



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. П. В. КИРЕНСКОГО

ПРЕПРИНТ № 537Ф

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ
В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Часть II

Е. М. Аверьянов

Красноярск 1989

Проведен анализ теоретического и экспериментального аспектов временного состояния проблемы локального поля световой волны в чистых и примесных жидких кристаллах.

Рассмотрены новые свойства тензора локального поля в рамках феноменологического, полупирических, микроскопических и молекулярно-статистических теоретических подходов. Установлена связь анизотропии локального поля с молекулярными и макроскопическими физическими параметрами жидких кристаллов, их ориентационной и трансляционной упорядоченностью, характером ближних меммолекулярных корреляций.

Обсуждаются эффекты локального поля в рефрактометрии, абсорбционной спектроскопии и комбинационном рассеянии света жидких кристаллов. Показано сильное влияние анизотропии локального поля на определяемые из молекулярно-оптических экспериментов моменты функции ориентационного распределения (параметры порядка), тензор молекулярной восприимчивости, спектр собственного и примесного поглощения жидких кристаллов. Рассмотрены экспериментальные методы определения параметров локального поля в одноосных жидких кристаллах. Проведено сравнение экспериментальных данных для нескольких десятков жидких кристаллов различных химических классов с предсказаниями теории. Выявлены области применимости различных моделей тензора локального поля, показаны необходимые направления дальнейшего развития теоретических представлений

2. ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Анизотропия Δf (41) проследовательно параметру дальнего порядка ориентационного порядка ЖК, в результате чего дает вклад в анизотропию всех оптических свойств ЖК, который в качестве ведущего содержит слагаемое, линейное по Δf . Поэтому поправка на анизотропию локального поля к определяемым из экспериментальных данных молекулярным и структурным параметрам ЖК также начинается с линейных по Δf членов, т.е. о степени применимости той или иной модели расчета тензора f можно судить уже по знаку Δf в этой модели, приняв в качестве нулевого приближения $\Delta f = 0$ и сравнивая соответствующие ему значения структурных и молекулярных параметров с измеренными независимыми методами. Под эффектами локального поля здесь понимаются влияние величин анизотропии тензора f на оптические характеристики ЖК и определяемые из них молекулярные и структурные параметры.

2.1. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия нематических и одноосных смектических жидких кристаллов

Уравнения (26), (38), (39) являются основными соотношениями молекулярной кристаллооптики одноосных ЖК, устанавливающими связь макроскопических оптических характеристик образца со свойствами молекул и их структурной упорядоченностью. Оптические свойства ЖК, как микроскопической системе, определяются изол. лин. ($\underline{\epsilon}$) и анизотропией ($\Delta \epsilon$) вкладами, входящими из которых вычит от анизотропных свойств (S и A_f) расположения молекул и свойства (γ и $\Delta \gamma$) самих молекул. Уравнения (38) и (39), вид которых не зависит от конкретной формы тензора f , показывают относительный вклад структурной и структурных единиц в макроскопические свойства ансамбля. В этих феноменологических уравнениях фигурирует эффективная молекулярная поляризуемость γ , периодичность взаимомолекулярным взаимодействием с ближним координационным окружением [6] и отличная от поляризуемости $\tilde{\alpha}$ тех же молекул в газовой фазе или изотропном растворе. Поэтому поляризуемость γ является индикатором меммолекулярных взаимодействий, приводящих к статическому смещению уровней внутримолекулярных электронных и колебательных переходов, называемого соотношения компонент γ по сравнению с $\tilde{\alpha}$ [16, 35], а также γ является индикатором конформационных изменений молекулярных ориентационной угл.ядоченности мезофазы и анизотропии ближнего координационного окружения. Перенормировка компонент γ в каждой тем-

пературной точке, приводящая в свою очередь к изменению энергии междо-
лекулярного взаимодействия, происходит взаимосогласованно с изменени-
ем величин и температурной зависимости параметра порядка S [48, 49,
168, 178]. Поэтому задача одновременно определения абсолютных вели-
чин S и $\bar{\chi}$, связанных соотношениями (38) и (39), не может быть
решена в рамках одного метода рефрактометрии и требует привлечения
данных независимых спектральных или неоптических измерений.

Как видно из (16), при учете двуосности мезотенных молекул в фор-
мулах (38) и (39) произведение $S \Delta \chi$ следует заменить на $S \Delta \chi + G \Delta \chi' / 2$.
При одинаковом знаке величин G и $\Delta \chi'$ учет двуосности должен приво-
дить к уменьшению определяемых из (39) значений S . Для типичных ме-
зотенных молекул в красной области спектра $\Delta \chi \approx 30 \text{ \AA}^3$, $\Delta \chi' \approx 15 \text{ \AA}^3$ [179]
а максимальное значение отсчета $G/S \approx 0,15$ [39, 118] достигается
при $S \approx 0,4$ вблизи T_c [169]. Максимальная поправка к произведению $S \Delta \chi$
составляет $\approx 4\%$ и уменьшается как с ростом S , так и в более корот-
коволновой области спектра за счет снижения отношения $\Delta \chi' / \Delta \chi$. Поэто-
му при интерпретации рефрактометрических данных двуосность молекул
нужно учитывать при интерпретации результатов дилатационных измере-
ний. Это приближения при интерпретации результатов дилатационных измере-
ний может привести к заметным ошибкам в определении S [180].

2.1.1. Анализ формулы Лоренц-Лорентца и модели тензор- локального поля

Соотношение Л-Л (79) формально справедливо для изотропной жидкости
с изотропными молекулами. Для анизотропных молекул учет междолекуляр-
ных корреляций приводит к появлению в правой части (79) корреляцион-
ных поправок, зависящих от анизотропии тензора формы $\bar{\chi}$ (28) и анизо-
тропии поляризуемости $\bar{\chi}$ [12, 14, 17, 147, 181, 182]. С другой стороны,
к изменению вида правой части (79) приводит учет поправок на локальное
поле в различных моделях эллипсоидальной полосты Лорентца-Рамана-Кришна
(Л-Р-К), сферической полосты Озаватера-Беттчера или эллипсоидальной
полосты Озаватера-Шольте [21]. Причем можно установить взаимно-однознач-
ное соответствие корреляционных поправок с аналогичными поправками в
модели Л-Р-К [181]. Хотя формально учет корреляционных поправок необхо-
дим, экспериментальная проверка показывает (см. Таблицу Ш.5 [22]), что
формула (79) выполняется с хорошей точностью как для изотропных, так
и для сильно анизотропных молекул стержнеобразной (C_2 , 2%) и диско-
образной формы (C_6H_6 - 0,7%, C_6H_5N - 0,25%). Причем в сравнении с от-
меченными здесь континуальными моделями локального поля формула (79)
дает наилучшее согласие с экспериментом. Это указывает на реальную

магось корреляционных поправок и может служить эмпирическим обоснова-
нием применения (79) к изотропным жидкостям, состоящим из анизотропных
молекул. Переоценка роли корреляционных поправок к (79) в теории мо-
жет быть связана с приближенными при их вычислении, ограниченными пер-
выми слагаемыми бесконечных знакочередующих рядов, а также с учетомом
неполноты поляризуемости и перенормировки поляризуемости за счет
взаимодействия с ближними окружениями. С другой стороны, к кажущемуся
экспериментальному несоответствию (79) в ряде случаев может привести
использование значений $\bar{\chi}$, измеренных в газовой фазе. Таким образом,
проведенный здесь анализ поддерживает сделанный выше (п.1.1.2) вывод
о применимости формул (5) и (79) к изотропной фазе ЖК.

Аналогом формулы Л-Л для одноосных нематиков и смектиков является
соотношение (80), сравнение которого с (9), (44) и (83) показывает, что
при $\Delta f \ll 0$ фазовый переход $-N$ и возрастание S сопровождаются уве-
личением $\bar{\chi}$. Это согласуется с теоретическими и экспериментальными уве-
личением $\bar{\chi}$ за счет перенормировки поляризуемости, обусловленной
междолекулярным взаимодействием [12, 16, 19, 129-136, 150]. В то же время
приближение $\Delta f = 0$ с формулой (35) для \bar{f} приводит с учетом (9) к не-
изменности $\bar{\chi}$ в равных фазовых состояниях.

Отметим, что при спектральной инверсии знака Δf (п.1.4) и доста-
точно больших $\Delta f > 0$ в области $\Delta \chi < \Delta \chi_c$ из (9) и (80) следует воз-
можность нефизичного уменьшения $\bar{\chi}$ с ростом S . Это указывает
на нарушение (9) в этой спектральной области или недостаточность по-
лейней в реальной области прозрачности ЖК. Справедливость соотношения
(9) подтверждена для видимой области спектра [23-25], а в области силь-
ной дисперсии двучленпредложены. ЖК вблизи полюса собственного элект-
ронного поглощения вопрос о степени выполнения этих соотношений пока
не исследован.

Для модели (27) $\bar{c} = 0$, $\Delta f > 0$ и во всей области прозрачности ЖК из
(9), (80) следует уменьшение $\bar{\chi}$ с ростом S , причем с уменьшением
 $\Delta \chi$ эта тенденция усиливается. Это нефизическое следствие показывает
некорректность использования модели (27) для определения компонент мо-
лекулярной поляризуемости. Выше было установлено (п.1.6.3), что пред-
положение о неизменности $\bar{\chi}$ приводит к нефизической температурной
зависимости компонент $\chi_{||}$ и анизотропии Δf^* в рамках модели ЭМН. Та-
ким образом, уже анализ следствий уравнения (38) позволяет судить о
неприменимости формул (27) и (26), (34) к анализу молекулярной поляри-
зуемости $\bar{\chi}$ в ЖК.

Соотношение (9) можно использовать для оценки показателя преломле-
ния $n_{||}$ ЖК по известным значениям n_{\perp} и n_{\perp}' , измеренным на рефрак-