frac{1}{5} E \text{Sp } \hat{S}^2 \cdot \text{Sp } \hat{S}^3 + \frac{1}{6} D_1 (\text{Sp } \hat{S}^2)^3 + \frac{1}{6} D_2 (\text{Sp } \hat{S}^3)^2 \right], \quad (1.1)$$

где  $A = A'\tau$ ,  $A'$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  — константы,  $L_1 > 0$ ,  $L_1 + (2/3)L_2 > 0$  [4,17]. Обычно  $A' > 0$ ,  $B > 0$ .

Ниже мы будем использовать пространственно-временные преобразования Фурье, определенные соотношениями

$$F(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} F_{\mathbf{q}}(\omega) \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)],$$

$$F_{\mathbf{q}}(\omega) = \int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt F(\mathbf{r}, t) \exp[-i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)], \quad (1.2)$$

в конечной системе объемом  $V$ , с заменой  $V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \rightarrow (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{q}$ ,  $F_{\mathbf{q}} \rightarrow F(\mathbf{q})$  в случае неограниченной системы.

Введем систему координат  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{p}\}$ , где  $\mathbf{p} = \mathbf{q}/q$  — единичный вектор вдоль  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  — орты в плоскости ортогональной вектору  $\mathbf{q}$ , причем для определенности  $\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2 \times \mathbf{p}$ . В такой координатной системе тензор  $\varphi_{\alpha\beta, \mathbf{q}}$  удобно параметризовать в виде [23,24]

$$\varphi_{\alpha\beta, \mathbf{q}} = \xi_{1, \mathbf{q}} (p_\alpha e_{1\beta} + p_\beta e_{1\alpha}) + \xi_{2, \mathbf{q}} (p_\alpha e_{2\beta} + p_\beta e_{2\alpha}) + \xi_{3, \mathbf{q}} (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) + \xi_{4, \mathbf{q}} (e_{1\alpha} e_{1\beta} - e_{2\alpha} e_{2\beta}) + \xi_{5, \mathbf{q}} \sqrt{3} \left( n_\alpha^0 n_\beta^0 - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (1.3)$$

Рассмотрим флуктуации мод  $\xi_j$  ( $j = 1 - 5$ ) в гауссовом приближении. Подставляя  $\hat{S} = \hat{\phi}$  из (1.3) в (1.1), имеем

$$H_{\text{eff}}^{(1)} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left[ A + \left( L_1 + \frac{1}{2} L_2 \right) q^2 \right] (|\xi_{1, \mathbf{q}}|^2 + |\xi_{2, \mathbf{q}}|^2) + (A + L_1 q^2) (|\xi_{3, \mathbf{q}}|^2 + |\xi_{4, \mathbf{q}}|^2) + \left[ A + \left( L_1 + \frac{2}{3} L_2 \right) q^2 \right] |\xi_{5, \mathbf{q}}|^2 \right\}. \quad (1.4)$$

Видно, что введенная параметризация  $\varphi_{\alpha\beta, \mathbf{q}}$  удобна тем, что флуктуации мод  $\xi_{1, \mathbf{q}}, \dots, \xi_{5, \mathbf{q}}$  независимы. Из (1.4) нетрудно найти средние квадраты флуктуационных мод

$$\langle |\xi_{j, \mathbf{q}}|^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T V (A + L_{(j)} q^2)^{-1}, \quad j = 1 - 5, \quad (1.5)$$

где

$$L_{(1)} = L_{(2)} = L^{(3)}, \quad L_{(3)} = L_{(4)} = L^{(1)}, \quad L_{(5)} = L^{(2)},$$

$$L^{(1)} = L_1 + \frac{2}{3} L_2, \quad L^{(2)} = L_1 + \frac{1}{2} L_2, \quad L^{(3)} = L_1,$$

$k_B$  — постоянная Больцмана.

Из формулы (1.5) видно, что флуктуации всех пяти мод  $\xi_j$  ведут себя при  $T \rightarrow T_c$  критическим образом, однако их рост ограничен срывом на фазовый переход первого рода при температуре  $T_c \neq T^*$ . Интересно отметить, что в отличие от случая скалярного параметра порядка здесь имеется не одна, а три корреляционные длины,  $r_{cj} = (L^{(j)}/A)^{1/2}$ ,  $j = 1 - 3$ , зависящие от двух параметров  $L_1, L_2$  и связанные между собой соотношением  $4r_{c2}^2 = r_{c3}^2 + 3r_{c1}^2$ .

Коррелятор (В.9) в неограниченной пространственно однородной среде зависит лишь от разности аргументов  $\hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{G}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ . Из формул (1.3) и (1.5) найдем в  $\mathbf{q}$ -представлении [23,25]

$$G_{\alpha\beta\gamma\rho}(\mathbf{q}) = k_B T \sum_{j=1}^3 B_{\alpha\beta\gamma\rho}^{(j)}(\mathbf{p}) (A + L^{(j)} q^2)^{-1}, \quad (1.6)$$

где

$$B_{\alpha\beta\gamma\rho}^{(3)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{2} (\delta_{\alpha\gamma} p_\beta p_\rho + \delta_{\alpha\rho} p_\beta p_\gamma + \delta_{\beta\rho} p_\alpha p_\gamma + \delta_{\beta\gamma} p_\alpha p_\rho - 4p_\alpha p_\beta p_\gamma p_\rho),$$

$$B_{\alpha\beta\gamma\rho}^{(2)}(\mathbf{p}) = \frac{3}{2} \left( p_\alpha p_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \left( p_\gamma p_\rho - \frac{1}{3} \delta_{\gamma\rho} \right),$$

$$\hat{B}^{(1)}(\mathbf{p}) = \hat{I} - \hat{B}^{(2)}(\mathbf{p}) - \hat{B}^{(3)}(\mathbf{p}),$$

тензор

$$I_{\alpha\beta\gamma\rho} = \frac{1}{2} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\rho} + \delta_{\alpha\rho} \delta_{\beta\gamma}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\rho}, \quad (1.7)$$

играет роль единичного для данной симметрии.

Рассмотрим интенсивность рассеянного на этих флуктуациях света. В борновском приближении ее можно записать в виде [1—3]

$$I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) = Z_0^{(i)} e^{-\sigma L_{\text{tr}}} e_\alpha^{(i)} e_\beta^{(i)} G_{\alpha\beta\mu\nu}(\mathbf{q}_{\text{sc}}) e_\nu^{(s)} e_\mu^{(s)}, \quad (1.8)$$

где  $Z_0^{(i)} = I_0^{(i)} V_s (\omega_0^2/4\pi c^2 R)^2$ ,  $I_0^{(i)}$  — интенсивность (модуль вектора Пойтинга) падающего света,  $c$  — скорость света

в вакууме,  $\mathbf{R}/R$  — направление на точку наблюдения,  $R$  — расстояние от нее до рассеивающего объема  $V_s$ ,  $V_s^{1/3} \ll R$ ,  $L_{tr}$  — путь, пройденный светом в среде,  $\sigma$  — коэффициент экстинкции (связанный с потерями энергии на рассеяние),  $\mathbf{e}^{(i)}$ ,  $\mathbf{e}^{(s)}$  — векторы поляризации,  $\mathbf{k}^{(i)}$ ,  $\mathbf{k}^{(s)}$  — волновые векторы соответственно для падающей и рассеянной волн,  $\mathbf{q}_{sc} = \mathbf{k}^{(s)} - \mathbf{k}^{(i)}$  — вектор рассеяния.

Из (1.6), (1.8) найдем интенсивность рассеяния для произвольных поляризаций  $\mathbf{e}^{(i)}$  и  $\mathbf{e}^{(s)}$

$$I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) = A \sum_{j=1}^3 \frac{v^{(j)}(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)})}{1 + (q_{sc} r_{cj})^2}, \quad (1.9)$$

где

$$\begin{aligned} A &= I_0^{(i)} V_s R_{sc} R^{-2} e^{-\sigma L_{tr}}, \\ v^{(1)}(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{6} x_{is}^2 - v^{(2)}(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) - v^{(3)}(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}), \\ v^{(2)}(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) &= \frac{3}{2} \left( x_{pi} x_{ps} - \frac{1}{3} x_{is}^2 \right)^2, \\ v^{(3)}(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) &= \frac{1}{2} x_{pi}^2 + \frac{1}{2} x_{ps}^2 + x_{is} x_{pi} x_{ps} - 2 x_{pi}^2 x_{ps}^2; \quad (1.10) \end{aligned}$$

здесь  $x_{is} = \mathbf{e}^{(i)} \mathbf{e}^{(s)}$ ,  $x_{pi} = \mathbf{p} \mathbf{e}^{(i)}$ ,  $x_{ps} = \mathbf{p} \mathbf{e}^{(s)}$ ,  $\mathbf{p} = \mathbf{q}_{sc}/q_{sc}$ . Величина  $R_{sc}$  — константа рассеяния, определяющаяся следующим образом [26]:

$$R_{sc} = \frac{\pi^2}{5\lambda^4} G_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{q} = 0) = \left( \frac{\omega_0^2}{4\pi c^2} \right)^2 \frac{k_B T}{A}. \quad (1.11)$$

В приближении среднего поля  $A \sim \tau^{-\gamma}$ ,  $\gamma = 1$ , а все корреляционные радиусы  $r_{cj} \sim \tau^{-\nu}$ ,  $\nu = 0, 5$ .

Формула (1.8) с учетом (1.9) и (1.10) позволяет, в частности, написать выражения для интенсивности рассеяния всех обычно используемых в эксперименте поляризаций

$$\begin{aligned} I_V^N &= \frac{A}{2} \left[ \frac{1}{1 + (q_{sc} r_{c1})^2} + \frac{1}{3} \frac{1}{1 + (q_{sc} r_{c2})^2} \right], \\ I_H^N &= \frac{A}{2} \left[ \frac{\cos^2(\theta_{sc}/2)}{1 + (q_{sc} r_{c1})^2} + \frac{\sin^2(\theta_{sc}/2)}{1 + (q_{sc} r_{c2})^2} \right], \\ I_H^H &= \frac{A}{2} \left[ \frac{\cos^4(\theta_{sc}/2)}{1 + (q_{sc} r_{c1})^2} + \frac{1}{3} \frac{\sin^4(\theta_{sc}/2)}{1 + (q_{sc} r_{c2})^2} \right], \quad (1.12) \end{aligned}$$

где  $\theta_{sc}$  — угол рассеяния,  $q_{sc} = 2k_0 \sin(\theta_{sc}/2)$ ,  $k_0 = |\mathbf{k}^{(i)}| = |\mathbf{k}^{(s)}|$  — волновые числа в среде. Из этих формул видно, что изучая индикатрисы светорассеяния различных компонент, можно, в принципе, определить все три корреляционных радиуса  $r_{cj}$ .

К настоящему времени нет экспериментальных работ, в которых были бы определены независимо все три радиуса корреляции  $r_{cj}$ . Это связано с тем, что из-за срыва на фазовый переход первого рода принципиально невозможно проводить измерения при  $\tau \ll 10^{-3}$ , а следовательно, возникающая асимметрия индикатрисы светорассеяния очень мала [27,28]. Отличие этой асимметрии от нуля было замечено в [29]. Первые достаточно надежные данные получены Стинсоном и Литстером [30]. Очень тщательные измерения проведены Гуллари и Чу [31] для МББА, где интенсивность светорассеяния измерялась с точностью 0,1 % на двух фиксированных углах  $\theta_{sc} = 21,4^\circ$  и  $158,6^\circ$ . Измерялись  $I_V^N$  и  $I_H^N$  — компоненты рассеянного света. Как следует из (1.12), в

первом порядке величина асимметрии индикатрисы рассеяния для этих компонент определяется выражениями  $q_{sc}^2(3r_{c1}^2 + r_{c2}^2)/4$  и  $q_{sc}^2[r_{c1}^2 \cos^2(\theta_{sc}/2) + r_{c2}^2 \sin^2(\theta_{sc}/2)]$  соответственно. В [31] различие между этими величинами обнаружено не было. Это обосновывает возможность использовать при описании изотропной фазы НЖК приближение одного радиуса корреляции  $r_{cj} = r_c$ , что соответствует условию  $L_2 = 0$  в (1.1). Как следует из (1.12), в этом случае коэффициент деполяризации рассеяния  $I_H^N/I_V^N$  равен 3/4, что подтверждается в экспериментах [26—31]. Максимальная величина угловой асимметрии, измеренная в [31], была равна 1 %, что соответствовало  $r_c \cong 120 \text{ \AA}$ . В [30,31] была подтверждена температурная зависимость  $r_c = r_0 \tau^{-\nu}$  с  $\nu = 0, 5$ , параметр  $r_0 = 5, 5 \pm 0, 2 \text{ \AA}$  в [31] и  $6, 8 \pm 1, 0 \text{ \AA}$  в [30].

Коэффициент экстинкции  $\sigma$ , характеризующий декремент затухания нормальных волн, распространяющихся в среде, определяется мнимой частью эффективной диэлектрической проницаемости [32]. В низшем порядке по флуктуациям для вычисления коэффициента экстинкции обычно достаточно проинтегрировать полную относительную интенсивность рассеяния в единице объема по всем направлениям  $\mathbf{k}^{(s)}$  [32,33]. В случае, когда  $k_0 r_{cj} \ll 1$  (в [30,31] было  $k_0 r_{cj} \leq 0, 1$ ), имеем

$$\sigma = \frac{40\pi}{9} R_{sc}. \quad (1.13)$$

Выражение для  $\sigma$  при произвольных  $k_0 r_{cj}$  приведено в [26].

## 1.2. Предпереходные явления в изотропной фазе

Фазовый переход  $I \rightarrow N$  является переходом I рода, но он сопровождается, как при фазовых переходах II рода, возрастанием интенсивности рассеянного света [26—31], ростом магнитного двулучепреломления [27], аномальным поведением теплоемкости [34,35], критическим замедлением флуктуаций [27,36—38]. Это связано с тем, что данный фазовый переход имеет малую величину скачка удельного объема [39], незначительную теплоту перехода [40—42] (см. также [22]) и должен сопровождаться ростом флуктуаций параметра порядка в окрестности  $T_c$ .

Уже в ранних работах Стинсона, Литстера [27,36] было показано, что в довольно широком интервале температур  $T - T_c \sim 20 \text{ K}$  в нематическом жидком кристалле МББА обратная интенсивность светорассеяния  $I^{-1}(T)$  с априорной точностью эксперимента линейно меняется с температурой (рис. 1), что соответствует критическому показателю восприимчивости  $\gamma = 1, 0$ . В дальнейшем этот вывод был подтвержден как в экспериментах по светорассеянию [28—31], так и по двулучепреломлению (эффект Коттона—Мутона) [43], причем в последнем случае для пяти различных НЖК. Индекс  $\nu$  корреляционного радиуса оказался равным 0,5 [30,31]. Наиболее естественное объяснение этих фактов состоит в том, что в данной системе существует область применимости теории Ландау [9,16]. Однако высказывалась также гипотеза о возможной трикритичности фазового перехода  $I \leftrightarrow N$  [35,44].

Однако за  $2 - 2, 5 \text{ K}$  от точки перехода в упорядоченную фазу  $T_c$ , как видно из рис. 1, наблюдается отклонение от линейной зависимости  $I^{-1}(T)$ , и интенсивность светорассеяния начинает быстрее расти с температурой. Так, в [31] включение в обработку экспериментальных точек из ближней окрестности  $T_c$  привело к изменению индекса  $\gamma$  с

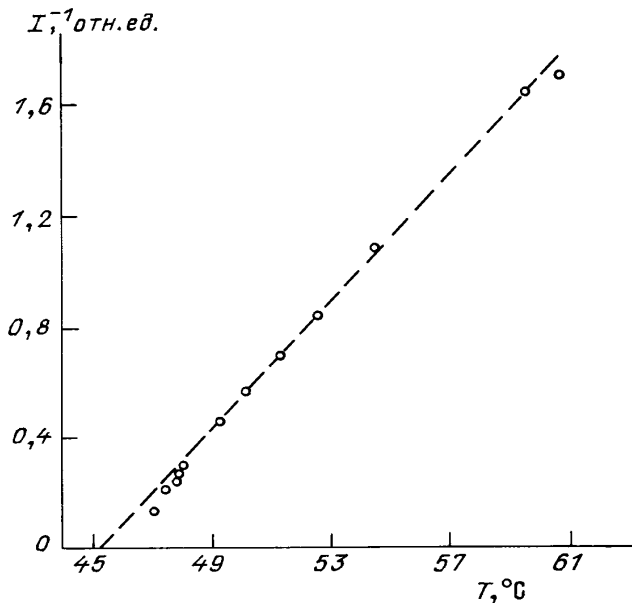


Рис. 1. Температурная зависимость обратной интенсивности рассеяния в МБА при угле рассеяния  $\theta = 21,4^\circ$  [31]

1,0 на  $0,85 \pm 0,05$ . Это явление представляет особый интерес, поскольку у большинства физических систем не наблюдается отклонений от универсальности в широком диапазоне изменений температуры [6—8].

Простейшая причина наблюдаемой аномалии в температурном поведении интенсивности рассеяния может носить чисто "аппаратурный" характер — возрастание доли многократного рассеяния в близкой окрестности  $T_c$ . В работе [26] методами рассеяния света особенности

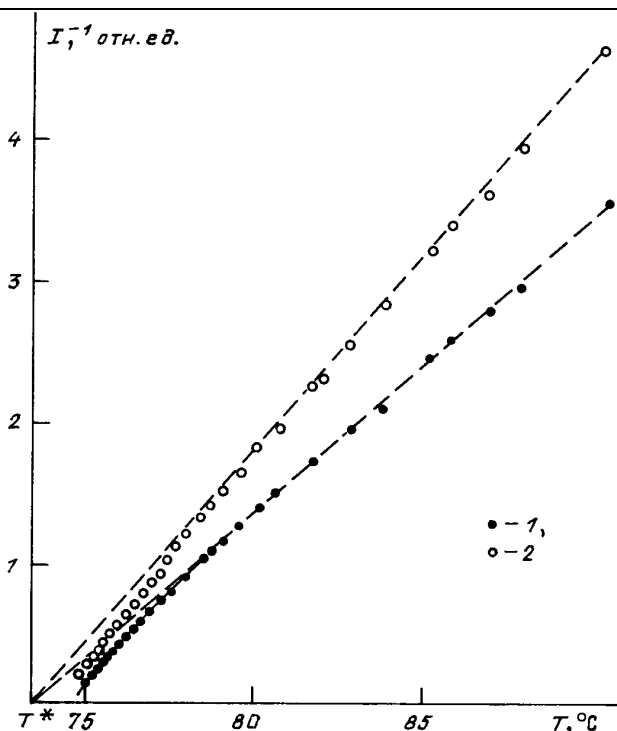


Рис. 2. Температурная зависимость обратной интенсивности рассеяния в БМОАБ. 1 —  $I_V^{-1}$ -компонента, 2 —  $I_H^{-1}$ -компонента, пунктиры — линейные аппроксимации по дальним точкам, сплошная линия, проходящая через экспериментальные точки,  $I_V^{-1}$ -компоненты — обработка по формуле (1.15) с учетом членов до  $\tau^{-2}$  [26]

поведения восприимчивости вблизи  $T_c$  были детально проанализированы в жидком кристалле БМОАБ. Измерения проводились для двух поляризаций  $I_V$  и  $I_H$  при фиксированном угле рассеяния —  $90^\circ$ . Погрешность всех измерений составляла  $\sim 0,7\%$ . Результаты измерений приведены на рис. 2. Зависимость  $I^{-1}(T)$  представляет собой прямую линию и только за 1,5—2,5 К от точки перехода  $T_c$  наблюдается отклонение от линейной зависимости, которое достигает 30—40 % в непосредственной близости от  $T_c$ . Степень деполяризации во всей области измерений была близка к  $3/4$ . Расчет вклада двукратного рассеяния в полную интенсивность, проведенный в [26] по методике [46], показал, что даже в непосредственной близости от  $T_c$  его вклад составлял  $\sim 3\%$ . Это означает, что наблюдаемые отклонения от универсальности не могут быть объяснены многократным рассеянием. Неуниверсальность температурной зависимости восприимчивости изотропного НЖК вблизи  $T_c$  подтверждается и в экспериментах по магнитному двулучепреломлению [47].

Наряду с ростом интенсивности рассеянного света в окрестности точки перехода  $T_c$  наблюдается и аномальный рост теплоемкости  $C_p$  [22]. Причиной этого является возрастание флуктуаций при  $T \rightarrow T_c$ . Поскольку формулы (1.11), (1.12) фактически можно рассматривать как низший (гауссов) флуктуационный вклад в интенсивность рассеяния, то представляет интерес рассмотреть аналогичный гауссов флуктуационный вклад и в теплоемкость  $C_p$ . Соответствующую формулу в НЖК легко получить непосредственно из известного скалярного флуктуационного вклада [18,8], если учесть число флуктуирующих мод  $\xi_j$ ,  $j = 1 - 5$  и различие их радиусов корреляции  $r_{cj}$ :

$$C_p = C_p^{\text{reg}} + \frac{k_B}{16\pi} (2r_{01}^{-3} + r_{02}^{-3} + 2r_{03}^{-3}) \tau^{-1/2}, \quad (1.14)$$

где  $C_p^{\text{reg}}$  — регулярная часть теплоемкости, обычно аппроксимируемая линейной функцией  $X + YT$ ,  $r_{0j}^2 = L^{(j)}/A'$ ,  $j = 1 - 3$ . Обработка экспериментальных данных по теплоемкости БМОАБ и МБА [34,48], проведенная в [26], показала, что ситуация здесь такая же, как для интенсивности светорассеяния. В области температур  $4 \leq T - T_c \leq 20$  К формула (1.14) описывает данные с точностью  $\sim 0,05\%$ , близкой к экспериментальной. При включении в обработку точек с  $T_c - T < 4$  К согласие с экспериментом резко ухудшается. Это иллюстрируется на рис. 3. Получаемая при этом в области  $4 \text{ К} \leq T - T_c$  для МБА величина эффективного параметра  $r_{0,\text{eff}} = [(2r_{01}^{-3} + r_{02}^{-3} + 2r_{03}^{-3})/5]^{-1/3} \approx 5,2 \text{ \AA}$  хорошо согласуется с независимым значением  $r_0 = 5,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$ , найденным в [31] для этого ЖК оптическими методами в предположении равенства  $r_{0j} = r_0$ ,  $j = 1 - 3$ . Последнее подтверждает, в частности, допустимость использования приближения одной корреляционной длины и для теплоемкости.

Эти результаты показывают, что в нематиках в изотропной фазе существует большая температурная область, где поведение системы (по крайней мере ее восприимчивости и теплоемкости) описывается в рамках приближения среднего поля, и в то же время в более близкой окрестности  $T_c$  наблюдаются заметные отклонения от него.

Предлагались различные объяснения этих особенностей поведения нематического жидкого кристалла. Одно

из них состоит в том, что неуниверсальность свидетельствует о переходе к флуктуационной области, где становится существенным взаимодействие флуктуаций параметра порядка [49,26,21]. Другие гипотезы исходят из необходимости учета взаимодействия  $\varphi_{\alpha\beta}$  с другими параметрами порядка, например, смектическим [50,51].

Попытки описать поведение системы в близкой окрестности  $T_c$  на основе методов ренормгруппы [52,53] приводят к результатам, не согласующимся с экспериментом [22]. По-видимому, это означает, что фазовый переход I рода наступает раньше, чем достигается область сильных флуктуаций. В такой ситуации естественно использовать теорию возмущений по негауссовым членам (1.1) для вычисления характеристик НЖК вблизи  $T_c$ .

На основе этого подхода вычислялись температурные зависимости восприимчивости  $\chi(\tau) = 1/A'\tilde{\tau}$  [49, 26, 21, 54]

$$\tilde{\tau} = \tau \left[ 1 + y_D - y_C \tau^{-1/2} - \left( \frac{1}{7} y_C^2 - y_{BE} \right) \tau^{-1} \ln \tau^{-1} - y_B \tau^{-3/2} + \dots \right], \quad (1.15)$$

радиуса корреляции  $r_c = \tilde{r}_0 \tilde{\tau}^{-1/2}$  [21,54]

$$\tilde{r}_0^2 = r_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{1}{189} y_C^2 + \frac{1}{4} y_{BE} \right) \tau^{-1} + \frac{1}{12} y_B \tau^{-3/2} + \dots \right] \quad (1.16)$$

и теплоемкости [26,54]

$$C_p = C_p^{\text{рег}} + \frac{5k_B}{16\pi r_0^3} \tau^{-1/2} \left[ 1 + \frac{1}{2} y_D + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{7} y_C^2 - y_{BE} \right) \tau^{-1} \ln \tau^{-1} + \frac{2}{3} y_B \tau^{-3/2} + \dots \right], \quad (1.17)$$

где

$$\begin{aligned} y_C &= 7M_0 \frac{C}{A'}, \quad y_B = \frac{7}{12} M_0 \frac{B^2}{A'^2}, \\ y_{BE} &= \frac{77}{33} M_0^2 \frac{BE}{A'^2}, \quad y_D = \frac{7}{2} \frac{M_0^2}{A'} (D_1 + 18D_2), \\ M_0 &= \frac{k_B T}{4\pi A' r_0^3}. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Вычисления проводились в однопетлевом приближении в [49,21] и в трехпетлевом приближении в [26,54]. Отметим, что из-за различия в способах устранения расходимостей результаты работ [49,21], [26,54] несколько отличаются. В [49,21] расходимости в диаграммах устранялись введением обрезającego граничного импульса  $q_m$ , который становился дополнительным параметром модели. В [26,54] расходящиеся при  $q_m \rightarrow \infty$  части диаграмм включались в перенормированные константы модели (1.1), а в конечных частях диаграмм совершался предельный переход  $q_m \rightarrow \infty$ . Формулы (1.15)–(1.17) соответствуют [26,54]. Область применимости формул (1.15)–(1.17) как асимптотических разложений определяется убыванием соответствующих членов. Аналогом критерия Гинзбурга [6–8,18] здесь являются неравенства

$$y_C \tau^{-1/2} \ll 1, \quad y_B \tau^{-3/2} \ll 1, \quad y_{BE} \tau^{-1} \ln \tau^{-1} \ll 1, \quad y_D \ll 1.$$

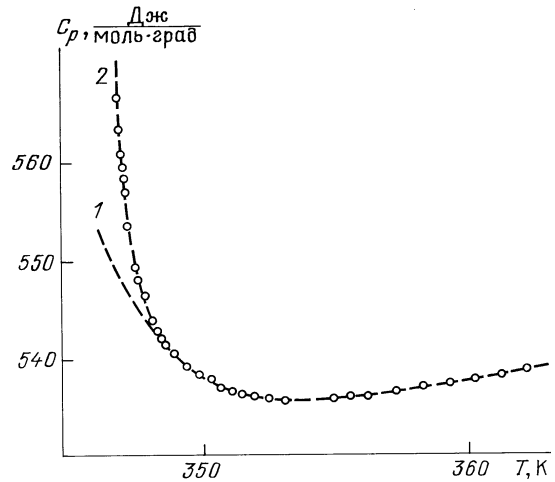


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  в изотропной фазе БМОАБ [34,48]. Пунктир 1 — обработка по формуле (1.14) по дальним точкам, пунктир 2 — обработка по формуле типа (1.17) с учетом членов до  $\tilde{\tau}^{-7/2}$  [26,54]

Сходимость рядов (1.15)–(1.17) можно существенно ускорить и этим ослабить требования критерия Гинзбурга, если перейти в (1.16)–(1.18) и поправочных членов (1.15)–(1.17) от  $\tau$  и  $r_0$  к описанию в терминах величин  $\tilde{\tau}$  и  $\tilde{r}_0$  [54].

Обработка эксперимента по формулам типа (1.15)–(1.17) проводилась в [21,26,54]. В работе [21] обрабатывались данные по интенсивности рассеянного света в ЖК 8CB с использованием известных параметров этого ЖК в нематической фазе. Варьируя  $T^*$  и предельное волновое число  $q_m$ , в [21] удалось описать температурное поведение интенсивности рассеяния во всем экспериментальном диапазоне температур (при этом, правда, не всегда получались естественные значения  $q_m$ ). В [26] проведена совместная обработка данных по теплоемкости и интенсивности рассеяния (точнее,  $R_{sc}$ ) в жидком кристалле БМОАБ. Были определены параметры модели Ландау—де Жена (1.1). В частности, оказалось, что для данного ЖК коэффициент  $C$  при  $\hat{S}^4$  отрицателен, что и потребовало учета в (1.1) членов более высокого порядка по  $\hat{S}$ . Параметры, полученные в [26], согласуются с экспериментальной величиной скрытой теплоты перехода  $Q = 1,17$  Дж см $^{-3}$  в БМОАБ [42] при учете в ней флуктуационных поправок [54]. Величина параметра  $r_0$  в БМОАБ оказалась  $6,0 \pm 0,5$  Å, а  $A' = 39 \pm 2$  Дж см $^{-3}$ . Степень согласия теории и эксперимента иллюстрируется на рис. 2 и 3. Аналогичные результаты получены нами и для МБА. Здесь также оказалось  $C < 0$ , величина  $r_0 \approx 5,7$  Å, что согласуется с прямыми измерениями [31],  $A' \approx 33$  Дж см $^{-3}$ . Модель (1.1) с найденными параметрами хорошо описывает также экспериментальные данные [55,56] по температурной зависимости скалярного параметра порядка  $S(T)$ , определяющего степень упорядоченности в N-фазе БМОАБ и МБА. Здесь следует отметить, что экспериментально наблюдаемый индекс параметра порядка  $\beta$  близок к 0,25 [44,57], что и послужило Кейсу в [44] основанием для предположения о трикритичности перехода I  $\rightarrow$  N. В то же время модель (1.1) с учетом члена шестого порядка по  $\hat{S}$  дает индекс  $\beta = 0,25$  уже в приближении среднего поля.

В работах [50,51] для объяснения отклонения от среднеполевого поведения НЖК в изотропной фазе

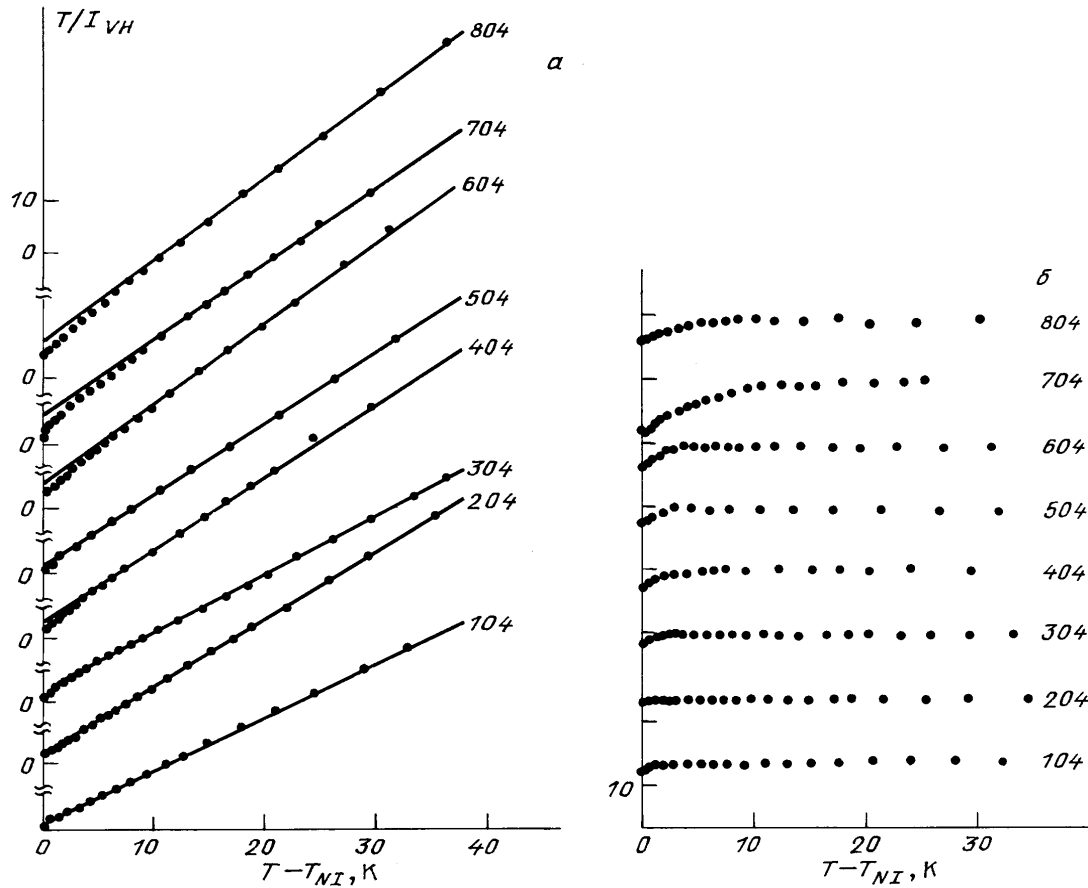


Рис. 4. Температурная зависимость величины  $T/I_{\text{NH}}^V$  (а) и отклонения  $\delta$  величины  $(I_{\text{NH}}^V)^{-1}$  от линейного закона (б) для гомологического ряда жидких кристаллов  $n\text{O}_4$ ,  $n = 1 - 8$  [50]

предлагается учитывать взаимодействием нематического параметра порядка  $S_{\alpha\beta}$  со смектическим  $\psi$ . Например, при учете в выражении для термодинамического потенциала наряду с инвариантами (В.10), (В.11) смектических инвариантов  $|\psi|^2$ ,  $|\vec{\nabla}\psi|^2$ ,  $|\vec{\nabla}^2\psi|^2$  и членов взаимодействия  $\vec{\nabla}_\alpha\psi \cdot \vec{\nabla}_\beta\psi^* \cdot S_{\alpha\beta}$ ,  $\vec{\nabla}_\alpha\psi \cdot \vec{\nabla}_\beta\psi^* \cdot S_{\alpha\gamma}S_{\gamma\beta}$ , температурная зависимость восприимчивости в однопетлевом приближении имеет вид

$$\tilde{\tau} = \tau + a_1(\tau + \tau_{\text{SN}})^{-1/2} - a_2(\tau + \tau_{\text{SN}})^{-3/2}, \quad (1.19)$$

где  $a_{1,2}$  — постоянные,  $a_2 > 0$ , параметр  $\tau_{\text{SN}} = (T^* - T_S^*)/T^*$  имеет смысл относительной ширины нематической фазы,  $T_S^*$  — температура расхожимости смектических флуктуаций в отсутствие взаимодействия  $\hat{S}$  и  $\psi$  [50].

В работе [51] было предложено несколько иная модель взаимодействия нематических и смектических флуктуаций. Вместо скалярного параметра порядка  $\psi$  в [51] использовался тензор второго ранга. В однопетлевом приближении были рассчитаны флуктуационные поправки к восприимчивости, радиусу корреляции и теплоемкости:

$$\begin{aligned} \tilde{\tau} &= \tau + a_1(\tilde{\tau} + \tau_{\text{SN}})^{-1/2} - a_2(\tilde{\tau} + \tau_{\text{SN}})^{-3/2}, \\ \tilde{r}_0^2 &= r_0^2 \left[ 1 + \frac{3}{4} a_2(\tilde{\tau} + \tau_{\text{SN}})^{-5/2} \right], \\ C_p &= C_p^{\text{reg}} + \frac{5k_B}{16\pi\tilde{r}_0^3} \left( \frac{\partial\tilde{\tau}}{\partial\tau} \right)^2 \tilde{\tau}^{-1/2}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Выражение для  $\tilde{\tau}$  в (1.20) отличается от (1.19) заменой  $\tau \rightarrow \tilde{\tau}$  в поправочных членах, т.е. фактически представляет собой уравнение на  $\tilde{\tau}$  и эффективно учитывает члены более высокого порядка в теории возмущений, чем (1.19).

В [50] была измерена температурная зависимость интенсивности рассеяния в гомологическом ряду ЖК  $n\text{O}_4$ ,  $n = 1 - 8$ , в котором ширина нематической фазы меняется от  $\sim 40$  К ( $n = 2$ ) до  $\sim 2,5$  К ( $n = 7$ ). Была обнаружена корреляция между величиной отклонения  $I^{-1}(T)$  от линейного закона и шириной нематической фазы  $\tau_{\text{SN}}$ : чем уже ширина N-фазы, тем сильнее нелинейность  $I^{-1}(T)$  (рис. 4). Количественная обработка эксперимента, проведенная для ЖК 7O4, показала хорошее согласие с формулой (1.19). Совместная обработка данных по интенсивности рассеяния [58] и теплоемкости [41] в ЖК 8CB, проведенная в [51] по формулам (1.20) с варьируемыми параметрами  $T^*$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\tau_{\text{SN}}$ ,  $r_0$ , также показала согласие теории с опытом.

Интересны в связи с этим эксперименты [59] по измерению температурного хода интенсивности светорассеяния в смеси двух ЖК  $6\text{O}6\text{NO}_2$  и  $6\text{O}10$  с переменной концентрацией  $x$ . В этой системе при изменении  $x$  от 1,00 до 0,60 ширина N-фазы менялась от 7 К до нуля, что позволяло непрерывно изменять параметр  $\tau_{\text{SN}}$  от 0,006 до  $-0,02$ , проходя в окрестности тройной точки N — S<sub>A</sub> — I через нуль. Было получено хорошее согласие экспериментальных данных с первой формулой (1.20).

В то же время в [21] исследование интенсивности светорассеяния для гомологического ряда ЖК  $n\text{CB}$ ,



$n = 5 - 12$  при изменении ширины нематической фазы от  $\sim 11$  К ( $n = 5$ ) до  $\sim 1,7$  К ( $n = 9$ ) не показало явной корреляции между величиной отклонения  $I^{-1}(T)$  от линейного закона и шириной N-фазы  $\tau_{\text{SN}}$ , несмотря на имеющиеся значительные отклонения  $I^{-1}(T)$  от линейности.

### 1.3. Кинетика флуктуаций параметра порядка

При описании кинетики флуктуаций в изотропной фазе жидкого кристалла в качестве параметра порядка, как и раньше, будем выбирать флуктуирующую часть тензора диэлектрической проницаемости  $\delta\epsilon_{\alpha\beta}$ .

Де Женом была предложена система феноменологических уравнений, описывающих кинетику флуктуаций [9]

$$\begin{aligned} A'\tau\delta\dot{\epsilon}_{\alpha\beta} &= 2\mu\dot{u}_{\alpha\beta} + \nu\delta\dot{\epsilon}_{\alpha\beta}, \\ \sigma_{\alpha\beta} &= 2\eta\dot{u}_{\alpha\beta} + 2\mu\delta\dot{\epsilon}_{\alpha\beta}, \\ \rho\ddot{u}_{\alpha} &= \frac{\partial\sigma_{\alpha\beta}}{\partial r_{\beta}}; \end{aligned} \quad (1.21)$$

здесь  $\eta$  — коэффициент сдвиговой вязкости на нулевой частоте,  $\nu$  и  $\mu$  — феноменологические коэффициенты, имеющие размерность вязкости,  $u_{\alpha\beta} = (1/2)(\partial u_{\alpha}/\partial r_{\beta} + \partial u_{\beta}/\partial r_{\alpha})$  — тензор деформаций,  $\mathbf{u}$  — вектор смещения,  $\sigma_{\alpha\beta}$  — тензор напряжений. Система (1.21) описывает чисто поперечные движения и не включает в себя объемных членов. Величина  $\tau_r = \nu/A'\tau$  имеет смысл времени релаксации переменной  $\delta\epsilon_{\alpha\beta}$ , а  $2\mu^2/\nu$  представляет собой ориентационный вклад в сдвиговую вязкость.

Экспериментальное изучение кинетики параметра порядка в жидких кристаллах по спектрам деполаризованного рассеяния света, как это делается для обычных органических жидкостей, крайне сложно из-за диапазона частот, в котором лежат времена релаксации  $\tau_r$ . За 20—30 К от  $T_c$  эти частоты порядка нескольких десятков мегагерц [37] и их можно изучать с помощью однопроходных эталонов Фабри—Перо с расстоянием между зеркалами до 10 см. В качестве источника света необходимо использовать одночастотный лазер. По мере приближения к  $T_c$  значение частоты  $\nu_r = 1/2\pi\tau_r$  уменьшается до нескольких мегагерц, а в непосредственной близости от  $T_c$  она может быть порядка или меньше 1 МГц. В этом случае разрешающей силы обычных эталонов недостаточно и необходимо применять спектральные приборы с большим разрешением, например, конфокальные интерферометры Фабри—Перо с базой в несколько десятков сантиметров [27,36]. Дополнительные трудности в таких экспериментах связаны с нестабильностью излучения лазеров, которая в одночастотных ионных лазерах составляет 5—10 МГц/с. С другой стороны, этот диапазон частот несколько велик для спектроскопии оптического смещения из-за ограничений на временное разрешение радиотехнических элементов, используемых в стандартных корреляторах [60].

По-видимому, из-за экспериментальных сложностей данных о кинетике параметра порядка в нематических жидких кристаллах, полученных из спектров светорассеяния, гораздо меньше, чем в многочисленных работах по исследованию крыла линии Рэлея в обычных жидкостях. В непосредственной близости от  $T_c$  исследования были проведены в работах Стинстона и Литстера [27,36] в МББА. Было показано, что спектры  $I_N^V$  и  $I_H^V$ -компонент

идентичны и распределение интенсивности в них описывается лоренцевской линией. Оказалось, что экспериментальные данные удовлетворяют эмпирической зависимости  $\nu_r = (T^0 - 40, 58)^{1,33}$  МГц. После исключения температурной зависимости сдвиговой вязкости значения  $\nu_r$  хорошо аппроксимируются линейной функцией  $T - T_c$ . Гиерк и Флугар [37] подробно изучили спектр деполаризованного рассеяния в МББА и его растворах в четыреххлористом углероде с помощью конфокального интерферометра с областью дисперсии в 2 ГГц. Для чистого МББА измерения проведены не ближе, чем за 27 К от  $T_c$ , где  $\nu_r = 25 \pm 2$  МГц.

Важной экспериментальной задачей является проведение полного количественного сравнения теории де Жена с экспериментом. В результате можно определить характер релаксации сдвиговой вязкости  $\eta$  и исследовать поведение параметров  $\mu$  и  $\nu$ . В данном случае, наряду со спектрами светорассеяния, необходимо воспользоваться также данными других экспериментов. Это связано с тем, что в жидких кристаллах вблизи точки перехода  $I \rightarrow N$  отсутствует тонкая структура и распределение интенсивности в спектре близко к дисперсионному, поскольку  $1/\tau_r \ll \eta q_{\text{sc}}^2/\rho$ .

Дополнительную информацию содержит эффект Максвелла. В эксперименте по двойному лучепреломлению в потоке оптическая анизотропия возникает за счет градиента скорости деформации, поэтому первое уравнение системы (1.21) имеет вид

$$-A'\tau\delta\dot{\epsilon}_{\alpha\beta} = 2\mu\dot{u}_{\alpha\beta}. \quad (1.22)$$

Если скорость потока направить вдоль оси  $x$ , а градиент скорости по оси  $z$ , то оптическая анизотропия равна

$$\delta n = -\frac{\mu}{A'\tau\bar{n}} \frac{\partial u_x}{\partial z}, \quad (1.23)$$

где  $\delta n = \epsilon_a/2\bar{n}$  ( $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$  — длины главных осей тензора диэлектрической проницаемости  $\hat{\epsilon}$ ),  $\bar{n}$  — среднее значение показателя преломления.

Спектр рассеянного света в пределе  $qr_{\text{cj}} \ll 1$  имеет вид

$$\begin{aligned} I_N^V(\omega) &\sim \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\tau_r^{-1}}{\omega^2 + \tau_r^{-2}} \sin^2 \frac{\theta_{\text{sc}}}{2} + \right. \\ &\quad \left. \frac{\omega^2 + \left( \frac{q_{\text{sc}}^2 \eta}{\rho} \right)^2 (1 - R_r)}{\left( \frac{q_{\text{sc}}^2 \eta}{\rho \tau_r} - \omega^2 \right)^2 + \omega^2 \left[ \tau_r^{-1} + (1 - R_r) \frac{q_{\text{sc}}^2 \eta}{\rho} \right]^2} \cos^2 \frac{\theta_{\text{sc}}}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (1.24)$$

где  $R_r = 2\mu^2/\nu\eta$  — относительный вклад ориентаций в сдвиговую вязкость.

Наиболее полный анализ спектра деполаризованного рассеяния в МББА был проделан в работе [61]. Измерения проводились при помощи лазера с длиной волны  $\lambda = 5145$  Å мощностью 1 Вт при фиксированном угле рассеяния  $90^\circ$ . Рассеянное излучение регистрировалось интерферометром Фабри—Перо с областью дисперсии 7,4 ГГц. Измерения проводились в диапазоне температур 150—230 °С. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . На рис. 5 приведен спектр  $I_N^V$ -компоненты для четырех значений температур. Видно, что во всех спектрах наблюдается тонкая структура. Искажения, вносимые аппаратной функцией эталона,

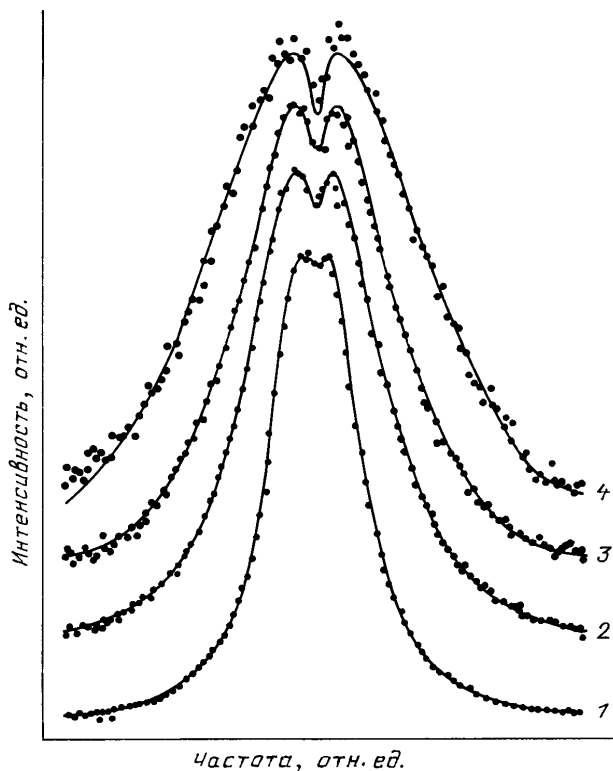


Рис. 5. Спектр  $I_N^V$ -компоненты в изотропной фазе МББА при разных температурах. 1 —  $T = 150^\circ\text{C}$ , 2 —  $T = 180^\circ\text{C}$ , 3 —  $T = 210^\circ\text{C}$ , 4 —  $T = 230^\circ\text{C}$  в произвольных масштабах. Сплошные линии соответствуют описанию по формуле (1.24) с использованием  $\tau_r$ ,  $q_{sc}^2\eta/\rho$  и  $R_r$  в качестве подгоночных параметров [61]

были исключены с помощью процедуры деконволюции, описанной в работе [62]. Из полученных спектров определялись величины  $R_r$ ,  $q_{sc}^2\eta/\rho$  и  $\tau_r$ . В пределах точности опыта  $R_r = 0,36 \pm 0,02$  и в измеренном диапазоне температур  $R_r$  не меняется. На основании этого экспериментального факта было сделано предположение, что  $R_r$  остается неизменным вплоть до температуры перехода  $T_c$ , которая для данного образца МББА равнялась  $45^\circ\text{C}$ .

Значение отношения  $\nu_r/A'$  было определено по температурной зависимости  $\tau_r$ . С этой целью данные работ [37,61] по полуширине контура  $I_N^V$ -компоненты были экстраполированы к точке перехода  $I \rightarrow N$ . Для значения  $A'$  было использовано эмпирическое выражение, которое для окрестности точки перехода дает  $A' = 75,4$  Дж см $^{-3}$ , что более чем в два раза превышает полученное экспериментальное значение  $A' = 32,6$  Дж см $^{-3}$  из измерения интегральной интенсивности рассеянного света.

В результате были вычислены параметры  $\nu$  и  $\mu$  для нескольких температур вблизи точки перехода  $I \rightarrow N$ . Поскольку заранее предполагалось, что  $R_r$  не зависит от температуры, то релаксирующая часть вязкости  $\Delta\eta = 2\mu^2/\nu$  оставалась постоянной при приближении к точке перехода  $T_c$  и была порядка 6 сПз.

При постановке эксперимента в работе [63] по изучению кинетики флуктуаций параметра порядка основной задачей было проведение экспериментов в непосредственной близости от  $T_c$ . Это позволяет избежать различного рода предположений о зависимости от температуры параметров феноменологической теории.

Поскольку вблизи  $T_c$  отсутствует тонкая структура в  $I_N^V$ -компоненте рассеянного света, то были привлечены данные по константе Максвелла  $M$ . Измерения проводи-

лись для двух жидких кристаллов МББА и БМОАБ. Температурное поведение времени релаксации было изучено на установке, в которой спектральным прибором является трехпроходной интерферометр Фабри—Перо. Температурный интервал, в котором проводились измерения, ограничивался нестабильностью излучения лазера по частоте. В МББА ближайшая по температуре точка от  $T_c$ , в которой проводились измерения, была на расстоянии  $T - T_c = 7$  К, в БМОАБ этот промежуток уменьшался до  $T - T_c = 5$  К. Измеренные времена релаксации аппроксимировались выражением

$$\tau_r = J_0(T - T^*)^{-1} e^{T/T_r},$$

где в МББА —  $J_0 = 4,99 \cdot 10^{-12}$  с К,  $T_r = 3750$  К, а в БМОАБ —  $J_0 = 4,06 \cdot 10^{-13}$  с К,  $T_r = 4700$  К.

Как и в случае константы Максвелла, так и при аппроксимации температурной зависимости  $\tau_r$  предполагалось, что  $T^*$  не сильно отличается от значения, полученного по интегральной интенсивности светорассеяния.

Используя экспериментальные данные для  $\tau_r$  и  $M$ , были вычислены коэффициенты  $\mu$  и  $\nu$ . Оказалось, что величина  $\Delta\eta$ , как и предполагалось в [61], слабо зависит от температуры, в то время как характерная частота этого вклада меняется практически критическим образом. Что касается численного значения  $\Delta\eta$ , то оно для МББА примерно равно 3,5 сП, т.е. в два раза меньше, чем в [61].

Наконец, важно подчеркнуть, что  $\Delta\eta = 2\mu^2/\nu$ , естественно, не зависит от выбора параметра порядка, хотя коэффициенты  $\mu$  и  $\nu$  целиком определяются этим выбором.

Формально нематик в изотропной фазе представляет собой обычную органическую жидкость. Рассеяние света в таких системах происходит как на скалярных флуктуациях плотности, так и на тензорных флуктуациях анизотропии. Однако близость к упорядоченной фазе ЖК приводит к тому, что преобладающими здесь являются тензорные флуктуации, почти целиком определяющие рассеяние света системой. Интегральная интенсивность рассеяния в изотропной фазе НЖК изучена очень подробно и для нее имеется хорошее согласие между теорией и экспериментом. Что касается спектрального состава рассеянного света, то он хорошо исследован только далеко от точки фазового перехода. В близкой окрестности  $T_c$  надежных результатов мало из-за описанных в п. 1.3 экспериментальных трудностей. Усовершенствование техники корреляционной спектроскопии позволяет надеяться в ближайшем будущем на значительный прогресс в этой области.

Что касается критического поведения флуктуаций в I-фазе, то к настоящему времени имеются по меньшей мере два альтернативных подхода, успешно описывающих экспериментально наблюдаемые зависимости  $\chi(T)$  и  $C_p(T)$  в изотропной фазе НЖК, — модель взаимодействия нематических флуктуаций и модель взаимодействия нематических и смектических флуктуаций. Видимо, для НЖК с широкой нематической фазой работает первый механизм, а с узкой — второй. Разделение этих двух эффектов достаточно сложно, поскольку температурные зависимости (1.15)—(1.17) и (1.19), (1.20) схожи между собой. Очевидно, для прояснения ситуации требуется включать в совместную обработку большее

число различных независимых экспериментов, например, дополнительно данные по  $r_c(T)$  в I-фазе;  $T_c$ ,  $Q$ ,  $C_p(T)$ ,  $\chi(T)$ ,  $r_c(T)$  в N-фазе. При этом в N-фазе необходимо принимать во внимание соответствующие флуктуационные поправки.

## 2. Упорядоченная фаза нематиков

### 2.1. Флуктуации параметра порядка в упорядоченной фазе НЖК

Обычно при исследовании флуктуаций в упорядоченной фазе НЖК ограничиваются рассмотрением флуктуаций директора  $\delta \mathbf{n} = \mathbf{n} - \mathbf{n}^0$  [9,10]. Для описания искаженного состояния НЖК при этом используется континуальная теория Озеена—Франка, оперирующая полем директоров  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ . Соответствующий потенциал  $\Phi$  — энергия Франка имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [K_{11}(\text{div } \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n})^2 - \chi_a(\mathbf{n}\mathbf{H})^2], \quad (2.1)$$

где  $K_{jj}$ ,  $j = 1 - 3$  — модули Франка,  $\chi_a$  — анизотропия магнитной восприимчивости,  $\mathbf{H}$  — напряженность магнитного поля. Для малых  $\delta \mathbf{n}$  флуктуации можно считать поперечными по отношению к директору,  $\delta \mathbf{n} \approx \delta \mathbf{n}_\perp$ . При  $\chi_a > 0$ , когда  $\mathbf{n}^0 \parallel \mathbf{H}$ , средний квадрат их фурье-компонент равен [9]

$$\langle |\delta n_{j,\mathbf{q}}|^2 \rangle = V k_B T (q_\perp^2 K_{jj} + q_\parallel^2 K_{33} + \chi_a H^2)^{-1}, \quad (2.2)$$

где

$$\delta \mathbf{n}_{\perp,\mathbf{q}} = \delta n_{1,\mathbf{q}} \mathbf{e}_1(\mathbf{q}_\perp) + \delta n_{2,\mathbf{q}} \mathbf{e}_2(\mathbf{q}_\perp), \\ \mathbf{e}_1(\mathbf{q}_\perp) = \mathbf{q}_\perp / q_\perp, \quad \mathbf{e}_2(\mathbf{q}_\perp) = \mathbf{n}^0 \times \mathbf{e}_1(\mathbf{q}_\perp), \quad j = 1, 2; \quad (2.3)$$

здесь  $\mathbf{q}_\parallel$  и  $\mathbf{q}_\perp$  — компоненты волнового вектора  $\mathbf{q}$  вдоль и поперек  $\mathbf{n}^0$ .

Эти флуктуации аномально велики и в отсутствие внешнего поля при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  фурье-компоненты  $\delta n_{j,\mathbf{q}}$  неограниченно возрастают. Однако интегралы по  $d^3\mathbf{q}$ , определяющие средний квадрат флуктуаций в  $\mathbf{r}$ -пространстве, остаются конечными [18]. Типичные значения параметров НЖК  $\chi_a \sim 10^{-7}$ ,  $K_{jj} \sim 10^{-6}$  дин,  $H \leq 10^3$  Э [9]. Поэтому для характерных оптических значений волнового вектора  $q \sim k_0 = \omega/c \sim 10^5$  см $^{-1}$  имеем малый параметр  $\Delta = \chi_a H^2 / k_0^2 K_{jj} \leq 10^{-5}$  и "полевым" членом  $\chi_a H^2$  в (2.2) можно пренебречь.

Теории Озеена—Франка соответствует тензорный параметр порядка  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ , который в каждой точке  $\mathbf{r}$  описывается формулой (B.3), с  $S_0 = \text{const}$  и директором  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ . Это подразумевает сохранение одноосности и степени упорядоченности системы  $S_0$  при флуктуациях. Если кроме флуктуаций директора интересоваться также локальными изменениями  $S_0$  и возникновением локальной двухосности, то описание искаженного состояния НЖК необходимо проводить в терминах тензорного параметра порядка  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  [25,24]. В одноосной фазе с равновесным директором  $\mathbf{n}^0$  для флуктуаций тензорного параметра порядка  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  удобно использовать параметризацию, предложенную в [24]

$$\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \varphi_{\alpha\beta}^{\perp(1)}(\mathbf{r}) + \varphi_{\alpha\beta}^{\perp(2)}(\mathbf{r}) + \varphi_{\alpha\beta}^{\parallel}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

где

$$\varphi_{\alpha\beta}^{\perp(1)}(\mathbf{r}) = \xi_1(\mathbf{r})(n_\alpha^0 e_{1\beta} + n_\beta^0 e_{1\alpha}) + \xi_2(\mathbf{r})(n_\alpha^0 e_{2\beta} + n_\beta^0 e_{2\alpha}), \\ \varphi_{\alpha\beta}^{\perp(2)}(\mathbf{r}) = \xi_3(\mathbf{r})(e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) + \xi_4(\mathbf{r})(e_{1\alpha} e_{1\beta} - e_{2\beta} e_{2\alpha}), \\ \varphi_{\alpha\beta}^{\parallel}(\mathbf{r}) = \sqrt{3} \xi_5(\mathbf{r}) \left( n_\alpha^0 n_\beta^0 - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right); \quad (2.5)$$

здесь  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{n}^0$  — ортогональная тройка единичных векторов. Тензоры  $\varphi_{\alpha\beta}^{\perp(1)}, \varphi_{\alpha\beta}^{\perp(2)}, \varphi_{\alpha\beta}^{\parallel}$  определены в (2.2) инвариантно в том смысле, что при любом другом выборе вспомогательных осей  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  для фиксированного  $\mathbf{n}^0$  каждый из этих тензоров сохраняется — меняются лишь пары переменных  $\xi_{1,2}$  и  $\xi_{3,4}$ . По терминологии [24] моды  $\xi_{1,2}$  называются поперечными одноосными,  $\xi_{3,4}$  — поперечными двухосными, а  $\xi_5$  — продольной. Величины  $\xi_1/S_0$  и  $\xi_2/S_0$  имеют смысл проекций вектора флуктуаций директора  $\delta \mathbf{n}$  на оси  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$ :

$$\delta n_\perp(\mathbf{r}) = [\xi_1(\mathbf{r})\mathbf{e}_1 + \xi_2(\mathbf{r})\mathbf{e}_2]/S_0. \quad (2.6)$$

Обычно подразумевается, что флуктуации происходят спонтанно — за счет хаотического теплового движения молекул системы. Таковы, например, флуктуации плотности или анизотропии в изотропной среде, такое же происхождение могут иметь и все введенные типы флуктуаций  $\xi_j$ ,  $j = 1 - 5$  в упорядоченной и изотропной фазе. Однако в упорядоченной фазе специфические симметричные свойства НЖК — вырожденность его непрерывной группы симметрии приводят к возможности еще одного механизма образования флуктуаций  $\xi_{3,4,5}$  за счет крупномасштабных флуктуаций директора [24,23]. Чтобы это показать, рассмотрим изменение тензора  $S_{\alpha\beta}$  при произвольном конечном, а не бесконечно малом, повороте директора  $\mathbf{n}^0$ ,

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^0 + \delta \mathbf{n} = \mathbf{n}^0(1 + \delta n_\parallel) + (\xi_1/S_0)\mathbf{e}_1 + (\xi_2/S_0)\mathbf{e}_2, \quad (2.6a)$$

где  $\delta n_\parallel = \mathbf{n}^0 \delta \mathbf{n}$ . Учитывая сохранение длины  $\mathbf{n}^2 = (\mathbf{n}^0)^2 = 1$  ("принцип сохранения модуля" [7])

$$2\delta n_\parallel + \delta n_\parallel^2 + (\xi_1^2 + \xi_2^2)S_0^{-1} = 0, \quad (2.7)$$

получаем, что флуктуация параметра порядка при этом повороте равна

$$\tilde{\varphi}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = S_0 \left( n_\alpha(\mathbf{r})n_\beta(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) - S_{\alpha\beta}^0 = \\ = \varphi_{\alpha\beta}^{\perp(1)}(\mathbf{r})(1 + \delta n_\parallel) + \tilde{\xi}_3(\mathbf{r})(e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) + \\ + \tilde{\xi}_4(\mathbf{r})(e_{1\alpha} e_{1\beta} - e_{2\beta} e_{2\alpha}) + \sqrt{3} \tilde{\xi}_5(\mathbf{r}) \left( n_\alpha^0 n_\beta^0 - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (2.8)$$

где

$$\tilde{\xi}_3(\mathbf{r}) = \xi_1(\mathbf{r})\xi_2(\mathbf{r})/S_0, \\ \tilde{\xi}_4(\mathbf{r}) = (\xi_1^2(\mathbf{r}) - \xi_2^2(\mathbf{r}))/2S_0, \\ \tilde{\xi}_5(\mathbf{r}) = -\sqrt{3}(\xi_1^2(\mathbf{r}) + \xi_2^2(\mathbf{r}))/2S_0. \quad (2.9)$$

Таким образом, во втором порядке по  $\xi_{1,2}$  флуктуации директора порождают продольные  $\tilde{\xi}_5$  и двухосные  $\tilde{\xi}_{3,4}$

флуктуаций. Возникновение неклассических продольных флуктуаций  $\xi_5$  этой природы связано с тем, что локальные отклонения директора приводят к уменьшению средней степени упорядоченности системы вдоль  $\mathbf{n}^0$ . Появление неклассических двухосных флуктуаций  $\xi_{3,4}$  легко понять на примере одноосного эллипсоида: при отклонении его оси от  $\mathbf{n}^0$  сечение в плоскости ортогональной  $\mathbf{n}^0$  становится некруговым.

Для вычисления корреляционной функции спонтанных флуктуаций  $\xi_j$  необходимо иметь соответствующее выражение для флуктуационного вклада в термодинамический потенциал НЖК  $\delta\Phi$ . В силу симметрии НЖК относительно отражения осей координат  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  вклад в  $\Phi$  дадут лишь инварианты типа (B.10), (B.11).

Плотность однородной части потенциала  $\Phi_0$ , определяемую инвариантами типа (B.10), удобно в силу (B.13) рассматривать как функцию  $\Phi(x, y)$  двух независимых инвариантов параметра порядка  $S_{\alpha\beta}$ :  $x = \text{Sp } \hat{S}^2$ ,  $y = \text{Sp } \hat{S}^3$ ,  $x^3 \leq 6y^2$  [24]. Учитывая взаимодействие с внешним полем  $H$  в низшем порядке по  $\hat{S}$ , имеем

$$\Phi_0 = \Phi(x, y) - (\chi_a S_{\alpha\beta} H_\alpha H_\beta / 2S_0). \quad (2.10)$$

Для случая  $\chi_a > 0$ , когда  $\mathbf{n}^0 \parallel \mathbf{H}$ , из условия равновесия

$$2S_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial x} + S_0^2 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} = \frac{1}{2S_0} \chi_a H^2, \quad (2.11)$$

являющегося следствием одноосности НЖК, имеем

$$\delta\Phi_0^{(N)} = \frac{1}{2} [A_H(\xi_1^2 + \xi_2^2) + \tilde{A}_\perp(\xi_3^2 + \xi_4^2) + \tilde{A}_\parallel \xi_5^2], \quad (2.12)$$

где

$$\begin{aligned} A_H &= \chi_a H^2 S_0^{-2}, \quad \tilde{A}_\perp = A_\perp - 2A_H, \\ \tilde{A}_\parallel &= A_\parallel + 2A_H, \quad A_\perp = 12 \frac{\partial \Phi_0}{\partial x}, \\ A_\parallel &= 3 \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial S^2} = 4 \left( -\frac{\partial \Phi_0}{\partial x} + \frac{4}{3} S_0^2 \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{4}{3} S_0^3 \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x \partial y} + \frac{1}{3} S_0^3 \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial y^2} \right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Все производные в (2.12) вычисляются при условии  $x^3 = 6y^2$  [24,23]. Условиями устойчивости упорядоченной фазы являются неравенства  $\tilde{A}_\perp \geq 0$ ,  $\tilde{A}_\parallel \geq 0$ .

В случае  $\chi_a < 0$ , как показывает анализ, аналогичный (2.10)–(2.13), состояние НЖК с  $\mathbf{n}^0 \perp \mathbf{H}$ , минимизирующее энергию Франка (2.1), оказывается нестабильным по отношению к двухосным флуктуациям  $\xi_{3,4}$ . В результате при  $\chi_a < 0$  в НЖК должна возникать слабая двухосность, пропорциональная  $\chi_a H^2$ .

Неоднородную часть  $\Phi$  можно построить из инвариантов типа (B.11), образовав всевозможные свертки из двух тензоров  $\nabla_\alpha \phi_{\beta\gamma}$  и четного числа векторов  $\mathbf{n}^0$ . Существуют 11 таких инвариантов. В результате для флуктуационного вклада в термодинамический потенциал НЖК мод  $\xi_{1,q}, \dots, \xi_{5,q}$  с данным волновым вектором  $\mathbf{q}$  в гауссовом приближении имеем [23]

$$\begin{aligned} \delta\Phi^{(N)} &= \frac{1}{2V} [\mathcal{K}_1 \xi_1^2 + \mathcal{K}_2 \xi_2^2 + C_\perp (\xi_3^2 + \xi_4^2) + C_\parallel \xi_5^2 + \\ &\quad + 2\mathcal{D}(\xi_1 \xi_4 + \xi_2 \xi_3) + 2\mathcal{H} \xi_1 \xi_5 + 2\mathcal{F} \xi_4 \xi_5], \end{aligned} \quad (2.14)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_j &= S_0^{-2} (q_\perp^2 K_{jj} + q_\parallel^2 K_{33} + \chi_a H^2), \quad j = 1, 2, \\ C_\perp &= \tilde{A}_\perp + q^2 (b_\perp + c_\perp \cos^2 \psi), \\ C_\parallel &= \tilde{A}_\parallel + q^2 (b_\parallel + c_\parallel \cos^2 \psi), \\ \mathcal{D} &= q^2 d \sin 2\psi, \quad \mathcal{H} = q^2 h \sin 2\psi, \quad \mathcal{F} = q^2 f \sin^2 \psi; \end{aligned} \quad (2.15)$$

здесь  $b_{\perp, \parallel}$ ,  $c_{\perp, \parallel}$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $h$  — независимые коэффициенты,  $\psi$  — угол между  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{n}^0$ . Формула (2.14) относится к выбору вспомогательных осей  $e_1, e_2$  в (2.5) согласно (2.3). В (2.14) подразумеваются обозначения типа  $\xi_j^2 = \xi_{j,q} \xi_{j,q}^*$ ,  $2\xi_j \xi_i = \xi_{j,q} \xi_{i,q}^* + \xi_{j,q}^* \xi_{i,q}$ , где \* обозначает комплексное сопряжение.

В случае не очень сильных полей  $H$  выраженную температурную зависимость в (2.14) могут иметь лишь коэффициенты  $\tilde{A}_{\perp, \parallel}$ . При слабом переходе первого рода  $I \rightarrow N$  среди мод  $\xi_j$  единственной, имеющей критическое поведение, является мода  $\xi_5$ . Переход второго рода  $N \rightarrow N_2$  характеризуется критическим поведением мод  $\xi_3$  и  $\xi_4$ , а переход в области трикритической точки  $I - N - N_2$  — критическим поведением как  $\xi_{3,4}$ , так и  $\xi_5$ . Интересно отметить, что при достаточно сильных полях  $H$ , как следует из (2.13),  $\tilde{A}_\perp$  может обратиться в 0 и, следовательно, должен наблюдаться переход в двухосную фазу с критическим поведением мод  $\xi_{3,4}$ .

В обычной модели Ландау—де Жена (1.1) с  $E = D_1 = D_2 = 0$ ,  $C > 0$ ,  $H = 0$  имеется переход первого рода  $I \rightarrow N$ . В ней  $T_c = T^* [1 + (B^2/27A'C)]$ , а температура потери устойчивости N-фазы  $T^{**} = T^* [1 + (B^2/24A'C)]$ . Коэффициенты  $A_\perp$  и  $A_\parallel$  при этом имеют в окрестности  $T^{**}$  вид

$$\begin{aligned} A_\parallel(T) &= \frac{2}{3} B \left( \frac{3A'}{2C} \right)^{1/2} \left( \frac{T^{**} - T}{T^{**}} \right)^{1/2} + 4A' \frac{T^{**} - T}{T^{**}}, \\ A_\perp(T^{**}) &= B^2/2C > 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Обратим внимание на тождество  $T_c - T^* = 8(T^{**} - T_c)$ , т.е. такая модель предсказывает, что  $T^{**}$  находится к  $T_c$  значительно ближе, чем  $T^*$ , и наблюдение критических явлений со стороны нематической фазы могли бы представлять интерес.

Величина

$$\delta\Phi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{2V} (\mathcal{K}_1 |\xi_{1,q}|^2 + \mathcal{K}_2 |\xi_{2,q}|^2) \quad (2.17)$$

в (2.14) есть флуктуационный аналог энергии Франка (2.1).

Отметим, что данный метод построения упругой энергии искажения позволяет сделать некоторые заключения общего характера о поведении модулей Франка  $K_{jj}$  как функций  $S_0$ , следующие из общих симметричных соображений. В частности,

$$\begin{aligned} K_{11} &= k_1 S_0^2 + k_2 S_0^3 + \dots, \\ K_{22} &= k_3 S_0^2 + k_4 S_0^3 + \dots, \\ K_{33} &= k_1 S_0^2 + k_5 S_0^3 + \dots, \end{aligned} \quad (2.18)$$

где  $k_1, \dots, k_5$  — const, т.е.  $K_{11} - K_{33} \sim S_0^3 + \dots$ .

Если считать члены, содержащие  $q^2$  в (2.15) малыми по сравнению с постоянными  $\tilde{A}_\perp$  и  $\tilde{A}_\parallel$ , то с точностью до членов второго порядка по  $q$  для квадратичных корреляторов флуктуаций  $\xi_{1,q}, \dots, \xi_{5,q}$  из (2.14) следует

$$\begin{aligned}
\langle \xi_j^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= k_B T S_0^2 (q_{\perp}^2 K_{jj} + q_{\parallel}^2 K_{33} + \chi_a H^2)^{-1}, \quad j = 1, 2, \\
\langle \xi_3^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= k_B T [\tilde{A}_{\perp} + q^2 (b_{\perp} + c_{\perp} \cos^2 \psi - \\
&\quad - q^2 d^2 \sin^2 2\psi \cdot \mathcal{K}_2^{-1})]^{-1}, \\
\langle \xi_4^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= k_B T [\tilde{A}_{\perp} + q^2 (b_{\perp} + c_{\perp} \cos^2 \psi - \\
&\quad - q^2 d^2 \sin^2 2\psi \cdot \mathcal{K}_1^{-1})]^{-1}, \\
\langle \xi_5^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= k_B T [\tilde{A}_{\parallel} + q^2 (b_{\parallel} + c_{\parallel} \cos^2 \psi - \\
&\quad - q^2 d^2 \sin^2 2\psi \cdot \mathcal{K}_1^{-1})]^{-1}.
\end{aligned} \quad (2.19)$$

Обратим внимание на то, что флуктуации  $\langle \xi_1^2 \rangle$  и  $\langle \xi_2^2 \rangle$  в этом приближении совпадают с известными результатами де Жена (2.2) [9].

Корреляторы неклассических величин  $\langle \xi_3^2 \rangle_{\mathbf{q}}$ ,  $\langle \xi_4^2 \rangle_{\mathbf{q}}$ ,  $\langle \xi_5^2 \rangle_{\mathbf{q}}$ ,  $\langle \xi_4 \xi_5 \rangle_{\mathbf{q}}$  имеют при  $H = 0$  сингулярный характер  $\sim q^{-1}$ . В частности,

$$\begin{aligned}
\langle \xi_4^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= \frac{1}{3} \langle \xi_5^2 \rangle_{\mathbf{q}} = \frac{(k_B T)^2 S_0}{16 q K_{33}^{1/2}} (K_{11}^{-1} K_1^{-1/2}(\psi) + K_{22}^{-1} K_2^{-1/2}(\psi)), \\
\langle \xi_4 \xi_5 \rangle_{\mathbf{q}} &= \sqrt{3} \frac{(k_B T)^2 S_0}{16 q K_{33}^{1/2}} (K_{22}^{-1} K_2^{-1/2}(\psi) - K_{11}^{-1} K_1^{-1/2}(\psi));
\end{aligned} \quad (2.20)$$

здесь  $K_j(\psi) = K_{jj} \cos^2 \psi + K_{33} \sin^2 \psi$ . Из формул (2.19), (2.20) нетрудно найти корреляционную функцию  $G_{\alpha\beta\gamma\rho}(\mathbf{q})$  в N-фазе. В частности, при учете лишь флуктуаций директора

$$G_{\alpha\beta\gamma\rho}(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^2 \langle \xi_j^2 \rangle_{\mathbf{q}} (e_{j\alpha} n_{\beta}^0 + e_{j\beta} n_{\alpha}^0) (e_{j\gamma} n_{\rho}^0 + e_{j\rho} n_{\gamma}^0). \quad (2.21)$$

Полное выражение  $G_{\alpha\beta\gamma\rho}$  с учетом всех мод  $\xi_j$ ,  $\tilde{\xi}_j$  приведено в [23].

## 2.2. Флуктуации в двухосных НЖК

Помимо изотропной и одноосной нематической фаз в НЖК существует и двухосная фаза. Экспериментально она была впервые обнаружена в лиотропных НЖК [64]. Теоретические исследования этой фазы и соответствующих фазовых переходов проводились и для решеточных моделей [65,66], теории среднего поля типа Майера—Заупе [67], теории Ландау [66,52]. В работе [68] был построен аналог энергии Франка для N<sub>2</sub>-фазы, а в работах [69] — ее гидродинамика. Флуктуации в этой фазе рассматривались в [70] — в рамках теории Ландау и в [71] — с общей симметричной точки зрения.

Соответствующий аналог формулы (B.3) для равновесного значения параметра порядка  $\hat{S}^0$  в этом случае имеет вид [9,52]

$$S_{\alpha\beta}^0 = S_1 n_{\alpha}^0 n_{\beta}^0 + S_2 m_{\alpha}^0 m_{\beta}^0 - \frac{1}{3} (S_1 + S_2) \delta_{\alpha\beta}; \quad (2.22)$$

здесь  $\mathbf{n}^0$  и  $\mathbf{m}^0$  — единичные взаимно ортогональные векторы,  $S_1 \neq 0$ ,  $S_2 \neq 0$ ,  $S_1 \neq S_2$ . Выражение (2.22) соответствует выбору в (B.1)  $\mathbf{n}^0 = \mathbf{e}_1^0$ ,  $\mathbf{m}^0 = \mathbf{e}_2^0$ ,  $S_1 = 2s_1^0 + s_2^0$ ,  $S_2 = s_1^0 + 2s_2^0$ . В двухосной фазе, описываемой параметром порядка (2.22), флуктуационный тензор  $\varphi_{\alpha\beta}$  удобно представить в виде (2.4), используя параметризацию

$$\begin{aligned}
\varphi_{\alpha\beta}^{\perp(1)}(\mathbf{r}) &= \xi_1(\mathbf{r})(m_{\alpha}^0 e_{\beta}^0 + m_{\beta}^0 e_{\alpha}^0) + \xi_2(\mathbf{r})(n_{\alpha}^0 e_{\beta}^0 + n_{\beta}^0 e_{\alpha}^0) + \\
&\quad + \xi_3(\mathbf{r})(n_{\alpha}^0 m_{\beta}^0 + n_{\beta}^0 m_{\alpha}^0), \\
\varphi_{\alpha\beta}^{\perp(2)}(\mathbf{r}) &= \xi_4(\mathbf{r})[(2S_2 - S_1)n_{\alpha}^0 n_{\beta}^0 + (S_2 - 2S_1)m_{\alpha}^0 m_{\beta}^0 + \\
&\quad + (S_1 - S_2)\delta_{\alpha\beta}], \\
\varphi_{\alpha\beta}^{\parallel}(\mathbf{r}) &= \xi_5(\mathbf{r})S_{\alpha\beta}^0;
\end{aligned} \quad (2.23)$$

здесь  $\mathbf{e}^0 = \mathbf{m}^0 \times \mathbf{n}^0$  — единичный вектор, ортогональный  $\mathbf{n}^0$  и  $\mathbf{m}^0$ .

Отметим, что флуктуациям  $\varphi_{\alpha\beta}^{\perp(1)}$  соответствует бесконечно малый поворот тензора  $S_{\alpha\beta}^0$ . В этом смысле их можно рассматривать как флуктуации директоров  $\mathbf{n}^0$  и  $\mathbf{m}^0$ . Здесь надо подчеркнуть, однако, что величины  $\mathbf{n}^0$  и  $\mathbf{m}^0$  не являются независимыми, так как они связаны условием ортогональности  $\mathbf{n}^0 \mathbf{m}^0 = 0$ . Как и в одноосном НЖК — это наиболее сильные флуктуации в пределе  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , поскольку однородные вращения НЖК как целого не требуют затрат энергии.

Аналогично случаю одноосной фазы флуктуации этого типа  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  во втором порядке вносят вклад в остальные моды  $\xi_4$ ,  $\xi_5$  за счет принципа сохранения модуля:

$$\begin{aligned}
\tilde{\xi}_4 &= \left( \xi_1^2 \frac{S_1 + S_2}{S_2 - S_1} + \xi_2^2 \frac{S_1 - 2S_2}{S_1} + \xi_3^2 \frac{2S_1 - S_2}{S_2} \right) \times \\
&\quad \times [2(S_1^2 - S_1 S_2 + S_2^2)]^{-1}, \\
\tilde{\xi}_5 &= -3(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2)/2(S_1^2 - S_1 S_2 + S_2^2).
\end{aligned} \quad (2.24)$$

При рассмотрении плотности однородной части энергии искажения двухосного НЖК  $\Phi_0(x, y)$  ( $x = \text{Sp } \hat{S}^2$ ,  $y = \text{Sp } \hat{S}^3$ ) следует учесть, что условия равновесия имеют в этом случае вид (при  $H = 0$ )

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} = 0. \quad (2.25)$$

С точностью до членов порядка  $\hat{\varphi}^2$  имеем

$$\delta \Phi_0^{(N_2)} = A_{44} \xi_4^2 + 2A_{45} \xi_4 \xi_5 + A_{55} \xi_5^2, \quad (2.26)$$

где  $A_{44}$ ,  $A_{45}$ ,  $A_{55}$  — постоянные,  $A_{44} > 0$ ,  $D = A_{44} A_{55} - A_{45}^2 > 0$ .

Неоднородную часть флуктуационного вклада в энергию искажения двухосного НЖК можно построить, составляя всевозможные инварианты из векторов  $\mathbf{m}^0$ ,  $\mathbf{n}^0$  и двух тензоров  $\nabla_{\alpha} \varphi_{\beta\gamma}$ . Таких инвариантов оказывается 37. При этом некоторые инварианты являются зависимыми между собой в силу условия ортогональности  $\mathbf{m}^0 \mathbf{n}^0 = 0$ . В результате полное выражение для энергии искажения  $\delta \Phi^{(N_2)}$  с учетом всех мод  $\xi_1, \dots, \xi_5$  содержит 27 феноменологических коэффициентов.

Вклад в термодинамический потенциал двухосного НЖК, связанный с основными голдстоуновскими модами  $\xi_{1,\mathbf{q}}$ ,  $\xi_{2,\mathbf{q}}$ ,  $\xi_{2,\mathbf{q}}$  содержит 12 упругих модулей (ср. с [68]):

$$\delta \Phi^{(N_2)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \frac{1}{2V} \sum_{i,j=1}^3 \mathcal{K}_{ij} \xi_i \xi_j, \quad (2.27)$$

где

$$\begin{aligned} K_{ii} &= q^2 (K_{ii}^{(1)} \cos^2 \psi_1 + K_{ii}^{(2)} \cos^2 \psi_2 + K_{ii}^{(3)} \cos^2 \psi_3), \\ K_{ij} &= 2q^2 K_{ij} \cos \psi_i \cdot \cos \psi_j, \quad i \neq j; \end{aligned} \quad (2.28)$$

здесь  $\psi_i$ ,  $i = 1 - 3$ , — углы, образованные волновым вектором  $\mathbf{q}$  с осями  $\mathbf{n}^0$ ,  $\mathbf{m}^0$ ,  $\mathbf{e}^0$  соответственно. Флуктуации мод  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  имеют голдстоуновский характер  $\langle \xi_i^2 \rangle_{\mathbf{q}} \sim q^{-2}$ ,  $\langle \xi_i \xi_j \rangle_{\mathbf{q}} \sim q^{-2}$ ,  $i, j = 1 - 3$ .

Что касается корреляторов более слабых классических флуктуаций типа  $\xi_4$ ,  $\xi_5$ , то они допускают предел  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , и при  $\mathbf{q} = 0$  равны

$$\begin{aligned} \langle \xi_4^2 \rangle &= k_B T A_{44} / D, \quad \langle \xi_5^2 \rangle = k_B T A_{55} / D, \\ \langle \xi_4 \xi_5^* \rangle &= k_B T A_{45} / D. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Мода  $\xi_4$  ведет себя критическим образом при переходе в N-фазу, а все корреляторы  $\langle \xi_4^2 \rangle$ ,  $\langle \xi_5^2 \rangle$ ,  $\langle \xi_4 \xi_5 \rangle$  расходятся при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  в области трикритической точки  $N_2 - N - I$ .

Корреляторы неклассических флуктуаций  $\xi_4$ ,  $\xi_5$  имеют, как и в одноосной фазе, сингулярный характер  $\sim q^{-1}$ .

### 2.3. Рассеяние света в упорядоченной фазе одноосного НЖК

Одна из основных проблем при теоретическом описании рассеяния света в упорядоченной фазе НЖК связана с тем, что по своим оптическим свойствам эта фаза представляет собой анизотропный кристалл. В одноосных НЖК, которыми мы ограничимся в этом разделе, равновесный тензор диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^0 = \varepsilon_{\perp} \delta_{\alpha\beta} + \varepsilon_a n_{\alpha}^0 n_{\beta}^0, \quad (2.31)$$

где  $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ ;  $\varepsilon_{\parallel}$ ,  $\varepsilon_{\perp}$  — диэлектрические проницаемости соответственно вдоль и поперек  $\mathbf{n}^0$ . Поскольку оптическая анизотропия большинства НЖК не мала (на оптической частоте  $\varepsilon_a / \varepsilon_{\perp}$  достигает 0,3 и более [14]), то в любой теории распространения и рассеяния света в НЖК, претендующий на возможность количественного сравнения с опытом, учет анизотропии является необходимым.

Последовательное построение общей теории рассеяния света в анизотропных средах было проведено Лаксом и Нельсоном [72—74]. Основные ее результаты сводятся к следующему. Функция Грина электромагнитного поля в одноосной среде в  $\mathbf{q}$ ,  $\omega$ -представлении имеет вид [72]

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{k_{(j)}^2}{k^2 - k_{(j)}^2 - i0} \frac{e_{\alpha}^{(j)} e_{\beta}^{(j)}}{(\mathbf{e}^{(j)}, \hat{\varepsilon}^0 \mathbf{e}^{(j)})}, \quad (2.32)$$

где  $\mathbf{e}^{(j)}$  — векторы поляризаций нормальных волн в среде ( $\mathbf{e}^{(1)}$  — обыкновенная волна (0),  $\mathbf{e}^{(2)}$  — необыкновенная (е), а  $\mathbf{e}^{(3)}$  — продольная),  $k_{(j)}$  — их волновые числа,  $j = 1 - 3$ :

$$k_{(1)} = \varepsilon_{\perp}^{1/2} \frac{\omega}{c}, \quad k_{(2)} = \left[ \frac{\varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a (\mathbf{n}^0 \mathbf{s})^2} \right]^{1/2}, \quad k_{(3)} = \infty, \quad (2.33)$$

$\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ ; векторы  $\mathbf{e}^{(1)}$ ,  $\mathbf{e}^{(2)}$ ,  $\mathbf{e}^{(3)}$  — единичные, определяемые следующими условиями:  $\mathbf{e}^{(1)} \perp \mathbf{n}^0$ ,  $\mathbf{e}^{(1)} \perp \mathbf{s}$ ;  $\mathbf{e}^{(2)} \perp (\hat{\varepsilon}^0)^{-1} \mathbf{s}$ ,  $\mathbf{e}^{(2)}$  — лежит в плоскости векторов  $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{n}^0$ ;  $\mathbf{e}^{(3)} = \mathbf{s}$ .

Асимптотика функции Грина (2.32) в  $\mathbf{r}$ ,  $\omega$ -представлении на больших расстояниях  $R$  имеет вид [73]

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \omega) = \frac{\omega^2}{4\pi c^2 R} \sum_{j=1}^3 n_{(j)}^2 \frac{e_{\alpha}^{(j)} e_{\beta}^{(j)}}{(\mathbf{e}^{(j)}, \hat{\varepsilon}^0 \mathbf{e}^{(j)})} f_{(j)} e^{i\mathbf{k}_{st}^{(j)} \mathbf{R}}, \quad (2.34)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_{st}^{(1)} &= \varepsilon_{\perp}^{1/2} \frac{\omega}{c} \frac{\mathbf{R}}{R}, \\ \mathbf{k}_{st}^{(2)} &= \left[ \frac{\varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel}}{(R, (\hat{\varepsilon}^0)^{-1} R)} \right]^{1/2} \frac{\omega}{c} (\hat{\varepsilon}^0)^{-1} \mathbf{R}, \\ n_{(1)}^2 &= \varepsilon_{\perp}, \quad n_{(1)}^2 = \varepsilon_{\parallel} \varepsilon_{\perp} / (\mathbf{s}, \hat{\varepsilon}^0 \mathbf{s}), \\ f_{(1)} &\equiv 1, \quad f_{(2)} = \left[ \frac{(\mathbf{s}, \hat{\varepsilon}^0 \mathbf{s})(\mathbf{s}, (\hat{\varepsilon}^0)^2 \mathbf{s})}{\varepsilon_{\parallel} \varepsilon_{\perp}^2} \right]^{1/2}; \end{aligned} \quad (2.35)$$

здесь во всех величинах  $\mathbf{k}_{(j)} = \mathbf{k}_{st}^{(j)}$ ,  $\mathbf{s} = \mathbf{k}_{(j)}/k_{(j)}$ . (Ср. также более ранние результаты Мотулевич [1,75].)

Формула (2.34) позволяет найти выражение для интенсивности однократного рассеяния света в одноосной анизотропной среде [73]:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) &= Z_0^{(i)} \frac{n_{(s)} f_{(s)}^2}{n_{(i)} \cos \delta^{(i)} \cdot \cos^3 \delta^{(s)}} \times \\ &\times e_{\nu}^{(s)} e_{\mu}^{(s)} G_{\nu\rho\mu\eta}(\mathbf{q}_{sc}) e_{\rho}^{(i)} e_{\eta}^{(i)}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Здесь обозначения такие же, как в (1.8),  $\mathbf{k}^{(s)} = \mathbf{k}_{st}^{(s)}$ ,

$$\cos \delta^{(j)} = (\mathbf{e}^{(j)}, \hat{\varepsilon}^0 \mathbf{e}^{(j)})^{1/2} / n_{(j)}, \quad (2.37)$$

$\delta^{(j)}$  — угол между направлением векторов напряженности  $\mathbf{e}^{(j)}$  и электрической индукции  $\hat{\varepsilon}^0 \mathbf{e}^{(j)}$  (для обыкновенного луча  $\delta^{(1)} = 0$ ). При выводе (2.36) использована также формула

$$|\mathbf{S}^{(j)}| = (c/4\pi) |\mathbf{E}^{(j)}|^2 n_{(j)} \cos \delta^{(j)} \quad (2.38)$$

для модуля вектора Пойтинга в анизотропной среде, где  $\mathbf{E}^{(j)}$  — амплитуда волны  $j$ -го типа.

Формула (2.36) относится к случаю, когда падающий и рассеянный лучи распространяются внутри среды. Эффекты, связанные с учетом влияния преломления падающего и рассеянного луча на границе образца, рассмотрены в [73,74].

Основной вклад в рассеяние в НЖК, как уже говорилось выше, вносят голдстоуновские моды  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ . Рассеяние на них особенно сильно при малых  $q_{sc}$ , т.е. вблизи направления вперед. Поскольку в низшем порядке по  $S_0$  из (2.18) следует  $K_{jj} \sim S_0^2$ , то согласно (2.19) при  $H \rightarrow 0$  величины  $\langle \xi_{1,2}^2 \rangle_{\mathbf{q}}$  слабо зависят от  $S_0$ . Поэтому во всей области существования N-фазы, вплоть до точки фазового перехода  $T_c$ , величина  $k_B T / I$  должна практически не зависеть от температуры.

Если интересоваться сравнительно слабыми двухосными и продольными флуктуациями  $\xi_j$ ,  $\xi_j$ ,  $j = 3 - 5$ , то для их выделения на фоне сильных флуктуаций директора желательно иметь геометрии эксперимента, в которых вклад в рассеяние мод  $\xi_{1,2}$  минимален. Оказывается, что существуют геометрии эксперимента, в которых полностью отсутствует однократное рассеяние на модах  $\xi_{1,2}$ . Этот вопрос рассматривался в [9,7,23—25,76]. С учетом оптической анизотропии все такие

геометрии были найдены в [76]:

- 1)  $\mathbf{n}^0 \mathbf{e}^{(i)} = \mathbf{n}^0 \mathbf{e}^{(s)} = 0$ ,
- 2)  $\mathbf{n}^0 \parallel \mathbf{e}^{(i)} \parallel \mathbf{e}^{(s)} \perp \mathbf{k}^{(s)}, \mathbf{k}^{(i)}$ ,
- 3)  $\mathbf{n}^0 \parallel \mathbf{q}_{sc} = \mathbf{k}^{(s)} - \mathbf{k}^{(i)}$ ,
- 4)  $\mathbf{n}^0 \parallel \mathbf{k}^{(s)} + \mathbf{k}^{(i)}$ .

(2.39)

В геометриях 3, 4 векторы поляризаций  $\mathbf{e}^{(i)}$  и  $\mathbf{e}^{(s)}$  должны лежать в плоскости рассеяния  $\mathbf{k}^{(s)}, \mathbf{k}^{(i)}$ . Геометрия 1 относится к рассеянию  $(0) \rightarrow (0)$ -типа, а геометрии 2 — 4 —  $(e) \rightarrow (e)$ -типа. Интенсивность рассеяния в этих геометриях, содержащая лишь вклады мод  $\xi_{3,4,5}$ , рассчитана в [76]. Интересно отметить, что согласно геометрии 1 при падении на упорядоченный НЖК обыкновенного луча интенсивность рассеяния обыкновенного луча на флуктуациях директора равна нулю, т.е. весь однократно рассеянный свет (рассеянный под любыми углами) имеет поляризацию необыкновенной волны.

Первые эксперименты по рассеянию света в упорядоченной фазе одноосного НЖК были проведены достаточно давно [77]. Оказалось, что найденные в [77] для ЖК ПАА и ПАФ особенности поляризационного и углового распределения интенсивности и ее температурное поведение хорошо объясняются изложенной выше теорией рассеяния света на флуктуациях директора  $\xi_{1,2}$  [9,12,78]. Это подтвердилось и в дальнейших экспериментах на МББА [79].

Измерение угловой зависимости рассеяния в настоящее время является распространенным и удобным методом определения отношения модулей Франка. Например, в геометрии, когда  $\mathbf{k}^{(s)}, \mathbf{k}^{(i)} \perp \mathbf{n}^0$ ,  $i = 1, s = 2$ , из формулы (2.36) имеем при  $H = 0$

$$I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) = Z_0^{(i)} \frac{k_B T \varepsilon_a^2 \varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp} q_{sc}^2} \times \left[ \frac{\cos^2(\theta_{sc}/2)}{K_{11}} + \frac{\sin^2(\theta_{sc}/2)}{K_{22}} \right]; \quad (2.40)$$

здесь  $q_{sc}^2 = (\omega/c)^2(\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp} - 2(\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp})^{1/2} \cos \theta_{sc})$ . Существенно, что в этой геометрии  $\delta^{(2)} = 0$  и  $n_{(2)} = \varepsilon_{\parallel}^{1/2}(\omega/c)$ , т.е. анизотропия практически не проявляется в угловых факторах, за исключением преломления на границе образца. Формула (2.40) позволяет находить величину отношения  $K_{11}/K_{22}$  [10,77,80]. Достаточно полный анализ проблемы определения  $K_{ii}/K_{jj}$  проведен в [187].

В работе [81] метод светорассеяния применялся для определения двух отношений модулей Франка  $K_{33}/K_{22}$  и  $K_{33}/K_{11}$ . Измерения проводились в полимерном НЖК с очень малой оптической анизотропией  $\varepsilon_a \approx 0,001$ . Это позволило пренебречь многократным рассеянием и использовать формулы рассеяния в изотропной среде. Источником света служил аргоновый лазер ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ) мощностью 100 мВ, толщина образца  $L = 40 \text{ мкм}$ . Для каждого угла рассеяния,  $2,5^\circ < \theta_{sc} < 65^\circ$ , рассматривались две геометрии рассеяния — одна геометрия формулы (2.40), а вторая —  $i = 1, s = 2$  и  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{n}^0$ . В последнем случае  $I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) \sim \cos^2(\theta_{sc}/2)/K_{33}q_{sc}^2$ . На рис. 6 показана угловая зависимость отношения интенсивностей  $J$  в этих геометриях, как функция  $\tan(\theta_{sc}/2)$ . Теоретическая кривая имеет вид параболы  $J = (K_{33}/K_{22}) \tan^2(\theta_{sc}/2) + K_{33}/K_{11}$ . Обработка данных рис. 6 дала  $K_{33}/K_{22} = 13,0 \pm 0,4$ ,  $K_{33}/K_{11} = 1,17 \pm 0,03$  для данного НЖК.

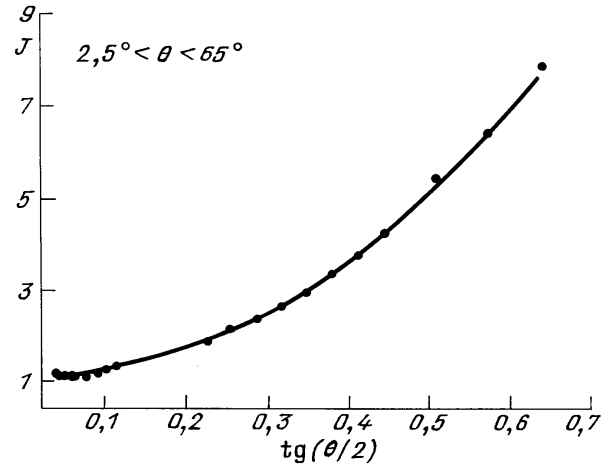


Рис. 6. Угловая зависимость отношения интенсивностей рассеяния  $J$ , одна из которых описывается формулой (2.40), а другая соответствует случаю  $i = 1, s = 2$  и  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{n}_0$ , для полимерного жидкого кристалла [81]. Точки — эксперимент, сплошная линия — подгонка с помощью теоретического соотношения  $J = (K_{33}/K_{11}) + (K_{33}/K_{22}) \tan^2(\theta/2)$

При спектральных измерениях рассеяния света можно кроме отношений модулей Франка получать информацию о коэффициентах Лесли. Формула для спектральной интенсивности рассеяния на флуктуациях директора в гидродинамическом приближении определяется выражениями (2.36), (2.21), (2.19), (2.2), где у корреляторов  $\langle |\xi_j|^2 \rangle = S_0^2 \langle |\delta n_j|^2 \rangle$ ,  $j = 1, 2$ , следует учесть дополнительные сомножители, пропорциональные  $\tau_j/(\omega^2 + \tau_j^2)$ , при спектральных измерениях и пропорциональные  $\exp(-t/\tau_j)$  при измерениях методами корреляционной спектроскопии; здесь [82]:

$$\begin{aligned} \tau_1^{-1} &= (q^2 K_{(1)}(\psi) + \chi_a H^2) \times \\ &\times \left[ \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{2} \frac{(1 + \lambda_1 \cos(2\psi))^2}{2v_3 \cos^2(2\psi) + (v_1 + v_2) \sin^2(2\psi)} \right], \\ \tau_2^{-1} &= (q^2 K_{(2)}(\psi) + \chi_a H^2) \times \\ &\times \left[ \frac{1}{\gamma_1} + \frac{(1 + \lambda_1)^2}{4(v_2 \tan^2(2\psi) + v_3)} \right], \end{aligned} \quad (2.41)$$

где  $\lambda_1, \gamma_1, v_1, v_2, v_3$  — кинетические коэффициенты. Соответствующий спектр неклассических флуктуаций  $\xi_j$  имеет нелоренцевскую форму. Величина  $\langle \xi_5^2 \rangle_{q,\omega}$  рассчитана в [83].

На рис. 7 показана измеренная экспериментально угловая зависимость интегральной интенсивности рассеянного света в МББА для трех типов поляризаций падающего и рассеянного света  $((0) \rightarrow (e), (e) \rightarrow (0), (e) \rightarrow (e))$  [84]. Здесь же приведены рассчитанные кривые с использованием известных значений модулей Франка. Рис. 8 иллюстрирует угловую зависимость эффективной частоты  $\omega_{\text{eff}} = 1/\tau_{\text{eff}}$ , полученной методами корреляционной спектроскопии. Сплошная линия, как и на рис. 7, — рассчитанные значения с использованием экспериментальных значений кинетических коэффициентов и модулей Франка. На обоих рисунках видно хорошее согласие теории с опытом, подтверждающее возможность определения параметров жидких кристаллов из данных по светорассеянию.

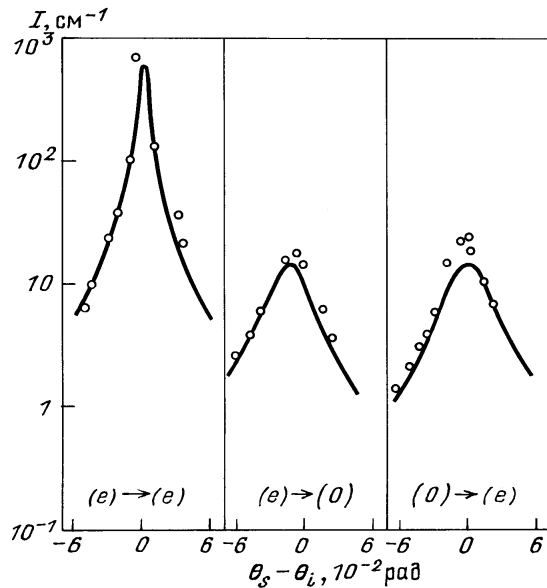


Рис. 7. Угловая зависимость нормированной интенсивности  $I$  рассеянного света для трех типов рассеяния:  $(e) \rightarrow (e)$ ,  $(e) \rightarrow (0)$  и  $(0) \rightarrow (e)$  в образце МББА толщиной 1 мм.  $\theta_i$ ,  $\theta_s$  — углы между направлениями волновых векторов падающего и рассеянного света и директором. Угол  $\theta_i$  фиксирован и равен  $25^\circ$ . Кружки — эксперимент, сплошные линии — расчет по формуле (2.36) с известными значениями модулей Франка [84]

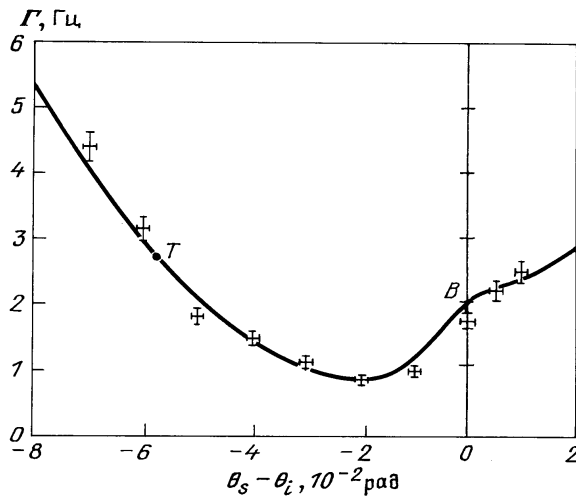


Рис. 8. Полуширина линии рассеянного света  $\Gamma$  типа  $(e) \rightarrow (0)$  в МББА как функция разности  $\theta_s - \theta_i$  для фиксированного значения  $\theta_i = 25^\circ$ . Крестики — эксперимент, сплошная линия — расчет по формулам (2.41) [84]

В [85] предложен метод определения вязкоупругих констант НЖК по измерениям ширины спектральной линии (LW) света, рассеянного на флуктуациях директора, как функции угла  $\theta_{(i)}$  между  $\mathbf{n}^0$  и  $\mathbf{k}^{(i)}$ . Угол рассеяния в [85]  $\theta_{sc} \approx 7^\circ$  был постоянным — менялась лишь ориентация кюветы, а приемник и излучатель стационарны. Рассматривались геометрии  $(0) \rightarrow (e)$ ,  $(e) \rightarrow (0)$ ,  $(e) \rightarrow (e)$  рассеяния. На рис. 9 показана зависимость полуширины  $\Gamma$  от угла  $\theta_{(i)}$ . Сплошная линия соответствует теоретическому расчету для углов рассеяния  $\theta_{sc}$ , равных  $7^\circ$  и  $5^\circ$ .

В [81] измерения зависимости времен релаксации  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  от  $q_{sc}^2$  позволили определить отношения коэффициентов вязкости в полимерном НЖК. Для получения

абсолютных значений коэффициентов Лесли привлекалась величина  $K_{33}$ , определенная на основе перехода Фредерикса.

В работе [86] были проведены измерения абсолютной интенсивности рассеяния света при различных поляризациях и определены для МББА все три модуля Франка. Полученные значения оказались равными  $K_{11} = (5,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{22} = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{33} = (7,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$  дин.

Методы светорассеяния применяются для определения модулей Франка и при косвенных измерениях. Так, в работе [87] был предложен оригинальный метод определения критического магнитного поля  $H_c$  в эффекте Фредерикса, из величины которого можно найти модуль Франка  $K_{22} = \chi_a(H_c L/\pi)^2$ ,  $L$  — толщина образца. Идея метода состоит в том, что в ячейку с ориентированным НЖК помещалась малая примесь посторонних частиц. Скорость диффузии этих частиц измерялась методами рассеяния света. Для нулевого магнитного поля измерялась диффузия поперек директора. Во внешнем поле, когда наступал переход Фредерикса и директор в центре ячейки начинал переориентироваться по полю, параллельная компонента коэффициента диффузии начинала влиять на время диффузионной релаксации — процесс диффузии ускорялся и время релаксации уменьшалось. На рис. 10 показано изменение скорости затухания при различных значениях поля  $H$ . Рис. 11 иллюстрирует пороговый характер изменения времени релаксации, как функции  $H$ . Измерения в [87] проводились на жидком кристалле 5СВ, содержащем 0,1 % примеси. Результаты измерения  $K_{22}$  в пределах точности эксперимента  $\sim 10\%$  согласуются с данными других авторов. Аналогичная идея определения критического поля  $H_c$  методом рассеяния света, но не по спектру, а по нарушению симметрии углового распределения интенсивности, была реализована в работе [183].

Кроме интегральной и спектральной интенсивности в НЖК исследовалась также статистика фотоотсчетов при

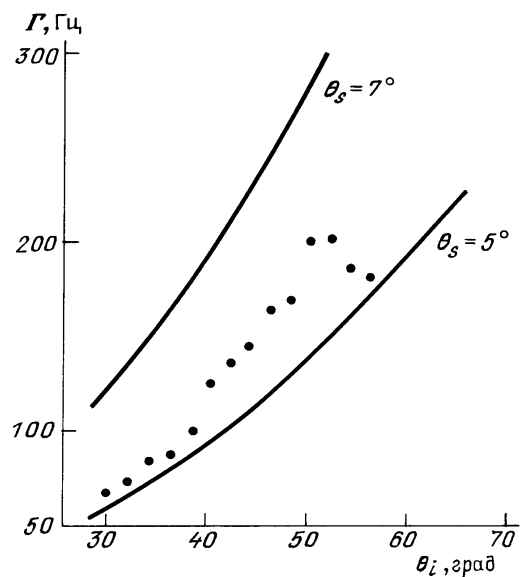


Рис. 9. Зависимость полуширины  $\Gamma$  линии рассеянного света для ориентированного МББА от угла  $\theta_i$  между направлением падающего света и директором при фиксированном угле рассеяния  $\theta_s$  между  $\mathbf{k}^s$  и  $\mathbf{n}$  порядка  $7^\circ$ . Сплошные линии — расчет для углов  $\theta_s = 5^\circ$  и  $7^\circ$  [85]



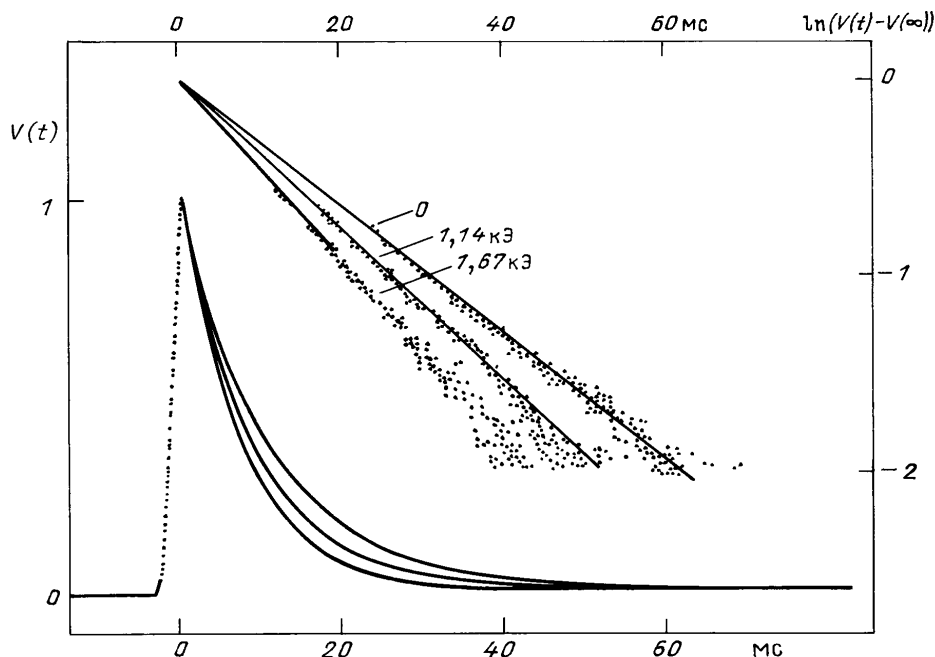


Рис. 10. Затухание временной корреляционной функции  $V(t)$  в жидком кристалле 5CB при температуре 29,9 °C при различных значениях приложенного поля. Логарифмический масштаб иллюстрирует чисто экспоненциальный характер затухания [87]

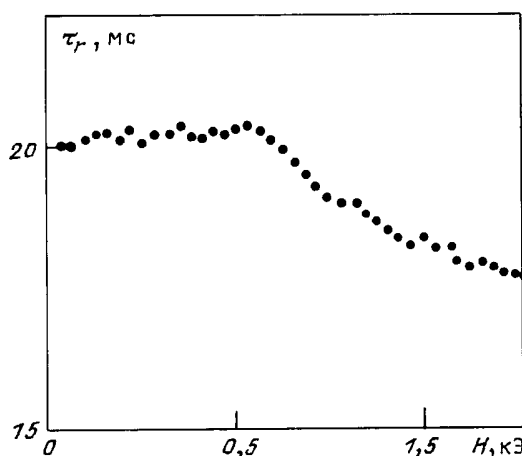


Рис. 11. Зависимость времени релаксации  $\tau_r$  в жидком кристалле 5CB от приложенного магнитного поля  $H$  при температуре 31,7 °C [87]

рассеянии на флуктуациях директора [88]. Для обычных гауссовых флуктуаций при очень малых временах измерений функция распределения числа фотоотсчетов должна иметь вид экспоненты. Эксперимент, проведенный на НЖК 5CB, МБА, ДИБАБ, показал, что функция распределения имеет гаусс-лоренцевскую форму (рис. 12). По мнению авторов отклонения от гауссова поведения можно объяснить нелинейным взаимодействием мод  $\xi_{j,q}$ ,  $j = 1, 2$ , с различными волновыми векторами  $q$ .

Что касается рассеяния света в двухосных НЖК, то оно рассматривалось в приближении оптической изотропии [70]. Подробное исследование с учетом оптической анизотропии, насколько нам известно, еще не проводилось. С чисто оптической точки зрения изучение рассеяния света в этих системах представляет интерес, в частности, в связи с известными явлениями внешней и внутренней конической рефракции в двухосных кристаллах [33,89].

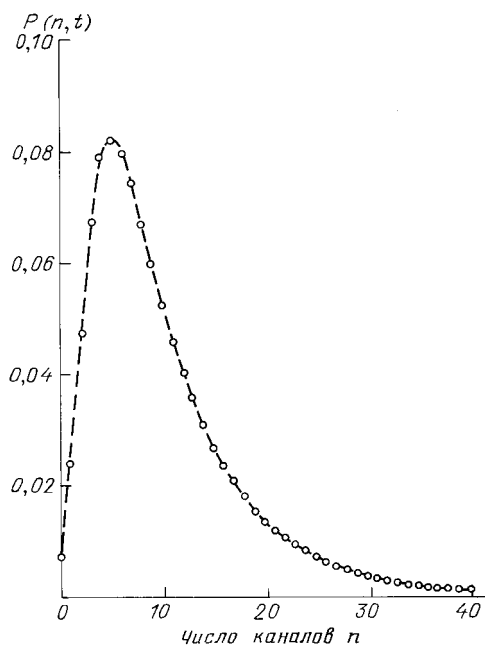


Рис. 12. Функция распределения фотоотсчетов  $P(n, t)$ , выраженных в числах каналов  $n$ , детектированных за  $t = 10^{-3}$  с, для рассеянного света гомеотропно ориентированным образцом нематического жидкого кристалла ДИБАБ при температуре  $T = 0,989T_c$  [88]

#### 2.4. Флуктуации директора и рассеяние света в ограниченном НЖК

Предыдущее рассмотрение относилось к случаю неограниченного НЖК, поэтому учитывались лишь объемные вклады в энергию. В то же время реальные эксперименты проводятся в кюветах небольшого размера, где существенную роль может играть поверхностная энергия. Наличие границ приводит к изменению характера флуктуаций директора. На этом эффекте основан один из методов измерения энергии сцепления директора с подложкой [90].

Пусть жидкий кристалл заключен в ячейке толщиной  $L$  между плоскопараллельными пластинами, а начало координат находится в центре ячейки, причем ось  $z$  направлена по нормали к пластинам. Будем предполагать, что взаимодействие директора с подложкой учитывается потенциалом Рапини [15,91]. Тогда поверхностный вклад в термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi_{\text{surf}} = -W \cdot \frac{1}{2} \int d^2 \mathbf{r}_{\perp} (n_z^2(\mathbf{r}_{\perp}, L/2) + n_z^2(\mathbf{r}_{\perp}, -L/2)) \quad (2.42)$$

— для гомеотропной ориентации ( $\mathbf{z} \parallel \mathbf{n}^0$ ), и

$$\Phi_{\text{surf}} = \frac{1}{2} \int d^2 \mathbf{r}_{\perp} (W_y n_y^2(\mathbf{r}_{\perp}, L/2) + W_y n_y^2(\mathbf{r}_{\perp}, -L/2) + W_z n_z^2(\mathbf{r}_{\perp}, L/2) + W_z n_z^2(\mathbf{r}_{\perp}, -L/2)) \quad (2.43)$$

— для планарной ( $\mathbf{z} \perp \mathbf{n}^0$ ); здесь  $W$ ,  $W_y$ ,  $W_z$  — поверхностные плотности энергии сцепления,  $\mathbf{x}$  — ось легкой ориентации. Полный термодинамический потенциал, связанный с полем директора, имеет вид

$$\Phi = \Phi_{\text{bulk}} + \Phi_{\text{surf}}, \quad (2.44)$$

где объемная энергия  $\Phi_{\text{bulk}}$  — энергия Франка (2.1).

В качестве примера рассмотрим флуктуации директора в гомеотропно ориентированной ячейке. Стандартный метод вычисления состоит в разложении флуктуаций по собственным модам. Решение представляется в виде бесконечного ряда, причем нахождение каждого члена этого ряда связано с решением трансцендентного уравнения [90,92,93]. В работе [94] был предложен метод, позволяющий получить решение в замкнутой форме.

Перейдем к двумерному спектру Фурье  $\delta n(\mathbf{q}_{\perp}, z)$ ,  $\mathbf{q}_{\perp} \perp \mathbf{z}$ . Вклад в  $\delta\Phi$  (2.44), определяющийся флуктуациями с данным  $\mathbf{q}_{\perp}$ , имеет вид

$$\delta\Phi = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \left[ \int_{-L/2}^{L/2} dz (K_{jj} q_{\perp}^2 |\delta n_j(z)|^2 + K_{33} |\partial_z \delta n_j(z)|^2) + W(|\delta n_j(L/2)|^2 + |\delta n_j(-L/2)|^2) \right]. \quad (2.45)$$

Здесь моды  $\delta n_j$ ,  $j = 1, 2$ , определены в формуле (2.3), аргумент  $\mathbf{q}_{\perp}$  у функции  $\delta \mathbf{n}(\mathbf{q}_{\perp}, z)$  опущен.

В неограниченной среде процедура нахождения корреляционной функции состоит в следующем. Дифференцирование по частям в формуле для  $\delta\Phi$  и пренебрежение внеинтегральными членами приводит к выражению типа  $\delta\Phi = (\delta n, \hat{A} \delta n)/2$ , где  $\hat{A}$  — некоторый самосопряженный дифференциальный оператор, а скалярное произведение подразумевает интегрирование по непрерывным переменным и суммирование по индексам. Тогда корреляционная функция получается в виде  $\hat{G} = k_B T \hat{A}^{-1}$ . Особенность ограниченных сред состоит в том, что  $\delta\Phi$  содержит внеинтегральные члены, которые надо учитывать при обращении оператора  $\hat{A}$ . В этом случае задачу можно свести к подбору таких граничных условий для функций  $\delta \mathbf{n}(\mathbf{q}_{\perp}, z)$ , чтобы, во-первых,  $\delta\Phi$  имела вид квадратичной формы, а, во-вторых, соответ-

ствующий оператор  $\hat{A}$  был самосопряженным на плотном в  $L^2$  подпространстве.

В данном случае этими граничными условиями являются

$$W \delta \mathbf{n} \pm K_{33} \partial_z \delta \mathbf{n} = 0, \quad z = \pm L/2. \quad (2.46)$$

Тогда

$$\delta\Phi = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz \delta n_j^*(\mathbf{q}_{\perp}, z) \hat{A}_j \delta n_j(\mathbf{q}_{\perp}, z), \quad (2.47)$$

где

$$\hat{A}_j = K_{jj} q_{\perp}^2 - K_{33} \partial_z^2. \quad (2.48)$$

Таким образом, граничные условия (2.46) позволяют освободиться от внеинтегральных членов в выражении для  $\delta\Phi$ . Поскольку операторы  $\hat{A}_j$  симметричны, а сопряженные операторы  $\hat{A}_j^*$  определены на том же классе функций, то  $\hat{A}_j$  — самосопряженные [95]. Таким образом, корреляционные функции флуктуаций директора в  $\mathbf{q}_{\perp}$ ,  $z$ -представлении  $G_j(\mathbf{q}_{\perp}; z, z') = \langle \delta n_j(z) \delta n_j(z') \rangle_{\mathbf{q}_{\perp}}$  должны удовлетворять уравнениям

$$\hat{A}_j \hat{G}_j = k_B T \delta(z - z'), \quad (2.49)$$

т.е. надо обратить операторы  $\hat{A}_j$  с учетом граничных условий (2.46). Дифференциальные уравнения (2.49) при  $z \neq z'$  являются однородными и легко решаются. Сшивая решения для областей  $z > z'$  и  $z < z'$  с учетом условий на границах (2.46), получим

$$G_j(\mathbf{q}_{\perp}; z, z') = \frac{k_B T}{2K_{33} A_{1j} \beta_j} \{ (\beta_j^2 - w^2) \cosh[\beta_j(z + z')] + A_{2j} \cosh[\beta_j(z - z')] - A_{1j} \sinh[\beta_j(z - z')] \}; \quad (2.50)$$

здесь  $A_{1j} = (\beta_j^2 + w^2) \sinh(\beta_j L) + 2\beta_j w \cosh(\beta_j L)$ ,  $A_{2j} = (\beta_j^2 + w^2) \cosh(\beta_j L) + 2\beta_j w \sinh(\beta_j L)$ ,  $\beta_j = q_{\perp}^2 (K_{jj}/K_{33})^{1/2}$ ,  $j = 1, 2$ ,  $w = W/K_{33}$  — обратная длина, характеризующая сцепление нематика с подложкой [15].

Разложения корреляционной функции в ряды по собственным модам флуктуаций из работ [90,92,93] получается, если выражение (2.50) разложить как мероморфную функцию  $\mathbf{q}_{\perp}$  на простые дроби.

Аналогичным, хотя технически и более сложным образом, вычисляются корреляционные функции флуктуаций директора для планарной ячейки [94].

Представляет интерес сравнить корреляционные функции в ограниченной ячейке толщиной  $L$  (2.50)  $G_j^L(\mathbf{q}_{\perp}; z, z')$  с соответствующим обратным фурье-образом выражения (2.2)  $G_j^H(\mathbf{q}; z - z')$  в безграничном образце во внешнем поле  $H$ . В обозначениях (2.50)

$$G_j^H(\mathbf{q}_{\perp}; z - z') = \frac{k_B T}{K_{33} (\beta_j^2 + w_H^2)^{1/2}} \times \exp[-(\beta_j^2 + w_H^2)^{1/2} |z - z'|], \quad (2.51)$$

где  $w_H = H(\chi_a/K_{33})^{1/2}$  — обратная магнитная длина когерентности. Флуктуации директора в неограничен-

ном образце при  $H = 0$  являются голдстоуновскими:  $G_j(\mathbf{q}) \sim q^{-2} \rightarrow \infty$  при  $q \rightarrow 0$ . При  $H \neq 0$

$$G_j^H(\mathbf{q} = 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dz' G_j^H(\mathbf{q}_{\perp} = 0; z - z') = \frac{k_B T}{K_{33}} \frac{1}{w_H^2}. \quad (2.52)$$

Для корреляционной функции (2.50) в ограниченной ячейке аналогичный интеграл после раскрытия неопределенности при  $\mathbf{q}_{\perp} \rightarrow 0$  имеет вид

$$\int_{-L/2}^{L/2} dz' G_j^L(\mathbf{q}_{\perp} = 0; z, z') = \frac{k_B T}{K_{33}} \times \times \frac{1}{2w} \left[ L + w \left( \frac{L^2}{4} - z^2 \right) \right]. \quad (2.53)$$

При  $L \rightarrow \infty$  и  $w_H \rightarrow 0$  оба выражения (2.52), (2.53) расходятся квадратично, в чем отражается голдстоуновский характер флуктуаций директора при  $L = \infty$ ,  $H = 0$ . Существенно, однако, что и при конечном  $L$  величина (2.53) расходится (хотя и линейно), если  $w \rightarrow 0$ . Таким образом, не только в ограниченной среде, но и в тонких пленках НЖК при отсутствии сцепления с подложкой флуктуации директора являются сингулярными.

Поскольку определение векторов  $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_2$  в (2.23) опирается только на значение поперечной части  $\mathbf{q}_{\perp}$  волнового вектора  $\mathbf{q}$ , то корреляционная функция флуктуаций диэлектрической проницаемости в  $\mathbf{q}_{\perp}$ ,  $z$ -представлении,  $G_{\gamma\mu\lambda\nu}(\mathbf{q}; z', z'')$ , по-прежнему определяется формулой (2.22), в которой лишь следует заменить  $\langle \epsilon_j^2 \rangle_{\mathbf{q}}$  на  $S_0^2 G_j(\mathbf{q}_{\perp}; z', z'')$  (где  $S_0 = \epsilon_a$ ). Интенсивность однократно рассеянного света на флуктуациях директора в плоской ячейке при этом имеет вид

$$I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) \sim \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dz' \int_{L/2}^{L/2} dz'' \exp[-iq_{sc}^{\parallel}(z' - z'')] \times \times e_{\gamma}^{(s)} e_{\lambda}^{(s)} G_{\gamma\mu\lambda\nu}(\mathbf{q}_{sc}^{\perp}; z', z'') e_{\mu}^{(i)} e_{\nu}^{(i)}, \quad (2.54)$$

где  $\mathbf{q}_{sc}^{\parallel}$  и  $\mathbf{q}_{sc}^{\perp}$  — продольная и поперечная по отношению к оси  $z$  компоненты вектора рассеяния  $\mathbf{q}_{sc}$ . Интегралы в (2.54) берутся аналитически [94].

В работе [90] приведены результаты измерений интенсивности рассеяния необыкновенного луча в необыкновенной в ячейке с планарно ориентированным нематиком. Использовалось излучение гелий-неонового ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) и аргонового ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ) лазеров. Вектор поляризации падающего излучения составлял с директором угол  $20^\circ$ . Энергия сцепления определялась для МББА в стеклянных кюветах толщиной  $L = 20 - 100$  мкм с ориентирующими покрытиями из ПВ спирта и ПАК лака, либо с натертыми в одном направлении подложками. На рис. 13, 14 представлены измеренные угловые зависимости интенсивности рассеянного света при различных энергиях сцепления и толщинах образца [90]. Видно, что угловое распределение чувствительно как к толщине образца, так и к энергии сцепления, причем энергия сцепления устраняет расходимость интенсивности при рассеянии вперед. Из сравнения теории с результатами эксперимента найдены значения энергий сцепления натертого в одном направлении стекла —  $W \approx (2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ эрг см}^{-2}$ , для ПАК лака —

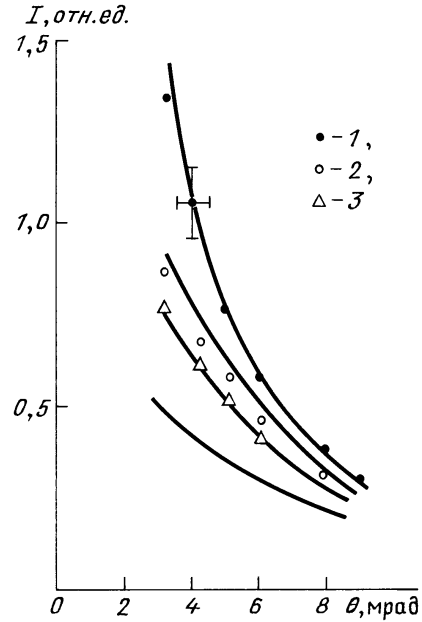


Рис. 13. Угловая зависимость интенсивности (е)  $\rightarrow$  (е)-рассеяния в образцах МББА толщиной 20–100 мкм планарно ориентированных на нескольких поверхностях: 1 — покрытие из ПВ спирта, 2 — натертое стекло, 3 — покрытие из ПАК лака. Сплошные линии — расчет с энергиями сцепления (сверху вниз)  $W_y = 5 \cdot 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-4} \text{ эрг см}^{-2}$ . Вектор поляризации падающего излучения составляет с директором  $20^\circ$  [90]

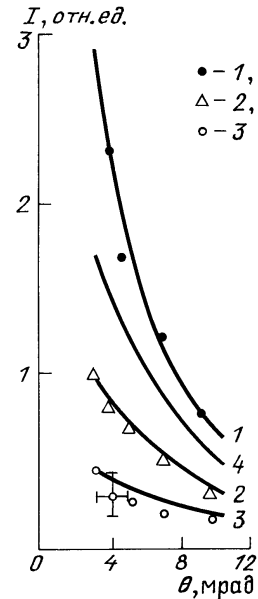


Рис. 14. Угловая зависимость интенсивности (е)  $\rightarrow$  (е)-рассеяния в образцах МББА планарно ориентированных ПАК лаком при различных толщинах кюветы: 1 —  $L = 80$  мкм, 2 —  $L = 50$  мкм, 3 —  $L = 35$  мкм. Сплошные линии — расчет при  $W_y = 5 \cdot 10^{-4} \text{ эрг см}^{-2}$ ; 1 —  $L = 80$  мкм, 2 —  $L = 50$  мкм, 3 —  $L = 35$  мкм, 4 —  $L = 65$  мкм. Вектор поляризации падающего излучения составляет с директором  $20^\circ$  [90]

$W \approx (5 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ эрг см}^{-2}$ , для ПВ спирта —  $W \approx (1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ эрг см}^{-2}$ .

На рис. 15 показана рассчитанная по формуле (2.54) зависимость интенсивности (е)  $\rightarrow$  (е)-рассеяния для ячейки гомеотропно ориентированного нематика в случае нормального падения. Интересно отметить, что в отличие от наклонного падения здесь имеется провал при

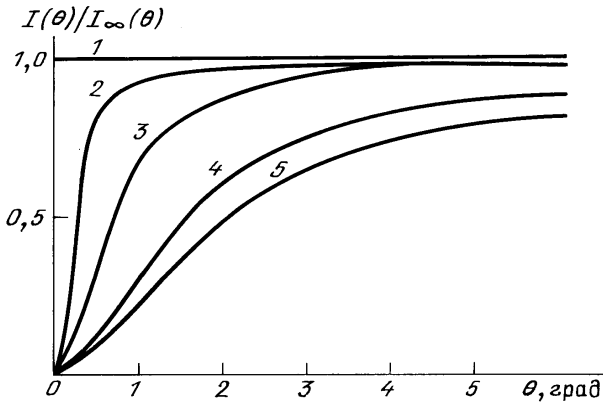


Рис. 15. Угловая зависимость интенсивности рассеянного света гомеотропно ориентированной ячейкой жидкого кристалла, отнесенная к интенсивности в безграничной среде  $I_\infty(\theta)$  при различных значениях  $\alpha = W/Kk$ : 1 —  $\alpha = 0$ , 2 —  $\alpha = 0,001$ , 3 —  $\alpha = 0,01$ , 4 —  $\alpha = 0,1$ , 5 —  $\alpha = 1$ ;  $kL = 100$  [94]

нулевом угле, причем его ширина тем больше, чем больше энергия сцепления.

## 2.5. Эффективная диэлектрическая проницаемость и коэффициент экстинкции

Как известно [32], наличие флуктуаций приводит к тому, что эффективная диэлектрическая проницаемость среды  $\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{eff}}$  становится нелокальной. В низшем порядке нелокальная часть  $\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{eff}}$  имеет вид

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega) - \epsilon_{\alpha\beta}^0 = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} G_{\alpha\beta\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega) T_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.55)$$

Из (2.55), (2.32) и формулы Сохоцкого  $(x - i0)^{-1} = P(1/x) + i\delta(x)$ , где  $P$  — символ главного значения интеграла, можно найти поправки в действительную  $\hat{\epsilon}'$  и мнимую  $\hat{\epsilon}''$  части  $\hat{\epsilon}^{\text{eff}}$ . Мнимая часть сводится при этом к двукратному интегралу и определяет коэффициенты экстинкции  $\sigma_{(i)} = (\omega/c)n_{(i)}^{-1} \cos^{-2} \delta^{(i)} e_{\alpha}^{(i)} e_{\beta}^{(i)}(\mathbf{k}^{(i)}, \omega) e_{\beta}^{(i)}$  ( $i = 1, 2$ ) обыкновенной и необыкновенной волн [76]:

$$\sigma_{(i)} = \left( \frac{\omega^2}{4\pi c^2} \right)^2 \frac{e_{\alpha}^{(i)} e_{\beta}^{(i)}}{n_{(i)} \cos^2 \delta^{(i)}} \times \sum_{s=1}^2 \int d\Omega_{\mathbf{k}^{(s)}} \frac{n_{(s)} e_{\mu}^{(s)} e_{\nu}^{(s)}}{\cos^2 \delta^{(s)}} G_{\alpha\mu\beta\nu}(\mathbf{k}^{(s)} - \mathbf{k}^{(i)}); \quad (2.56)$$

здесь  $d\Omega_{\mathbf{k}^{(s)}}$  обозначает интегрирование по всем направлениям  $\mathbf{k}^{(s)}$ .

Формула (2.56) есть анизотропный вариант оптической теоремы [32] — затухание среднего поля в случайно-неоднородной среде без собственного поглощения обусловлено потерями света на рассеяние:

$$\sigma_{(i)} = \Sigma_{(i)} \cos^{-1} \delta^{(i)}, \quad (2.57)$$

где  $\Sigma_{(i)}$  — полное сечение рассеяния — интеграл по всем углам от относительной интенсивности рассеяния в единице объема (2.36). Соответствующая формула для  $\Sigma_{(i)}$  была получена в [96].

Поскольку основной вклад в рассеяние, а следовательно, и в экстинкцию, в НЖК связан с флуктуациями директора  $\xi_{1,2}$ , то при вычислении  $\sigma_{(i)}$  можно ограничиться флуктуациями только этого типа (как показывают

оценки, вклад в  $\sigma_{(i)}$  мод  $\xi_{3,4,5}$  на 2—3 порядка меньше вклада мод  $\xi_{1,2}$  [76]).

Введем обозначение  $\sigma_{(i,s)}$  для вклада в  $\sigma_{(i)}$  за счет рассеяния волны ( $s$ )-го типа,  $\sigma_{(i)} = \sigma_{(i,1)} + \sigma_{(i,2)}$ . Из (2.57) и геометрии 1 в (2.39) сразу следует, что  $\sigma_{(1,1)} \equiv 0$  и  $\sigma_{(1)} = \sigma_{(1,2)}$ .

Точное аналитическое вычисление двукратного интеграла (2.56) с корреляционной функцией (2.22), (2.2) — достаточно громоздкая задача. Численные расчеты  $\Sigma_{(i)}$  проводились в [84]. Задачу можно существенно упростить, если воспользоваться малостью параметра  $\Delta = \chi_a H^2 / k_0^2 K_{jj} \leq 10^{-5}$  (см. п. 2.1). В пределе  $\Delta \rightarrow 0$ , в частности, имеем

$$\sigma_{(1)}(\theta) = \sigma_0 \int_{-1}^1 du \frac{1 - u^2}{(1 + a_0 u^2)^{3/2}} \times ((1 - u^2)I_{12}(t_1, t_2) + I_2(t_2)), \quad (2.58)$$

$$\sigma_{(2,1)}(\theta) = \frac{\sigma_0 n_{(2)}^3(\theta) \sin^2 \theta}{\epsilon_{\parallel}^{3/2}} \times \int_{-1}^1 du [v_0^2(1 - u_0^2)I_{12}(t_1, t_2) + I_2(t_2)], \quad (2.59)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \frac{\omega^2}{8\pi c^2} \frac{k_B T}{K_{33}} \frac{\epsilon_a^2}{(\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel})^{1/2}}, \\ I_2(t) &= (P_1^2 + 2tP_1P_2 + t^2P_3)^{-1/2}, \\ I_{12}(t_1, t_2) &= I_1(t_2) - I_1(t_1), \\ I_1(t) &= tP_1^{-1}(P_1 + tP_2 + I_2^{-1}(t))^{-1}, \\ P_1 &= (v_1 \cos \theta - u)^2, \quad P_2 = v_0 \sin^2 \theta + 1 - u^2, \\ P_3 &= v_1 \sin^2 \theta + u^2 - 1, \quad v_1 = [(1 + a_0 u^2)/(1 + a_0)]^{1/2}, \\ v_0 &= n_2(\theta)/\epsilon_{\perp}^{1/2}, \quad a_0 = \epsilon_a/\epsilon_{\perp}, \quad t_j = K_{jj}/K_{33}, \end{aligned} \quad (2.60)$$

$\theta$  — угол между  $\mathbf{k}^{(i)}$  и  $\mathbf{n}^0$   $v = v_1$  в (2.58),  $v = v_0$  в (2.59). Полагая  $k_B T \sim 4 \cdot 10^{-14}$  эрг,  $K_{jj} \sim 10^{-6}$  дин,  $\omega/c \sim 10^5$  см $^{-1}$ ,  $\epsilon_a \sim 1$ ,  $\epsilon_{\perp, \parallel} \sim 3$ , найдем  $\sigma_0 \approx 5$  см $^{-1}$  и, учитывая, что интегральные множители в (2.58), (2.59) имеют порядок 2—5 и 0—5 в первом и втором интегралах, получим, соответственно,  $\sigma_{(1)} \sim 10$ —20 см $^{-1}$ ,  $\sigma_{(2,1)} \sim 0$ —20 см $^{-1}$ . На рис. 16,а приведена угловая зависимость  $\sigma_{(1)}(\theta)$ , рассчитанная по формуле (2.58).

Однако вычислить таким образом вклад  $\sigma_{(2,2)}$  не удастся — соответствующий интеграл для  $\theta \neq 0$  и  $90^\circ$  логарифмически расходится при  $\Delta \rightarrow 0$ . Причина этой расходимости заключается в гольдстоуновском характере коррелятора флуктуаций директора при  $H \neq 0$ :  $\langle \delta n_j^2 \rangle_{\mathbf{q}} \sim q^{-2}$ , что приводит к аномально сильному рассеянию на малые углы  $\theta_{sc}$ , когда  $\mathbf{q}_{sc} = \mathbf{k}^{(s)} - \mathbf{k}^{(i)} \rightarrow 0$ . В величинах  $\sigma_{(2,1)}$ ,  $\sigma_{(1)} = \sigma_{(1,2)}$  расходимость отсутствовала, так как в анизотропной среде, вообще говоря,  $|\mathbf{k}^{(1)}| \neq |\mathbf{k}^{(2)}|$  и вектор рассеяния  $\mathbf{q}_{sc}$  не обращается в нуль. При  $\theta = 0$  или  $90^\circ$  величина  $\lim_{\Delta \rightarrow 0} \sigma_{(2,2)}$  оказывается конечной, поскольку при этом, как следует из (2.39), интенсивность рассеяния вперед (e)  $\rightarrow$  (e)-типа обращается в нуль из-за угловых множителей.

В работе [96] была предложена методика определения абсолютных значений всех трех модулей Франка по

измерению коэффициента экстинкции в трех геометриях эксперимента, в которых предельный переход  $\lim_{\Delta \rightarrow 0} \sigma_{(i)}$  допустим:  $\mathbf{k}^{(i)} \parallel \mathbf{n}^0$  ( $\sigma_{(1)}(0)$ );  $\mathbf{k}^{(i)} \perp \mathbf{n}^0$ ,  $\mathbf{e}^{(i)} \perp \mathbf{n}^0$  ( $\sigma_{(1)}(90^\circ)$ );  $\mathbf{k}^{(i)} \perp \mathbf{n}^0$ ,  $\mathbf{e}^{(i)} \parallel \mathbf{n}^0$  ( $\sigma_{(2)}(0)$ ). Измерения проводились в образцах МББА толщиной  $L = 1, 1,5$  и  $2$  мм, ориентированных магнитным полем  $H$  напряженностью от  $10^3$  до  $3 \cdot 10^3$  Гс. Найденные значения модулей Франка оказались в хорошем согласии с результатами измерений другими методами. Этот способ определения значений модулей Франка удобен и в настоящее время широко используется. В частности, в [97] определялись  $K_{ji}$ ,  $j = 1 - 3$ , для мономера 8СВ в температурном интервале  $-10 \text{ К} \leq T - T_c \leq 0 \text{ К}$  и для лиотропного полимера РВЛГ при фиксированной температуре и двух концентрациях. Автор [97] отмечает значительное влияние на величину  $\sigma_{(i)}$  размера используемого образца. Так, в 8СВ при изменении толщины кюветы  $L$  от  $2$  до  $0,2$  мм величина  $\sigma_{(1)}(0)$  изменялась от  $2,35$  до  $3,05 \text{ см}^{-1}$ , а  $\sigma_{(2)}(0)$  — от  $2,86$  до  $3,85 \text{ см}^{-1}$  (рис. 17). Найденные значения  $K_{ji}$  оказались систематически больше, чем по данным перехода Фредерикса, что в [97] объясняется влиянием ориентирующего магнитного поля.

Для вычисления  $\sigma_{(2)}(\theta)$  при  $0 < \theta < 90^\circ$  следует учитывать конечность малого параметра  $\Delta$ . Асимптотическое разложение  $\sigma_{(2)}$  по параметру  $L_H/\lambda \sim \Delta^{-1/2}$ , где  $L_H = 2\pi(K_{33}/\chi_a H^2)^{1/2}$  — магнитная длина когерентности, имеет вид [76]

$$\sigma_{(2)}(\theta) = \sigma_0 U(\theta) \frac{t_1(F_1 + F_2)}{F_1(t_1 F_1 + t_1 F_2)} \ln \frac{L_H}{2\lambda} + \sigma_{(2,2)}^{\text{const}}(\theta) + \sigma_{(2,1)}(\theta) + O(\Delta^{1/2}), \quad (2.61)$$

где

$$U(\theta) = (\varepsilon_\perp \varepsilon_\parallel)^{3/2} \sin^2 2\theta / (\varepsilon_\perp \cos^2 \theta + \varepsilon_\parallel \sin^2 \theta)^2, \quad (2.62)$$

$$F_j = (t_j^2 \varepsilon_\parallel^2 \cos^2 \theta + t_j \varepsilon_\perp^2 \sin^2 \theta)^{1/2},$$

$j = 1, 2$ ,  $\sigma_{(2,2)}^{\text{const}}(\theta)$  — вклад в  $\sigma_{(2,2)}$  нулевого порядка по  $\Delta$ . По величине  $\sigma_{(2,2)}^{\text{const}} \sim \sigma_{(2,1)}$ ,  $\sigma_{(1)}$  и имеет плавную угловую зависимость во всем интервале  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ . Для типичных НЖК с  $\varepsilon_a \sim 1$ ,  $K_{ji} \sim 10^{-6}$  дин,  $H \sim 10^2$  Э,  $\chi_a \sim 10^{-7}$

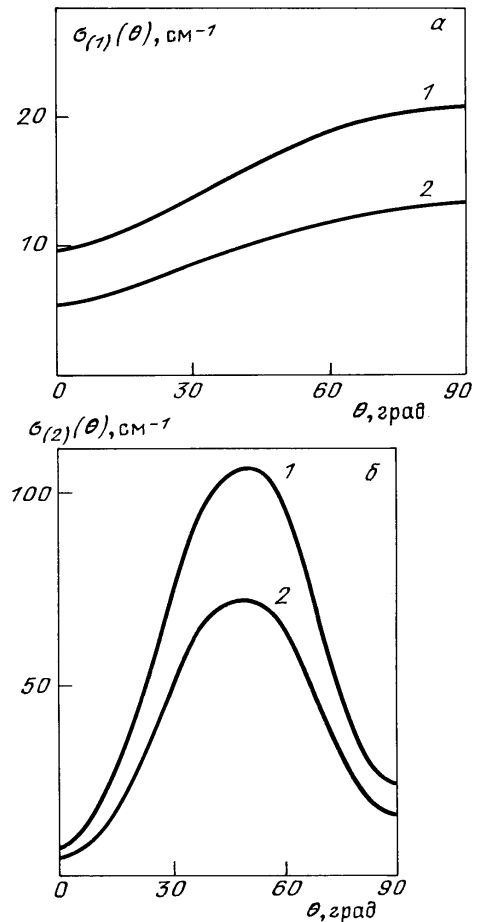


Рис. 16. Угловая зависимость коэффициентов экстинкции обыкновенного  $\sigma_{(1)}(\theta)$  (а) и необыкновенного  $\sigma_{(2)}(\theta)$  (б) лучей, рассчитанные по формулам (2.58) и (2.61) в жидких кристаллах ПАА (1) и МББА (2) [76]

имеем  $L_H/\lambda \sim 3 \cdot 10^3$  и  $\sigma_{(2)} \sim 60 \text{ см}^{-1}$ . Видно, что  $\sigma_{(2)}(\theta)$  сильно зависит от угла  $\theta$  и в несколько раз превосходит значение коэффициента экстинкции обыкновенного луча. На рис. 16,б приведены графики угловой зависимости

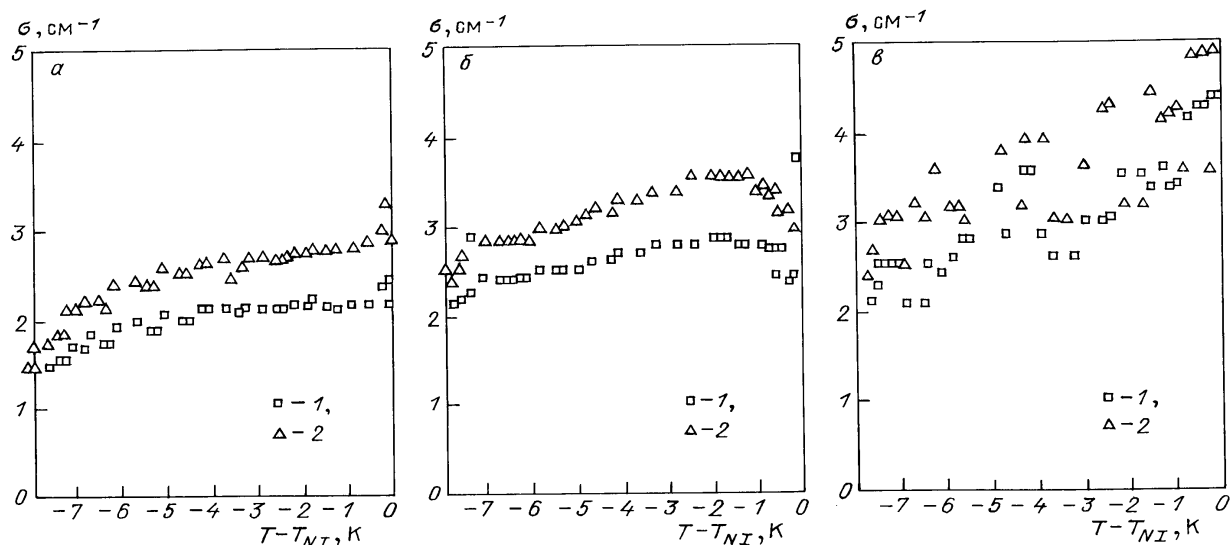


Рис. 17. Температурная зависимость коэффициентов экстинкции  $\sigma_{(1)}(0)$  (1) и  $\sigma_{(2)}(0)$  (2) жидкого кристалла 8СВ ( $T_{NI} = 314,5 \text{ К}$ ) при разных толщинах образца: а —  $L = 0,2 \text{ см}$ , б —  $L = 0,1 \text{ см}$ , в —  $L = 0,04 \text{ см}$  [97]

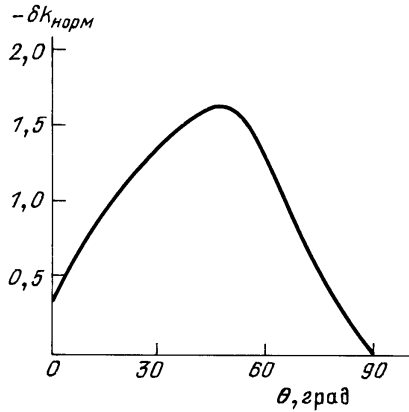


Рис. 18. Зависимость добавки к вещественной части волнового вектора  $\delta k = (\omega/c) \operatorname{Re} \delta \epsilon^{\text{eff}} / 2\epsilon_{\perp}^{1/2}$  от угла  $\theta$  между  $k_0$  и директором. Величина  $\delta k$  ( $\text{см}^{-1}$ ) получается умножением  $\delta k_{\text{норм}}$  на  $k_B T / \lambda^2 K$ , где  $K$  — эффективная величина модуля Фрэнкля [106]

$\sigma_{(2)}(\theta)$ , рассчитанные по формулам (2.61), (2.59) [76]. Для  $\sigma_{(2,2)}^{\text{const}}(\theta)$  при этом использовалась линейная по  $\theta$  аппроксимация между  $\sigma_{(2,2)}(0) = \sigma_{(1,2)}(0)$  и величиной  $\sigma_{(2,2)}(90^\circ)$ , которая допускает предельный переход  $\Delta \rightarrow 0$ . Графики, аналогичные рис. 16, были получены в [84] на основе численного расчета двойного интеграла (2.56).

Если рассматривать НЖК в отсутствие внешнего поля, то проблема расходимости  $\sigma_{(2,2)}$  сохраняется. Отметим, что факт логарифмической "инфракрасной" расходимости коэффициента экстинкции для корреляторов голдстоуновского типа на примере рассеяния света в точке фазового перехода II рода, когда радиус корреляции флуктуаций  $r_c$  бесконечен, был замечен достаточно давно [98,99]. (При этом  $\sigma \sim \ln(r_c k_0)$ .) Согласно [98,99] расходимость может быть устранена, если учесть конечность размеров рассеивающей системы  $L$ . С одной стороны, в этом случае величина радиуса корреляции фактически ограничена размерами образца  $r_c \leq L$  [98]. С другой стороны, расходимость  $\sigma$  устраняется при введении  $L < \infty$ , если учесть дифракционные эффекты в рассеянии на малые углы  $\theta \sim \lambda/L$  [99]: при вычислении коэффициента экстинкции по формуле (2.57) интеграл по  $d\Omega_{k^{(i)}}$  необходимо обрезать на углах рассеяния  $\theta_{sc}$  порядка угла дифракции  $\theta_{\text{dif}} \cong \lambda/L$  на образце в целом. (См. первое издание [33], а также [1].) При этом в первом случае обрезанием параметром  $L$  оказывается поперечный, а во втором — продольный размер образца по отношению к направлению распространения падающей волны.

Любопытно, что с развитием теории критических явлений выяснилось, что полное сечение рассеяния в точке фазового перехода II рода все же конечно и при  $L \rightarrow \infty$ , поскольку вместо голдстоуновского спектра  $G(\mathbf{q}) \sim q^{-2}$  там имеет место более слабая сингулярность  $G(\mathbf{q}) \sim q^{-2+\eta}$ , где  $\eta$  — индекс Фишера [6—8]. Однако для НЖК аргументация с использованием конечного размера системы  $L$  вполне применима [33]. В главных порядках по параметру  $\lambda/L$  оба подхода [98,99] дают одинаковый результат (2.61), где достаточно заменить  $L_H$  на  $L$ .

Этих результатов достаточно для описания экстинкции в реальных оптических экспериментах. Остается, однако, не ясным принципиальный вопрос о поведении коэффициента экстинкции  $\sigma_{(2)}$  в безграничном НЖК в

отсутствие внешнего поля. Этот вопрос оказался связанным с проблемой конфайнмента в теории поля и был проанализирован в серии работ [100—103] сначала для случая скалярных волн и корреляционной функции  $G(\mathbf{q}) \sim q^{-2}$  [100—102], а затем для электромагнитных волн и реального коррелятора (2.21) [103]. Оказалось, что расходимость коэффициента экстинкции  $\sigma_{(2)}$  при  $H = 0$  и  $L = \infty$  происходит из-за того, что истинная асимптотика среднего поля в таких системах имеет сверхэкспоненциальное затухание

$$\langle \mathbf{E}^{(j)}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{e}^{(j)} E_0^{(j)} e^{i\mathbf{k}^{(j)} \cdot \mathbf{r}} e^{-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r} \ln(\mathbf{k}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \zeta}, \quad (2.63)$$

где  $\zeta$  — постоянная порядка единицы. Физический смысл возникновения необычного сверхэкспоненциального затухания в таких системах состоит в том, что при аномально сильном рассеянии вперед, помимо обычного механизма затухания среднего поля за счет ухода рассеянного излучения в стороны (что приводит к экспоненциальному закону Бугера  $\langle \mathbf{E}^{(j)}(\mathbf{r}) \rangle \sim \exp(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r})$ ), возникает еще один механизм — суперпозиция волн со случайно сдвинутыми фазами, рассеянных почти вперед [102]. Для корректного расчета параметров поля в направлениях вблизи  $\theta_{sc} = 0$  в таких системах должны использоваться методы, учитывающие в диаграммном ряду для среднего поля все диаграммы, а не только наименее связанные, как это обычно делается в методах, основанных на дайсоновском пересуммировании [32]. Как показано в [101], простейшим методом такого рода является метод эйконала. Приближение эйконала позволяет правильно получить главный логарифмический член асимптотики (2.63), однако при этом постоянная  $\zeta$  оказывается расходящейся в пределе  $q \rightarrow \infty$  ("ультрафиолетовая расходимость"). Для устранения расходимости требуется определенное усовершенствование приближения эйконала, например, использование метода разделения степеней свободы флуктуирующего поля на "быстрые" и "медленные" с применением разных типов теории возмущений к ним [104,105], использованный в [101], или альтернативный метод [102], не требующий разделения мод.

Флуктуационный вклад в вещественную часть эффективной диэлектрической проницаемости, определяющийся интегралом в смысле главного значения в (2.56), перенормирует вещественную часть волнового числа  $k^{(i)}$ . Отметим, что корректный расчет этого вклада обычно требует устранения ультрафиолетовой расходимости интеграла. Этот малый вклад, которым обычно пренебрегают, приводит в случае одноосного НЖК к интересному качественному эффекту — волновое число обыкновенной волны  $k^{(1)}$  начинает зависеть, хотя и слабо, от направления ее распространения [106]. На рис. 18 показана рассчитанная в [106] угловая зависимость поправки в  $k^{(1)}$  для жидкого кристалла 5CB.

## 2.6. Многократное рассеяние света в НЖК

Значительная, по сравнению с  $\sigma_{(1)}$ , величина коэффициента экстинкции необыкновенного луча  $\sigma_{(2)}$  может, на первый взгляд, привести к выводу о том, что необыкновенный луч затухает значительно быстрее, чем обыкновенный. Поскольку причиной столь большого коэффициента экстинкции  $\sigma_{(2)}$  являются случайные фазовые сдвиги необыкновенных волн, рассеянных почти вперед, практически весь свет сосредоточен в области  $\theta_{sc} = 0$  и

имеет ту же поляризацию необыкновенного луча. Таким образом, необыкновенный когерентный лазерный луч в упорядоченном НЖК за счет многократных перерасеяний вперед трансформируется в диффузный с относительно малым расширением пучка без существенного изменения полной интенсивности и поляризации. "Коэффициент экстинкции" этого диффузного луча за счет рассеяния на большие углы имеет тот же порядок величины, что и  $\sigma_{(1)}$ . Этот эффект был экспериментально подтвержден в [107] (рис.19). Непосредственное измерение  $\sigma_{(2)}$  по ослаблению прошедшего луча поэтому представляет большие трудности. Видимо, здесь может оказаться эффективным метод определения  $\sigma_{(2)}$ , основанный на измерении степени когерентности прошедшей через образец волны.

Из описанного эффекта видно, что значительный интерес представляет теоретическое исследование угловой зависимости многократного рассеяния в упорядоченном НЖК (прежде всего для необыкновенного луча). При этом для  $H \rightarrow 0$  в области  $\theta_{sc} \approx 0$  необходимо учитывать все кратности рассеяния. Рассмотрение аналогичной скалярной задачи методом типа эйконала [102,108], методом Глаубера [109] и на основе уравнения переноса излучения (УПИ) в малоугловом приближении [110] показало, что индикатриса многократного рассеяния  $I_{mult}(\theta)$  в области малых углов  $\theta = \theta_{sc}$  существенно отличается от индикатрисы однократного рассеяния  $\sim \theta^{-2}$ . Так, согласно [102,108—110] сингулярность  $I_{mult}(\theta)$  при  $\theta \rightarrow 0$  имеет вид

$$I_{mult}(\theta) \sim \theta^{-(2-z/z_0)}, \quad (2.64)$$

где  $z$  — путь, пройденный светом в среде  $z_0$  — параметр длины порядка  $\sigma_{(1)}^{-1}$ . Обобщение результата (2.64) на реальный случай НЖК, когда требуется учет векторного характера электромагнитного поля  $\mathbf{E}$  и тензорного характера корреляционной функции  $G_{\alpha\beta\gamma\rho}$ , недавно проведено в [111]. Характер сингулярности (2.64) индикатрисы многократного рассеяния при  $z/z_0 < 2$  сохраняется и в этом случае. Дело в том, что аномально сильное рассеяние вперед связано лишь с необыкновенной волной, и при рассмотрении рассеяния на малые углы наличием обыкновенной волны можно пренебречь, т.е. фактически перейти от векторной задачи к скалярной.

Если же рассматривать задачу многократного рассеяния в упорядоченном НЖК при наличии внешнего поля  $H$ , когда радиус корреляции флуктуаций становится конечным, то, строго говоря, пренебрегать наличием обыкновенного луча нельзя. Основная проблема здесь состоит в том, что для такой двухмодовой задачи не существует непосредственного обобщения приближения эйконала, поскольку возникает так называемое линейное взаимодействие мод [112]: при входе в среду волны одного типа на выходе — после многократных перерасеяний на тензорных флуктуациях — будут присутствовать волны обоих типов поляризаций.

Существует другой подход к описанию углового распределения рассеянного излучения, который в одномодовой задаче тесно связан с приближением эйконала [32], но в отличие от него допускает непосредственное обобщение на многомодовый случай. Этот подход основан на использовании системы уравнений переноса излучения для описания совместного процесса распространения необыкновенного и обыкновенного лучей.

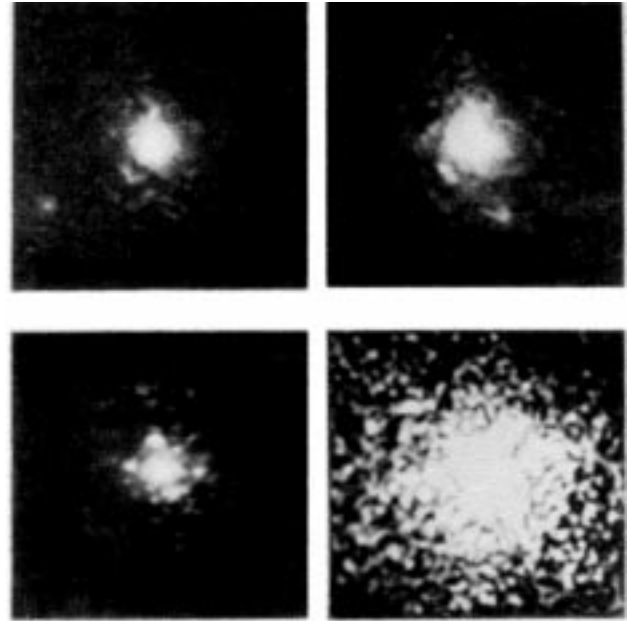


Рис. 19. Изображение луча, прошедшего через кювету с планарно ориентированным жидким кристаллом Н-106 толщиной 2 мм, при двух углах падения  $\theta$  [107] для обыкновенного (а) и необыкновенного (б) лучей

Для применимости уравнения переноса излучения (УПИ) необходимо выполнения неравенства  $\sigma_{(i)} r_c \ll 1$  [32,113]. Если учесть, что при проведении экспериментов с образцами НЖК толщиной порядка 1 см используют магнитное поле для ориентации монокристалла [96,97,107], то коэффициент экстинкции можно рассчитать по формуле (2.61), а в качестве  $r_c$  принять магнитную длину когерентности  $L_H$ . Оценки показывают, что для типичных НЖК при поле  $H \sim 10^3$  Гс эти неравенства выполнены. Как известно, уравнение переноса излучения для скалярного поля в стационарном случае имеет вид [32,113]

$$[(\mathbf{m}, \vec{\nabla}) + \sigma]a(\mathbf{r}, \mathbf{m}) = \int d\Omega_{\mathbf{m}'} F(\mathbf{m}, \mathbf{m}')a(\mathbf{r}, \mathbf{m}') + b(\mathbf{r}, \mathbf{m}); \quad (2.65)$$

здесь  $\mathbf{m}$  — единичный вектор,  $\sigma$  — коэффициент экстинкции,  $F$  — индикатриса рассеяния,  $a(\mathbf{r}, \mathbf{m})$  — интенсивность в точке  $\mathbf{r}$  волн, распространяющихся в направлении  $\mathbf{m}$ , а  $b$  — источник излучения. Функция когерентности, которая характеризует излучение [32], имеет в случае электромагнитного поля в силу поперечности волн четыре независимые компоненты [114]. Обычно вместо них используют 4 параметра Стокса [115]. При этом вместо (2.65) получается система четырех уравнений. В анизотропной среде, где имеется два типа волн со своими поляризациями и волновыми векторами, число независимых компонент функции когерентности сокращается до двух [116]:

$$[(\mathbf{s}^{(i)}, \vec{\nabla}) + \sigma_{(i)}]a_{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{m}) = \sum_{j=1}^2 \int d\Omega_{\mathbf{m}'} F_{(ij)}(\mathbf{m}, \mathbf{m}')a_{(j)}(\mathbf{r}, \mathbf{m}') + b_{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{m}), \quad (2.66)$$

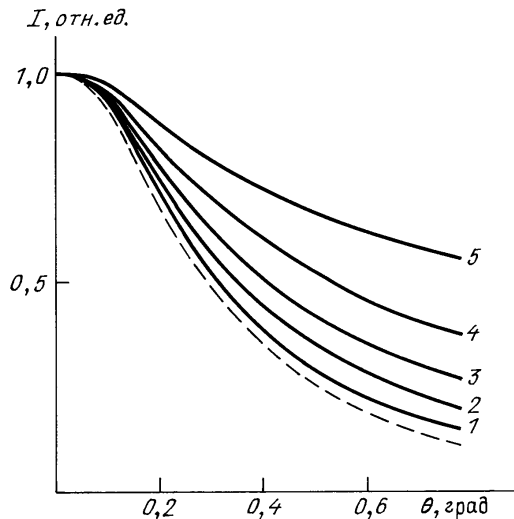


Рис. 20. Угловое распределение интенсивности рассеянного света с поляризацией необыкновенного луча при различных значениях пройденного пути  $l = \sigma_{(2)}z$ , где  $\sigma_{(2)}$  — коэффициент экстинкции необыкновенного луча, вычисляемый по формуле (2.61) при наличии внешнего поля: 1 —  $l = 2$ , 2 —  $l = 4$ , 3 —  $l = 6$ , 4 —  $l = 8$ , 5 —  $l = 10$  [116] (пунктир — интенсивность однократного рассеяния)

$i = 1, 2$ ; здесь  $\mathbf{s}^{(i)}$  — направление групповой скорости волны типа  $(i)$  с направлением волнового вектора  $\mathbf{m}$ ,  $F_{(ij)}(\mathbf{m}, \mathbf{m}')$  — индикатриса рассеяния волны типа  $(j)$  в волну типа  $(i)$ ,  $b_{(i)}$  — источник излучения волн типа  $(i)$ . Обратим внимание, что в отличие от изотропной среды в уравнениях (2.66) учитывается различие направлений групповой скорости и волнового вектора. Если в среде в направлении  $\mathbf{m}_0$  распространяется волна типа  $(j)$  и интенсивностью  $I_0^{(j)}$ , то в результате рассеяния на случайных неоднородностях ее энергия переходит в энергию некогерентного излучения. Если в качестве  $a_{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{m})$  рассматривать некогерентную составляющую, то источником является величина

$$b_{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{m}) = I_0^{(j)} F_{(ij)}(\mathbf{m}, \mathbf{m}_0) e^{-\sigma_{(j)} \mathbf{m}_0 \mathbf{r}}. \quad (2.67)$$

При известных  $a_{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{m})$  нетрудно найти измеримые в эксперименте средний вектор Пойнтинга и плотность электромагнитной энергии [116].

Система уравнений (2.66) имеет простой физический смысл. Изменение энергии волн типа  $(i)$  вдоль луча (член  $(\mathbf{s}, \vec{\nabla})a_{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{m})$ ) происходит, во-первых, за счет потерь на рассеяние в другие направления и типы волн (член  $\sigma_{(i)}a_{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{m})$ ), во-вторых, за счет рассеяния волн типа  $(j)$  с волновыми векторами  $\mathbf{k}_{(j)}\mathbf{m}'$  в волны типа  $(i)$  с волновым вектором  $\mathbf{k}_{(i)}\mathbf{m}$  (интегральный член), а также за счет излучения источника  $b_{(i)}$ .

Особенность этой системы для нематического жидкого кристалла состоит в том, что индикатрисы  $F_{(ij)}$  для различных типов волн  $i, j$  существенно различны. Индикатриса  $F_{22}$  имеет острый пик при  $\mathbf{m} \approx \mathbf{m}'$ , так как необыкновенный луч рассеивается преимущественно вперед с поляризацией  $\mathbf{e}^{(2)}$ . Индикатрисы  $F_{12}$  и  $F_{21}$  не имеют такого максимума при рассеянии вперед, поскольку волновые числа  $k_{(1)}$  и  $k_{(2)}$  имеют различную величину. Величина  $F_{11}$  тождественно равна нулю, так как рассеяние на флуктуациях директора обыкновенного луча в обыкновенный не происходит. Система уравнений (2.66) позволяет описать процесс совместного распро-

странения обыкновенной и необыкновенной волн в НЖК с учетом многократного рассеяния. Однако в общем случае интегрирование уравнений (2.66) возможно лишь численными методами, поскольку коэффициенты экстинкции зависят от направления  $\mathbf{m}$ , а индикатрисы  $F_{(ij)}$  являются функциями  $\mathbf{m}, \mathbf{m}'$ , а не только угла между ними.

Задача существенно упрощается при падении на образец необыкновенного луча. При этом источник  $b_{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{m})$  имеет острый максимум в направлении распространения падающего луча  $\mathbf{m}_0$ . Тогда в области малых углов рассеяния  $F_{(22)} \gg F_{(21)}$  и членом в уравнении для  $a_{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{m})$ , учитывающим рассеяние обыкновенной волны в необыкновенную, можно пренебречь. Для  $a_{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{m})$  получается замкнутое уравнение, которое можно рассматривать в малоугловом приближении [32, 113], т.е. с заменой  $(\mathbf{s}, \vec{\nabla}) \rightarrow (\mathbf{m}_0, \vec{\nabla})$ .

Угловое распределение интенсивности необыкновенных волн при различных глубинах проникновения  $z$ , полученное в [116] на основе малоуглового приближения, приведено на рис. 20. Видно, что при  $z$ , меньших нескольких длин экстинкции угловое распределение интенсивности примерно такое же, как при однократном рассеянии. При больших значениях  $z$  начинается заметное расширение пучка. Это связано с тем, что индикатриса рассеяния необыкновенного луча в необыкновенный чрезвычайно сильно вытянута вперед, поэтому ее изменение в области малых углов заметно только после нескольких актов рассеяния. При больших  $z$  малоугловое приближение становится неприменимым. В этом случае необходимо использовать полную систему уравнений переноса.

С точки зрения флуктуаций и рассеяния света упорядоченная фаза НЖК представляет собой очень интересный и достаточно сложный объект. Полное описание флуктуаций осложняется многокомпонентностью параметра порядка. В свою очередь корректное описание рассеяния требует учета анизотропии. Наиболее интересная особенность упорядоченной фазы — наличие сингулярных мод флуктуаций директора, приводящих к аномально сильному рассеянию света вблизи направления вперед. С одной стороны, это приводит к диффузному режиму распространения необыкновенного луча в НЖК, а также к очень необычному сверхэкспоненциальному затуханию среднего поля. С другой стороны, здесь становятся существенными слабые обычно эффекты конечности системы и ее взаимодействия с ограничивающими поверхностями.

В качестве перспективных проблем фундаментального характера в упорядоченной фазе НЖК следует назвать прежде всего исследование критического поведения системы при переходе в изотропную фазу. Здесь имеются экспериментальные данные о температурном поведении теплоемкости, параметра порядка, модулей Франка, однако подробная комплексная обработка эксперимента с учетом флуктуационных поправок, как это делалось в изотропной фазе, еще не проводилось.

Информацию о критическом поведении системы можно получить также из данных по светорассеянию, если выделить из полной интенсивности вклад продольных флуктуаций. Попытка выполнить эти достаточно трудные измерения была предпринята в [162]. Представляет интерес измерение угловой зависимости коэффициента экстинкции обыкновенного луча. Это позволит



определять модули Франка оптическими методами с более высокой точностью, чем по переходу Фредерикса или по измерениям трех значений коэффициента экстинкции в методе Ланжевена и Бушиа [96].

Интересны были бы также эксперименты по многократному рассеянию необыкновенного луча в НЖК и исследованию кинетики флуктуаций директора по данным малоуглового многократного рассеяния. В тонких образцах НЖК необходимо исследование влияния поверхностных модулей Франка (типа  $K_{24}$ ,  $K_{13}$ ) на флуктуации и учет границ системы в задаче рассеяния.

В двухосных НЖК теория еще далека от завершения: требуется исследование угловой зависимости рассеяния с учетом анизотропии, расчет коэффициента экстинкции. Отметим, что необходимая для описания рассеяния функция Грина электромагнитного поля в двухосной среде с учетом явлений внешней и внутренней конической рефракции была недавно получена в [163]. Не рассчитана также корреляционная функция флуктуаций сингулярных мод в ограниченной ячейке. В этой связи обратим внимание на теоретически предсказанный недавно эффект — фазовый переход одноосного НЖК в двухосное состояние под влиянием ограничивающей поверхности [179,180].

Оказывается, что взаимодействие с подложкой при специальных условиях может приводить к полностью двухосному упорядочению в поверхностном слое нематического жидкого кристалла. Такое квазидвумерное упорядочение оказывается стабильным при достаточно сильном взаимодействии с подложкой, когда ограничивающая поверхность стремится ориентировать молекулы вдоль слоя и при температурах  $T_c < T < T_s$ , где  $T_c$  — температура фазового перехода в безграничном нематике, а  $T_s$  — температура перехода в двухосное состояние. При энергиях сцепления больше некоторой критической величины этот переход является фазовым переходом второго рода. Предпереходные явления могут быть изучены методом светорассеяния. Соответствующие эксперименты, видимо, не проводились, а теоретически этот вопрос подробно рассмотрен в [180], где в рамках двумерной модели рассчитана как интегральная, так и спектральная характеристики рассеянного света.

### 3. Изотропная фаза холестерических жидких кристаллов (ХЖК)

Особое место в оптике жидких кристаллов занимают так называемые киральные жидкие кристаллы. К их числу относятся холестерические жидкие кристаллы, киральные смектики, а также голубые фазы жидких кристаллов. Наиболее простой с точки зрения структуры является высокотемпературная фаза холестерика. Свойства этой среды имеют ряд особенностей, связанных с киральностью молекул. Нормальные волны циркулярно поляризованы, причем волновые векторы, соответствующие правым и левым круговым поляризациям, различны. Это приводит к тому, что линейно поляризованная волна испытывает вращение плоскости поляризации. В предпереходной области величина этого вращения в сотни раз превышает собственное молекулярное вращение [117, 118]. Возможна также температурная инверсия знака оптической активности [119]. Право- и левополяризованные волны имеют различные коэффициенты экстинкции, т.е. наблюдается круговой дихроизм [120].

Тензор диэлектрической проницаемости среды имеет ненулевую антисимметричную часть, которая, так же как и симметричная может флуктуировать и приводить к антисимметричному рассеянию света [121].

#### 3.1. Флуктуации параметра порядка

Отсутствие инверсии в точечной группе симметрии холестерика приводит к существованию дополнительного инварианта (инварианта Лифшица) в разложении термодинамического потенциала (1.1) по степеням параметра порядка [9,18]. В гауссовом приближении это разложение имеет вид [16]

$$\Phi = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [AS_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} + L_1(\vec{\nabla}_\alpha S_{\beta\gamma})^2 + L_2(\vec{\nabla}_\alpha S_{\alpha\gamma})^2 + 2de_{\alpha\beta\gamma}S_{\alpha\beta}\vec{\nabla}_\gamma S_{\beta\gamma}], \quad (3.1)$$

где  $d$  — псевдоскаляр, остальные обозначения такие же, как в (1.1). Для определения корреляционной функции удобно выполнить преобразование Фурье и представить параметр порядка в виде линейной комбинации пяти бесследовых тензоров  $\pi_{\alpha\beta}^{(j)}(\mathbf{p})$  ( $j = 0, \pm 1, \pm 2$ ) [122]

$$S_{\alpha\beta,\mathbf{q}} = \sum_{j=-2}^2 \xi_{\mathbf{q}}^{(j)} \pi_{\alpha\beta}^{(j)}(\mathbf{p}), \quad (3.2)$$

где  $\mathbf{p} = \mathbf{q}/q$ . Тензоры  $\pi_{\alpha\beta}^{(j)}(\mathbf{p})$  определяются равенствами

$$\begin{aligned} \pi_{\alpha\beta}^{(0)}(\mathbf{p}) &= \sqrt{\frac{3}{2}} \left( p_\alpha p_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \\ \pi_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{p}) &= m_\alpha(\mathbf{p}) m_\beta(\mathbf{p}), \\ \pi_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{p}) &= \frac{i}{\sqrt{2}} (m_\alpha(\mathbf{p}) p_\beta + m_\beta(\mathbf{p}) p_\alpha), \\ \pi_{\alpha\beta}^{(-j)}(\mathbf{p}) &= (-1)^j \pi_{\alpha\beta}^{(j)}(-\mathbf{p}), \end{aligned} \quad (3.3)$$

где комплексный вектор  $\mathbf{m}(\mathbf{p}) = (\mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2)/\sqrt{2}$ ,  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  — орты, составляющие с  $\mathbf{p}$  правую тройку,  $\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2 = \mathbf{p}$ .

В базисе тензоров  $\pi_{\alpha\beta}^{(j)}(\mathbf{p})$  термодинамический потенциал (3.1) имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{2V} \sum_{l=-2}^2 \sum_{\mathbf{q}} \lambda^{(l)}(q) |\xi_{\mathbf{q}}^{(l)}|^2, \quad (3.4)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda^{(l)}(q) &= \lambda_l + A_l(q - q_l)^2, \quad \lambda_l = A - \frac{l^2 d^2}{4A_l}, \\ A_l &= L_1 + \frac{1}{6} L_2(4 - l^2), \quad q_l = \frac{ld}{2A_l}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

С помощью (3.4) нетрудно найти в гауссовом приближении среднеквадратичные флуктуации мод  $\xi^{(l)}$  и корреляционную функцию флуктуаций параметра порядка

$$\langle \xi^{(l)} \xi^{(l)} \rangle_{\mathbf{q}} = \frac{k_B T}{\lambda^{(l)}(q)}, \quad (3.6)$$

$$G_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{q}) = \sum_{l=-2}^2 \frac{k_B T}{\lambda^{(l)}(q)} \pi_{\alpha\beta}^{(l)}(\mathbf{p}) \pi_{\gamma\delta}^{(l)*}(\mathbf{p}). \quad (3.7)$$

Условие устойчивости заключается в том, что величины  $\lambda^{(l)}(q)$  должны быть положительны для всех волновых векторов  $q$ , т.е.  $\lambda_l > 0$ ,  $A_l > 0$ . Если  $\lambda_l = 0$ , то

$\lambda^{(l)}(q_l) = 0$ , и возможны сколь угодно большие флуктуации с волновым вектором  $\mathbf{q}$ ,  $|\mathbf{q}| = q_l$ , моды с номером  $l$ . Температура  $T_l^*$ , при которой это происходит, является температурой абсолютной неустойчивости моды  $l$ . В модели (3.1)

$$T_l^* = T^* + \frac{l^2 d^2}{4A' \Delta_l}. \quad (3.8)$$

Из тождества  $4\Delta_2^{-1} - \Delta_1^{-1} = 3\Delta_0(\Delta_1 \Delta_2)^{-1}$  и условий устойчивости  $\Delta_l > 0$  следует, что выполнены неравенства  $T_0^* = T^* < T_1^* = T_{-1}^* < T_2^* = T_{-2}^*$ . Однако температура  $T_2^*$  не достигается, поскольку при температуре  $T_c > T_2^*$  происходит срыв на фазовый переход первого рода. Так как наибольшей температурой абсолютной неустойчивости обладают моды  $l = \pm 2$ , то вблизи точки фазового перехода проявляются эффекты, связанные прежде всего с флуктуациями именно этих мод.

### 3.2. Эффективная диэлектрическая проницаемость

При распространении света в холестерическом жидком кристалле влияние флуктуаций приводит к тому, что, во-первых, свет ослабляется в силу рассеяния на неоднородностях, во-вторых, возникает флуктуационное вращение плоскости поляризации и, в-третьих, проявляется круговой дихроизм, связанный с тем, что право- и левополяризованные волны имеют различный коэффициент экстинкции. Все эти эффекты можно описать с помощью эффективной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ . В изотропной гиротропной среде ее можно представить в виде [33,123]

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)(\delta_{\alpha\beta} - p_{\alpha} p_{\beta}) + \varepsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)p_{\alpha} p_{\beta} + 2iv(\mathbf{q}, \omega)qe_{\alpha\beta\gamma}p_{\gamma}, \quad (3.9)$$

где  $\varepsilon_{\perp}$ ,  $\varepsilon_{\parallel}$ ,  $v$  в силу принципа симметрии Онзагера [18] являются четными функциями  $\mathbf{q}$ , причем  $v$  — псевдоскаляр. Наличие последнего члена в выражении (3.9) приводит к тому, что собственные волны в такой среде имеют круговую поляризацию. Действительно, уравнение для плоских волн имеет вид

$$\left[ (\delta_{\alpha\beta} - p_{\alpha} p_{\beta}) \left( q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\perp}(\mathbf{q}, \omega) \right) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) p_{\alpha} p_{\beta} - 2qv(\mathbf{q}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} ie_{\alpha\beta\gamma} p_{\gamma} \right] E_{\beta}(\mathbf{q}, \omega) = 0. \quad (3.10)$$

Оператор в левой части этого уравнения имеет собственные векторы  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{m}^*$ . Условие равенства нулю собственных значений определяет соответствующие дисперсионные уравнения для нормальных волн:

$$\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) = 0 \quad (3.11)$$

— для продольной волны с вектором поляризации  $\mathbf{p}$ ,

$$q_{(\pm 1)}^2 \mp 2q_{(\pm 1)}v(q_{(\pm 1)}, \omega) \frac{\omega}{c} - \varepsilon_{\perp}(q_{(\pm 1)}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} = 0 \quad (3.12)$$

— для волн с круговыми поляризациями  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{m}^*$ , причем  $\mathbf{q}_{(1)}$  соответствует правой поляризации, а  $\mathbf{q}_{(-1)}$  — левой.

В отсутствие пространственной дисперсии, когда  $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\perp} = \varepsilon^0 = \text{const}$ , а  $v = 0$ , уравнение (3.12) имеет

решения  $q_{(\pm 1)} = \pm k$ , где  $k = (\varepsilon^0)^{1/2} \omega / c$ . Обычно эффекты, связанные с пространственной дисперсией, малы ( $\varepsilon^0 \gg vk$ ) [123], поэтому в уравнении (3.12) можно положить  $\varepsilon_{\perp}(\mathbf{q}_{(\pm 1)}, \omega) = \varepsilon_{\perp}(k, \omega)$  и  $v(\mathbf{q}_{(\pm 1)}, \omega) = v(k, \omega)$ . В этом приближении волновые числа определяются выражениями [33]

$$q_{(\pm 1)} = \frac{\omega}{c} [(\varepsilon_{\perp}(k, \omega))^{1/2} \mp \frac{\omega}{c} v(k, \omega)]. \quad (3.13)$$

Величины  $\varepsilon_{\perp}(k, \omega)$  и  $v(k, \omega)$  в общем случае являются комплексными. Вещественная часть  $v(k, \omega)$  определяет различие волновых чисел право- и левополяризованных волн и отвечает за вращение плоскости поляризации (оптическую активность). Угол поворота на единицу длины равен  $(\omega/c) \text{Re } v(k, \omega)$ . Величины  $\text{Im } \varepsilon(k, \omega)$  и  $\text{Im } v(k, \omega)$  связаны с затуханием волн, поскольку они определяют мнимую часть волнового вектора

$$\text{Im } q_{(\pm 1)} = \frac{\omega}{c} \left[ \frac{\text{Im } \varepsilon_{\perp}(k, \omega)}{2(\text{Re } \varepsilon_{\perp}(k, \omega))^{1/2}} \mp \frac{\omega}{c} \text{Im } v(k, \omega) \right]. \quad (3.14)$$

Если в системе нет поглощения энергии, то затухание волны полностью связано с рассеянием на случайных неоднородностях. В этом случае для коэффициентов экстинкции правополяризованной волны  $\sigma_{(1)}$  и левополяризованной волны  $\sigma_{(-1)}$  получаем  $\sigma_{(\pm 1)} = 2 \text{Im } q_{(\pm 1)}$ . При  $\text{Im } v \neq 0$  коэффициенты экстинкции  $\sigma_{(\pm 1)}$  различны, и в среде проявляется круговой дихроизм.

Антисимметричная часть эффективного тензора диэлектрической проницаемости согласно (2.55) определяется выражением

$$\varepsilon_{\alpha\gamma}(\mathbf{q}, \omega) - \varepsilon_{\gamma\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \int \frac{d\vec{\kappa}}{(2\pi)^3} T_{\beta\gamma}(\vec{\kappa} + \mathbf{q}) \times \\ \times (G_{\alpha\beta\gamma\delta}(\vec{\kappa}) - G_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\vec{\kappa})). \quad (3.15)$$

Подставляя в (3.15) корреляционную функцию  $G$  (3.7), получим  $v(k, \omega) = v_1(k, \omega) + v_2(k, \omega)$ , где

$$v_j(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\omega^2}{(2\pi)^3 q^2 c^2} e_{\alpha\gamma\mu} q_{\mu} \int d\vec{\kappa} \frac{\kappa}{(\mathbf{q} + \vec{\kappa})^2 - k^2 - i0}, \\ \left[ \delta_{\alpha\beta} - \frac{(\vec{\kappa} + \mathbf{q})_{\beta}(\vec{\kappa} + \mathbf{q})_{\delta}}{k^2} \right] \frac{A_j q_j}{\lambda^{(j)}(q) \lambda^{(-j)}(q)} \times \\ \times \text{Im}(\pi_{\alpha\beta}^{(j)}(\vec{\eta}) \pi_{\delta\gamma}^{(j)}(\vec{\eta})), \quad (3.16)$$

$j = 1, 2$ ; здесь  $\vec{\eta} = \vec{\kappa}/\kappa$ ,  $A_j$ ,  $\lambda^{(j)}$ ,  $q_j$  определяются выражениями (3.5), (3.13). В формуле (3.16) член  $v_1$  представляет собой сумму вкладов мод с номерами 1 и  $-1$ , а член  $v_2$  — с номерами 2 и  $-2$ . Нулевая мода вклада в антисимметричную часть тензора диэлектрической проницаемости не дает. Вычисляя интегралы в (3.16) при  $q = k$ , получаем [119,124]

$$\text{Re } v_1(k, \omega) = \frac{q_1}{24\varepsilon^0 \pi A_1 \tilde{\lambda}_1^{1/2}}, \quad \text{Im } v_1 = 0, \quad (3.17)$$

$$\text{Re } v_2(k, \omega) = \frac{q_1}{64\varepsilon^0 \pi A_2 \tilde{\lambda}_2^{1/2}} \text{Re} \left\{ (q_2 + i\tilde{\lambda}_2^{1/2}) \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{2}{3} + 2(\alpha^2 + 1) - (\alpha^3 + \alpha) \ln(\alpha - 1) \right] \right\}, \quad (3.18)$$

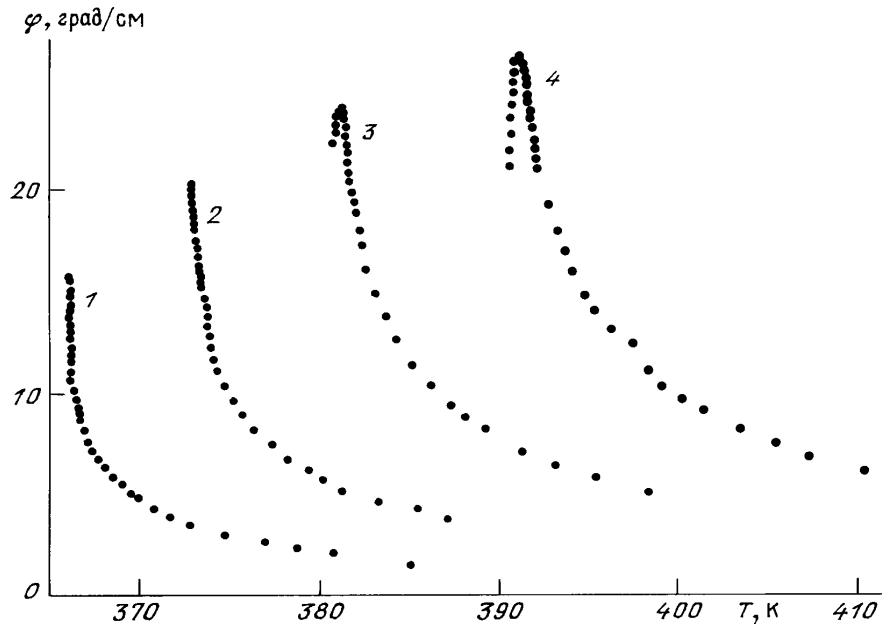


Рис. 21. Зависимость угла поворота  $\varphi$  на единицу длины от температуры для растворов СЕ2. 1 — 40, 2 — 60, 3 — 80 и 4 — 100 вес. % [125]

где  $\tilde{\lambda}_j = \lambda_j/A_j$ ,  $\alpha = (q_2 + i\tilde{\lambda}_2)/2k$ ,

$$\text{Im } v_2(k, \omega) = -\frac{q_2}{32\pi A_2 k} \int_0^1 d\xi (\xi^5 + \xi^3) \times \\ \times \left\{ \left[ \frac{\tilde{\lambda}_2}{4k^2} + \left( \xi - \frac{q_2}{2k} \right)^2 \right] \left[ \frac{\tilde{\lambda}_2}{4k^2} + \left( \xi + \frac{q_2}{2k} \right)^2 \right] \right\}^{-1}. \quad (3.19)$$

Интеграл в (3.19) может быть выражен через элементарные функции [124]. Если система достаточно близка к точке фазового перехода ( $\tilde{\lambda}_2 \ll q_2^2$ ), то можно положить  $\alpha = q_2/2k$ , и выражение (3.18) приобретает вид

$$\text{Re } v_2 = \frac{q_2}{48\pi\epsilon^0 A_2 \tilde{\lambda}_2^{1/2}} \left[ \frac{3}{2} \left( \alpha^2 + \frac{4}{3} \right) - \frac{3}{4} (\alpha^3 + \alpha) \ln \left| \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \right| \right].$$

Знак вклада мод с  $l = \pm 2$  в оптическую активность зависит от величины  $\alpha$ . При достаточно больших значениях  $\alpha$  знак вкладов мод с  $l = \pm 2$  и  $l = \pm 1$  различен, причем далеко от температуры фазового перехода доминирует вклад  $\text{Re } v_1$ . При температурах, близких к точке фазового перехода, как видно из формул (3.17), (3.18),  $\text{Re } v_j \sim (T - T_j^*)^{-1/2}$  и, поскольку  $T_2^* > T_1^*$ , то определяющим становится вклад  $\text{Re } v_2$ . Немонотонность температурной зависимости оптической активности, обусловленная конкуренцией вкладов  $\text{Re } v_1$  и  $\text{Re } v_2$ , была предсказана в работе [119]. В [125] измерялась оптическая активность раствора высококирального холестерика 4''-(2-метилбутилфенил)-4'-(2-метилбутил)-4 бифенилкарбоксилат (СЕ2) в некиральном жидком кристалле в области фазового перехода. Изменение концентрации позволило регулировать киральность раствора, причем для чистого СЕ2 величина  $q_2$  в (3.5) составляла 100 нм, а для 40 %-ного раствора (по весу) — 250 нм. Исследовалась зависимость оптической активности от температуры. Разница температур в разных точках образца не превышала 0,03 К. Точность измерения угла поворота плоскости поляризации составляла  $\pm 0,01^\circ$ . В качестве источника света был выбран He-Ne-лазер ( $\lambda = 633$  нм). На рис. 21 представлена зависимость угла поворота на

единицу длины, как функция температуры при разных концентрациях. Обработка полученных результатов по методу наименьших квадратов дает для чистого СЕ2 следующие величины:  $A' = 0,92 \cdot 10^6$  эрг см<sup>-3</sup>К,  $L_1 = 6,2 \cdot 10^{-7}$  эрг см<sup>-3</sup>, молекулярное вращение  $\varphi = -4,8$  град/см,  $T_1^* = 389,28$  К,  $T_2^* = 390,17$  К.

В отличие от оптической активности вклад в круговой дихроизм дают только моды с  $l = \pm 2$ . Качественное заключение о температурной зависимости кругового дихроизма можно сделать из формулы (3.19). Подынтегральное выражение имеет полюса в точках  $\xi = (\pm q_2 \pm i\tilde{\lambda}_2^{1/2})$ . Если  $q_2/2k < 1$ , то при  $\tilde{\lambda}_2 \rightarrow 0$  (вблизи точки фазового перехода) на пути интегрирования возникает особенность. При этом  $\text{Im } v_2$  возрастает, как  $\tilde{\lambda}_2^{-1/2}$ , т.е.  $\text{Im } v_2 \sim (T - T_2^*)^{-1/2}$ . Если же  $q_2/2k > 1$ , т.е. половина длины волны больше шага образующей при переходе спирали, то такой особенности нет. Далеко от точки фазового перехода  $\text{Im } v$  убывает как  $(T - T^*)^{-2}$ . Таким образом, температурная зависимость кругового дихроизма в предпереходной области не универсальна и существенно зависит от параметров среды. Например, режим  $(T - T^*)^{-1/2}$  может не наблюдаться из-за срыва на переход первого рода.

В работе [120] экспериментально исследовалось предпереходное поведение кругового дихроизма в нонанате холестерина. Показано, что в области  $|T - T_c| < 1,5$  К эта зависимость хорошо описывается формулой  $\Delta D = A_1(T)/\lambda^a$ , где показатель  $a = 5,4 \pm 0,2$ ,  $A_1(T) = A_{10}/(T - T^*)$ . Зависимость  $A_1(T)$  и  $A_1^{-1}(T)$  представлена на рис. 22 и соответствует температуре  $T^* = 90,76 \pm 0,01$ ,  $T_c = 90,85 \pm 0,01$  °С. Эти результаты не противоречат теоретическим предсказаниям, поскольку показатель степени в температурной зависимости дихроизма меняется от  $-1/2$  до  $-2$ , и в узком интервале температур возможна зависимость типа  $(T - T^*)^{-1}$ .

Симметричная часть тензора диэлектрической проницаемости также имеет мнимую составляющую, которая определяет коэффициент экстинкции. Как видно из выражения (3.14), для определения коэффициента экстинкции достаточно вычислить  $\epsilon_\perp(k, \omega)$ . Согласно

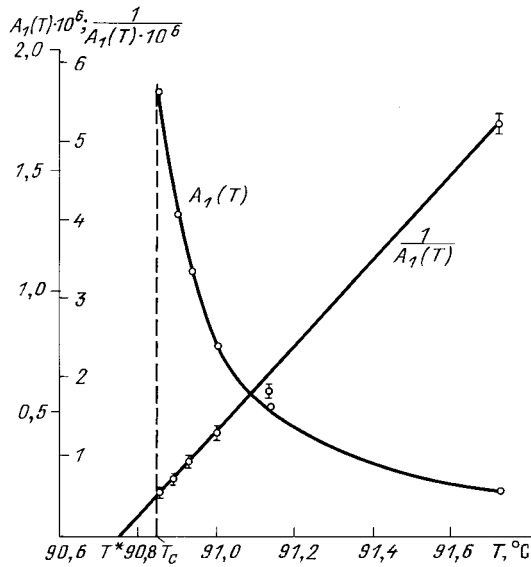


Рис. 22. Температурное поведение кругового дихроизма в наноэте холестерина в предпереходной области в голубую фазу [120]

(2.55), (3.1) имеем

$$\varepsilon_{\perp}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\omega^2}{4c^2} \left( \delta_{xy} - \frac{q_x q_y}{q^2} \right) \times \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} T_{\beta\delta}(\mathbf{q} + \mathbf{k}) (G_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k}) + G_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\mathbf{k})). \quad (3.20)$$

Положив в выражении (3.20)  $|\mathbf{q}| = k$ , можно получить с помощью формулы Сохоцкого окончательное выражение для мнимой части  $\varepsilon_{\perp}(k, \omega)$ . Заметим, что вдали от точки фазового перехода, где  $\lambda^{(j)} \sim 1/A$ ,  $\text{Im} \varepsilon_{\perp}(k, \omega) \sim |T - T^*|^{-1}$ . Если длина волны меньше удвоенного шага образующей спирали ( $q_2/2k < 1$ ), то при  $T = T_2^*$  в интеграле (3.20) имеется особенность. В этом случае  $\text{Im} \varepsilon_{\perp}(k, \omega) \sim (T - T_2^*)^{-1/2}$ .

Таким образом, в окрестности точки фазового перехода круговой дихроизм, оптическая активность и коэффициент экстинкции возрастают как  $(T - T_2^*)^{-1/2}$ , если длина волны света меньше удвоенного шага спирали. Оптическая активность в предпереходной области для высококиральных холестериков может менять знак.

### 3.3. Интенсивность рассеяния

При вычислении интенсивности рассеяния в гиротропных средах следует учесть, что функция Грина в (В.7) должна вычисляться с учетом гиротропии. Кроме того, в такой среде, помимо флуктуаций диэлектрической проницаемости, возможны и флуктуации гиротропии.

В средах с естественной гиротропией вектор электромагнитной индукции  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$  зависит не только от значения напряженности поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  в данной точке, но и от его пространственных производных. В изотропной однородной немагнитной среде с гиротропией материальное уравнение имеет вид [33,123]

$$D_{\alpha}(\mathbf{r}) = (\varepsilon_0 \delta_{\alpha\beta} + 2v_0 e_{\alpha\beta\gamma} \nabla_{\gamma}) E_{\beta}(\mathbf{r}), \quad (3.21)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $v_0$  — константы, коэффициент 2 перед  $v_0$  введен для удобства. Функция Грина электромагнитного поля  $\hat{T}$  в среде с материальным уравнением (3.21) была получена в [126]. В частности, в  $\mathbf{r}, \omega$ -представлении в приближении

дальней зоны имеем

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{4\pi r(\omega/c)[\varepsilon^0 + v_0(\omega/c)^2]^{1/2}} \times \sum_j e^{i\mathbf{q}^{(j)} \cdot \mathbf{r}} q_{(j)} m_{\alpha}^{(j)} m_{\beta}^{(j)*}, \quad (3.22)$$

где  $q_{(j)}$  определяются выражением (3.13) при  $v(k, \omega) = v_0$ ,  $j = \pm 1$ . Выражение (3.22) представляет собой сумму двух расходящихся сферических волн с круговыми поляризациями  $\mathbf{m}^{(j)}$  и волновыми числами  $q_{(j)}$ . Член с  $j = -1$  соответствует левополяризованной волне, а член с  $j = 1$  — правополяризованной волне. Удобно проводить описание рассеяния в терминах этих волн.

При расчете интенсивности рассеяния следует учесть, что наличие в среде пространственной дисперсии и, в частности гиротропия, приводит к дополнительному вкладу в выражение для вектора Пойтинга [33,123]

$$S_{\alpha} = \frac{c^2}{8\pi\omega} \text{Re} [\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*]_{\alpha} - \frac{\omega}{16\pi} \frac{\partial \varepsilon_{\beta\mu}(\mathbf{k}, \omega)}{\partial k_{\alpha}} E_{\beta}^* E_{\mu},$$

где в нашем случае, согласно (3.21),

$$e_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon^0 \delta_{\alpha\beta} + 2iv_0 e_{\alpha\beta\mu} k_{\mu}.$$

Материальное уравнение с учетом флуктуаций диэлектрической проницаемости и флуктуаций гиротропии имеет вид [127,123,121]

$$D_{\alpha}(\mathbf{r}) = (\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \vec{\nabla}_{\rho} \gamma_{\alpha\beta\rho}(\mathbf{r})) E_{\beta}(\mathbf{r}) + 2\gamma_{\alpha\beta\rho}(\mathbf{r}) \vec{\nabla}_{\rho} E_{\beta}(\mathbf{r}), \quad (3.23)$$

где  $\gamma_{\alpha\beta\rho}$  — антисимметричный по  $\alpha$  и  $\beta$  тензор,

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_0 \delta_{\alpha\beta} + \delta \varepsilon_{\alpha\beta}, \\ \gamma_{\alpha\beta\rho} = v_0 e_{\alpha\beta\rho} + e_{\alpha\beta\mu} \kappa_{\mu\rho}.$$

Тензор  $\kappa_{\alpha\beta}$  определяет флуктуации гиротропии. Наличие второго члена в (3.23), содержащего пространственные производные  $\gamma_{\alpha\beta\rho}$ , связано с учетом принципа симметрии Онзагера [128,129,121].

Для интенсивности рассеяния в этом случае получаем [121]

$$I(\alpha, \beta) = I_0^{(i)} C_{(i)} (-i\beta e_{\gamma\chi\lambda} s_{\lambda} + \delta_{\gamma\chi} - s_{\gamma} s_{\chi}) \times (-i\alpha e_{\nu\mu\sigma} i_{\sigma} + \delta_{\nu\mu} - i_{\nu} i_{\mu}) \times [\langle \delta \varepsilon_{\mu\gamma} \delta \varepsilon_{\nu\chi} \rangle_{\mathbf{q}} + i h_{\rho} (\langle \delta \gamma_{\mu\rho\gamma} \delta \varepsilon_{\nu\chi} \rangle_{\mathbf{q}} - \langle \delta \gamma_{\nu\rho\chi} \delta \varepsilon_{\mu\gamma} \rangle_{\mathbf{q}}) + h_{\rho} h_{\xi} \langle \delta \gamma_{\mu\rho\gamma} \delta \gamma_{\nu\xi\chi} \rangle_{\mathbf{q}}], \quad (3.24)$$

где

$$C_{(i)} = \frac{\omega^2 V_s k_{(i)}^2}{(8\pi c R)^2 [\varepsilon^0 + (\omega^2 v_0^2 / c^2)]},$$

$\mathbf{h} = \mathbf{k}^{(i)} + \mathbf{k}^{(s)}$ , единичные векторы  $\mathbf{i}, \mathbf{s}$  — направления распространения падающей и рассеянной волн,  $\alpha$  и  $\beta$  — числа, характеризующие круговые поляризации падающей и рассеянной волн ( $\alpha, \beta = \pm 1$ ),  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{sc} = \mathbf{k}^{(s)} - \mathbf{k}^{(i)}$ , остальные обозначения такие же, как в (1.8). Отметим, что независимо от поляризации падающего света при рассеянии образуются волны обеих поляризаций. В интенсивность рассеяния вносят вклады как флуктуации

симметричной части диэлектрической проницаемости  $\delta\epsilon$ , так и флуктуации гиротропии  $\hat{\chi}$  (антисимметричное рассеяние [33]).

В изотропной фазе ХЖК наиболее сильно выражены флуктуации параметра порядка  $\varphi_{\alpha\beta}$ . В линейном приближении можно считать  $\chi_{\alpha\beta} = g\varphi_{\alpha\beta}$ , где  $g$  — константа. Основной вклад в рассеяние вносит при этом первый член в квадратных скобках (3.24), не связанный с флуктуациями гиротропии. Вклады остальных двух членов имеют дополнительные малости порядка  $r_m/\lambda$  и  $(r_m/\lambda)^2$ , соответственно, где  $r_m$  — размер порядка молекулярного [33,123]. Однако учет флуктуаций гиротропии в некоторых случаях может привести к качественным изменениям картины рассеяния, например, к различию интенсивностей  $I(+1, -1)$  и  $I(-1, +1)$  [121]. Вклад в интенсивность рассеяния, связанный с флуктуациями диэлектрической проницаемости (первое выражение справа в (3.24)), имеет вид

$$I(\alpha, \beta) = I_0 C_{(i)} \sum_{l=-2}^2 f^{(l)} \langle \xi^{(l)} \xi^{(l)*} \rangle_q, \quad (3.25)$$

где

$$\begin{aligned} f^{(0)} &= \frac{1}{6} [(1 + \cos^2 \psi)(1 - \alpha\beta + \cos^2 \psi) + 1], \\ f^{(1)} &= \frac{1}{2} (1 - \alpha\beta) \cos^2 \psi, \\ f^{(2)} &= \frac{1}{4} \{ 4\alpha\beta \sin^2 \psi + [2(\alpha + \beta) \sin \psi + 1 + \sin^2 \psi] \times \\ &\quad \times [1 + \sin^2 \psi] \}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

$f^{(-l)}(\alpha, \beta) = f^{(l)}(-\alpha, -\beta)$ ,  $l = 1, 2$ ;  $\psi = \theta_{sc}/2$ ,  $\theta_{sc}$  — угол рассеяния. Полное выражение для  $I(\alpha, \beta)$ , учитывающее как флуктуации  $\delta\epsilon$ , так и  $\delta\chi$  приведено в [121]. Вблизи точки фазового перехода в упорядоченную фазу наиболее сильно проявляется в рассеянии мода  $\xi^{(2)}$  или  $\xi^{(-2)}$  в зависимости от того, правая или левая спираль образуется после перехода. Вклады этих мод зависят от поляризации падающего и рассеянного света. Так, например, для правого холестерика вклад в интенсивность моды  $\xi^{(2)}$ , когда падающая и рассеянная волны имеют правую поляризацию, почти для всех углов рассеяния, значительно превышает интенсивность рассеяния при других поляризациях. При этом рассеяние происходит преимущественно назад [121]. Это эффект аналогичен отражению волн в упорядоченном холестерике в случае совпадения поляризации волны со знаком спирали холестерика.

Экспериментальных работ, посвященных исследованию рассеяния света в изотропной фазе холестерика, сравнительно мало. Измерения проводились как в круговых [130], так и в линейных [131] поляризациях. Первые измерения в круговых поляризациях были выполнены в работе [132], где использовались как правая, так и левая круговые поляризации возбуждающего света. Измерения проводились для углов  $\theta_{sc}$  от  $30^\circ$  до  $130^\circ$ . Интерпретация экспериментальных данных [132] связана с определенными трудностями, поскольку в рассеяние вносили вклад все пять мод. В работе [130] были проведены детальные исследования рассеяния света в смеси кирального жидкого кристалла СЕ2 и некирального нематика 7S5. Изменение концентрации смеси позволило варьировать параметр  $p_0 = 4\pi L_1/d$ , определяющий шаг холесте-

рической спирали. Измерения проводились при фиксированном угле рассеяния  $\theta_{sc} = 170^\circ$ . Удобство таких измерений обусловлено тем, что, как следует из формулы (3.26), при  $\theta_{sc} = 180^\circ$  ( $\psi = 90^\circ$ ) моды с  $l = \pm 1$  не вносят вклада в рассеяние. Линейно поляризованный свет He-Ne-лазера пропусклся через четвертьволновую пластинку, повернутую на  $45^\circ$  по отношению к плоскости поляризации. Обратно рассеянный от образца свет проходил через ту же пластинку и другой поляризатор и попадал в фотоумножитель. При этом использовались два положения четвертьволновой пластинки. При одном положении правополяризованный свет падал на образец и правополяризованный свет попадал в фотоумножитель. При другом положении поляризации обоих пучков изменялись на противоположные. Таким образом, два этих положения, как следует из (3.26), давали информацию о вклады мод с  $l = 2$  и  $-2$ , соответственно. Неоднородность температуры по образцу не превышала  $0,01$  К. Измерения проводились при концентрации СЕ2 в растворителе  $c_0$  равной 40, 60, 80 и 100 вес. %. Результаты измерений для 40 %-ного ( $p_0 = 250$  нм) и 100 %-ного ( $p_0 = 100$  нм) растворов представлены на рис. 23, 24. Видно, что так же как в изотропной фазе нематика обратная интенсивность в довольно широком интервале линейно меняется с температурой. Отличие состоит только в том, что для каждой моды здесь своя температура потери устойчивости  $T_{(l)}^*$ . В близкой окрестности к  $T_c$  примерно за 1 К в чистом СЕ2 наблюдается некоторое отклонение от линейного закона. Экспериментальные данные обрабатывались методом наименьших квадратов по формуле

$$I(\pm 2, \pm 2) = I_B + K_0 (T - T_{\pm 2}^*(q))^{-1}, \quad (3.27)$$

где  $T_{\pm 2}^*(q) = T^* - (L_1/A')(q^2 \mp 2qd/L_1)$ ,  $I_B$  и  $K_0$  — подгоночные параметры ( $q$  — модуль вектора рассеяния). Зависимость разности  $T_{-2}(q) - T_2(q) = -4qd/A'$  от концентрации  $c_0$  представлена на рис. 25 [130]. Теоретическая разница этих температур должна быть пропорциональна обратному шагу холестерической спирали, если считать все остальные параметры неизменными. Хотя экспериментальные данные не показывают линейной зависимости, тем не менее увеличение разности температур с увеличением концентрации четко просматривается.

В случае экспериментов с использованием линейных поляризаций необходимо учитывать поворот плоскости поляризации до и после рассеяния. Соответствующие выражения получены в [126]. В работе [131] были проведены исследования температурной зависимости поляризованной и деполаризованной компонент интегральной зависимости рассеянного света в изотропной фазе холестерилолеата ( $T_c = 308,1$  К). Интенсивность измерялась под углом рассеяния  $90^\circ$  с точностью до 1 %. Источником служил He-Ne-лазер. Температура варьировалась в интервале  $308,2$ — $325,0$  К. Точность измерения и стабилизации температуры была не хуже  $0,01$  К. Результаты измерений приведены на рис. 26. Обработка эксперимента показывает, что при  $T > 310$  К обратная интенсивность с априорной точностью опыта ведет себя, как  $\text{const} \cdot (T - T^*)$ , где  $T^* = 307,1$  К. При  $T < 310$  К наблюдается отклонение от линейной зависимости. В отличие от ситуации с нематиком это отклонение может быть обусловлено не только взаимодействием флуктуаций, но и различием температур потери неустойчивости

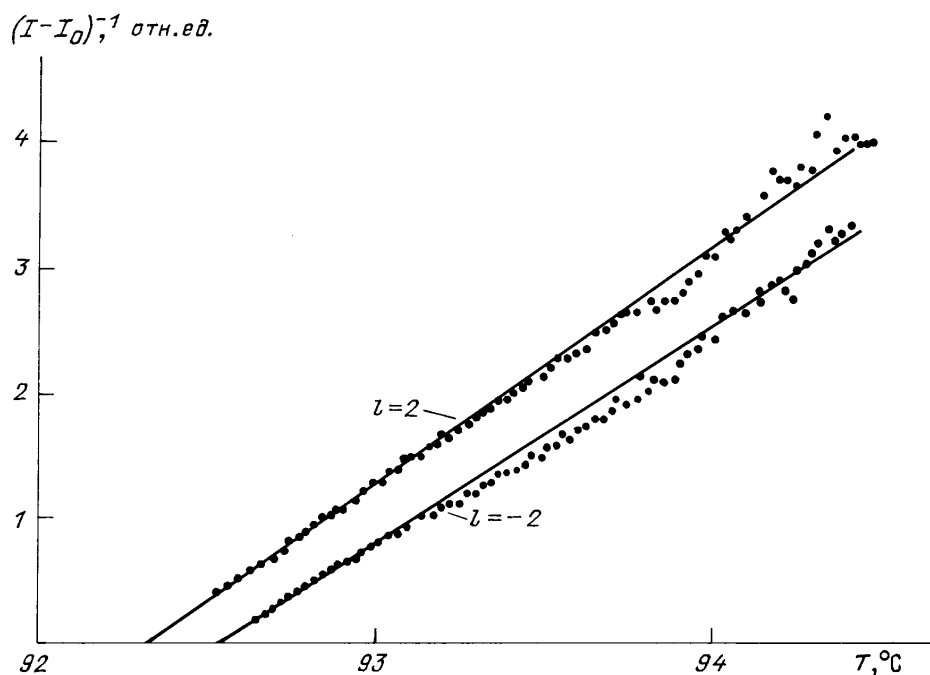


Рис. 23. Температурная зависимость обратной интенсивности рассеяния  $(I - I_0)^{-1}$  для 40 %-ного раствора СЕ2 в  $\bar{7}S5$ . Данные для различных мод получены с помощью различных ориентаций четвертьволновой пластинки. Сплошные линии — расчет по формуле (3.27) методом наименьших квадратов [130]

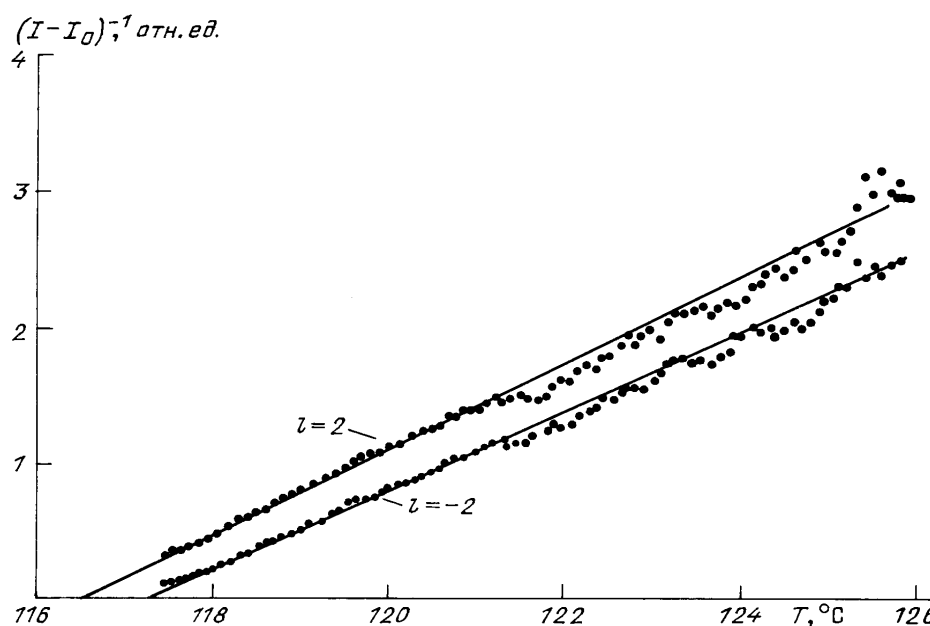


Рис. 24. Температурная зависимость обратной интенсивности рассеяния в чистом СЕ2. Сплошные линии — расчет по формуле (3.27). В случае  $l = -2$  использовались только высокотемпературные данные [130]

$T_l^*$ , так как при  $\theta_{sc} = 90^\circ$  в рассеяние вносят вклад несколько мод: в  $I_V^V$ -компоненту — моды с  $l = \pm 2, \pm 1$ , а в  $I_H^V$ -компоненту — моды с  $l = \pm 2, 0$  [126,122].

Таким образом, измерения как в круговых, так и в линейных поляризациях подтверждают применимость теории Ландау в широком интервале температур в изотропной фазе ХЖК. Некоторое отклонение температурной зависимости обратной интенсивности рассеяния от линейного закона в критической области может быть описано с помощью теории, учитывающей флуктуационные поправки за счет взаимодействия флуктуаций, типа рассмотренной в п.1.2 [133].

Таким образом, основные исследования изотропной фазы холестерика были посвящены эффектам, отличающим ХЖК от нематиков: аномально большое (по сравнению с молекулярным) вращение плоскости поляризации и круговой дихроизм. Было показано, что эти эффекты обусловлены флуктуациями и особенно велики вблизи точки перехода в упорядоченную фазу. Трудность описания этих эффектов в случае высококиральных холестериков связано с существованием промежуточной фоговой фазы [164] (см. ниже, п.4.3), структура которой исследована незначительно. Возможно этим же объясняется отсутствие работ, в

которых проводились бы комплексные исследования фазового перехода путем измерения температурной зависимости теплоемкости и восприимчивости (как это делалось в изотропной фазе нематиков) и их совместной обработки. Такие исследования представляли бы значительный интерес.

Нетрадиционным для молекулярной оптики методом исследования является проведение измерений в круговых поляризациях, что позволяет выделить псевдоскалярные параметры холестерических жидких кристаллов. Эти измерения проводились только для интегральной интенсивности рассеянного света. Представляют значительный интерес измерения спектральной интенсивности, которые позволили бы получать информацию о кинетике флуктуаций параметра порядка.

#### 4. Упорядоченная фаза ХЖК

В упорядоченном холестерическом жидком кристалле равновесный директор  $\mathbf{n}^0$  не является постоянным вектором, как в НЖК, а вращается при перемещении точки вдоль оси спирали (ось  $z$ ). Таким образом, эти кристаллы однородны в плоскости ортогональной оси  $z$  и периодичны вдоль нее с периодом, равным шагу спирали. Такая структура приводит к совершенно уникальным оптическим свойствам. Во-первых, существует селективное отражения света [12]. Во-вторых, наблюдаемое в упорядоченной фазе ХЖК вращение плоскости поляризации достигает нескольких тысяч градусов на миллиметр [13]. Собственные волны в такой среде имеют периодическую амплитуду (волны Блоха), определяемую в общем случае бесконечным набором коэффициентов Фурье [12]. Точное выражение имеется только для волн, распространяющихся вдоль оптической оси [134]. Для случая наклонного падения разработаны достаточно эффективные приближенные методы описания распространения света в ХЖК [12,13,134,165], использующие, как малый параметр, анизотропию  $\varepsilon_a$ . Сложный характер собственных волн затрудняет описание процесса рассеяния на флуктуациях среды.

Как и в случае однородных сред, для определения интенсивности рассеяния необходимо знать как поле точечного источника, так и корреляционную функцию флуктуаций диэлектрической проницаемости. Каждая из этих задач имеет самостоятельный интерес. Особенность функции Грина и корреляционной функции упорядоченного ХЖК заключается в том, что они трансляционно неинвариантны. В частности, поле точечного источника зависит не только от расстояния до него, но и от его положения [135]. Это приводит к существенным математическим трудностям, поэтому аналитические выражения для них удается получить лишь при наличии малых параметров [136—138]. В случае функции Грина таким параметром является оптическая анизотропия  $\varepsilon_a/\varepsilon_\perp$  [12], а в случае корреляционной функции — отношение  $q_\perp/p_0$  [136,138], где  $q_\perp$  — поперечная по отношению к оси спирали составляющая волнового вектора,  $2\pi/p_0$  — шаг спирали.

##### 4.1. Флуктуации директора в упорядоченном ХЖК

Все известные холестерические кристаллы одноосны, и их равновесный параметр порядка  $S_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r})$  определяется директором  $\mathbf{n}^0 = \mathbf{n}^0(\mathbf{r})$

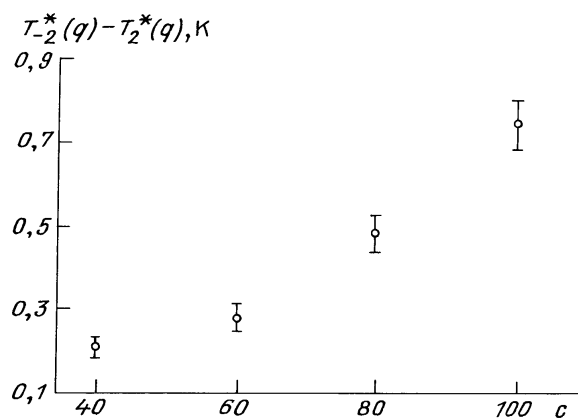


Рис. 25. Разность температур  $T_{-2}^*(q)$  и  $T_2^*(q)$  в растворах СЕ2 при концентрациях  $c = 40, 60, 80$  и  $100$  вес. %, соответствующих различной кiralности [130]

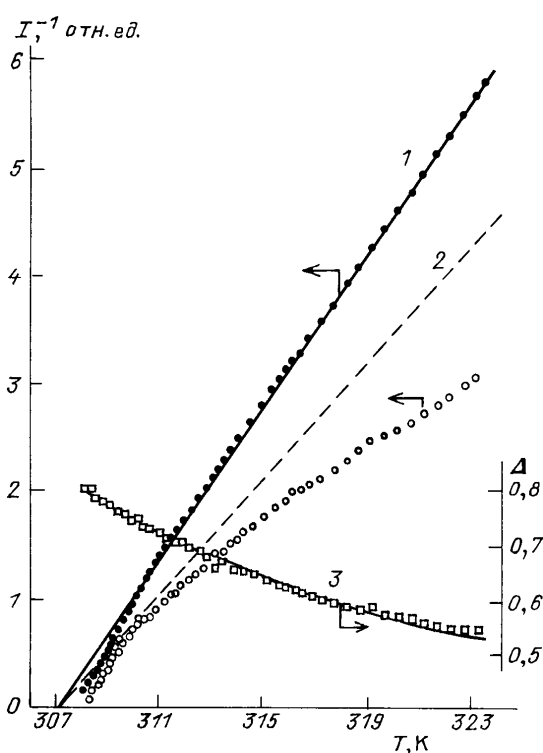


Рис. 26. Температурная зависимость  $(I_V^V)^{-1}$ - и  $(I_H^V)^{-1}$ -компонент рассеянного света и степени деполаризации  $\Delta = I_H^V/I_V^V - \square$  в изотропной фазе холестерического жидкого кристалла — холестерилолеата. Экстраполяция дальних точек для величины  $(I_H^V)^{-1}$  прямой 1 дает  $T^* = 307,1$  К. Расхождение между экспериментальными значениями  $(I_V^V)^{-1}$ -компоненты и пунктирной прямой, направленной в ту же температуру, демонстрирует вклад в рассеяние флуктуаций других термодинамических величин, в частности, плотности [131]

$$S_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}) = S_0 \left( n_\alpha^0(\mathbf{r}) n_\beta^0(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right),$$

где вектор  $\mathbf{n}^0(\mathbf{r})$  вращается при перемещении точки вдоль оси спирали:

$$\mathbf{n}^0(\mathbf{r}) = \mathbf{n}^0(z) = (\cos(p_0 z), \sin(p_0 z), 0).$$

Как и в случае нематического жидкого кристалла, флуктуации  $\delta \hat{S} = \hat{S} - \hat{S}^0$  разбиваются на три группы: продольные флуктуации (одна мода), флуктуации дирек-

тора (две моды) и двухосные флуктуации (две моды). Для нахождения корреляционной функции флуктуаций следует написать выражение для термодинамического потенциала, который является суммой всевозможных инвариантов, составленных из параметра порядка и его производных. Считая неоднородности достаточно плавными, можно ограничиться производными не выше второго порядка (В.10)—(В.12). В гауссовом приближении это выражение является квадратичной формой по  $\delta\hat{S}$ . Корреляционная функция получается обращением оператора, входящего в эту квадратичную форму.

Локальный порядок большинства известных холестериков достаточно близок к нематическому. Это обстоятельство позволяет сделать заключение о величинах продольных и двухосных флуктуаций. Двухосные флуктуации в НЖК малы, и их радиус корреляции  $r_{c\perp}$  имеет порядок межмолекулярного расстояния  $r_m$ . Продольные флуктуации ведут себя критическим образом при переходе в изотропную фазу. Однако из-за срыва перехода на первый род их радиус корреляции  $r_{c\parallel}$  также невелик, хотя и может быть значительно больше  $r_{c\perp}$ . Поскольку  $r_{c\perp}$  и  $r_{c\parallel}$  много меньше шага холестерической спирали, то в холестерике эти флуктуации остаются практически такими же, как в нематиках. Что касается флуктуаций директора, то здесь ситуация иная. В неограниченном нематике в отсутствие внешнего поля обе моды имеют бесконечный радиус корреляции, а их амплитуды на несколько порядков превосходят амплитуды продольных и двухосных мод. В ХЖК одна из директорных мод является сингулярной, а другая имеет конечный радиус корреляции порядка шага спирали, который велик по сравнению с  $r_{c\perp}$  и  $r_{c\parallel}$  [17]. Поэтому мы можем в первом приближении ограничиться учетом только флуктуаций директора. (Двухосные и продольные флуктуации в ХЖК рассматривались в [136].) Флуктуации диэлектрической проницаемости связаны с флуктуациями директора соотношением

$$\delta\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \epsilon_a (\delta n_\alpha(\mathbf{r}) \cdot n_\beta^0(z) + \delta n_\beta(\mathbf{r}) \cdot n_\alpha^0(z)). \quad (4.1)$$

Для корреляционной функции флуктуаций диэлектрической проницаемости  $G_{\alpha\beta\delta\gamma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', z + z')$  можно написать

$$G_{\alpha\beta\delta\gamma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', z + z') = \epsilon_a (n_\alpha^0(z) n_\delta^0(z) G_{\beta\gamma} + n_\beta^0(z) n_\gamma^0(z) G_{\alpha\delta} + n_\alpha^0(z) n_\gamma^0(z) G_{\beta\delta} + n_\beta^0(z) n_\delta^0(z) G_{\alpha\gamma}), \quad (4.2)$$

где  $G_{\alpha\beta}$  — корреляционная функция флуктуаций директора:

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', z + z') = \langle \delta n_\alpha(\mathbf{r}) \delta n_\beta(\mathbf{r}') \rangle. \quad (4.3)$$

В силу симметрии среды  $G_{\alpha\beta\delta\gamma}$  и  $G_{\alpha\beta}$  — периодические функции второго аргумента.

Для определения корреляционной функции  $G_{\alpha\beta}$  воспользуемся выражением для термодинамического потенциала холестерика, как функционала от  $n(\mathbf{r})$  [9]

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[ K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22} ((\mathbf{n} \times (\vec{\nabla} \times \mathbf{n})) + p_0)^2 + K_{33} ((\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla}) \mathbf{n})^2 \right]. \quad (4.4)$$

Это выражение отличается от (2.1) наличием псевдоскаляра  $p_0$ . Как известно, поле  $\mathbf{n} = \mathbf{n}^0(z)$  в (4.1) обеспечивает минимум свободной энергии (4.4). Изменение

свободной энергии, связанное с малым отклонением  $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$  поля директора от  $\mathbf{n}^0(\mathbf{r})$ , в квадратичном приближении имеет вид

$$\delta\Phi = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[ K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \delta\mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n}^0 (\vec{\nabla} \times \delta\mathbf{n}))^2 + K_{33} ((\delta\mathbf{n} \cdot \vec{\nabla}) \mathbf{n}^0 + (\mathbf{n}^0 \vec{\nabla}) \delta\mathbf{n})^2 \right]. \quad (4.5)$$

Корреляционная функция  $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', z + z')$  представляет собой ядро оператора, обратного оператору квадратичной формы (4.5). Наиболее последовательно вычисление флуктуаций директора проведено в работе [138], где в одноконстантном приближении  $K_{jj} = K$ ,  $j = 1 - 3$ , найдена нулевая гармоника по второму аргументу этой корреляционной функции:

$$G_{\alpha\beta}^0(\mathbf{q}) = V^{-1} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] G_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', z + z').$$

В системе координат  $x, y, z$  она имеет вид

$$G_{\alpha\beta}^0(\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{p_0^2 K g(\mathbf{q})} \times \begin{pmatrix} p_0^2 & q_\perp p_0 & 0 \\ -iq_\perp p_0 & q_\perp p_0 + g(\mathbf{q})/2 & 0 \\ 0 & 0 & g(\mathbf{q})/2 \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

где

$$g(\mathbf{q}) = \left\{ q_\parallel^2 + \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{q_\parallel}{p_0} \right)^2 + \frac{3}{8} \left( \frac{q_\perp}{p_0} \right)^2 \right] q_\perp^2 \right\}^{-1}. \quad (4.7)$$

Выражения (4.6), (4.7) справедливы лишь при условии  $q_\perp \ll p_0$ . Обратим внимание на необычный характер корреляционной функции (4.6). При  $q_\parallel = 0$  она имеет сингулярность  $q_\perp^{-4}$ . Это является проявлением общего свойства одномерно-периодических систем — неустойчивости Ландау—Пайерлса [18]. Такая зависимость от  $\mathbf{q}$  приводит к бесконечной среднеквадратичной флуктуации в точке  $\mathbf{q}$ , следовательно, кристалл бесконечного объема существовать не может. Однако размывание кристалла флуктуациями происходило бы лишь при астрономических размерах [138].

## 4.2. Функция Грина электромагнитного поля

Равновесный тензор диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\alpha\beta}^0$  в упорядоченном холестерике можно разложить на продольную и поперечную по отношению к директору составляющие:

$$\epsilon_{\alpha\beta}^0(z) = \epsilon_\parallel n_\alpha^0(z) n_\beta^0(z) + \epsilon_\perp (\delta_{\alpha\beta} - n_\alpha^0(z) n_\beta^0(z)). \quad (4.8)$$

Поскольку направление вектора  $\mathbf{n}^0$  меняется при перемещении точки вдоль оси  $z$ , то вместо базисных векторов  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$  удобнее перейти к тройке ортов

$$\mathbf{m}^{(\pm 1)} = (\mathbf{e}_1 \pm i\mathbf{e}_2)/\sqrt{2}, \quad \mathbf{n}^0 = \mathbf{e}_3.$$

В этом базисе тензор диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\epsilon_{\alpha\beta}(z) = \begin{pmatrix} \bar{\epsilon} & 0 & \frac{1}{2} \epsilon_a e^{2ip_0 z} \\ 0 & \epsilon_\perp & 0 \\ \frac{1}{2} \epsilon_a e^{-2ip_0 z} & 0 & \bar{\epsilon} \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$



где  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel})/2$ . Видно, что период изменения тензора диэлектрической проницаемости вдвое меньше шага спирали. Это связано с тем, что направления директора  $\mathbf{n}$  и  $-\mathbf{n}$  эквивалентны.

Функция Грина  $\hat{T}$  должна удовлетворять уравнению

$$\left( \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\varepsilon}(z) \right) \hat{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.10)$$

Дифференцирование в левой части этого уравнения проводится по компонентам  $\mathbf{r}$ . Как и корреляционная функция флуктуаций директора, пропагатор  $\hat{T}$  зависит не только от  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ , но и от  $z + z'$ , причем является периодической функцией  $z + z'$  с периодом  $2\pi/p_0$ . Согласно [135] двухволновое приближение [12,13], эффективное в задаче распространения, оказывается непригодным для определения функции Грина в задаче рассеяния.

В работе [135] проблема нахождения пропагатора сводится к определению собственных волн в среде, и предлагается эффективный численный метод их нахождения. Следуя этой работе, рассмотрим оператор  $\hat{L} = \hat{\varepsilon}^{-1}(z) \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times$ , действующий в пространстве функций  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  со скалярным произведением

$$(\mathbf{E}', \mathbf{E})_{\hat{\varepsilon}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r} \mathbf{E}'^*(\mathbf{r}) \varepsilon_{\alpha\beta}(z) E_{\beta}(\mathbf{r}). \quad (4.11)$$

Этот оператор эрмитов. Обозначим через  $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^j(\mathbf{r})$  собственные функции этого оператора. Дискретный индекс  $j$  нумерует типы волн в среде. Если выполнено условие нормировки  $(\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^j, \mathbf{E}_{\mathbf{k}'}^j) = \delta_{jj'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ , то функцию Грина можно представить в виде

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_j \int d\mathbf{k} \frac{E_{\alpha\mathbf{k}}^j(\mathbf{r}) D_{\beta\mathbf{k}}^{j*}(\mathbf{r}')}{(\omega_j(\mathbf{k})/c)^2 - \chi}, \quad (4.12)$$

где  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^j = \hat{\varepsilon} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^j$ ,  $\chi = (\omega/c)^2$ ,  $\omega_j(k)$  удовлетворяет дисперсионному соотношению. В силу поперечности поля  $\mathbf{D}$  существует только два типа волн ( $j = 1, 2$ ). Для больших расстояний  $r$  пропагатор можно найти методом стационарной фазы [139]:

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j M_j^{-1} E_{\alpha\mathbf{k}_{\text{st}}}^j(\mathbf{r}) D_{\beta\mathbf{k}_{\text{st}}}^{j*}(\mathbf{r}'), \quad (4.13)$$

где

$$M_j = 4\pi \left| \frac{\partial \omega_j^2}{\partial k_{\perp}^2} \right| \cdot \left| \mathbf{k}_{\perp \text{st}} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{k}}{\partial k_{\parallel}^2} \right) \right|_{\chi}^{-1/2} r_{\perp}. \quad (4.14)$$

Производные вычисляются в точке  $\mathbf{k}_{\text{st}}$  поверхности  $\omega_j^2(\mathbf{k}) = \chi c^2$ , где внешняя нормаль направлена по  $\mathbf{r}$ . Собственные волны  $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^j(\mathbf{r})$  в (4.13) являются блоховскими. Их амплитуды можно искать в виде ряда Фурье. Проблема заключается в том, как разрешить последовательность рекуррентных соотношений для коэффициентов ряда. В работе [135] был предложен численный алгоритм вычисления этих коэффициентов, основанный на идеях, обычно используемых при решении уравнения Матве [140].

Одной из особенностей распространения волн в периодических средах является существование запрещенных зон [12]. Они приводят к тому, что при фиксированной частоте  $\omega$  дисперсионная поверхность  $k = k^{(j)}(\mathbf{k}, \omega)$

невыпукла [141]. Наличие точек перегиба приводит к тому, что для некоторых направлений  $M_j$  в (4.14) обращается в нуль. Это означает, что в этих направлениях поле точечного источника убывает медленнее, чем  $r^{-1}$ . В [142] такое поведение функции Грина было рассмотрено для случая скалярного поля и показано, что в этих направлениях поле убывает, как  $r^{-5/6}$ .

#### 4.3. Голубые фазы ХЖК

Для холестериков с высокой киральностью в узком интервале температур между изотропной и обычной спиральной фазой наблюдаются так называемые голубые фазы. В настоящее время различают не менее трех фаз: ВРІ, ВРІІ и фоговую фазу ВРІІІ. Они появляются в указанном порядке при повышении температуры [164]. Структуры ВРІ и ВРІІ хорошо изучены как теоретически [164,166,167], так и экспериментально [168], а структура фоговой фазы до сих пор является предметом исследований. Симметрия фаз ВРІ и ВРІІ характеризуется кубическими группами  $O^8$  и  $O^2$ , соответственно. Фоговая фаза, по-видимому, представляет собой аморфное макроскопически неупорядоченное состояние вещества, с большой корреляционной длиной в ориентационном порядке. Ниже мы будем обсуждать свойства ВРІ и ВРІІ. Голубые фазы обладают интересными оптическими свойствами: селективным рассеянием света (которое обычно и приводит к голубой окраске), сильной оптической активностью, круговыми и линейными дихроизмами, отсутствием линейного двулучепреломления. Отметим, что в отличие от упорядоченной фазы ХЖК здесь наблюдается не один, а несколько сравнимых брэгговских рефлексов. Наличие этих рефлексов позволяет сделать вывод о периодической структуре голубых фаз.

Характер поляризационной зависимости дифракции приводит к заключению о том, что эта периодичность связана прежде всего с ориентационными степенями свободы [164]. Поэтому для описания упорядоченности голубых фаз можно использовать симметричный бесследовый тензор  $\hat{S}$  (В.1). Равновесный параметр порядка  $\hat{S}^0(\mathbf{r})$  можно представить в виде

$$\hat{S}^0(\mathbf{r}) = \sum_{\vec{\tau}} \hat{S}_{\vec{\tau}}^0 e^{i\vec{\tau} \cdot \mathbf{r}}, \quad (4.15)$$

где  $\vec{\tau} = 2\pi(h\mathbf{x} + k\mathbf{y} + l\mathbf{z})/d$ ;  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  — орты осей;  $h, k, l$  — целые числа,  $d$  — постоянная решетки. Тензоры  $\hat{S}_{\vec{\tau}}$  — коэффициенты Фурье — можно разложить по базису тензоров (3.3)

$$\hat{S}_{\vec{\tau}}^0 = \sum_{j=-2}^2 S^0(\vec{\tau}, j) \hat{\pi}^{(j)}(\vec{\tau}/\tau). \quad (4.16)$$

Периодическая упорядоченность (4.15) приводит к брэгговским пикам при дифракции света на структуре, соответствующим векторам рассеяния  $\mathbf{q} = \vec{\tau}$ . Однако помимо рассеяния на регулярных неоднородностях структуры  $\hat{S}^0$  (дифракции) происходит и рассеяние на тепловых флуктуациях параметра порядка  $\delta \hat{S}$ . Поскольку сдвиг системы как целого происходит без затраты энергии, наиболее сильными будут флуктуации, соответствующие сдвиговым деформациям решетки. Наличие флуктуаций должно приводить к "размытию" брэгговских пиков.

Теоретически рассеяние на флуктуационных деформациях решетки было рассмотрено в [169]. Изменение термодинамического потенциала  $\Phi$ , связанное с деформацией в кристалле, имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \lambda_{\alpha\beta\gamma\rho} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\rho}, \quad (4.17)$$

где

$$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} \right)$$

— тензор деформации,  $\mathbf{u}$  — вектор смещения,  $\lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}$  — тензор модулей упругости [170]. Из (4.17) нетрудно найти коррелятор флуктуаций смещений:

$$\langle u_\alpha u_\gamma \rangle_{\mathbf{q}} = k_B T (\lambda_{\beta\rho} q_\beta q_\rho)_{\alpha\gamma}^{-1}. \quad (4.18)$$

Голдстоуновский характер флуктуаций смещений ( $\langle u u \rangle_{\mathbf{q}} \sim q^{-2}$  при  $q \rightarrow 0$ ) позволяет воспользоваться принципом сохранения модуля [7] (ср. п. 2.1, 2.2): при крупномасштабных медленных флуктуациях  $\mathbf{u}$  быстрые степени свободы  $S^0(\vec{r}, j)$  успевают прийти в равновесие, подстроившись под новое состояние системы. В результате возникает вклад во флуктуации тензорного параметра порядка за счет флуктуаций смещений:  $\delta \hat{S}(r)_u = \hat{S}^0(\mathbf{r} + \mathbf{u}) - \hat{S}^0(\mathbf{r})$ . В низшем порядке по  $u$  из (4.15) имеем

$$\delta \hat{S}(r)_u = i u_\alpha \sum_{\vec{r}} \vec{\tau}_\alpha \hat{S}_{\vec{r}}^0 e^{i\vec{r}\vec{r}}. \quad (4.19)$$

Обратим внимание на то, что в данном случае вклад от "принципа сохранения модуля" имеет первый порядок по голдстоуновской переменной, а не второй, как это было в НЖК (а также и в магнетиках [7]). Причина этого — в пространственной неоднородности голубой фазы. В результате коррелятор  $\langle \delta \hat{S}_u \delta \hat{S}_u \rangle_{\mathbf{q}}$  также имеет голдстоуновский характер.

Разумеется, кроме индуцированных смещениями флуктуаций  $\delta \hat{S}_u$  в голубой фазе возможны и обычные спонтанные флуктуации  $\delta \hat{S}$ . Однако они не имеют голдстоуновского характера и мы ими интересоваться не будем.

Интенсивность однократного рассеяния (13.7) в низшем по  $S^0(\vec{r}, j)$  приближении может быть найдена по формуле (1.8). Для волнового вектора  $\mathbf{k}^{(s)} - \mathbf{k}^{(i)} = \vec{\tau} + \mathbf{p}$  вблизи рефлекса  $\vec{\tau}$  (при  $\mathbf{p} \ll \vec{\tau}$ ) имеем

$$I(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}) = Z_0^{(j)} |\mathbf{e}^{(i)} \hat{S}_{\vec{r}}^0 \mathbf{e}^{(s)*}|^2 \tau_\alpha \tau_\gamma (\lambda_{\beta\rho} p_\beta p_\rho)_{\alpha\gamma}^{-1}. \quad (4.20)$$

Здесь обозначения такие же, как и в (1.8). Эта формула показывает, что измеряя распределение интенсивности вблизи брэгговского рефлекса, можно определить модули упругости голубой фазы. Следует отметить, что согласно (4.20) интенсивность в окрестности пика спадает, как  $p^{-2}$ .

Если, следуя [169], предположить, что все изменение  $\hat{S}$  связано со сдвиговой деформацией  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r})$  в (4.15), то теория Ландау (3.1) позволяет выразить тензор модулей упругости  $\lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}$  через коэффициенты разложения термодинамического потенциала  $A$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $d$  и амплитуды гармоник равновесного параметра порядка  $S_\vec{r}^0$  в (4.16). Учет основных мод ( $j = \pm 2$ ) приводит к

выражению

$$\lambda_{\alpha\beta\gamma\rho} = 2L_1 p_0 \sum_{\vec{r}} |S^0(\vec{r}, 2)|^2 \tau_\alpha \tau_\beta \tau_\gamma \tau_\rho. \quad (4.21)$$

Экспериментально уширение брэгговских пиков впервые, по-видимому, наблюдалось в [171].

Рассеяние света на флуктуациях в ВРП исследовалось в [172] на 27,5 %-ном растворе 60СВ в холестерике СН. Использовался лазер с частотой 5145 Å. Обработка эксперимента привела к следующей зависимости интенсивности рассеяния от вектора рассеяния  $q_{sc}$  и частоты  $\omega$ :

$$I(q_{sc}, \omega) = A(q_{sc}) s(\omega), \quad (4.22)$$

где в диапазоне частоты 4–3500 Гц  $s(\omega)$  представляет собой сумму двух лоренцианов плюс константу:

$$s(\omega) = \text{const} \cdot \left[ \frac{1}{1 + (\omega/125)^2} + \frac{0,214}{1 + (\omega/360)^2} + 0,0013 \right]. \quad (4.23)$$

Поэтому согласно [172] флуктуации в ВРП не являются простой диффузионной модой. Что касается поведения  $A(q_{sc})$ , данные [172] показывают наличие некоторого характерного размера порядка 8 мкм, т.е. примерно в 50 раз больше постоянной решетки, на котором флуктуации скоррелированы во всем исследованном частотном диапазоне. Рассеяние в ВРП изучалось также в [173] как для света, так и для мягкого рентгеновского излучения. В этой работе показано, что постоянные структуры, определяющие положение максимумов в зависимости интенсивности  $I(q_{sc})$  от вектора рассеяния  $q_{sc}$ , совпадают в оптическом и рентгеновском экспериментах, хотя причины рассеяния различны. Согласно [173] размер однородно упорядоченных областей в ВРП составляет 8–10 периодов решетки. Обнаружено также подобие  $q_{sc}$ -зависимости интенсивности рассеяния в голубой фазе ЖК и в микропористых стеклах.

Очень интересные результаты получены в [174], где исследовалось влияние смектических флуктуаций на структуру переохлажденной ВРП с помощью рассеяния рентгеновских лучей и видимого света. Показано, в частности, что с понижением температуры на брэгговской картине рассеяния, кроме основного пика, появляется дополнительный пик, связанный с процессами перестройки решетки. Кроме того, между ВРП и холестерической фазой обнаружена новая ВРП-фаза, имеющая два типа упорядочения: киральный дальноствующий ВР-порядок и смектический короткодействующий порядок. ВРП рассматривается как кандидат на аналог смектика  $A^*$  (ЖК — аналог абрикосовской решетки в сверхпроводниках наблюдавшийся в [175]).

Таким образом, к настоящему времени рассчитана нулевая гармоника по параметру  $z + z'$  корреляционной функции флуктуаций директора  $\langle \delta n_z(\mathbf{q}_\perp, z) \delta n_\beta(\mathbf{q}_\perp, z') \rangle$  в случае  $q_\perp \ll p_0$ . При этом коррелятор одной из двух мод (так называемой зонтичной моды  $\delta \mathbf{n} \parallel \mathbf{z}$ ) имеет сингулярность типа  $\sim (q_\parallel^2 + \text{const} \cdot q_\perp^4)^{-1}$ .

Детального анализа интенсивности рассеяния с учетом реальной корреляционной функции флуктуаций диэлектрической проницаемости в ХЖК не проводилось. Это обусловлено, по-видимому, тем, что, во-

первых, нет аналитического выражения для функции Грина; во-вторых, рассчитана лишь нулевая гармоника корреляционной функции по аргументу  $z + z'$ , хотя вклад в рассеяние могут давать и более высокие гармоники. Принципиальных трудностей для последовательного анализа нет, поскольку существует эффективный численный алгоритм для вычисления функции Грина [135], а метод, использованный в [138] для определения нулевой гармоники, позволяет найти гармоники и более высокого порядка.

Перспективными представляются исследования холестериков с очень большим шагом спирали (закрученных нематиков). При расчете функции Грина электромагнитного поля здесь можно воспользоваться "адиабатическим" приближением [9,10,176] и проблема состоит лишь в вычислении корреляционной функции флуктуаций в пределе  $q_{\perp} \gg p_0$ .

Отметим, что наличие флуктуаций директора в упорядоченном холестерике должно приводить к размазыванию брэгговских рефлексов за счет диффузного рассеяния. Измерения этого эффекта позволили бы определять упругие постоянные ХЖК, а также получить информацию о динамике флуктуаций. Интересно было бы выяснить роль рассеяния на флуктуациях в экспериментально наблюдаемом отличии коэффициента прохождения от единицы для волны, распространяющейся вдоль оси спирали и не дифрагирующей на структуре ХЖК.

Для голубых фаз, видимо, еще требуются дополнительные исследования. В частности, необходимы более детальные исследования динамики флуктуаций ВРІ и ВРІІ. Для окончательного заключения о природе фоговой и новой ВРS фаз требуются более точные измерения рентгеновского структурного фактора.

## 5. Сметические жидкие кристаллы (СЖК)

### 5.1. Флуктуации директора в упорядоченном СЖК-А

С оптической точки зрения равновесный СЖК-А является анизотропной средой с тензором диэлектрической проницаемости (2.31). С микроскопической точки зрения СЖК являются слоистыми системами с одномерно-периодической структурой вдоль некоторой выделенной оси  $z$ . Величина периода структуры  $2\pi/q_0$  имеет порядок межмолекулярного расстояния. В смектике А длинные оси молекул в равновесном состоянии направлены по нормали к слоям, т.е. вектор директора  $\mathbf{n}^0 \parallel \mathbf{z}$ .

Если интересоваться рассеянием света, то мы можем ограничиться изучением флуктуаций тензора диэлектрической проницаемости  $\delta\hat{\epsilon}$ . Этот тензор имеет шесть флуктуационных мод симметричных флуктуаций. Во-первых, скалярную моду (флуктуации  $\text{Sp}(\delta\hat{\epsilon})$ ), учет которой в СЖК, в отличие от НЖК, представляется необходимым, поскольку равновесная периодическая структура (В.2) описывается в СЖК именно скалярной степенью свободы — плотностью. Во-вторых, здесь, как и в НЖК, имеются ориентационные степени свободы: одна продольная мода, две одноосные поперечные моды (флуктуации директора) и две двухосные поперечные моды. Однако рассеяние на скалярных, продольных и двухосных флуктуациях в упорядоченной фазе СЖК должно быть сравнительно малым — порядка рассеяния в обычных органических жидкостях. Для двухосных и

продольных флуктуаций это утверждение представляется очевидным (исключением может быть рассеяние на продольных флуктуациях при  $A \rightarrow I$ -переходе, и на двухосных — при  $A \rightarrow C$ -переходе). Для скалярной моды оно следует из того, что период равновесной структуры много меньше длины волны света  $\lambda$  и длинноволновые флуктуации плавной комплексной амплитуды (В.14) волны плотности практически не проявляются при рассеянии света с переданным импульсом  $q_{sc} \leq 2k_0$  (см., впрочем, [143]). Поэтому обычно в СЖК-А ограничиваются рассмотрением лишь рассеяния на флуктуациях директора  $\delta\mathbf{n}$ .

Выше мы говорили о спонтанных флуктуациях. В СЖК-А, как вырожденной системе, возможны также и неклассические флуктуации за счет принципа сохранения модуля, типа рассмотренных в п. 2.1, 2.2 для НЖК и в п.4.5 для СЖК. При этом наиболее специфическим для СЖК является неклассический вклад в скалярную моду [143].

Для СЖК-А флуктуации директора могут возникать за счет двух физически различных причин. Во-первых, это чисто спонтанные тепловые флуктуации длинных осей молекул. В противоположность НЖК эти флуктуации требуют для своего возникновения достаточно большой энергии, поскольку связаны с отклонениями локального директора от нормали к слою (так называемая tilt-мода). Во-вторых, флуктуации директора могут возникать за счет изменения направления нормали к слою при локальных смещениях слоев  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  (dilation-мода). Отметим, что последний механизм есть в некотором смысле учет "принципа сохранения модуля": при достаточно плавных и медленных смещениях  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  директор успевает выстроиться вдоль нового локального направления нормали к слою. Единственная компонента вектора смещений  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ , флуктуации которой не малы в СЖК-А, — компонента  $u_z$ , далее обозначаемая, как  $u$  [9].

С этой точки зрения, упругая энергия искажения СЖК-А содержит вклады трех типов. Во-первых, это упругая энергия Франка  $\Phi_N = \Phi$  в (2.1), которая учитывает отклонения поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  от однородного состояния  $\mathbf{n}^0 = \text{const}$ . Второй вклад — упругая энергия  $\Phi_S$  собственно слоевой структуры СЖК, а третий — энергия  $\Phi_{SN}$ , связанная с отклонениями директора от нормали к слоям.

Для суммы второго и третьего вкладов наиболее часто используется модель [20]

$$\Phi_S + \Phi_{SN} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left( a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 + L_{\parallel}|\vec{\nabla}_{\parallel}\psi|^2 + L_{\perp}|(\nabla + i\mathbf{q}_0\delta\mathbf{n})\psi|^2 \right). \quad (5.1)$$

Здесь параметр порядка  $\psi$  определен в (В.14). Специальная форма записи взаимодействия  $\psi$  и  $\delta\mathbf{n}$  в четвертом члене (5.1) учитывает неизменность энергии при одно-временном однородном повороте слоев и поля директоров, а также энергетическую эквивалентность однородных поворотов слоев или директора относительно равновесной конфигурации.

Можно учесть также дополнительный вклад в  $\Phi_S$ , связанный с градиентами  $\psi$  более высокого порядка:

$$\Phi'_S = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [d_1|\vec{\nabla}_{\perp}^2\psi|^2 + d'_1|\vec{\nabla}_{\parallel}^2\psi|^2 + d''|\vec{\nabla}_{\perp}\vec{\nabla}_{\parallel}\psi|^2]. \quad (5.2)$$

В выражениях (5.1), (5.2)  $a = d'(T - T_{\text{НА}})$ ,  $T_{\text{НА}}$  — температура перехода  $N \rightarrow A$ ,  $d'$ ,  $b$ ,  $L_{\parallel}$ ,  $L_{\perp}$ ,  $d_1$ ,  $d'$ ,  $d''$  — постоянные, которые считаются положительными за исключением  $d''$ ;  $d_1 d' > (d'')^2$ .

В гауссовом приближении по малым отклонениям от равновесия  $\eta(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| - \psi_0$  и  $u(\mathbf{r})$  из (5.1), (5.2), (B.14), имеем

$$\begin{aligned} \Phi_S + \Phi_{\text{SN}} + \Phi'_S = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [A\eta^2 + L_{\parallel}(\vec{\nabla}_{\parallel}\eta)^2 + L_{\perp}(\vec{\nabla}_{\perp}\eta)^2 + \\ + B(\vec{\nabla}_{\parallel}u)^2 + D(\vec{\nabla}_{\perp}u + \delta\mathbf{n})^2 + \\ + K_S(\vec{\nabla}_{\perp}^2 u)^2 + K'_S(\vec{\nabla}_{\parallel}^2 u)^2 + K''_S \vec{\nabla}_{\perp}^2 u \vec{\nabla}_{\parallel}^2 u], \end{aligned} \quad (5.3)$$

где

$$\begin{aligned} A = -2a, \quad B = L_{\parallel}q_0^2\psi_0^2, \quad D = L_{\perp}q_0^2\psi_0^2, \\ K_S = d_1q_0^2\psi_0^2, \quad K'_S = d'q_0^2\psi_0^2, \quad K''_S = d''q_0^2\psi_0^2; \end{aligned} \quad (5.4)$$

здесь  $\psi_0 = \langle |\psi(\mathbf{r})| \rangle$  — равновесное значение параметра порядка, которое в приближении среднего поля имеет вид  $\psi_0^2 = -d'(T - T_{\text{НА}})/b$ . В (5.4) мы пренебрегли членом четвертого порядка по  $\vec{\nabla}$  от  $\eta$ . Как следует из (5.3), в данной модели мода  $\eta(\mathbf{r})$  не взаимодействует с флуктуациями смещений  $u(\mathbf{r})$  и директора  $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$ .

В пределе  $D \rightarrow \infty$  мы можем положить в (5.3) тождественно

$$\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) = -\vec{\nabla}_{\perp}u(\mathbf{r}). \quad (5.5)$$

Такое приближение соответствует обычно рассматриваемой ситуации, когда локальный директор строго перпендикулярен слоям и его флуктуации определяются только флуктуациями слоевой структуры [9,11]. В этом случае, согласно (2.1), (5.3), общий вклад в упругую энергию смектика  $A$   $\Phi_A = \Phi_N + \Phi_S + \Phi_{\text{SN}} + \Phi'_S$ , связанный с флуктуациями смещений слоев, с точностью до поверхностных членов имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi_A(u) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [B(\vec{\nabla}_{\parallel}u)^2 + K_1(\vec{\nabla}_{\perp}^2 u)^2 + K'(\vec{\nabla}_{\parallel}^2 u)^2 + \\ + 2K''\vec{\nabla}_{\perp}^2 u \vec{\nabla}_{\parallel}^2 u], \end{aligned} \quad (5.6)$$

где

$$K_1 = K_{11} + K_S, \quad K' = K'_S, \quad K'' = K_{33} + K''_S. \quad (5.7)$$

Член  $K_{22}(\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2$  из (2.1) при этом не вносит вклад в  $\Phi_A$ .

Для конечных  $D$  формула (5.3) позволяет рассматривать отклонения директора от нормали к слою. Представляя в (2.1), (5.3) флуктуации директора  $\delta\mathbf{n}$ , как и в НЖК, в форме (2.3), получим вклад в упругую энергию  $\Phi_A$  за счет мод с данным  $\mathbf{q}$ :

$$\begin{aligned} \Phi_A(\eta_{\mathbf{q}}, u_{\mathbf{q}}, \mathbf{n}_{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} [(A + L_{\parallel}q_{\parallel}^2 + L_{\perp}q_{\perp}^2)|\eta_{\mathbf{q}}|^2 + \\ + (B + K_{11}q_{\perp}^2 + K_{33}q_{\parallel}^2)|\delta n_{1\mathbf{q}}|^2 + \\ + (D + K_{22}q_{\perp}^2 + K_{33}q_{\parallel}^2)|\delta n_{2\mathbf{q}}|^2 + \\ + (Bq_{\parallel}^2 + Dq_{\perp}^2 + K_Sq_{\perp}^4 + K'_Sq_{\parallel}^4 + K''_Sq_{\parallel}^2q_{\perp}^2)|u_{\mathbf{q}}|^2 + \\ + iDq_{\perp}(u_{\mathbf{q}}\delta n_{1\mathbf{q}}^* - u_{\mathbf{q}}^*\delta n_{1\mathbf{q}})]. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Здесь в коэффициентах при величинах  $\delta n_{j\mathbf{q}}$  и  $\eta_{\mathbf{q}}$  оставлены лишь члены двух первых исчезающих порядков по  $q$ . Видно, что только мода  $\delta n_1$  взаимодействует с флуктуа-

циями смещений  $u$ . Из квадратичной формы (5.8) нетрудно найти все ненулевые корреляторы флуктуационных мод

$$\begin{aligned} \langle \eta^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= \beta(A + L_{\parallel}q_{\parallel}^2 + L_{\perp}q_{\perp}^2)^{-1}, \\ \langle \delta n_j^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= \beta(A_j + K_{Nj})^{-1}, \\ \langle u^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= \beta(A_3 + K_S)^{-1}, \\ \langle u\delta n_1^* \rangle_{\mathbf{q}} &= i\beta q_{\perp}D[Bq_{\perp}^2 + DK_S + (Bq_{\parallel}^2 + Dq_{\perp}^2)K_{N1}]^{-1}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

где

$$\begin{aligned} \beta &= k_B T, \quad A_1 = A_1(\mathbf{q}) = \frac{D(Bq_{\parallel}^2 + K_S)}{Bq_{\parallel}^2 + Dq_{\perp}^2 + K_S}, \quad A_2 = D, \\ A_3 &= A_3(\mathbf{q}) = Bq_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2(D^{-1} + K_{Nj}^{-1})^{-1}, \quad j = 1, 2, \\ K_S &= K_S(\mathbf{q}) = K_Sq_{\perp}^4 + K'_Sq_{\parallel}^4 + K''_Sq_{\parallel}^2q_{\perp}^2, \\ K_{Nj} &= K_{Nj}(\mathbf{q}) = K_{jj}q_{\perp}^2 + K_{33}q_{\parallel}^2, \quad j = 1, 2. \end{aligned} \quad (5.10)$$

(Ср. [144], где считалось  $K_S \equiv 0$ .)

Типичные значения параметров СЖК-А далеко от точки перехода  $T = T_{\text{НА}}$ :  $B \sim 2 \cdot 10^7$  г/см<sup>2</sup> с,  $K_{11} \sim 10^{-6}$  дин [9,10],  $K_{33} \sim 10^2 K_{11}$  [145,146]. Для оценок можно принять  $D \sim B$ ,  $K_{22} \sim K_{33}$ ,  $K'_S \sim K''_S \sim K_{33}$ . В обычной ситуации в СЖК-А для оптических значений волнового вектора,  $q \sim 10^5$  см, вклады в упругую энергию, связанные с изменениями межслоевого расстояния (коэффициент  $B$ ) и отклонениями директора от нормали к слою (коэффициент  $D$ ), много больше энергии, связанной с отклонением поля директоров от однородного состояния  $\mathbf{n}^0$  (коэффициенты  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$ ) и с искажением формы слоев (коэффициенты  $K_S$ ,  $K'_S$ ,  $K''_S$ ). Это означает справедливость неравенств

$$B, D \gg K_{Nj}(\mathbf{q}), \quad (5.11)$$

$$Bq_{\parallel}^2 + Dq_{\perp}^2 \gg K_S(\mathbf{q}). \quad (5.12)$$

В результате в низшем порядке по  $B$  и  $D$  имеем

$$\begin{aligned} \langle \delta n_1^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= \beta(B^{-1}q_{\perp}^2q_{\parallel}^{-2} + D^{-1}), \quad \langle \delta n_2^2 \rangle_{\mathbf{q}} = \beta D^{-1}, \\ \langle u^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= \beta B^{-1}q_{\parallel}^{-2}, \quad \langle u\delta n_1^* \rangle_{\mathbf{q}} = i\beta B^{-1}q_{\perp}q_{\parallel}^{-2}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

При  $q_{\parallel} \rightarrow 0$  соотношения (5.13) (кроме  $\langle \delta n_2^2 \rangle_{\mathbf{q}}$ ) теряют применимость. В этом случае необходимо принимать во внимание поправочные члены  $K_Sq_{\perp}^4$  и  $K_{11}q_{\perp}^2$  в (5.9), (5.10). При  $q_{\parallel} \rightarrow 0$  имеем

$$\begin{aligned} \langle \delta n_1^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= \beta(Bq_{\parallel}^2q_{\perp}^{-2} + K_1q_{\perp}^2)^{-1}, \\ \langle u^2 \rangle_{\mathbf{q}} &= \beta(Bq_{\parallel}^2 + K_1q_{\perp}^4)^{-1}, \\ \langle u\delta n_1^* \rangle_{\mathbf{q}} &= \beta(Bq_{\parallel}^2 + K_1q_{\perp}^4)^{-1}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Первые два уравнения (5.14) часто используются при упрощенном описании флуктуаций смещений и директора в СЖК-А на основе выражений типа (5.5), (5.6) [9,10]. Единственное отличие (5.14) от результатов [9,144] состоит в том, что  $K_1$  определяется формулой (5.7), не совпадая в точности с модулем Франка  $K_{11}$ .

Предыдущее рассмотрение относилось к неограниченному смектику А. Анализ флуктуационных смещений слоев  $u$  в случае тонкой смектической пленки проводился в [177], где был предложен численный

алгоритм вычисления корреляционной функции. Аналитическое выражение, полученное методом, аналогичным изложенному в п. 2.4, приведено в [178]. В этой работе исследуется влияние граничных условий, в частности, поверхностного натяжения на флуктуации и рассеяние, причем рассмотрен случай разных граничных условий на поверхностях пленки.

Обсудим теперь область фазового перехода  $T = T_{NA}$ . Хотя вопросу о фазовом переходе  $N \rightarrow A$  посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ, его природа к настоящему времени еще окончательно не выяснена. Анализ различных теоретических моделей этого перехода проведен в обзоре Любенского [147]. Характерным для СЖК-А является наличие двух радиусов корреляции флуктуаций параметра порядка  $\eta$ :

$$r_{c\parallel} = (L_{\parallel}/A)^{1/2}, \quad r_{c\perp} = (L_{\perp}/A)^{1/2}. \quad (5.15)$$

Их температурное поведение в окрестности точки перехода  $T = T_{NA}$  описывается степенными законами

$$r_{c\parallel} \sim \tau^{-\nu_{\parallel}}, \quad r_{c\perp} \sim \tau^{-\nu_{\perp}}, \quad (5.16)$$

где  $\tau = |T - T_{NA}|/T_{NA}$ . Степенными законами описывается и температурное поведение коэффициентов  $B$  и  $D$ :

$$B \sim \tau^{\varphi}, \quad D \sim \tau^{\varphi'}. \quad (5.17)$$

Кроме того, в  $N$ -фазе, за счет флуктуационных поправок от смектических флуктуаций  $\eta$  возникают сингулярные вклады в модули Фрэнка

$$\delta K_{22} \sim \tau^{-\rho_2}, \quad \delta K_{33} \sim \tau^{-\rho_3}. \quad (5.18)$$

Существующие теоретические модели предсказывают различные значения индексов. В модели среднего поля (5.1)  $\nu_{\parallel} = \nu_{\perp} = 0, 5$ ,  $\varphi = \varphi' = 1, 0$ ,  $\rho_2 = \rho_3 = 0$ . Соотношения скейлинга дают

$$\varphi = \rho_2 = 2\nu_{\perp} - \nu_{\parallel}, \quad \varphi' = \rho_3 = \nu_{\parallel}, \quad 2 - \alpha = \nu_{\parallel} + 2\nu_{\perp}, \quad (5.19)$$

где  $\alpha$  — индекс теплоемкости. Если  $N \rightarrow A$ -переход принадлежит к тому же классу универсальности, что и трехмерная обратная  $XY$ -модель [148], или изотропный сверхпроводник типа II [20], то  $\nu_{\parallel} = \nu_{\perp} = 0, 67$ . В случае анизотропного скейлинга [149]  $\nu_{\parallel} = 2\nu_{\perp}$ , при этом численное значение показателей  $\nu_{\parallel}$  и  $\nu_{\perp}$  не предсказывается. Возможны также варианты модели анизотропного скейлинга с неуниверсальным соотношением  $\nu_{\parallel} > \nu_{\perp}$ .

Эксперименты (см. ниже) дают  $\varphi, \varphi' > 0$  и, следовательно, вблизи точки перехода  $T = T_{NA}$  величины  $B, D \rightarrow 0$ . В этом случае неравенство (5.11) становится несправедливым. Если неравенство (5.12) остается справедливым (как, например, в теории среднего поля, когда согласно (5.4) коэффициенты  $B, D, K_S, K'_S, K''_S$  имеют одинаковую зависимость от температуры), то мы получаем

$$A_1(\mathbf{q}) = BDq_{\parallel}^2(Bq_{\parallel}^2 + Dq_{\perp}^2)^{-1}, \quad (5.20)$$

и температурная зависимость  $A_1(\mathbf{q})$  определяется поведением коэффициентов  $B$  и  $D$ . В частности,

$$A_1(\mathbf{q}) = Bq_{\parallel}^2q_{\perp}^{-2}, \quad \text{если } q_{\parallel} \ll q_{\perp}, \\ = D, \quad \text{если } q_{\parallel} \gg q_{\perp}. \quad (5.21)$$

В противном случае температурная зависимость  $A_1$  определяется всем набором коэффициентов  $B, D, K_S, K'_S, K''_S$ .

Корреляционную функцию флуктуаций диэлектрической проницаемости, определяющихся флуктуациями директора, как и в нематике, можно найти по формуле (2.21), в которой достаточно положить  $\xi_j = \epsilon_a \delta n_j$ . Как следует из предыдущего рассмотрения, далеко от точки перехода  $T = T_{NA}$  обе моды флуктуаций директора  $\langle \delta n_1^2 \rangle_{\mathbf{q}}$  и  $\langle \delta n_2^2 \rangle_{\mathbf{q}}$  имеют один и тот же порядок величины, если  $q_{\parallel} \sim q_{\perp}$ . Однако при  $q_{\parallel} \rightarrow 0$  коррелятор  $\langle \delta n_2^2 \rangle_{\mathbf{q}}$  практически не изменяется, в то время как коррелятор  $\langle \delta n_1^2 \rangle_{\mathbf{q}}$  резко возрастает. Вблизи  $T = T_{NA}$  для  $q_{\parallel} \neq 0$  оба коррелятора растут критическим образом. Если здесь  $q_{\parallel} \rightarrow 0$ , то поведение становится голдстоуновским:  $\langle \delta n_1^2 \rangle_{\mathbf{q}} \sim q_{\perp}^{-2}$ .

## 5.2. Рассеяние света в СЖК-А на флуктуациях директора

Интенсивность рассеяния света в СЖК, как в оптически анизотропной среде, определяется формулой (2.36). Свертка корреляционной функции (2.21) с векторами поляризации имеет вид

$$e_v^{(i)} e_{\mu}^{(j)} G_{\nu\alpha\mu\beta} e_{\alpha}^{(s)} e_{\beta}^{(s)} = \sum_{j=1,2} \langle \delta n_j^2 \rangle_{\mathbf{q}} Q_j(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}, \mathbf{q}), \quad (5.22)$$

где

$$Q_j(\mathbf{e}^{(i)}, \mathbf{e}^{(s)}, \mathbf{q}) = [(\mathbf{e}^{(i)} \mathbf{e}_j)(\mathbf{e}^{(s)} \mathbf{n}^0) + (\mathbf{e}^{(s)} \mathbf{e}_j)(\mathbf{e}^{(i)} \mathbf{n}^0)]^2. \quad (5.23)$$

Как уже говорилось в п. 5.1, далеко от точки фазового перехода мода  $\langle \delta n_1^2 \rangle_{\mathbf{q}}$  резко возрастает при  $q_{\parallel} \rightarrow 0$ :

$$\langle \delta n_1^2 \rangle_{\mathbf{q}} = \frac{k_B T q_{\perp}^2}{B q_{\parallel}^2 + K_1 q_{\perp}^4} \approx \frac{\pi k_B T}{(K_1 B)^{1/2}} \delta(q_{\parallel}). \quad (5.24)$$

В этой области модой  $\langle \delta n_2^2 \rangle_{\mathbf{q}} \approx k_B T/D$  можно пренебречь. Соотношение (5.24) означает, что при рассеянии света в СЖК-А должен наблюдаться интересный эффект: практически весь рассеянный свет сосредоточен в области направлений  $\mathbf{k}^{(s)}$ , для которых  $q_{\parallel} = 0$ , где  $\mathbf{q} = \mathbf{k}^{(s)} - \mathbf{k}^{(i)}$ , т.е.  $\mathbf{k}_{\parallel}^{(s)} = \mathbf{k}_{\parallel}^{(i)}$ . Геометрически последнее условие значит, что  $\mathbf{k}^{(s)}$  должен быть расположен на поверхности одного из двух соосных круговых конусов с осью  $\mathbf{n}^0$ ,  $s = 1, 2$ . Этот эффект теоретически был впервые предсказан де Женем [150]. Как следует из анализа угловых факторов  $Q_j$  в (5.23), отличны от нуля при  $q_{\parallel} = 0$  лишь деполяризованные вклады в рассеяние  $(0) \rightarrow (e)$ - или  $(e) \rightarrow (0)$ -типов.

Предсказание теории сводится к тому, что при проведении наблюдений в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{n}^0$ , должно наблюдаться относительно яркое узкое кольцо рассеянного света с типом поляризации, противоположным типу падающего. Распределение интенсивности вдоль кольца имеет вид

$$I_{(s)}^{(i)} \sim \sin^2 \varphi \cdot f_{(s)}^{(i)}(\varphi), \quad (5.25)$$

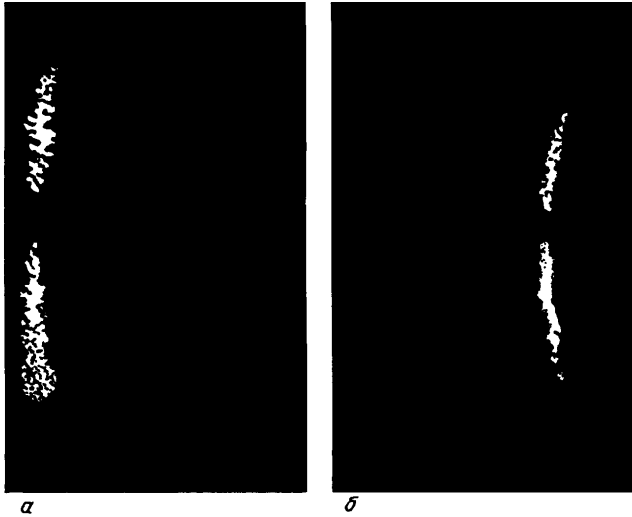


Рис. 27. Серповидное распределение рассеянного света в смектическом жидком кристалле ВВАА. а — (е) → (0)-рассеяние. б — (0) → (е)-рассеяние [152]

где азимутальный угол  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$  отсчитывается от плоскости  $\{\mathbf{n}^0, \mathbf{k}^{(i)}\}$ ,  $f_{(s)}^{(i)}(\varphi)$  — плавная функция, не обращающаяся в нуль. При  $\varphi = 0$  или  $90^\circ$  интенсивность  $I_{(s)}^{(i)}(\varphi) = 0$ , и мы имеем так называемое серповидное распределение [9,150] интенсивности по кольцу.

Экспериментальная проверка этого эффекта была проведена в работах [151—153]. В первых работах [151,152] наблюдалось рассеяние на статических неоднородностях, связанных со смещением слоев, порожденных несовершенством ориентирующей подложки. Картина углового распределения рассеяния при этом должна быть такой же, как и при рассеянии за счет тепловых флуктуаций смещений слоев, т.е. она описывается формулами (5.22), (5.24). В частности, в [152] изучалось рассеяние лазерного луча с  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  в гомеотропно ориентированном образце смектика А-ВВАА (butoxy-benzilidene-p-p-anilinoacetophenone) при  $T = 89^\circ\text{C}$ . Толщина образца менялась от 50 до 500 мкм. Подложка была отполирована с точностью  $\lambda/10$ . Угол между направлением падающего луча и директором варьировался в интервале  $0 - 70^\circ$ . Наблюдались (0) → (е)- и (е) → (0)-типы рассеяния. На рис. 27 показаны фотографии картины серповидного рассеяния. В последующей работе [153] на образцах СЖК-А р-суанобензилден-pp-октилхуанилин толщиной  $d$  от 200 до 800 мкм с подложкой, отполированной с точностью  $\lambda/30$  при  $T = 75^\circ\text{C}$  методами корреляционной спектроскопии, было обнаружено серповидное распределение интенсивности рассеяния на тепловых флуктуациях.

В случае рассеяния света тонкой пленкой СЖК возникает проблема учета граничных условий не только при расчете флуктуаций, но и для электромагнитного поля. В таком образце может оказаться существенным многократное отражение и преломление падающего и рассеянного луча на границах. Функция Грина электромагнитного поля, учитывающая также отражения на границе с оптически одноосной средой, была получена в [178], где также рассчитана интенсивность рассеянного смектической пленкой света в случае нормального падения.

### 5.3. Рассеяние в окрестности фазового перехода N—A

В настоящее время большинство экспериментов по рассеянию света в СЖК-А посвящено исследованию окрестности точки фазового перехода  $T = T_{\text{NA}}$  для получения информации о значениях индексов  $\varphi$  и  $\varphi'$  в (5.16)—(5.18). Для этого обычно используются геометрии эксперимента, позволяющие наблюдать отдельно рассеяние на модах  $\delta n_{1q}$  и  $\delta n_{2q}$ . Эти выделенные геометрии определяются условием обращения в нуль одного из двух геометрических факторов  $Q_j$  в (5.22). Полный анализ таких геометрий аналогично (2.39) в НЖК еще не проводился. Отметим, что интенсивность рассеяния (0) → (0)-типа, как и в НЖК, равна нулю. Использовались частные случаи следующих геометрий:

G1: (0) → (е)-рассеяние; векторы  $\mathbf{k}^{(i)}$ ,  $\mathbf{k}^{(s)}$ ,  $\mathbf{n}^0$  принадлежат одной плоскости (в этой геометрии  $Q_1 = 0$ ).

G2: (0) → (е)-рассеяние; проекции векторов  $\mathbf{k}^{(i)}$  и  $\mathbf{k}^{(s)}$  на единичный вектор, перпендикулярный  $\mathbf{n}^0$  и лежащий в плоскости  $\{\mathbf{n}^0, \mathbf{k}^{(i)}\}$ , равны между собой ( $Q_2 = 0$ ).

G3: (е) → (0)-рассеяние; проекции векторов  $\mathbf{k}^{(i)}$  и  $\mathbf{k}^{(s)}$  на единичный вектор, перпендикулярный  $\mathbf{n}^0$  и лежащий в плоскости  $\{\mathbf{n}^0, \mathbf{k}^{(s)}\}$ , равны ( $Q_2 = 0$ ).

Геометрия G1 применялась, например, в [146, 154, 155], G2 — в [146, 155], G3 — в [145]. (Геометрии (е) → (0)-типа с  $Q_1 = 0$ , а также (е) → (е)-типа в известных нам экспериментах не использовались.) Кроме того, в [145, 146] использовалась "вырожденная геометрия", в которой  $\mathbf{q}_\perp = 0$  ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{n}^0$ ). В этом случае формальное определение векторов  $\mathbf{e}_j$  и мод  $\delta n_j$  в (2.3) теряет смысл, однако из (5.9), (5.10) при  $\mathbf{q}_\perp \rightarrow 0$  следует

$$\langle \delta n_1^2 \rangle_{\mathbf{q}} = \langle \delta n_2^2 \rangle_{\mathbf{q}} = k_B T (D + K_{33} q_\parallel^2)^{-1}. \quad (5.26)$$

При подстановке (5.26) в (2.21) с учетом тождества  $e_{1\alpha}e_{1\beta} + e_{2\alpha}e_{2\beta} = \delta_{\alpha\beta} - n_\alpha^0 n_\beta^0$  вырождение снимается. В этой геометрии интенсивность рассеяния определяется параметрами  $D$  и  $K_{33}$ .

Прежде чем обсуждать результаты экспериментов по рассеянию света в СЖК-А в окрестности  $T = T_{\text{NA}}$  отметим, что согласно (5.18), (5.19) информация о критических индексах содержится и в температурном поведении модулей Франка  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  при  $T \rightarrow T_{\text{NA}}$  со стороны N-фазы. Во многих работах измерения интенсивности рассеяния проводятся в окрестности  $T = T_{\text{NA}}$  как в A-, так и в N-фазах. Поэтому здесь мы будем одновременно рассматривать рассеяние при  $T \rightarrow T_{\text{NA}}$  в обеих фазах. Отметим здесь часто используемую при обработке экспериментов по температурной зависимости интенсивности рассеянного модой  $\delta n_2$  света кроссоверную формулу Янига—Бошара [156], учитывающую взаимодействие флуктуаций смектического параметра порядка  $\psi$  и директора  $\mathbf{n}$ :

$$\langle \delta n_2^2 \rangle_{\mathbf{q}} \sim \left\{ K_{22}^0 q_\perp^0 + K_{33}^0 q_\parallel^2 + \frac{k_B T q_0^2 X}{4\pi r_{c\parallel}} [(1 + X^{-2}) \tan^{-1} X - X^{-1}] \right\}^{-1}, \quad (5.27)$$

где  $X = [(r_{c\parallel} q_\parallel)^2 + (r_{c\perp} q_\perp)^2]/2$ ,  $K_{22}^0$ ,  $K_{33}^0$  — регулярные по температуре части модулей Франка.

При обсуждении экспериментов по рассеянию света в СЖК и НЖК принята следующая терминология, связанная с названиями типов искажений, соответствующих модулям Франка  $K_{11}$  (splay),  $K_{22}$  (twist),  $K_{33}$  (bend). Моде

Значения индексов  $\rho_2(K_{22})$ ,  $\rho_3(K_{33})$ ,  $\varphi(B)$ ,  $\varphi'(D)$ , полученных для смектиков А с различной шириной нематической фазы (использована таблица из работы [155] и данные работ [146]<sup>а</sup>, [154]<sup>б</sup>, [157]<sup>в</sup>, [160]<sup>г</sup>

СЖК	$\rho_2$	$\varphi$	$\rho_3$	$\varphi'$	$T_{NA}/T_{NI}$
СВВОА	$0,47 \pm 0,07$	$0,33 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,02$	0,94
	—	—	$0,74 \pm 0,04$	—	
8ОСВ	$0,35 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,04$	$0,67 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,05$	0,96
	$0,47 \pm 0,11$	—	$0,75 \pm 0,04$	—	
	—	$0,26 \pm 0,08$	$0,66 \pm 0,04$	—	
	$0,67 \pm 0,06^a$	—	$0,71 \pm 0,04^a$	$0,52 \pm 0,04^a$	
8СВ	$0,34 \pm 0,13$	$0,26 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,05$	—	0,977
	—	—	$0,62 \pm 0,03$	—	
	$0,53^r$	—	$0,72^r$	—	
9СВ	$0,45^b$	—	$0,60^b$	—	$0,993^b$
40.8	—	$0,32 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,04$	0,96
	—	$0,44 \pm 0,04$	—	—	
8S5	$0,37 \pm 0,06$	$0,44 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,03$	—	0,94
	$0,57 \pm 0,13$	—	$0,89 \pm 0,05$	—	
	—	—	$0,82 \pm 0,02^b$	—	
6O9	$0,46 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,05$	$0,66 \pm 0,02$	—	0,93
	$0,48 \pm 0,03$	—	—	—	
DHAOB	$0,66 \pm 0,03^b$	—	—	—	0,885

$\delta n_1$  — bend-splay-мода, а  $\delta n_2$  — bend-twist-мода. В случае  $q_{||} = 0$  моды  $\delta n_1$  и  $\delta n_2$  называют соответственно splay- и twist-модами, а если  $q_{\perp} = 0$ , обе моды, согласно (5.26), являются bend-модами.

Обычно используемая толщина образцов СЖК порядка 25–250 мкм. Представление об уровне современного эксперимента, по рассеянию света в СЖК-А дают следующие данные. В обработке эксперимента учитывается дискретность спектра Фурье  $q_{||} = \pi l/d$ ,  $l = \pm 1, \pm 2, \dots$ , в конечной системе [153,157]. Для контроля влияния размера образца измерения часто проводятся для двух образцов различных толщин  $d$ : 25 и 50 мкм в [154], 125 и 250 мкм в [155], 58,4 и 216 мкм [157]. Чистота образцов достигает 99,99% и выше [157]. Точность термостабилизации превышает  $10^{-4}$  К [155, 157]. Учитывается дрейф температуры перехода  $T_{NA}$  со временем (в [145] он достигал  $10^{-2}$  К ч<sup>-1</sup>, а в [157] был 0,3 мК день<sup>-1</sup> для  $d = 58,4$  мкм и 0,4 мК день<sup>-1</sup> для  $d = 216$  мкм) и на него вводятся поправки.

Падающий лазерный луч центрируется на точке симметрии температурного градиента кюветы, чтобы свести до минимума неравномерность температуры поперек луча (в [157] она равнялась 0,03–0,04 мК). Контролируется нагревание образца лучом лазера [155, 157]. Наиболее часто используемая экспериментальная техника — корреляционная спектроскопия.

Несмотря на столь высокий уровень эксперимента, характерным для фазового перехода  $N \rightarrow A$  является значительный разброс величин индексов, получаемых для различных СЖК-А. Наглядное представление об этом дает таблица. Из нее видно, что для экспериментально измеренных индексов выполняются неравенства  $\varphi' > \varphi$  и  $\rho_3 > \rho_2$ . Значения  $\varphi$  и  $\varphi'$  далеки от величин, получаемых из сверхпроводящей аналогии  $\varphi = \varphi' = 0,67$ . Не выполняются, вообще говоря, также скейлинговские соотношения (5.19).

Неуниверсальность индексов наиболее ярко проявляется в экспериментах на смесях двух СЖК с переменной концентрацией. В частности, в [154] в смеси 7S5<sub>1-x</sub>8S5<sub>x</sub> при изменении  $x$  от 1 до 0,638 индекс  $\rho_3$

менялся от  $0,82 \pm 0,02$  до  $1,00 \pm 0,03$ , в смеси 7S5<sub>1-x</sub>8OCB<sub>x</sub> при изменении  $x$  от 0,0473 до 0,0232 индекс  $\rho_3$  менялся от  $0,8 \pm 0,04$  до  $0,88 \pm 0,01$ , а в [146] — на смеси 6OCB<sub>x</sub>8OCB<sub>1-x</sub> при изменении  $y = x/(1-x)$  от 0 до 0,4046 индекс  $\rho_3$  менялся от  $0,71 \pm 0,04$  до  $0,78 \pm 0,04$ , а индекс  $\varphi'$  — от  $0,52 \pm 0,04$  до  $0,56 \pm 0,04$ .

На рис. 28 показана температурная зависимость интенсивности рассеяния для геометрии  $q_{\perp} = 0$  (т.е. согласно (5.26) — величины  $(D + K_{33}q_{||}^2)^{-1}$ ) [146]. При этом выше  $T_c$  коэффициент  $D \equiv 0$ , и интенсивность рассеяния на рис.28 непосредственно определяет темпе-

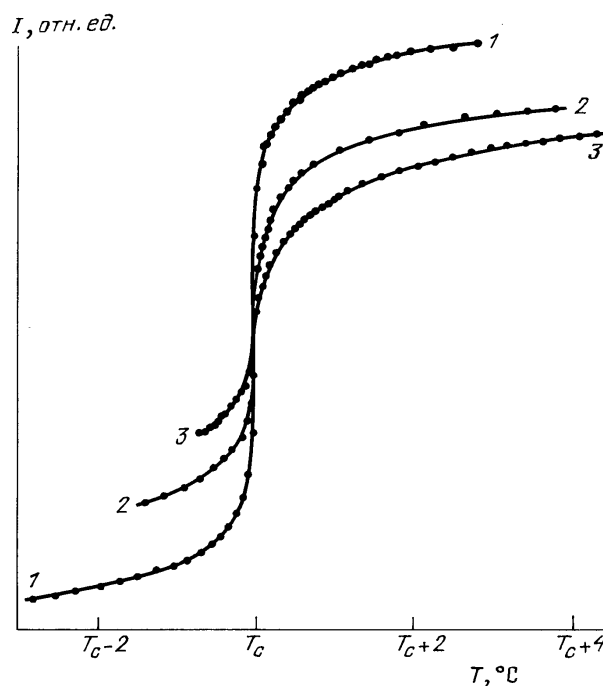


Рис. 28. Температурная зависимость интенсивности рассеяния  $I$  bend-модой в окрестности точки перехода  $N \leftrightarrow A$  для смеси 6OCB<sub>x</sub>8OCB<sub>1-x</sub> при различных значениях  $y = x/(1-x)$ : 1 —  $y = 0$ , 2 —  $y = 0,3327$ , 3 —  $y = 0,4046$  [146]

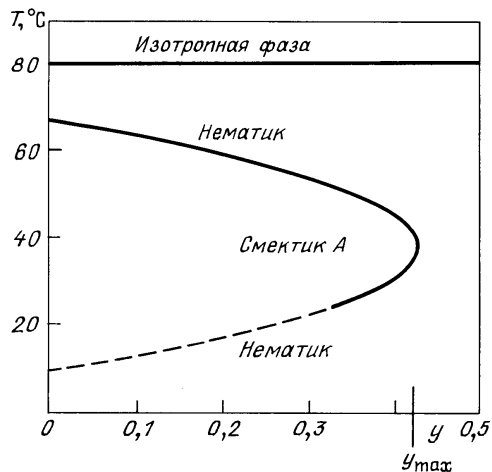


Рис. 29. Фазовая диаграмма смеси  $6OCB_x8OCB_{1-x}$  в переменных температура  $T$ ,  $y = x/(1-x)$  [146]

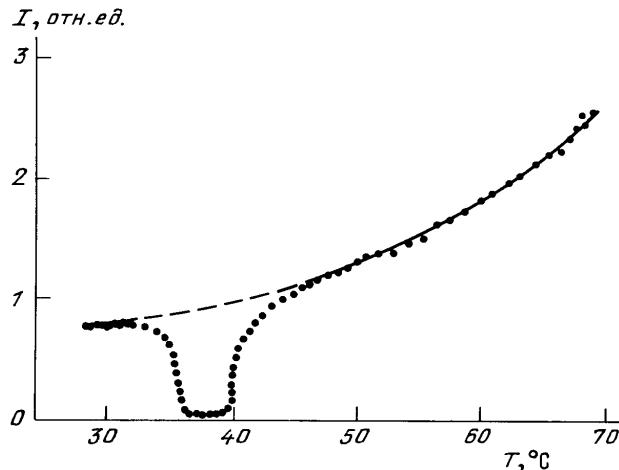


Рис. 30. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света  $I$  для twist-моды при наличии реэнтрантной нематической фазы. Пунктир — интерполяция интенсивности между двумя нематическими фазами;  $y = 0,4243$  [146]

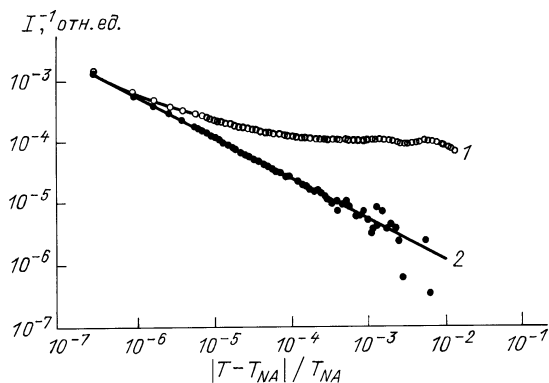


Рис. 31. Температурная зависимость обратной интенсивности рассеяния в образце смектика ДНАОВ толщиной 216 мкм ( $T_{NA} = 289,7966$  К) в логарифмическом масштабе. Данные обрабатывались по формуле  $I^{-1} = At^{-\rho_2} + B$ , где  $B$  — постоянная составляющая: 1 — экспериментальные значения, 2 — результат исключения  $B$  [157]

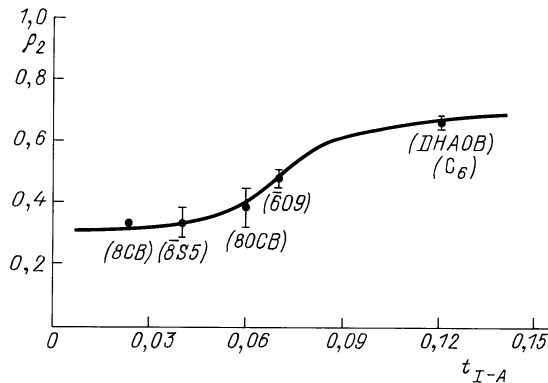


Рис. 32. Зависимость значения индекса  $\rho_2$  от ширины нематической зоны  $t_{I-A} = (T_{NI} - T_{NA}) / T_{NA}$  для различных жидких кристаллов [157]

ратурную зависимость  $K_{33}$ , т.е. индекс  $\rho_3$ . Аналогичная картина [145] имеет место и для чистого смектика 40.8. Видно, что значение  $K_{33}$  при  $T = T_c$  превышает характерные значения  $K_{33}$  в глубине N-фазы примерно на два порядка. Из рис. 28 можно судить о сравнительной роли  $D$  и  $K_{33}q_{\parallel}^2$  в знаменателе (5.26) — лишь в области  $|T - T_c| \leq 10^{-2}$  К роль члена  $K_{33}q_{\parallel}^2$  в A-фазе становится существенной. К сожалению, такое же прямое измерение индекса  $\rho_2$  по температурному поведению моды  $\langle \delta n_2^2 \rangle_q$  в N-фазе при  $T \rightarrow T_{NA}$  затруднено тем, что флуктуационная поправка  $\delta K_{22}$  в (5.18) примерно в 50 раз меньше, чем  $\delta K_{33}$  и ее трудно выделить на фоне регулярного вклада в  $K_{22}$ . В [146] эту трудность удалось преодолеть в силу того, что использованная в этой работе смесь имеет фазовую диаграмму, изображенную на рис. 29. Присутствие реэнтрантной N-фазы при низких температурах позволило определить регулярные части  $K_{22}$  и  $K_{33}$  с достаточно высокой точностью путем интерполяции между двумя N-фазами (рис. 30). В результате индекс  $\rho_2$  изменялся от  $0,67 \pm 0,05$  до  $0,62 \pm 0,06$  при изменении концентрации  $x$  от 0 до 0,4046, а индекс  $\rho'$  — от  $0,60 \pm 0,05$  до  $0,55 \pm 0,05$  при изменении  $x$  от 0,3327 до 0,4243.

Модуль  $K_1$  не проявляет сильной температурной зависимости при переходе  $N \rightarrow A$ . Исключением является результат [145], где исследовался монослоевой смектик (большинство смектиков — бислоевые, т.е. их период структуры примерно равен двум длинам молекул).

Отсутствие универсальности показателей указывает, видимо, на то, что реально измеряются некоторые эффективные индексы. Достаточно реалистичная, на наш взгляд, точка зрения состоит в том, что эти показатели описывают кроссовое поведение между критическим и трикритическим поведением [146,155,157]. Для уменьшения влияния трикритичности необходимо проводить эксперименты на образцах с широким интервалом существования нематической фазы. Такой эксперимент был проведен в [157] на образце ДНАОВ (dihexylazoxybenzene), у которого  $\tau_{IA} = (T_{IN} - T_{NA}) / T_{NA} = 0,115$ , где  $T_{IN}$  — температура перехода  $N \rightarrow I$ . Важно, что измерения магнитной анизотропии [158] не показывают в этом ЖК каких-либо аномалий нематического параметра порядка  $S_0$  при переходе  $N \rightarrow A$ . Измерялась временная корреляционная функция числа фотонов. На рис. 31 приведен график интенсивности



рассеяния как функции температуры. Обработка эксперимента дала  $\rho_2 = 0,66 \pm 0,03$  в четырех декадах температуры  $\tau = (T - T_{NA})/T_{NA}$ , согласуясь с гелиевой аналогией. Полученные значения  $\rho_2$  больше, чем найденные на образцах с более узкой нематической фазой. Это иллюстрируется рис. 32, где приведены значения индекса  $\rho_2$  в зависимости от ширины нематической зоны. Основное заключение авторов [157]: все предыдущие экспериментальные работы проведены в условиях, когда существенно взаимодействие нематического  $S$  и смектического  $|\psi|$  параметров порядка. Поэтому в них измерялись эффективные показатели, связанные с трикритическим — критическим кроссовером.

Обсудим кратко предпереходные эффекты, связанные с присутствием смектической  $C$ -фазы. Выше  $A - C$ -перехода, вдали от трикритической точки  $N - A - C$ , экспериментально наблюдаемая температурная зависимость интенсивности рассеяния согласуется с предсказаниями модели среднего поля,  $D \sim (T - T_{AC})^\gamma$  с  $\gamma = 1,0$  [159] (рис. 33). Выше  $N - C$ -перехода экспериментальное поведение  $I_{sc}$  [154] согласуется с предсказаниями модели Чена—Любенского [19] (рис. 34). В частности, согласно оценкам, абсолютная величина  $\delta K_{11}$  при этом составила  $\sim 2\%$  от  $\delta K_{33}$ .

Наиболее интересные эффекты наблюдаются вблизи трикритической  $N - A - C$ -точки. В работе [160] исследовалась интенсивность рассеяния в ряду гомологов  $nCB$ . С ростом  $n$  ширина  $N$ -фазы сужается и система приближается к трикритической точке. Подбирая соответствующие смеси различных гомологов, можно было получать эффективно дробные значения  $n$ . Трикритическая точка соответствовала по оценке [160] величине  $n = 9,1$ . При обработке эксперимента использовалась формула (5.27). Было обнаружено уменьшение индексов  $\rho_2$  и  $\rho_3$  от  $\rho_3 = 0,72$ ,  $\rho_2' = 0,53$  при  $n = 8$  до  $\rho_3 = 0,50$ ,  $\rho_2 = 0,34$  при  $n = 9,07$ . В работах [154, 161] поведение рассеяния на флуктуациях  $bend$ -,  $bend-twist$ - и  $splay$ -мод изучалось для смесей  $7S5_{1-x}8S5_x$  и  $7S5_x8OCB_{1-x}$ , в которых в зависимости от концентрации можно было приближаться к  $N - A - C$ -точке (рис. 35). Оказалось, что вблизи этой точки интегральная интенсивность рассеянного на  $bend$ - и  $bend-twist$  модах света, как функция температуры имеет аномальный минимум. Для  $splay$ -моды поведение интенсивности нормальное (рис. 36) [154]. В работе [161] для тех же смесей изучалась кинетика флуктуаций методами корреляционной спектроскопии. Аномалий в кинетике  $splay$ -моды не наблюдалось. В то же время для  $bend$ -моды оказалось, что временная корреляционная функция требует для своего описания введения двух времен релаксации. Амплитуда необычного "быстрого" вклада имела за  $0,5^\circ$  до точки перехода необычный минимум. Авторы [161] связывают наличие этого "быстрого" вклада с рассеянием на смектикоподобных  $tilt$ -флуктуационных образованиях.

Смектический жидкий кристалл интересен прежде всего как слоистая, одномерно-периодическая система с сильно развитыми флуктуациями смещений слоев и неустойчивостью Ландау—Пайерлса. В рассеянии света, однако, наиболее сильно проявляются не флуктуации смещений, а флуктуации директора. Последние бывают двух типов: индуцированные смещения слоев и спонтанные (отклонения директора от нормали к слою). Наиболее сильны индуцированные флуктуации

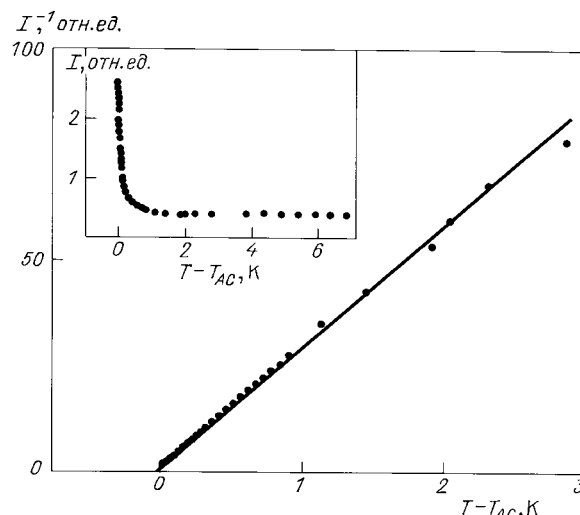


Рис. 33. Температурная зависимость прямой и обратной интенсивности рассеяния  $I$  на  $bend$ -моды выше  $A \rightarrow C$ -перехода в жидком кристалле  $8S5$ . Сплошная линия — линейная аппроксимация [154]

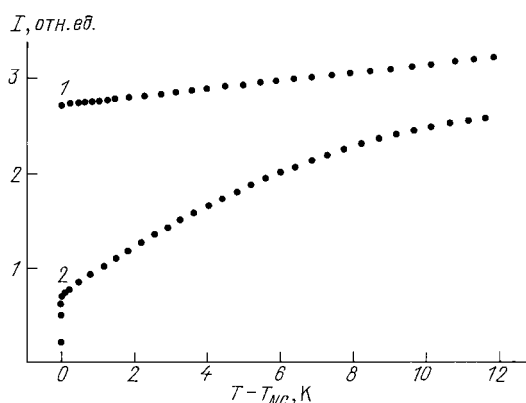


Рис. 34. Температурная зависимость интенсивности рассеяния  $I$  на  $bend$ - и  $splay$ -модах в жидком кристалле  $7S5$  выше  $N \leftrightarrow C$ -перехода. 1 —  $splay$ -мода, 2 —  $bend$ -мода [154]

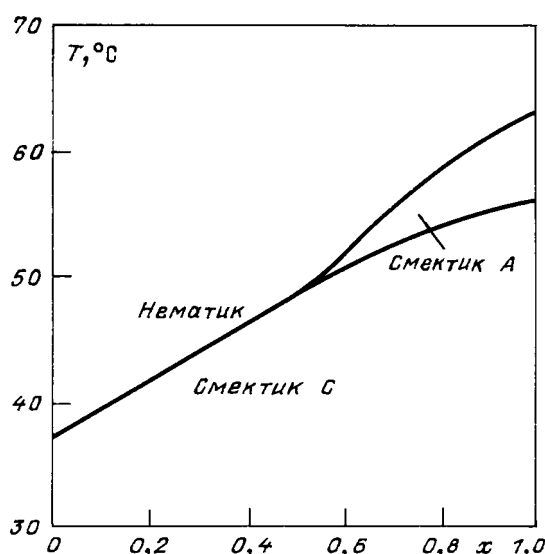


Рис. 35. Фазовая диаграмма смеси  $7S5_{1-x}8S5_x$  [154]

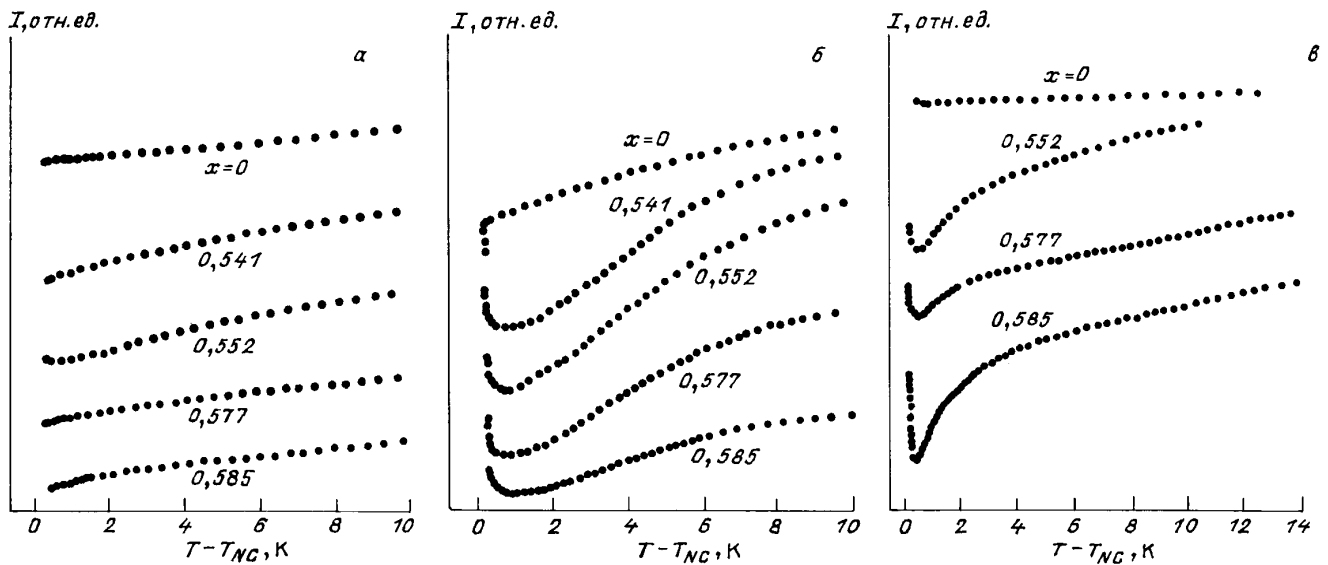


Рис. 36. Температурная зависимость интенсивности рассеяния света  $I$  в смеси  $7S51-x8S5_x$  при разных концентрациях  $x$ . а — Splay-мода. б — Bend-мода. в — Bend-twist-мода [154]

директора. Индикатриса, связанного с ними рассеяния света, имеет вдали от точки перехода в нематическую фазу ярко выраженную серповидную форму. Вблизи критической точки А — N обе моды флуктуаций директора становятся сравнимы по величине.

Очень большой интерес проявляется к поведению СЖК-А вблизи N — А-перехода в нематик. Здесь имеется большое число тщательно выполненных работ по рассеянию света, рентгеновских лучей, измерению теплоемкости. В результате можно считать твердо установленным отсутствие универсальности в значениях критических показателей для различных смектиков А.

Перечислим некоторые проблемы, которые представляются, на наш взгляд, перспективными для СЖК. Прежде всего — это учет взаимодействия тензорного нематического параметра порядка  $S$  со смектической волной плотности  $\psi$  при описании флуктуаций, а также учет конечности системы и неустойчивости Ландау—Пайерлса при интерпретации экспериментов вблизи точки перехода А — N. В СЖК-А легче, чем в НЖК, осуществить экспериментальное выделение рассеяния на двухосных и продольных флуктуациях на фоне более слабого, чем в НЖК, рассеяния на флуктуациях директора. Представляется перспективным использование метода светорассеяния для тонких слоев смектика, как способа изучения поверхностных явлений, и, в частности, метода для определения поверхностного натяжения СЖК.

Представляет интерес также последовательный расчет вклада флуктуаций смещений во флуктуации плотности и двухосные и продольные флуктуации за счет принципа сохранения модуля и наблюдение этого вклада в экспериментах по рассеянию света.

## Заключение

Жидкие кристаллы с точки зрения изучения в них рассеяния света оказались уникальным объектом. Они потребовали для получения результатов, допускающих количественное сравнение с экспериментом, учета целого ряда дополнительных факторов, которыми почти всегда

в теории рассеяния пренебрегали. Это прежде всего оптическая анизотропия (как одноосная, так и двухосная), оптическая активность, наличие регулярной периодической структуры и влияние конечности образца. С другой стороны, флуктуации в них зачастую аномально велики, напоминая в этом отношении критические явления с той разницей, что значение параметра  $kr_c$  в ЖК может достигать  $10^4$  и более, что намного выше, чем экспериментально достижимо в критической области.

Хотя метод светорассеяния во многих случаях зарекомендовал себя, как очень эффективный способ получения информации о системе, для жидких кристаллов он используется еще недостаточно широко. Видимо, одной из существенных причин является наличие многочисленных усложняющих факторов в процессе светорассеяния. В данном обзоре мы постарались показать, что эти сложности можно преодолеть за счет как соответствующей модификации теории, так и использования в некоторых случаях нетрадиционных методик эксперимента (типа проведения измерений интенсивности рассеяния в круговых поляризациях или определения коэффициента экстинкции на основе степени когерентности прошедшего луча).

Отбор материала связан прежде всего с выбором тех объектов, где по мнению авторов, вопросы флуктуаций и рассеяния света разработаны наиболее детально. Не последнюю роль играл при этом, конечно, и круг научных интересов авторов.

В частности, мы не касались рассеяния в смектиках С [181], рассеяния в экзотических смектиках, а также в дискотиках [182]. Не обсуждались оптические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов, особенности рассеяния вблизи порогов неустойчивости, типа магнитного или оптического переходов Фредерикса [183] и влияние всевозможных искажений ЖК на рассеяние света. Не рассматривались лиотропные и полимерные ЖК, поскольку для наших целей важна не природа молекулярной структуры ЖК, а его симметрия.

За рамками нашего рассмотрения оказались также физические явления, обнаруженные относительно недавно, исследование которых активно продолжается и

в которых флуктуации играют несомненно важную роль — образование twist-grain-boundary (TGB)-фаз вблизи трикритической точки нематик — смектик А — смектик С. Теоретический анализ TGB-фаз проводился с помощью теории Ландау [184] и основывался на аналогии с фазовым переходом в вихревую сверхпроводящую решетку Абрикосова [185]. Экспериментально такая фаза наблюдалась, например, в [175,186]. Влияние флуктуаций параметра порядка в TGB-фазах, по-видимому, подробно не изучалось.

С точки зрения общезначимой картины ЖК, где объединились трудности как жидкостей с их большими флуктуациями различных типов, так и твердых тел с их сложными оптическими свойствами, являются очень удобным объектом для разработки как теоретических моделей, так и новых методов в рассеянии света. Хотя первые количественные измерения интенсивности рассеяния в ЖК были проведены почти 50 лет назад (например, [77]), для целого ряда типов ЖК серьезные исследования рассеяния отсутствуют и здесь имеется очень широкое поле для дальнейших исследований.

## Список литературы

1. Фабелинский И.Л. (1965) *Молекулярное рассеяние света* (М., Наука).
2. Berne B.J., Pecora R. (1975) *Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology and Physics* (New York, J. Wiley).
3. Кросинья Б., Ди-Порто П., Бертолотти М. (1980) *Статистические свойства рассеянного света* (М., Наука).
4. Пикин С.А. (1981) *Структурные превращения в жидких кристаллах* (М., Наука).
5. Кац Е.И. *УФН* **142**, 99 (1984).
6. Стенли Г. (1973) *Фазовые переходы и критические явления* (М., Мир).
7. Паташинский А.З., Покровский В.Л. (1982) *Флуктуационная теория фазовых переходов* (М., Наука).
8. Ма Ш. (1980) *Современная теория критических явлений* (М., Мир).
9. Де Жен П. (1977) *Физика жидких кристаллов* (М., Мир).
10. Чандрасекхар С. (1980) *Жидкие кристаллы* (М., Мир).
11. Belyakov V.A., Kats E.I. (1983) In *Light Scattering near Phase Transitions* (Eds. Cummins H.Z., Levanyuk A. P.) (Amsterdam, North-Holland), p. 227.
12. Беляков В.А. (1988) *Дифракционная оптика периодических сред сложной структуры* (М., Наука) (англ. перевод: Springer-Verlag, 1992).
13. Беляков В.А., Сонин А.С. (1982) *Оптика холестерических жидких кристаллов* (М., Наука).
14. Блинов Л.М. (1978) *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов* (М., Наука).
15. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. (1991) *Поверхностные явления в жидких кристаллах* (М., МГУ).
16. De Gennes P. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **12**, 193 (1971).
17. Stephen M.J., Straley J.P. *Rev. Mod. Phys.* **46**, 617 (1974).
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. (1976) *Статистическая физика*. Ч. 1 (М., Наука).
19. Chen J.-H., Lubensky T.C. *Phys. Rev. A* **14**, 1202 (1976).
20. Kobayashi K.K. *Phys. Lett. A* **31**, 125 (1970); *J. Phys. Soc. Japan* **29**, 101 (1970); *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **13**, 137 (1971).  
McMillan W.L. *Phys. Rev. A* **4**, 1238 (1971).  
De Gennes P. *Sol. State Commun.* **10**, 753 (1972).
21. Gramsbergen E.F., Longa L., de Jeu W.H. *Phys. Rep.* **135**, 195 (1986).
22. Анисимов М.А. (1987) *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (М., Наука).
23. Вальков А.Ю., Романов В.П. *ЖЭТФ* **83**, 1777 (1982).
24. Покровский В.Л., Кац Е.И. *ЖЭТФ* **73**, 774 (1977).
25. Стратонович Р.Л. *ЖЭТФ* **70**, 1290 (1976).
26. Аджемян Л.В., Аджемян Л.Ц., Вальков А.Ю., Зубков Л.А., Мельник И.В., Романов В.П. *ЖЭТФ* **87**, 1244 (1984).
27. Stinson T.W., Litster J.D. *J. Appl. Phys.* **41**, 996 (1970).
28. Stinson T.W., Litster J.D., Clark N.A. *J. de Phys. Suppl.* **33**, C1-69 (1972).
29. Chu B., Bak C.S., Lin F.L. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1111 (1972).
30. Stinson T.W., Litster J.D. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 688 (1973).
31. Gulary E., Chu B. *J. Chem. Phys.* **62**, 798 (1975).
32. Рыгов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.И. (1978) *Введение в статистическую радиофизику*. Ч. II (М., Наука).
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. (1982) *Электродинамика сплошных сред* (М., Наука).
34. Анисимов М.А., Мамницкий В.М., Соркин Е.Л. *Инж. физ. ж.* **39**, 1100 (1980).
35. Анисимов М.А., Гарбер С.Р., Есипов В.С. и др. *ЖЭТФ* **72**, 1983 (1977).
36. Stinson T.W., Litster J.D. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 503 (1970).
37. Gierke T.D., Flygare W.H. *J. Chem. Phys.* **61**, 2231 (1974).
38. Wong G.R., Shen Y.R. *Phys. Rev. A* **10**, 1277 (1974).
39. Press M.J., Arrott F.P. *Phys. Rev. A* **8**, 1459 (1973).  
Armitage P., Price F.P. *Phys. Rev. A* **15**, 2069 (1977).  
Van Hecke G.R., Steski J. *Phys. Rev. A* **25**, 1123 (1982).
40. Mayer J., Woluga T., Jamik J.A. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 106 (1972).
41. Thoen J., Marynissen H., van Dael N. *Phys. Rev. A* **26**, 2886 (1992).
42. Качинский В.Н., Иванов В.А., Зисман А.Н., Стишов С.М. *ЖЭТФ* **75**, 545 (1978).
43. Filippini J.C., Poggi Y. *J. de Phys. Suppl.* **36**, C1-139 (1975).
44. Kyes P.H. *Phys. Lett. A* **67**, 132 (1978).
45. Анисимов М.А., Запрудский В.М., Мамницкий В.М., Соркин Е.Л. *Письма ЖЭТФ* **30**, 523 (1979).
46. Аджемян Л.В., Аджемян Л.Ц., Зубков Л.А., Романов В.П. *ЖЭТФ* **78**, 1051 (1980); **80**, 551 (1981); **83**, 539 (1982).
47. Marlraison B., Poggi Y., Filippini C. *Sol. State Commun.* **31**, 843 (1979).  
Muta K., Takezoe H., Fukuda A., Kuze E. *Japan. J. Appl. Phys.* **18**, 2073 (1979).  
Pougligny B., Marcerou J.P., Lalanne J.R., Coles E. *Mol. Phys.* **49**, 583 (1983).
48. Соркин Е.Л. (1980) *Диссертация ... канд. физ.-мат. наук* (Л., ЛГУ).
49. Fan C.P., Stephen M.J. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 500 (1970).
50. Gohin A., Destradre C., Gasparoux H., Prost J. *J. de Phys.* **44**, 427 (1983).
51. Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Поднек В.Э. *Письма ЖЭТФ* **37**, 352 (1983).  
Городецкий Е.Е., Поднек В.Э. *Кристаллография* **29**, 1054 (1984); *Письма ЖЭТФ* **39**, 513 (1984).
52. Вигман П.Б., Ларкин А.И., Филев В.М. *ЖЭТФ* **68**, 1883 (1975).
53. Городецкий Е.Е., Запрудский В.М. *ЖЭТФ* **74**, 202 (1978).  
Корженевский А.Л., Шалаев В.Н. *ЖЭТФ* **76**, 2166 (1979).
54. Тиясова Т.И. (1992) *Диссертация ... канд. физ.-мат. наук* (СПб., СПбГУ).
55. Haller I., Huggins H.A., Lilienthal H.R., McGuire T.R. *J. Phys. Chem.* **77**, 950 (1973).
56. Brunet-Germain M. *C. R. Ac. Sci. (Paris) B* **271**, 1075 (1970).
57. Chang R. *Sol. State Commun.* **14**, 403 (1974).  
Haller I. *Prog. Sol. State Chem.* **10**, 103 (1975).  
Leenhouts F., de Jeu W.H., Dekker A.J. *J. de Phys.* **30**, 54 (1979).  
Gasparoux H., Lalanne J.R., Martin B. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **51**, 221 (1979).
58. Аверьянов Б.М. *ФТТ* **24**, 265 (1982).
59. Knepe H., Reiffenrath V., Schneider F. *Chem. Phys. Lett.* **87**, 59 (1982).  
Buka A., de Jeu W.H. *J. de Phys.* **43**, 361 (1982).  
Thoen J., Menu G. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **97**, 163 (1983).
58. Coles H.J., Strazielle C. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **55**, 237 (1979).
59. Anisimov M.A., Labko V.I., Nikolaenko G.L., Yudin I.K. *Mol. Cryst. Liq. — Cryst. Lett.* **2**, 77 (1985).  
Анисимов М.А., Лабко В.И., Николаенко Г.Л., Юдин И.К. *Письма ЖЭТФ* **45**, 88 (1987).
60. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов* (Под ред. Камминса Г., Пайка Э.) (М., Мир, 1978).

61. Alms G.R., Gierke T.D., Patterson G.D. *J. Chem. Phys.* **67**, 5779 (1977).
62. Alms G.R., Bauer D.R., Brauman J.I., Pecora R. *J. Chem. Phys.* **59**, 5304 (1973).
63. Зубков Л.А., Орехова Н.В., Романов В.П., Алимов С.В. *ЖЭТФ* **92**, 859 (1987).
64. Yu L.J., Saupe A. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
65. Chin C.S., Alben R. *J. Chem. Phys.* **57**, 3055 (1971).
66. Alben R. *J. Chem. Phys.* **59**, 4299 (1973).
67. Freiser M.J. *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1041 (1970).
68. Straley J.P. *Phys. Rev. A* **10**, 1888 (1974).
69. Trebin H.-P. *J. de Phys.* **42**, 1573 (1981).
70. Saupe A. *J. Chem. Phys.* **75**, 5118 (1981).
71. Jacosin B.A., Swift J. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **78**, 311 (1981).
72. Lin M. *Phys. Rev. A* **24**, 2720 (1982).
73. Saslov W.M. *Phys. Rev. A* **25**, 3350 (1983).
74. Жеменова Е.Ю., Кац Е.И. *Опт. и спектр.* **74**, 933 (1985).
75. Голо В.Л., Кац Е.И. *ЖЭТФ* **103**, 857 (1993).
76. Lax M., Nelson D.F. *Phys. Rev. B* **4**, 3694 (1971).
77. Lax M., Nelson D.F. (1973) In *Proc. of III Rochester Conference on Coherent and Quantum Optics* (Eds. Mandel L., Wolf E.) (New York, Plenum), p. 415.
78. Lax M., Nelson D.F. (1976) In *Theory of Light Scattering in Condensed Media*. I Sov.-Amer. Conference (Eds. Agranovich V.M., Birman J.L.) (M., Nauka), v. 2, p. 452.
79. Мотулевич Г.П. *Тр. ФИАН* **5**, 10 (1950).
80. Вальков А.Ю., Романов В.П. *ЖЭТФ* **90**, 1264 (1986).
81. Chatelain P. *Acta. Cryst.* **1**, 315 (1948); **4**, 453 (1951); *Bull. Soc. Franc. Miner. et Crist.* **77**, 353 (1954).
82. Де Же В. (1982) *Физические свойства жидкокристаллических веществ* (М., Мир).
83. Haller I., Litster J.D. (1972) In *Liquid Crystals*. (Eds. Brown G.H., Labes M.M.) (New York, Gordon and Breach), v. 3, p. 85.
84. Van Eck D.C., Zijlstra R.J.J. (1978) In *Noise in Physical Systems*. (Ed. Wolff D.) (Berlin, Springer-Verlag).
85. Taratuta V.G., Hurd A.J., Meyer R.B. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 246 (1985).
86. Group Orsay. *J. Chem. Phys.* **51**, 816 (1969).
87. Каменский В.Г., Кац Е.И. *ЖЭТФ* **78**, 1606 (1980).
88. Miraldi E., Trossi L., Taverna Valabreda P. *Nouvo Cimento. B* **60**, 165 (1980).
89. Xiao-Yi Da, Paul G.L. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst. B* **150**, 177 (1987).
90. Miraldi E., Trossi L., Taverna Valabredg P. *Nouvo Cimento. B* **66**, 179 (1981).
91. Takezoe H., Toyooka T., H. Hirakata J., Fukuda A. *Japan. J. Appl. Phys.* **26**, L240 (1987).
92. Frenkel D., Van Dort M.J., Zijlstra R.J.J. *Physica A* **131**, 278 (1985).
93. Борн М., Вольф Э. (1970) *Основы оптики* (М., Наука).
94. Марусий Т.Я., Резников Ю.А., Решетняк В.Ю., Соскин М.С., Хижняк А.И. *ЖЭТФ* **91**, 851 (1986).
95. Rapini A., Poroular M. *J. de Phys.* **30** (Colloq. C-4), 54 (1969).
96. Зельдович Б.Я., Табриян Н.В. *ЖЭТФ* **81**, 1788 (1981).
97. Eidner K., Lewis M., Vithana H.K.M., Johnson D.L. *Phys. Rev. A* **40**, 6388 (1989).
98. Романов В.П., Шалагинов А.Н. *ЖЭТФ* **102**, 884 (1992).
99. Саймон Б., Рид М. (1978) *Методы современной математической физики*. Т. 2 (М., Мир).
100. Langevin D., Bouchiat M.-A. *J. de Phys.* **36** (Colloq. Nr. C-1), 197 (1975).
101. Langevin D. *Sol. State Commun.* **14**, 435 (1974).
102. Hakemi H. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **153**, 99 (1987).
103. Placzek G. *Phys. Zs.* **31**, 1052 (1930).
104. Rocard Y. *J. Phys. et radium* **4**, 165 (1935).
105. Аджемян Л.Ц., Васильев А.Н., Письмак Ю.М. *ТМФ* **68**, 323 (1986); **74**, 360 (1988).
106. Аджемян Л.Ц., Васильев А.Н., Перекалин М.М., Рейтту Х.Ю. *ЖЭТФ* **95**, 1278 (1989).
107. Вальков А.Ю., Романов В.П., Типясова Т.И. *ЖЭТФ* **99**, 1283 (1991).
108. Аджемян Л.Ц., Васильев А.Н., Письмак Ю.М. *ТМФ* **78**, 200 (1989).
109. Попов В.Н. (1976) *Континуальные интегралы в квантовой теории поля и статистической физике* (М., Атомиздат).
110. Виноградов А.Г., Кравцов Ю.А. *Изв. вузов. Радиофизика* **16**, 1055 (1973).
111. Баранова Н.Б., Зельдович Б.Я., Либерман В.С. *ЖЭТФ* **99**, 1504 (1991).
112. Вальков А.Ю., Зубков Л.А., Ковшик А.П., Романов В.П. *Письма ЖЭТФ* **40**, 281 (1984).
113. Аджемян Л.Ц., Васильев А.Н., Перекалин М.М., Рейтту Х.Ю. *Опт. и спектр.* **69**, 640 (1990).
114. Gersch H.A., Holm W.A. *Phys. Rev. B* **14**, 1307 (1976).
115. Барабаненков Ю.Н., Стайнова Е.Г. *Опт. и спектр.* **63**, 362 (1987).
116. Аджемян Л.Ц., Васильев А.Н., Перекалин М.М. *Опт. и спектр.* **74**, 1139 (1993).
117. Железняков В.В., Кочаровский В.В., Кочаровский Вл.В. *УФН* **141**, 257 (1983).
118. Апресян Л.А., Кравцов Ю.А. (1983) *Теория переноса излучения* (М., Наука).
119. Метод Монте-Карло в атмосферной оптике (Под ред. Марчука Г.И.) (Новосибирск, Наука, 1976).
120. Розенберг Г.В. *УФН* **121**, 97 (1977).
121. Иванов А.П. (1969) *Оптика рассеивающих сред* (Минск, Наука и техника).
122. Романов В.П., Шалагинов А.Н. *Опт. и спектр.* **64**, 1299 (1988).
123. Cheng J., Meyer R.R. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1240 (1972); **9**, 2744 (1974).
124. Кац Е.И. *ЖЭТФ* **65**, 2478 (1973).
125. Долганов В.К., Крылова С.П., Филев В.М. *ЖЭТФ* **78**, 2343 (1980).
126. Демихов Е.И., Долганов В.К. *Письма ЖЭТФ* **38**, 368 (1983).
127. Филев В.М. *Письма ЖЭТФ* **37**, 589 (1983).
128. Кизель В.А., Панин С.И. *Письма ЖЭТФ* **44**, 74 (1986).
129. Вальков А.Ю., Романов В.П., Шалагинов А.Н. *ЖЭТФ* **96**, 926 (1989).
130. Бразовский С.А., Дмитриев С.Г. *ЖЭТФ* **69**, 979 (1975).
131. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. (1979) *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* (М., Наука).
132. Hornreich R.M., Shtrikman S. *Phys. Rev. A* **28**, 1791 (1983).
133. Battle P.R., Miller J.D., Collings P.J. *Phys. Rev. A* **36**, 369 (1987).
134. Романов В.П., Шалагинов А.Н. *Опт. и спектр.* **59**, 386 (1985).
135. Бокуть Б.В., Сердюков А.Н. *ЖЛС* **20**, 677 (1974).
136. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. *ЖЭТФ* **63**, 838 (1972).
137. Бокуть Б.В., Сердюков А.Н. *ЖЭТФ* **61**, 1808 (1971).
138. Wyse J.E., Collings P.J. *Phys. Rev. A* **45**, 2449 (1992).
139. Алиев Ф.М., Зубков Л.А. *Опт. и спектр.* **67**, 469 (1989).
140. Zink H., van Dael W. *Liq. Cryst.* **5**, 899 (1989).
141. Бразовский С.А., Филев В.М. *ЖЭТФ* **75**, 1040 (1978).
142. Maugin M.C. *Bull. Soc. Franc. Miner. et Grist.* **34**, 71 (1911).
143. Oseen C.W. *Trans. Farad. Soc.* **29**, 883 (1933); *Ark. Mat., Astr. and Fys. A* **21**(11), 14; (16), 1; (25), 1 (1929).
144. De Vries. *Acta Cryst.* **4**, 219 (1951).
145. Кац Е.И. *ЖЭТФ* **59**, 1854 (1970).
146. Nityananda R. *Mol. Cryst.—Liq. Cryst.* **21**, 315 (1973).
147. Peterson M.A. *Phys. Rev. A* **77**, 520 (1983).
148. Стратонович Р.Л. *ЖЭТФ* **73**, 1061 (1977).
149. Вещунов М.С. *ЖЭТФ* **76**, 1515 (1979).
150. Lubensky T.C. *Phys. Rev. A* **6**, 452 (1972).
151. Федорюк В.М. (1987) *Асимптотика, интегралы и ряды* (М., Наука).
152. Бейтмен Г., Эрдейи А. (1967) *Высшие трансцендентные функции* (М., Наука).
153. Юх П., Ярив Я. (1987) *Оптические волны в кристаллах* (М., Мир).
154. Вальков А.Ю., Романов В.П., Шалагинов А.Н. *Акуст. ж.* **37**, 636 (1991).
155. Люксютов И.Ф. *ЖЭТФ* **75**, 760 (1978).
156. Brochard F. *J. de Phys.* **34**, 411 (1973).
157. Von Kanell H., Litster J.D. *Phys. Rev. A* **23**, 3251 (1981).
158. Fromm H.-J. *Physique* **48**, 641 (1987).
159. Lubensky T.C. *J. Chim. Phys.* **80**, 31 (1983).
160. Dasgupta C., Halperin B.I. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1556 (1981).
161. Nelson D.R., Toner J. *Phys. Rev. B* **24**, 363 (1981).
162. De Gennes P.G. *J. de Phys.* **30** (Colloq. Nr. C4); 65 (1969).

151. Ribotta R., Durand G., Litster J.D. *Sol. State Commun.* **12**, 27 (1973).
152. Clark N.A., Pershan P.S. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 3 (1973).
153. Ribotta R., Salin D., Durand G. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 6 (1974).
154. Huang J., Ho J.T. *Phys. Rev. A* **38**, 400 (1988).
155. Lewis M.E., Khan I., Vithana H., Baldwin A., Johnson D.L. *Phys. Rev. A* **38**, 3702 (1988).
156. Jähning F., Brochard F. *J. de Phys.* **35**, 301 (1974).
157. Sprunt S., Solomon L., Litster J.D. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1923 (1984).
158. Vithana H.K.M., Surendranath V., Lewis M., Baldwin A., Eidner K., Mahmood R., Johnson D.L. *Phys. Rev. A* **41**, 2031 (1990).
159. Archard M., Hardouin F., Sigaurd G., Gasparoux H. *J. Chem. Phys.* **65**, 1387 (1976).
160. Martinez-Miranda L.J., Kortan A.R., Birgeneau R.J. *Phys. Rev. A* **36**, 2372 (1987).
161. Huang C.C., Viner J.M. *Phys. Rev. A* **25**, 3385 (1982).
162. Solomon L., Litster J.D. *Zs. Phys. B: Condensed Matter* **69**, 535 (1988).
163. Qiu R., Ho J.T. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1122 (1990).
164. Сидоров В.И., Заремба В.Г. *УФЖ* **30**, 1816 (1985); *Onm. u spektr.* **63**, 369 (1987).
165. Moskvina D.N., Romanov V.P., Val'kov A.Yu. *Phys. Rev. E* **48**, 1436 (1993).
166. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. *УФН* **146**, 369 (1985).
167. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. *ФТТ* **15**, 2724, 3540 (1973).
168. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е., Орлов В.П. *УФН* **127**, 221 (1975).
169. Elachi C., Yeh O. *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 840 (1973).
170. Hornreich R.M., Shtrikman S. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **165**, 183, (1988); *Phys. Lett. A* **82**, 345 (1990).
171. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е., Осадчий С.М. *ЖЭТФ* **83**, 585 (1982).
172. Jerome B., Pieranski P., Godek V., Haran G., Gemain C. *J. de Phys.* **49**, 837 (1988).
173. Jerome B., Pieranski P. *Liq. Cryst.* **5**, 799 (1989).
174. Кизель В.А., Прохоров В.В., Хоштария Д.П., Чилая Г.С. *Кристаллография* **31**, 130 (1986).
175. Дмитриенко В.Е. *Письма ЖЭТФ* **43**, 324 (1986).
176. Belyakov V.A., Dmitrienko V.E. *Nuovo Cimento, D* **10**, 1293 (1988).
177. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. (1987) *Теория упругости* (М., Наука).
178. Marcus M.A. *Phys. Rev. A* **30**, 1109 (1984).
179. Marcus M.A. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **122**, 131 (1985).
180. Алиев Ф.М., Зубков Л.А., Поживилко К.С., Романов В.П. *Письма ЖЭТФ* **47**, 573 (1988).
181. Demikhov E., Stegemeyer H., Tsukruk V. *Phys. Rev. A* **46**, 4879 (1992).
182. Goodby J.W., Waugh M.A., Stein M.S., Chin E., Pindak R., Patel J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8119 (1989).
183. Srajer G., Pindak R., Waugh M.A., Goodby J.W., Patel J.S. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1545 (1990).
184. Maugin C. *Phys. Zs.* **12**, 1101 (1911); *C. R. Ac. Sci (Paris)* **150**, 1101 (1913).
185. Holyst R., Tweet D.J., Sorensen L.B. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2153 (1990).
186. Holyst R. *Phys. Rev. A* **44**, 3692 (1991).
187. Shalaginov A.N., Romanov V.P. *Phys. Rev. E* **48**, 1073 (1993).
188. Sheng P., Bo-Zang Li, Zhou M. *Phys. Rev. A* **46**, 946 (1992).
189. Hornreich R.M., Kats E.I., Lebedev V.V. *Phys. Rev. A* **46**, 4935 (1992).
190. Sheng P., Bo-Zang Li., Zhou M. *Phys. Rev. A* **46**, 946 (1992).
191. Galerne Y. et al. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 562 (1972).
192. Galerne Y., Martinand J.L., Durand G., Veyssie M. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 561 (1971).
193. Charbia M., Othman T. et al. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 203; **69**, 987 (1992).
194. Galatola P. *J. Phys.* **2**, 2, 1995 (1992).
195. Renn S.R., Lubensky T.C. *Phys. Rev. A* **38**, 2132 (1988); **45**, 4392 (1992).
196. Renn S.R. *Phys. Rev. A* **45**, 953 (1992); **38**, 2132 (1988).
197. De Gennes P.G. *Sol. State Commun* **14**, 997 (1979).
198. Ihn K.J., Zasadzinski J.A.N., Pindak R., Slaney A.J., Goodby J. *Science* **258**, 5080 (1992).
199. Chen G.-P., Takezoe H., Fukuda A. *Japan. J. Appl. Phys.* **28**, 56 (1989).

## FLUCTUATIONS AND LIGHT SCATTERING IN LIQUID CRYSTALS

**A.Yu. Val'kov**

*Sanct Petersburg Trade and Economics Institute*

*194018, St. Petersburg, Russian Federation*

*Fax 7 (812)247-8154*

*E-mail: apver@onti.phys.lgu.spb.su*

**V.P. Romanov**

*Sanct Petersburg State University, Physical Department*

*198904, Petrodvorets, St. Petersburg, Russian Federation*

*Fax 7 (812) 427-7240*

*E-mail: apver@onti.phys.lgu.spb.su*

**A.N. Shalaginov**

*Naval Technical University*

*198262, St. Petersburg, Russian Federation*

*Fax 7 (812) 113-8109*

*E-mail: arcadi@onti.phys.lgu.spb.su*

Theoretical and experimental problems of studying liquid crystals by means of the light scattering are discussed. Nematic, cholesteric and smectic liquid crystals in the ordered as well as anisotropic phase are considered. All types of order parameter fluctuations are described. The influence of such unusual properties as strong anisotropy, gyrotropy and one dimensional periodic structure of liquid crystals on the light-scattering process is considered in detail. The Green's function accounting for these properties are presented. A finite-size and the surface effect influence on the fluctuations and light-scattering processes are considered. The multiple scattering problem is discussed. The theoretical results are illustrated with experimental data.

Bibliography — 187 references.

*Received 2 August 1993, revised 22 November 1993*