


~~~~~

≈≈

нелинейных восприимчивостей), тонких особенностях ориентационного порядка (моментах функции ориентационного распределения) и динамики молекул [1]. Расчет компонент  $L_j$  в рамках молекулярно-статистической теории ЖК осложнен трудностями учета большого числа факторов и отсутствием необходимой информации о функциях статистического распределения по положению и ориентациям молекул при наличии их сильной корреляции [2].

Известные спектральные методы экспериментального определения компонент  $L_j$  в ЖК [1, 2] основаны на измерении дихроизма примесных [3, 4] или собственных [5, 6] полос поглощения для молекулярных переходов, сила осциллятора которых не зависит от фазового состояния ЖК. Последнее требование ограничивает универсальность этих методов, а деполяризующее влияние тепловых поперечных флуктуаций директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  в нематиках [7] на дихроизм полос поглощения снижает точность определения  $L_j$  [5, 6]. Необходимы новые, менее ограниченные и более точные методы экспериментального определения  $L_j$  в ЖК.

От деполяризующего влияния флуктуаций  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  свободна рефрактометрия, однако все предшествующие попытки использования величин  $n_j$  для определения компонент  $f_j, L_j$  были безуспешными. Приближение  $f_j = (\epsilon_j + 2)/3, L_j = 1/3$  [8] для нематиков не учитывает анизотропию парной корреляционной функции  $g_2(\mathbf{R})$  молекул, усредненной по молекулярным ориентациям, и ограничения  $L_{\perp} > 1/3 > L_{\parallel}$  ( $L_{\perp} < 1/3 < L_{\parallel}$ ) для каламитных (дискоидных) нематиков со стержнеобразными (дискообразными) молекулами, а также дает ошибочный знак анизотропии  $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp}$  в ИК и видимой областях спектра для обоих типов нематиков [1, 2]. Метод [9] определения  $L_j$  по значениям  $n_j$  основан на предположении о равенстве  $\bar{\gamma}_i = \bar{\gamma}$  средних поляризуемостей молекул в изотропной фазе ( $\bar{\gamma}_i$ ) и ЖК ( $\bar{\gamma}$ ). Это противоречит строгим ограничениям на  $\bar{\gamma}$  [10] в ЖК и влечет нефизические следствия: зависимость  $L_j(\lambda)$  от длины световой волны  $\lambda$ , немонотонность изменения  $L_j(T)$ , неравенство  $\Delta f > 0$  [1, 2]. Изотропное приближение  $f_j = (\bar{\epsilon} + 2)/3$  [11, 12], где  $\bar{\epsilon} = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$ , также ведет к нефизическим следствиям [1, 2, 5, 6], а соответствующие ему компоненты  $L_j = (\bar{\epsilon} - 1)/[3(\epsilon_j - 1)]$  зависят от  $\lambda$  и дают  $SpL > 1$ . Процедура [13, 14] определения  $L_j$  по значениям  $n_j$  использует приближение  $\bar{\gamma}_i = \bar{\gamma}$  и другие произвольные допущения, результатом чего является зависимость  $L_j(\lambda)$  и соотношение  $\Delta f > 0$  независимо от химической природы молекул ЖК и спектральной области, что противоречит эксперименту [1 – 6].

Настоящая работа решает проблему определения компонент  $L_j$  в одноосных ЖК из данных рефрактометрии без указанных недостатков предшествующих подходов. Предлагаемый подход включает три узловых момента: отказ от предположений о ненаблюдаемых свойствах молекул (силах осцилляторов переходов [1 – 6], величине  $\bar{\gamma}$  [8, 9, 11 – 14]); учет условия  $L_j \neq L_j(\lambda)$ , отражающего смысл величин  $L_j(T)$  как структурных характеристик ЖК [1, 2]; использование дисперсионных зависимостей  $n_j(\lambda)$ , не принимавшихся ранее во внимание при определении  $L_j$ .

Во второй части статьи изложена суть предлагаемого метода. Третья часть включает его проверку для ряда каламитных ЖК (нематиков, смектика А) разных химических классов с известными экспериментальными значениями  $L_j$ , полученными независимыми спектральными методами [1 – 6]. В Заключение кратко суммированы основные результаты работы.

### Определения компонент $L_j$ в рамках рефрактометрии







димой области [6]. Все это позволяет проверить зависимости  $L_{\perp}(T)$ , полученные новым методом в разных приближениях, сопоставить их между собой и с данными независимых спектральных измерений.

Смесь М–VI прозрачна в области  $\lambda > 0,4$  мкм [3]. Из рис. 5 работы [3] можно лишь грубо оценить три пары значений  $\{n_{\parallel} = 1,75, n_{\perp} = 1,50\}_1$ ,  $\{n_{\parallel} = 1,725, n_{\perp} = 1,49\}_2$  и  $\{n_{\parallel} = 1,71, n_{\perp} = 1,483\}_3$  соответственно при  $\lambda_1 = 0,46$ ,  $\lambda_2 = 0,51$  и  $\lambda_3 = 0,57$  мкм. В нулевом приближении  $b = a_0$  системы двух уравнений (2) при  $\lambda = \lambda_{1,2}$ ,  $\lambda_{1,3}$  и  $\lambda_{2,3}$  дают значения  $L_{\perp}^{(0)} = 0,412$ ,  $L_{\perp}^{(0)} = 0,410$  и  $L_{\perp}^{(0)} = 0,407$  со средней величиной  $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle = 0,410 \pm 0,003$ . В линейном приближении

$$b = a_0 + a_1\lambda \quad (9)$$

система трех уравнений (2) при  $\lambda = \lambda_{1-3}$  дает  $L_{\perp}^{(1)} = 0,416$ . Значения  $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$  и  $L_{\perp}^{(1)}$  близки между собой и к величине  $L_{\perp} \approx 0,40$  [3]. В данном случае такое соответствие результатов независимых методов можно считать удовлетворительным ввиду неизвестной точности значения  $L_{\perp}$  и низкой точности величин  $\{n_{\parallel}, n_{\perp}\}_k$ . Здесь и ниже опущены коэффициенты  $a_0$ – $a_m$ , определяемые вместе с параметрами  $L_{\perp}^{(m)}$  и не обсуждаемые в данной статье.

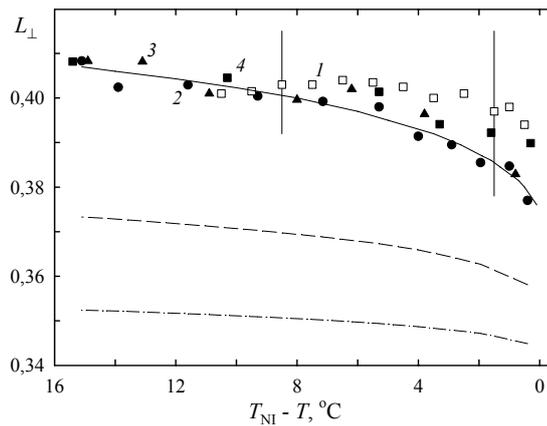


Рис. 3. Температурные зависимости величин  $L_{\perp}$  в нематической фазе 5CB по данным спектральных измерений [5] (1) и величин  $L_{\perp}^{(1)}$ , полученных новым методом с использованием зависимостей  $n_j(\lambda)$  из работ [17] (2), [18] (3) и [19] (4). Линии отвечают расчету  $L_{\perp}$  в рамках модели ЭПЛ [1, 5] (сплошная), по формуле (2) при  $b = 0$  (штриховая) и  $b = 1 - r_0$  (штрихпунктирная) с использованием значений  $n_j$  при  $\lambda = 0,5893$  мкм [17]

Как было показано выше, во всей видимой области изменение  $b(\lambda)$  очень мало и приближение (9) достаточно для узкого интервала  $\lambda_1 - \lambda_3$ . На рис. 3 приведены зависимости  $L_{\perp}^{(1)}(\Delta T)$  для 5CB, полученные в приближении (9) из системы трех уравнений (2) с использованием значений  $n_j(\lambda)$ , табулированных с точностью 0,0001 для наборов  $\{\lambda_1 = 0,5461, \lambda_2 = 0,5893, \lambda_3 = 0,6328 \text{ мкм}\}$  [17, 18] и  $\{\lambda_1 = 0,5086, \lambda_2 = 0,5770, \lambda_3 = 0,6438 \text{ мкм}\}$  [19]. Как видно из рисунка, зависимости  $L_{\perp}^{(1)}(\Delta T)$ , отражающие рефрактометрические данные разных авторов для образцов разной чистоты и с разными способами ориентации ЖК, хорошо согласуются между собой и с зависимостью  $L_{\perp}(\Delta T)$  [5]. При этом разброс значений  $L_{\perp}^{(1)}(\Delta T)$ , полученных из наиболее точных величин  $n_j(\lambda)$  [17], на порядок меньше ошибки спектрального метода. При использовании значений

$n_j(\lambda)$  при  $\Delta T = 8^\circ$  [15] для набора  $\{\lambda_1 = 0,44, \lambda_2 = 0,48, \lambda_3 = 0,54, \lambda_4 = 0,63 \text{ мкм}\}$  в более широком спектральном интервале и квадратичного приближения в (8) система четырех уравнений (2) при  $\lambda = \lambda_{1-4}$  дает значение  $L_\perp^{(2)} = 0,402$ , совпадающее с результатом линейного приближения (9) и спектрального метода [5]. Это свидетельствует о достаточности линейного приближения (9).

Зависимость  $L_\perp(\Delta T)$ , рассчитанная в рамках модели эффективной эллипсоидальной полости Лорентца (ЭПЛ) [1, 5] (сплошная линия на рис. 3), находится в полном согласии с более точными данными нового метода. Полученные значения  $L_\perp(\Delta T)$  для 5СВ заметно выше следующих из (2) величин  $L_{\perp k}(b = 0)$ , отвечающих равенству  $\Delta f = 0$  при  $\lambda = 0,5893 \text{ мкм}$  и показанных пунктирной линией. Значения  $L_\perp(\Delta T)$ , определяемые по значениям  $n_j$  в рамках процедуры [13, 14], следуют из (2) при  $b = 1 - r_0$  и при  $\lambda = 0,5893 \text{ мкм}$  показаны штрих-пунктирной линией. Они отвечают неравенству  $\Delta f > 0$  и противостоят результатам спектрального и обсуждаемого здесь методов.

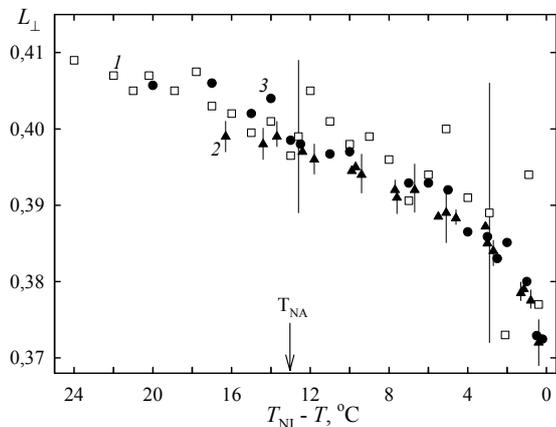


Рис. 4. Температурные зависимости величин  $L_\perp$  в нематической и смектической фазах 8ОСВ по данным спектральных измерений [5] (1) и величин  $\langle L_\perp^{(0)} \rangle$  (2) и  $L_\perp^{(1)}$  (3), полученных новым методом с использованием зависимостей  $n_j(\lambda)$  из работ [20] (2) и [5] (3).  $T_{NA}$  – температура перехода N–SmA

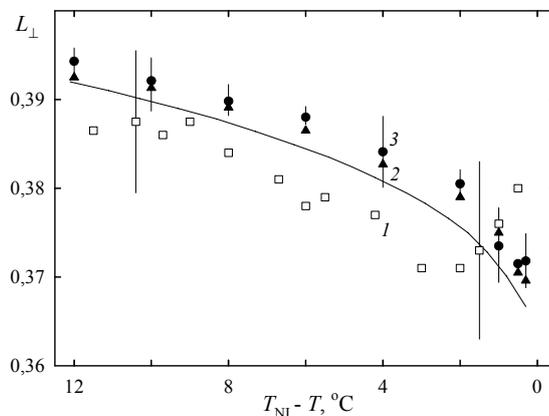


Рис. 5. Температурные зависимости величин  $L_\perp$  в нематической фазе СРЕБОВА по данным спектральных измерений [6] (1) и величин  $\langle L_\perp^{(0)} \rangle$  (2) и  $\langle L_\perp^{(1)} \rangle$  (3), полученных новым методом с использованием зависимостей  $n_j(\lambda)$  [6]. Линия – расчет зависимости  $L_\perp(\Delta T)$  в рамках модели ЭПЛ [1,6]

Для 8ОСВ значения  $L_\perp^{(1)}(\Delta T)$  на рис. 4, найденные с использованием величин  $n_j(\lambda)$  для набора  $\{\lambda_1 = 0,490, \lambda_2 = 0,5893, \lambda_3 = 0,735 \text{ мкм}\}$  [5], согласуются с данными спектрального метода [5] и имеют во всей нематической фазе существенно меньший разброс, особенно вблизи фазового перехода N – I. Во всей мезофазе 8ОСВ коэффициент  $a_1$  в (9) не превышает 0,0006, и для данного ЖК в (9) достаточно нулевого приближения. Использование последнего и величин  $n_j(\lambda)$  [20] для набора  $\{\lambda_1 = 0,5461, \lambda_2 = 0,5893, \lambda_3 = 0,6328 \text{ мкм}\}$  из более узкого спектрального интервала дают для каждой пары значений  $\lambda = \lambda_{1,2}, \lambda_{1,3}$  и  $\lambda_{2,3}$  параметры  $L_\perp^{(0)}$ , мало различающиеся между собой. На рис. 4 приведены их средние значения  $\langle L_\perp^{(0)} \rangle(\Delta T)$ , которые хорошо согласуются с вели-

~~~~~

≈

чинами $L_{\perp}^{(1)}(\Delta T)$ и L_{\perp} [5]. Переход в смектическую фазу и исключение влияния флуктуаций директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на деполяризацию спектра ИК поглощения ЖК приводит к снижению разброса данных L_{\perp} спектрального метода [5], однако и в этой фазе разброс значений $L_{\perp}^{(0)}$ при фиксированном ΔT значительно ниже ошибки определения L_{\perp} спектральным методом.

Для СРЕБОВА использовались показатели преломления $n_j(\lambda, \Delta T)$ в широком спектральном интервале для набора $\{\lambda_1 = 0,420, \lambda_2 = 490, \lambda_3 = 0,5893, \lambda_4 = 0,735 \text{ мкм}\}$ [6]. Это позволило при каждом значении ΔT определить: параметры $L_{\perp}^{(0)}$ для каждой пары значений $\lambda = \lambda_{1,3}, \lambda_{1,4}, \lambda_{2,3}, \lambda_{2,4}$ и их среднюю величину $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$; параметры $L_{\perp}^{(1)}$ для каждой тройки значений $\lambda = \lambda_{1,2,3}, \lambda_{1,2,4}, \lambda_{2,3,4}$ и их среднее значение $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$; параметр $L_{\perp}^{(2)}$ для всего набора $\lambda = \lambda_{1-4}$. Температурные зависимости величин $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ и $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$ представлены на рис. 5. Показанное там стандартное отклонение $L_{\perp}^{(1)}$ от $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$ различно для разных значений ΔT и не превышает 0,0052, что заметно ниже ошибки определения L_{\perp} спектральным методом. Стандартное отклонение $L_{\perp}^{(0)}$ от $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ не превышает 0,0015. При каждом значении ΔT величины $L_{\perp}^{(2)}$ практически совпадают со средними $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ и $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$. Как видно из рисунка, параметры $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$ и $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$ близки между собой, а их отличие от значений L_{\perp} по данным спектрального метода не выходит за ошибку определения последних. Существенно, что температурные зависимости величин $\langle L_{\perp}^{(m)} \rangle$ имеют монотонный характер без аномального возрастания L_{\perp} вблизи перехода N – I, связанного с усилением деполяризующего влияния флуктуаций директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на спектр поляризованного ИК поглощения ЖК в этой области [6]. Зависимость $L_{\perp}(\Delta T)$, рассчитанная в рамках модели ЭПЛ [6], близка к температурной зависимости величин $\langle L_{\perp}^{(m)} \rangle$.

Для исследованных здесь и других ЖК в видимой и ИК областях справедливы соотношения $\Delta f < 0, b < 0$. Из последнего с учетом (1) и неравенства $r_0 < 1$ следуют ограничения на среднее значение молекулярной поляризуемости в ЖК

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi r_0 N(\bar{\epsilon} + 2)} > \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\epsilon} + 2)}, \quad (10)$$

которые показывают некорректность формулы $\bar{\gamma} = 3(\bar{\epsilon} - 1)/[4\pi N(\bar{\epsilon} + 2)]$, использованной в статьях [11 – 14, 18 – 20] и множестве других работ по оптике ЖК. В изотропном приближении $\Delta f = b = 0$ левое неравенство в (10) переходит в равенство, а правое сохраняется. Это показывает некорректность изотропного тензора $f_j = (\bar{\epsilon} + 2)/3$ [11 – 14, 18 – 20] во всей области прозрачности ЖК, включая λ_0 . Более подробно строгие ограничения на $\bar{\gamma}$, связанные с наличием дальнего ориентационного порядка молекул и локальной анизотропией среды на мезоскопических масштабах в одноосных и двуосных каламитных и дискотических ЖК, рассмотрены в работе [21].

Заключение

Таким образом, для исследованных каламитных ЖК различных химических классов с известными значениями $L_{\perp}(\Delta T)$ предложенный метод определения параметров $L_{\perp}^{(m)}$ с использованием дисперсионных зависимостей $n_j(\lambda)$ согласуется с данными независимых спектральных методов [1 – 6]. Это решает проблему локального поля в

