

УДК 532.783

Е. М. Аверьянов

**ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ  
В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ**

**FEATURES OF THE LOCAL FIELD OF A LIGHT WAVE  
IN CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS**

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского Отделения РАН,  
660036 Красноярск, Россия. E-mail: aver@iph.krasn.ru

С использованием дисперсионных зависимостей показателей преломления для планарной текстуры холестерических жидких кристаллов (ХЖК) впервые получены экспериментальные значения компонент  $L_j$  тензора Лорентца в квазинематическом слое холестерической фазы для ряда гомологов – производных холестерина. Выяснена зависимость компонент  $L_j$  от номера гомолога, температуры мезофазы, величины двулучепреломления, изменения ориентационной упорядоченности молекул. Для ХЖК подтвержден известный для нематических ЖК эффект изотропизации тензоров Лорентца  $L$  и локального поля  $f$  при одновременном уменьшении анизотропии молекулярной поляризуемости и двулучепреломления. Установлен отрицательный знак анизотропии  $\Delta f$  для квазинематического слоя ХЖК в видимой области спектра. Показано, что значения  $L_j$ , рассчитанные в рамках известных в литературе моделей локального поля в ХЖК, основанных на произвольных предположениях, дают положительную величину  $\Delta f$  независимо от химической структуры молекул, двулучепреломления и спектральной области, что противоречит эксперименту. Установлена связь тензоров  $f$ ,  $L$  для квазинематического слоя с тензорами  $f_{Ch}$ ,  $L_{Ch}$  для планарной текстуры ХЖК.

**Ключевые слова:** холестерические жидкие кристаллы, локальное поле, показатели преломления.

*The experimental values of the Lorentz-tensor components  $L_j$  for the quasi-nematic layer of the cholesteric phase for a number of cholesteryl-derivatives homologues were obtained for the first time using the dispersion dependences of the refractive indices for the planar texture of cholesteric liquid crystals (ChLC). The dependence of the components  $L_j$  on the homologue's number, the mesophase temperature, the birefringence value, and the change in the orientation ordering of molecules were elucidated. The isotropisation of the Lorentz-tensor and the local-field tensor  $f$  under simultaneous decrease in the anisotropy of the molecular polarizability and birefringence known for nematic LC were confirmed here for ChLC. A negative sign of the anisotropy  $\Delta f$  for the quasi-nematic layer of ChLC was established in the visible spectral range. It was shown that the components  $L_j$  calculated within the framework of known models for the local-field in ChLC, based on arbitrary assumptions, give positive values of  $\Delta f$  independent of molecular chemical structure, the birefringence value and the spectral range, that contradicts the experiment. The relationships between the tensors  $f$ ,  $L$  for the quasi-nematic layer and the tensors  $f_{Ch}$ ,  $L_{Ch}$  for the planar texture of ChLC were*

established and discussed.

**Keywords:** cholesteric liquid crystals, local field, refractive indices.

### Введение

Геликоидальная структура холестерического жидкого кристалла (ХЖК) является одним из типов самоорганизации взаимодействующих анизотричных оптически-активных молекул неживой и живой природы в молекулярный ансамбль. Поэтому для физики, химии и биологии представляет большой интерес вопрос о влиянии локальной и макроскопической структуры ХЖК и межмолекулярных взаимодействий на физические, адаптационные и функциональные свойства молекул. Ответ на него связан с определением тензора  $\gamma$  эффективной поляризуемости молекул, который является индикатором изменений поляризации, электронной структуры, конформации молекул в среде (а вместе с ними – химической и биологической активности молекул) и межмолекулярных взаимодействий ближнего и дальнего порядков, отражающих структурные изменения анизотропного окружения молекулы на разных масштабах [1].

Для исследования ориентационной упорядоченности, тензора  $\gamma$  и характеристик электронной структуры молекул оптическими и спектральными методами необходима информация о компонентах  $f_j$  тензора локального поля [1], которые связывают амплитуду  $E_j^{loc} = f_j E_j$  локального электрического поля световой волны, действующего на молекулу, с амплитудой  $E_j$  макроскопического поля световой волны в ЖК. Это обуславливает актуальность методов экспериментального определения  $f_j$  в ХЖК.

К настоящему времени известные заключения о тензоре  $f_{ch}$  для планарной текстуры ХЖК получены с использованием приближенных соотношений [1, 2]

$$\bar{f}_{ch} \approx \bar{f}, \quad \Delta f_{ch} \approx -\Delta f/2, \quad (1)$$

связывающих среднее значение  $\bar{f}_{ch} = (f_{||,ch} + 2f_{\perp,ch})/3$  и анизотропию  $\Delta f_{ch} = f_{||,ch} - f_{\perp,ch}$  тензора  $f_{ch}$  с аналогичными параметрами тензора  $f$  для квазинематического слоя ХЖК. Расчет компонент  $f_{j,ch}$  в работе [3] основан на приближении  $\bar{\gamma}_{ch} = \text{const}$  для средней поляризуемости молекул, использовании формулы [4, 5]

$$\bar{\gamma} = \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\epsilon} + 2)} \quad (2)$$

и других произвольных предположений. Здесь  $\epsilon_j = n_j^2$ ,  $n_j$  – необыкновенный ( $j = ||$ ) и обыкновенный ( $j = \perp$ ) показатели преломления для квазинематического слоя или планарной текстуры ХЖК,  $N$  – число молекул в единице объема.

Однако из-за нелинейной связи величин  $\bar{\gamma}$  и  $\Delta f$  незначительное изменение  $\bar{\gamma}$  в ЖК соответствует сильному изменению анизотропии  $\Delta f$  [6], а модели локального поля в ЖК, основанные на приближении  $\bar{\gamma} = \text{const}$ , могут приводить к нефизическим следствиям из экспериментальных данных. Использование формулы (2) для одноосных каламитных и дискоидных ЖК обуславливает некорректный знак  $\Delta f$  [6].

Настоящая работа посвящена экспериментальному решению проблемы локального поля в каламитных ХЖК на примере гомологов ряда производных холестерина с использованием метода, предложенного и подтвержденного недавно для каламитных нематических ЖК [7]. Во втором разделе статьи получены точные выражения, связывающие свойства тензоров  $f$ ,  $f_{ch}$  и обобщающие соотношения (1). Выявлены особенности

модели локального поля в ХЖК, предложенной в работе [3], и следствия использованных в ней приближений. Третий раздел включает результаты определения параметров локального поля в исследованных объектах и их обсуждение. В Заключении кратко суммированы основные результаты работы.

### Параметры локального поля для квазинематического слоя и планарной текстуры ХЖК

Рассмотрим планарную текстуру ХЖК с осью спирали (оптической осью), заданной единичным вектором  $\mathbf{q}$ . Локальная симметрия квазинематического слоя с директором  $\mathbf{n} \perp \mathbf{q}$  характеризуется точечной группой симметрии  $D_2$  с тремя осями симметрии  $C_2$  вдоль осей  $X \parallel \mathbf{q}$ ,  $Y \parallel [\mathbf{n} \times \mathbf{q}]$  и  $Z \parallel \mathbf{n}$ . Наличие двух физически выделенных направлений  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{q}$  и плоскости  $\mathbf{nq}$  обуславливает локальную двуосность холестерика, которая проявляется в различии главных показателей преломления  $n_x$  и  $n_y$ , однако разность  $n_x - n_y$  для известных термотропных холестериков пренебрежимо мала и не оказывает заметного влияния на оптические свойства ХЖК [8]. В условиях полного внутреннего отражения для световой волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , падающей на планарную текстуру ХЖК и поляризованной в плоскости падения  $\mathbf{kq}$ , измеряется показатель преломления  $n_{\perp, \text{Ch}} = n_x$  [8], а для волны, поляризованной в плоскости квазинематического слоя, – показатель преломления [8]

$$n_{\perp, \text{Ch}} = \varepsilon^{1/2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 \varepsilon_Y p^2}{32 \lambda^2} + \frac{1}{\varepsilon} o[\alpha^4] \right\}^{1/2}, \quad \alpha = (\varepsilon_Z - \varepsilon_Y) / (\varepsilon_Z + \varepsilon_Y). \quad (3)$$

Здесь  $\lambda$  – длина световой волны,  $p$  – шаг спирали геликоида,  $\varepsilon = (\varepsilon_Z + \varepsilon_Y)/2$ . Формула (3) верна при  $\lambda^2 > p^2 \varepsilon / 8$ , что с запасом выполняется при  $\varepsilon \approx 2$ ,  $\lambda \approx p$ . При типичных значениях  $\varepsilon_Y \approx \varepsilon \approx 2$ ;  $\varepsilon_Z - \varepsilon_Y \approx 0,2$ ;  $\alpha \approx 0,1$ ;  $\lambda \approx p$  поправка к  $\varepsilon^{1/2}$  в формуле (3) равна 0,0004, что отвечает уровню лучшей точности измерений на рефрактометре [9]. Все это оправдывает обычное использование локально одноосного приближения  $n_x = n_y = n_{\perp}$ ,  $n_z = n_{\parallel}$  со значениями

$$\varepsilon_{\parallel, \text{Ch}} = \varepsilon_{\perp}, \quad \varepsilon_{\perp, \text{Ch}} = (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp})/2, \quad \bar{\varepsilon}_{\text{Ch}} = \bar{\varepsilon}, \quad \Delta \varepsilon_{\text{Ch}} = -\Delta \varepsilon / 2. \quad (4)$$

Значения  $\varepsilon_{\parallel, \text{Ch}}$  и  $\varepsilon_{\perp, \text{Ch}}$  лишь формально можно считать главными значениями тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\text{Ch}}$  для геликоидальной структуры, оптически одноосной на макроскопических масштабах.

Одноосный тензор  $f$  для квазинематического слоя имеет компоненты

$$f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1), \quad \text{Sp}L = 1, \quad (j = \parallel, \perp). \quad (5)$$

Компоненты  $L_j$  тензора Лорентца подлежат экспериментальному определению. Для планарной текстуры можно формально ввести эффективный одноосный тензор  $f_{\text{Ch}}$  с компонентами

$$f_{j, \text{Ch}} = 1 + L_{j, \text{Ch}}(\varepsilon_{j, \text{Ch}} - 1), \quad (j = \parallel, \perp)_{\text{Ch}}. \quad (6)$$

Здесь  $L_{\text{Ch}}$  – одноосный тензор, для которого  $\text{Sp}L_{\text{Ch}} \neq 1$ . Записывая равенство  $\varepsilon_{\parallel, \text{Ch}} = \varepsilon_{\perp}$  в виде

$$\varepsilon_{\parallel, \text{Ch}} - 1 = 4\pi N \gamma_{\parallel, \text{Ch}} f_{\parallel, \text{Ch}} = 4\pi N \gamma_{\perp} f_{\perp} = \varepsilon_{\perp} - 1, \quad (7)$$

с учетом  $\gamma_{\parallel, \text{Ch}} = \gamma_{\perp}$  получаем

$$f_{\parallel, \text{Ch}} = \bar{f}_{\text{Ch}} + 2\Delta f_{\text{Ch}}/3 = \bar{f} - \Delta f/3 = f_{\perp}, \quad L_{\parallel, \text{Ch}} = L_{\perp}. \quad (8)$$

Введем параметр  $q = \Delta\gamma S/3 \bar{\gamma}$  ( $S$  – параметр ориентационного порядка молекул,  $\Delta\gamma$  – анизотропия молекулярной поляризуемости) и запишем равенство  $\bar{\epsilon}_{\text{Ch}} = \bar{\epsilon}$  в виде [1]

$$\bar{\epsilon}_{\text{Ch}} - 1 = 4\pi N \bar{\gamma} (\bar{f}_{\text{Ch}} - q\Delta f_{\text{Ch}}/3) = 4\pi N \bar{\gamma} (\bar{f} + 2q\Delta f/3) = \bar{\epsilon} - 1. \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9), связывающих свойства тензоров  $f_{\text{Ch}}$  и  $f$ , получаем

$$\bar{f}_{\text{Ch}} = \bar{f} + \frac{q}{2+q} \Delta f, \quad \Delta f_{\text{Ch}} = -\frac{1+2q}{2+q} \Delta f. \quad (10)$$

С учетом неравенств  $\Delta f \ll \bar{f}$  и  $q \ll 1/2$ , справедливых для ХЖК со слабо поляризуемыми молекулами, отсюда следуют формулы (1). Вводя параметры

$$r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\bar{\epsilon} - 1)}{3(3+Q)(\bar{\epsilon} + 2)}, \quad Q = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})/(\bar{\epsilon} - 1), \quad (11)$$

преобразуем выражения для  $\bar{f}$ ,  $\bar{f}_{\text{Ch}}$  к следующему виду

$$\bar{f} = \frac{\bar{\epsilon} + 2}{3} r_0 + \frac{2Q}{3(3+Q)} \Delta f, \quad \bar{f}_{\text{Ch}} = \frac{\bar{\epsilon} + 2}{3} r_0 + \left[ \frac{q}{2+q} + \frac{2Q}{3(3+Q)} \right] \Delta f. \quad (12)$$

Отсюда видно, что вследствие  $r_0 < 1$  при  $\Delta f \leq 0$  выполняются неравенства

$$\bar{f}_{\text{Ch}} \leq \bar{f} < (\bar{\epsilon} + 2)/3. \quad (13)$$

С учетом первой формулы (10) и равенства  $f_{\parallel, \text{Ch}} = f_{\perp}$  получаем левую часть выражения

$$f_{\perp, \text{Ch}} = (f_{\parallel} + f_{\perp})/2 + \frac{3q}{2(2+q)} \Delta f = \bar{f} + \frac{1+5q}{3(2+q)} \Delta f, \quad (14)$$

а с учетом обеих формул (10) – его правую часть. При  $q \ll 1/5$  имеем  $f_{\perp, \text{Ch}} \approx \bar{f} + \Delta f/6 = (f_{\parallel} + f_{\perp})/2$ . С учетом формулы  $\epsilon_{\perp, \text{Ch}} = (\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp})/2$ , левого равенства в (14) и выражения  $(L_{\parallel} - L_{\perp})(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})(3+Q) = Q[3\Delta f - Q(\bar{\epsilon} - 1)]$  компонента  $L_{\perp, \text{Ch}} = (f_{\perp, \text{Ch}} - 1)/(\epsilon_{\perp, \text{Ch}} - 1)$  преобразуется к виду

$$L_{\perp, \text{Ch}} = (L_{\parallel} + L_{\perp})/2 - \frac{3Q^2}{2(3+Q)(6+Q)} + \frac{9}{2(6+Q)(\bar{\epsilon} - 1)} \left[ \frac{Q}{3+Q} + \frac{2q}{2+q} \right] \Delta f. \quad (15)$$

Отсюда с учетом соотношений  $L_{\parallel, \text{Ch}} = L_{\perp}$ ,  $\text{Sp}L = 1$  следует

$$\text{Sp}L_{\text{Ch}} = 1 - \frac{3Q^2}{(3+Q)(6+Q)} + \frac{9}{(6+Q)(\bar{\epsilon} - 1)} \left[ \frac{Q}{3+Q} + \frac{2q}{2+q} \right] \Delta f. \quad (16)$$

Условие  $\text{Sp}L_{\text{Ch}} = 1$  [3] задает значение  $\Delta f > 0$ , удовлетворяющее уравнению

$$\Delta f \left[ \frac{Q}{3+Q} + \frac{2q}{2+q} \right] = \frac{Q^2(\bar{\epsilon} - 1)}{3(3+Q)}. \quad (17)$$

Входящие сюда величины  $q$ ,  $\Delta f$  для квазинематического слоя связаны зависимостью [6]

$$q = \frac{Q(3+Q)(\bar{\epsilon} + 2)r_0 - \Delta f(3-Q)(3+2Q)}{3(3+Q)(\bar{\epsilon} + 2)r_0 + \Delta f(3-Q)(3+2Q)}. \quad (18)$$

Подстановка этой зависимости в (17) дает уравнение относительно  $\Delta f$ :

$$\Delta f^2 - \Delta f \frac{2Q(\bar{\epsilon} - 1)}{3} \left[ 1 + \frac{27(3 + Q)(4 + Q)}{2(3 - Q)(3 + 2Q)(6 + Q)(\bar{\epsilon} - 1)} \right] + \frac{Q^2(\bar{\epsilon} - 1)^2}{9} \left[ 1 + \frac{9(3 + Q)}{(3 - Q)(3 + 2Q)(\bar{\epsilon} - 1)} \right] = 0. \quad (19)$$

Его решение, записанное в форме [1]

$$\Delta f = Q(\bar{\epsilon} - 1)(1 - P)/3, \quad (20)$$

характеризуется параметром

$$P_S = \frac{27(3 + Q)(4 + Q)}{2(3 - Q)(3 + 2Q)(6 + Q)(\bar{\epsilon} - 1)} \left\{ \left[ 1 + \frac{8(3 - Q)(3 + 2Q)(6 + Q)(\bar{\epsilon} - 1)}{81(4 + Q)^2} \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (21)$$

Индекс  $S$  отвечает приближению Субрамхяма  $SpL_{Ch} = 1$  [3]. В формуле (20) параметр  $P = (L_{\perp} - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3)$  определяет связь

$$L_{\perp} = PL_{\perp k} + (1 - P)/3, \quad L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]. \quad (22)$$

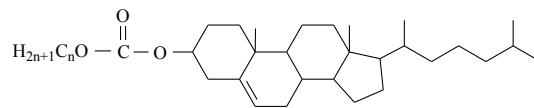
При  $L_{\perp} = L_{\perp k}$  имеем  $\Delta f = 0$ . Из (21) следует  $P_S < 1$ ,  $L_{\perp}^{(S)} < L_{\perp k}$  и  $\Delta f_S > 0$  независимо от молекулярных свойств и значений  $\bar{\epsilon}$ ,  $Q$ . При изменении  $Q \rightarrow 0$  за счет изменения химической структуры молекул величина  $P_S$  стремится к предельному значению

$$P_{lim}^{(S)} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{3 + (\bar{\epsilon} + 2)^{1/2}}}. \quad (23)$$

При этом  $L_{\perp}^{(S)}$ ,  $L_{\perp k} \rightarrow 1/3$ . Поскольку для ЖК и особенно для ХЖК со слабо поляризуемыми молекулами выполняется неравенство  $Q \ll 3$ , то при температурном изменении  $Q$  в мезофазе изменение  $P_S(Q)$  очень слабое. Поэтому можно ожидать близости величин  $P_S$  и  $P_{lim}^{(S)}$ , а также выполнения линейной зависимости  $L_{\perp}^{(S)}$  от  $L_{\perp k}$  (22) с постоянными коэффициентами во всем интервале мезофазы.

### Объекты исследования, результаты и обсуждение

В настоящей работе изучены приведенные ниже гомологи  $ChOC_n$  с  $n = 2, 3, 8, 9$ .



Для планарной текстуры их холестерической фазы показатели преломления  $n_{\perp, Ch}$ ,  $n_{\parallel, Ch}$  измерены на рефрактометре при наборе длин световой волны  $\{\lambda_k\} = \{\lambda_1 = 0,4358; \lambda_2 = 0,5086; \lambda_3 = 0,5461; \lambda_4 = 0,5893; \lambda_5 = 0,6438 \text{ мкм}\}$  и табулированы в работе [9]. Эти ЖК характеризуются малым двулучепреломлением  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ . Выбранные гомологи позволяют выяснить зависимость параметров локального поля от длины алкильной цепи, температуры мезофазы, изменения ориентационной упорядоченности молекул, величины  $\Delta n$ . Поскольку точность измерения  $n_{j, Ch}$  порядка 0,0005 [9] отвечает точности формул (4), для квазинематического слоя этих объектов использовались значения  $n_{\perp} = n_{\parallel, Ch}$  и  $n_{\parallel} = (2n_{\perp, Ch}^2 - n_{\parallel, Ch}^2)^{1/2}$ .

Метод определения компонент  $L_{\perp}$ ,  $L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$  состоит в следующем [7]. Иско-

мое значение  $L_{\perp}$ , отвечающее наличию дальнего ориентационного порядка молекул в ХЖК, дается выражением [6]

$$L_{\perp} = \frac{3 + 2Q}{3(3 + Q)} - \frac{(\bar{\epsilon} + 2)}{12(\bar{\epsilon} - 1)} [(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}]. \quad (24)$$

Здесь использованы обозначения

$$b = \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\epsilon} + 2)} - r_0, \quad b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6 + Q)/Q]^2. \quad (25)$$

При известных показателях преломления  $n_j(\lambda, T)$  для дискретного набора значений  $\{\lambda_k\}$  ( $k = 1 - p$ ), лежащих в видимой области, неизвестная функция  $b(\lambda)$  в интервале  $\lambda_1 - \lambda_p$  аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m. \quad (26)$$

При  $L_{\perp} \neq L_{\perp}(\lambda)$  каждой температуре ЖК отвечает совокупность  $m + 2$  неизвестных величин  $\{L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m\}$ . Они находятся из системы  $m + 2 = p$  уравнений (24), каждое из которых соответствует одному из значений  $\lambda_k$ . Таким образом, степень  $m$  полинома (26) определяется числом  $p$  значений  $\lambda_k$ . Использование более высокого приближения в (26) предполагает более высокую точность экспериментальных значений  $n_j(\lambda, T)$ , иначе система уравнений на  $\{L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m\}$  может не иметь физических решений, либо приводить к нерегулярной зависимости  $L_{\perp}^{(m)}(T)$ . Для исследуемых объектов с набором  $\{\lambda_{1-5}\}$  имеем  $p = 5$  и  $m = 3$ , что позволяет определить величину  $L_{\perp}^{(3)}$  и значение  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$ , усредненное по 5 величинам  $L_{\perp}^{(2)}$ , которые отвечают возможным сочетаниям четырех значений  $\lambda_i$  из набора  $\{\lambda_k\}$ .

Температурные зависимости величин  $L_{\perp}^{(3)}$  и  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  для исследованных соединений представлены на рис. 1. При фиксированном значении  $\Delta T = T_{\text{ChI}} - T$  разброс величин  $L_{\perp}^{(2)}$  не превышает 0,003 и максимален для ChOC2 с графическими зависимостями  $n_{j,\text{Ch}}(\lambda, T)$  [9]. Для других гомологов с табличными значениями  $n_{j,\text{Ch}}(\lambda, T)$  [9] разброс параметров  $L_{\perp}^{(2)}$  пренебрежимо мал. Величины  $L_{\perp}^{(3)}$  совпадают со средними значениями  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  за исключением отдельных температурных точек для гомологов с  $n = 2$  и 3, что связано с погрешностью экспериментальных значений  $n_j(\lambda, T)$ .

Как видно из рисунка, зависимость  $L_{\perp}$  от номера гомолога (длины алифатической цепи) для обсуждаемых соединений отсутствует. При одинаковых значениях  $\Delta T$  величины  $L_{\perp} = 0,35 - 0,36$  для ChOC $n$  являются промежуточными между значениями  $L_{\perp} = 0,37 - 0,41$  для нематических ЖК типа nCB и nOCB с большей величиной  $\Delta n$  [1, 2, 7] и значениями  $L_{\perp} = 0,34 - 0,35$  для нематика с меньшей величиной  $\Delta n$  [10]. Таким образом, для квазинематического слоя ХЖК, как и для нематических ЖК, имеет место эффект изотропизации тензоров  $L$  и  $f$  при одновременном снижении анизотропии молекулярной поляризуемости  $\Delta\gamma$  и  $\Delta n$  [1].

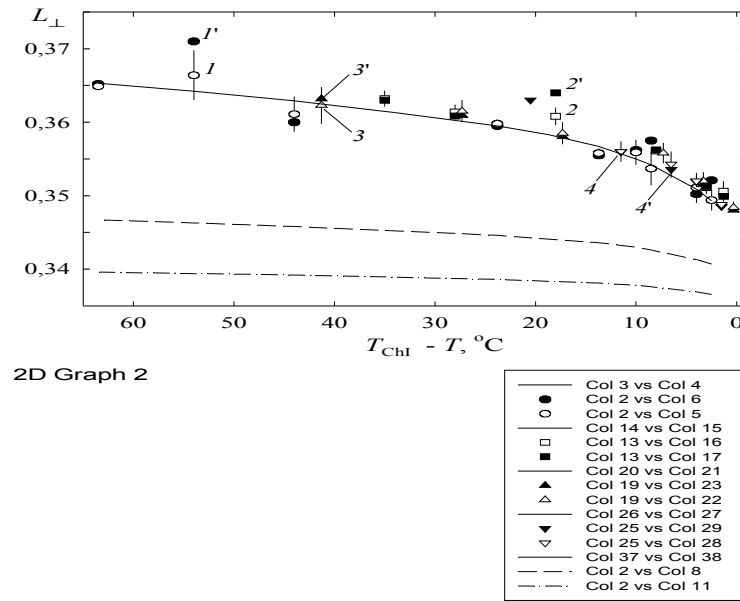


Рис. 1. Температурные зависимости величин  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  ( $1 - 4$ ) и  $L_{\perp}^{(3)}$  ( $1' - 4'$ ) для гомологов ChOCn при  $n = 2$  ( $1, 1'$ ),  $3$  ( $2, 2'$ ),  $8$  ( $3, 3'$ ) и  $9$  ( $4, 4'$ ). Линии соответствуют зависимости (31) при  $L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  (сплошная), расчету по формуле (24) при  $b = 0$  (штриховая) и  $b = 1 - r_0$  (штрихпунктирная) при  $\lambda = 0,5893$  мкм для гомолога ChOC2

В формуле (24) при  $b \leq 0$  выполняется неравенство  $L_{\perp} \geq L_{\perp k}$ , а знаки величин  $b$  и  $\Delta f$  совпадают. Для всех исследованных соединений справедливы соотношения  $L_{\perp}^{(m)} > L_{\perp k}$  и  $b < 0$ . С учетом этого из формулы (25) для  $b$  и неравенства  $r_0 < 1$  следуют ограничения на среднюю поляризуемость молекул в ЖК

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi r_0 N(\bar{\epsilon} + 2)} > \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\epsilon} + 2)}, \quad (27)$$

которые показывают некорректность формулы (2), использованной в работах [11 – 16] и большом числе других работ по оптике ЖК. В изотропном приближении  $\Delta f = b = 0$  левое неравенство в (27) переходит в равенство, а правое сохраняется. Это показывает некорректность изотропного тензора  $f_j = (\bar{\epsilon} + 2)/3$  [11 – 16]. Формуле (2) отвечают значения  $b_H = (1 - r_0) > 0$ ,  $L_{\perp}^{(H)} < L_{\perp k}$ . При  $L_{\perp} = L_{\perp}^{(H)}$  в формуле (22) выражение для  $P = P_H$  имеет вид

$$P_H = \frac{2\sqrt{3}(3 + Q)}{\sqrt{3}(6 + Q) + [27Q^2 + 4(\bar{\epsilon} + 2)(3 - Q)(3 + 2Q)]^{1/2}}. \quad (28)$$

Простую и точную аппроксимацию этой формулы можно получить, если с учетом неравенств  $b_2 \gg b_1 > b$  в формуле (24) пренебречь членами  $b/b_2$  и преобразовать ее к виду

$$L_{\perp} \approx L_{\perp k} - \frac{(\bar{\epsilon} + 2)[6 - Q(1 - b/b_1)^{1/2}]}{12Q(\bar{\epsilon} - 1)[1 + (1 - b/b_1)^{1/2}]} b. \quad (29)$$

Подстановка сюда  $b = b_H$  и учет выражений  $(1 - b_H/b_1)^{1/2} = [3/r_0(\bar{\epsilon} + 2)]^{1/2} \approx [3/(\bar{\epsilon} + 2)]^{1/2}$  дают зависимость  $L_{\perp}^{(H)}$  ( $L_{\perp k}$ ) в форме (22) с коэффициентом

$$P_H \approx \frac{\sqrt{3}(6 + Q)}{6[\sqrt{3} + (\bar{\epsilon} + 2)^{1/2}]} \quad (30)$$

Это выражение аппроксимирует формулу (28) с точностью  $10^{-5}$  ( $10^{-4}$ ), а значения  $L_{\perp}^{(H)}$  (22) – с точностью  $10^{-6}$  ( $10^{-5}$ ) для обсуждаемых здесь ЖК (нематиков типа nCB). Из (30) видно, что вследствие малости  $Q \ll 3$  зависимость  $P_H(Q)$  очень слабая. Значения  $P_H > P_S$  близки, но функция  $P_H(Q)$  – возрастающая, а  $P_S(Q)$  – немонотонная. Для гомолога ChOC2 при  $\lambda = 0,5893$  мкм и  $\Delta T = 2,5; 23,8$  и  $63,5^{\circ}$  значения  $P_S$  равны соответственно 0,4606; 0,4613 и 0,4608. При изменении  $Q \rightarrow 0$  за счет изменения химической структуры молекул величина  $P_H$  стремится к предельному значению  $P_{\text{lim}}^{(H)} = P_{\text{lim}}^{(S)}$  (23). Для ChOC2 при  $\lambda = 0,5893$  мкм и  $\Delta T = 2,5^{\circ}$  ( $63,5^{\circ}$ ) значение  $P_H = 0,463$  (0,466) близко к  $P_{\text{lim}}^{(H)} = 0,458$  (0,456). Различие величин  $L_{\perp}^{(H)} > L_{\perp}^{(S)}$  порядка  $10^{-5}$ .

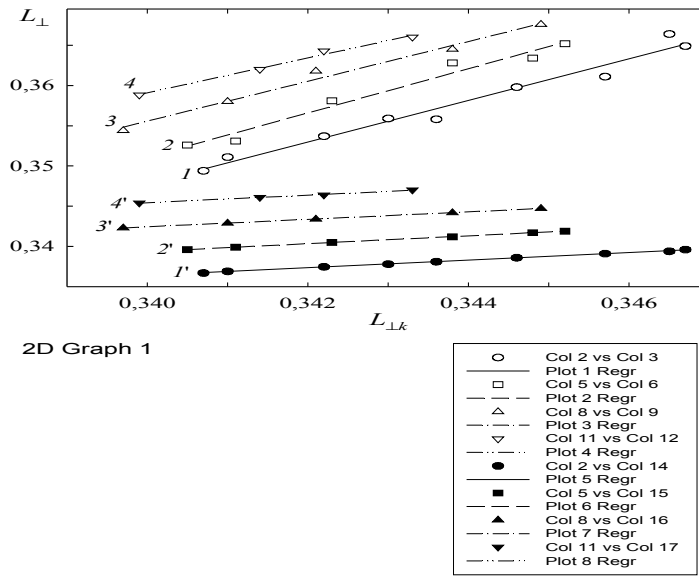


Рис. 2. Зависимости (31) при  $L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  (1 – 4) и  $L_{\perp} = L_{\perp}^{(H)}$  (1' – 4') от  $L_{\perp k}$  при  $\lambda = 0.5893$  мкм для гомологов ChOCn при n = 2 (1, 1'), 3 (2, 2'), 8 (3, 3') и 9 (4, 4'). Графики 2, 3 и 4 (2', 3' и 4') смещены вверх на 0,002; 0,006 и 0,01 (0,003; 0,006 и 0,009)

Из рис. 2 видно, что значения  $L_{\perp}(\Delta T)$  и  $L_{\perp}^{(H)}(\Delta T, \lambda)$  связаны с величинами  $L_{\perp k}(\Delta T, \lambda)$  линейной корреляционной зависимостью

$$L_{\perp}(\Delta T) = P_{\text{exp}}(\lambda)L_{\perp k}(\Delta T, \lambda) + D_{\text{exp}}(\lambda). \quad (31)$$

Параметры  $P_{\text{exp}}$ ,  $D_{\text{exp}}$  и коэффициенты корреляции  $R$  приведены в таблице. Из нее видно, что для  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  хорошо (для  $L_{\perp}^{(H)}$  – практически точно) выполняется следующее из (22) соотношение  $D_{\text{exp}} = (1 - P_{\text{exp}})/3$ . Зависимость (31) является экспериментальным подтверждением соотношения  $P = \text{const}$  для ЖК аналогично нематическим ЖК [1]. Для исследованных здесь соединений значения  $P_{\text{exp}}$  выше, чем  $P_{\text{exp}} = 1,6849$  и  $1,8165$  для нематиков СРЕ6ОВА и 5СВ при  $\lambda = 0,5893$  мкм [7]. Для значений  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  коэффициент  $P_{\text{exp}}$  зависит от номера гомолога, тогда как для  $L_{\perp}^{(H)}$  эта зависимость слабая и графики



$L_{\perp}^{(H)}$  ( $L_{\perp k}$ ) для четырех гомологов практически лежат на одной прямой.

**Коэффициенты зависимости (31) для гомологов ряда ChOCn при  $\lambda = 0,5893$  мкм**

$L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$					$L_{\perp} = L_{\perp}^{(H)}$				
n	$P_{\text{exp}}$	$D_{\text{exp}}$	$(1 - P_{\text{exp}})/3$	R	n	$P_{\text{exp}}$	$D_{\text{exp}}$	$(1 - P_{\text{exp}})/3$	R
2	2,5818	-0,5300	-0,5273	0,9721	2	0,4706	0,1764	0,1765	0,9989
3	2,7552	-0,5877	-0,5851	0,9735	3	0,4870	0,1708	0,1710	0,9999
8	2,4749	-0,4919	-0,4916	0,9863	8	0,4623	0,1793	0,1792	0,9999
9	2,1678	-0,3879	-0,3893	0,9906	9	0,4642	0,1786	0,1786	0,9965

Сравнение формул (31) и (20) показывает, что при фиксированном значении  $\lambda$  температурную зависимость анизотропии  $\Delta f$  можно представить в виде

$$\Delta f = Q(\bar{\epsilon} - 1)(1 - P_{\text{exp}})/3 = \Delta \epsilon D_{\text{exp}}. \quad (32)$$

Подстановка этого выражения в первую формулу (12) дает

$$\bar{f} = \frac{\bar{\epsilon} + 2}{3} [1 - (1 - r_0)P_{\text{exp}}]. \quad (33)$$

Поскольку  $P_{\text{exp}} > 0$  и  $r_0 < 1$ , то  $\bar{f} < (\bar{\epsilon} + 2)/3$  независимо от знака  $\Delta f$ .

**Заключение**

Результаты настоящей работы имеют два аспекта. Первый связан с экспериментальным решением проблемы локального поля в ХЖК в рамках рефрактометрии, как наиболее простого и точного оптического метода исследования этих объектов. Существенно, что используемый подход свободен от априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных свойствах (средней поляризуемости молекул или силах осцилляторов молекулярных переходов). Пока данный метод является единственным методом определения компонент  $L_j, f_j$  тензоров Лорентца и локального поля в квазинематическом слое ХЖК с контролируемым учетом дифракционных поправок к определяемым значениям  $n_{\perp, \text{Ch}}$  вблизи полосы селективного отражения. При существующей точности измерения значений  $n_{j, \text{Ch}}(\lambda)$  для планарной текстуры ХЖК в видимой области прозрачности точность определения компонент  $L_j$  на порядок выше точности определения этих компонент в нематических ЖК спектральными методами [1]. Это позволило в данной работе: выяснить для ХЖК зависимость компонент  $L_j$  от номера гомолога, температуры мезофазы и величины двулучепреломления; установить знак анизотропии  $\Delta f < 0$  для квазинематического слоя ХЖК во всей видимой области; проверить и подтвердить линейную зависимость  $L_{\perp}(L_{\perp k})$ , полученную теоретически для нематических ЖК [1]; подтвердить для ХЖК известный для нематических ЖК-эффект изотропизации тензоров  $L$  и  $f$  при одновременном уменьшении анизотропии молекулярной поляризуемости и двулучепреломления ЖК.

Второй аспект связан с установлением строгих соотношений между параметра-

ми локального поля для квазинематического слоя и планарной текстуры ХЖК, а также выяснением следствий произвольных предположений, лежащих в основе известных моделей локального поля для нематических и холестерических ЖК. Использование в этих моделях формул (2),  $\bar{f} = (\bar{\epsilon} + 2)/3$ ,  $\bar{\gamma}_{Ch} = \text{const}$  или  $\text{Sp}L_{Ch} = 1$  для квазинематического слоя ХЖК противоречит установленным здесь строгим ограничениям на  $\bar{\gamma}$ ,  $\bar{f}$  и  $\text{Sp}L_{Ch}$ , эквивалентно заданию компонент  $L_j, f_j$  и анизотропии  $\Delta f > 0$ , противоречащих эксперименту.

### Список литературы

1. Аверьянов Е. М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с.
2. Аверьянов Е. М., Адоменас П. В., Жуйков В. А. и др. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 5. С. 1686 – 1694.
3. Subramanyam H. S. // Indian J. Phys. 1983. Vol. 57A. № 3. P. 268 – 274.
4. Hendricks S. B., Jefferson M. E. // J. Opt. Soc. Am. 1933. Vol. 23. № 9. P. 299 – 307.
5. Вукс М. Ф. // Опт. и спектр. 1966. Т. 20. № 4. С. 644 – 651.
6. Аверьянов Е. М. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. № 1. С. 194 – 204.
7. Аверьянов Е. М. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 4. С. 26 – 35.
8. Dreher R., Meyer G., Saupe A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1971. Vol. 13. № 1. P. 17 – 26.
9. Rettig R., Pelzl G., Demus D. // J. Pract. Chem. 1976. Vol. 318. № 3. P. 450 – 458.
10. Аверьянов Е. М., Румянцев В. Г., Муратов В. М. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 3. С. 810 – 822.
11. Chandrasekhar S., Madhusudana N. V. // J. de Phys. (Fr.) Colloq. C4. 1969. Vol. 30. № 11/12. C4-24 – C4-27.
12. Karat P. P., Madhusudana N. V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. Vol. 36. № 1/2. P. 51 – 64; 1978. Vol. 47. № 1/2. P. 21 – 28.
13. Krishnamurti D., Subramanyam H. S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1975. Vol. 31. № 1/2. P. 153 – 159.
14. Horn R. G. // J. de Phys. (Fr.). 1978. Vol. 39. № 1. P. 105 – 109.
15. Wu S.-T. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. № 4. P. 2080 – 2087.
16. Li J., Wu S.-T. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. № 11. P. 6253 – 6258.

Поступила в редакцию 9.02.2009 г.