15

Изменение поляризуемости молекул MBBA при переходе нематик–изотропная жидкость и физические следствия

© Е.М. Аверьянов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: aver@iph.krasn.ru

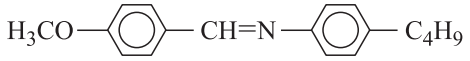
(Поступила в Редакцию 18 марта 2013 г.)

Получены экспериментальные значения компонент L_j и γ_j тензоров Лорентца и поляризуемости молекул жидкого кристалла 4-метоксибензилиден-4′-бутиланилина (MBBA) в нематической и изотропной фазах. Установлены квадратичные зависимости среднего значения $\overline{\gamma}(S)$ и анизотропии $\Delta\gamma(S)$ поляризуемости в нематической фазе от параметра ориентационного порядка молекул S. В рамках феноменологического подхода дан вывод зависимостей $\overline{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ и объяснены их особенности для MBBA и других известных объектов. Выяснена связь зависимостей $\overline{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ с особенностями фазового перехода нематик–изотропная жидкость.

1. Введение

Жидкие кристаллы (ЖК) являются общей моделью самоорганизованных анизотропных молекулярных сред. Это обусловливает интерес к проявлениям самоорганизации ЖК в свойствах молекул, особенностях их структурной упорядоченности и фазовых переходах [1]. Свойства молекул характеризуются молекулярными восприимчивостями разного ранга, из которых наиболее важна поляризуемость молекул $\boldsymbol{\gamma}$ [2,3]. Компоненты γ_{ij}, зависящие от электронной структуры и конформации молекулярных фрагментов, определяют анизотропные межмолекулярные взаимодействия и устойчивость мезофаз [1,4]. Вместе с тем, в результате возмущения электронной структуры и изменения конформации молекулярных фрагментов в ЖК из-за межмолекулярных взаимодействий ближнего и дальнего порядков сами компоненты γ_{ij} зависят от характера и степени упорядоченности молекул в ЖК [1], то есть поляризуемость и структурная упорядоченность молекул в ЖК изменяются взаимосогласованно. Для выяснения следствий этого в отношении фазовых переходов в ЖК необходимо установить характер зависимости компонент γ_{ij} от параметров порядка ЖК.

Экспериментальное решение этой задачи пока возможно для термотропных одноосных ЖК, что обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, для определения компонент γ_j, усредненных по ориентациям молекул в системе осей эллипсоида рефракции ЖК, необходимо учитывать отличие локального поля $E_j^{(\mathrm{loc})}(\omega)$ световой волны, поляризующего молекулу, от макроскопического поля $E_j(\omega)$ световой волны в среде [5]. Эти поля связаны выражением $E_j^{(\mathrm{loc})} = f_j E_j$. Компоненты $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$ тензора локального поля, диагонального в этой системе координат, связаны с компонентами L_j диагональных тензоров Лорентца ($\mathrm{Sp}L = 1$) и диэлектрической проницаемости ε_j. Метод определения величин L_j из экспериментальных данных [6], свободный от априорных предположений о ненаблюдаемых свойствах молекул, разработан пока для одноосных молекулярных сред. Во-вторых, в одноосных ЖК при свободном вращении молекул вокруг их продольных осей I (эффективной одноосности тензора $\boldsymbol{\gamma}$) двух измеряемых значений γ_j достаточно для определения продольной (γ_l) и поперечной (γ_t) компонент тензора $\boldsymbol{\gamma}$ при наличии абсолютных значений параметра ориентационного порядка молекул S, полученного независимыми методами. Это определило выбор нематического ЖК 4-метоксибензилиден-4′-бутиланилина (MBBA) с молекулярной формулой



в качестве объекта настоящего исследования.

Цели данной работы: изучение экспериментальных зависимостей $L_j(T)$, $\gamma_{l,t}(\lambda, S)$ от температуры нематической фазы MBBA, длины световой волны λ и параметра порядка S; интерпретация зависимостей $\gamma_{l,t}(S)$ в рамках феноменологического подхода с выяснением их влияния на фазовый переход нематик–изотропная жидкость (N–I).

2. Определение компонент L_j

Для одноосного ЖК с N одноосными молекулами в единице объема тензор $\boldsymbol{\gamma}$ характеризуется параметрами $\overline{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$, $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$. В системе координат директора $\mathbf{n}$ в видимой области прозрачности имеем $\varepsilon_j = n_j^2$, n_j — показатели преломления ЖК для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \|$) и нормально $\mathbf{n}$ ($j = \perp$). Введем параметры $\overline{\varepsilon} = (\varepsilon_\| + 2\varepsilon_\perp)/3$, $Q = (\varepsilon_\| - \varepsilon_\perp)/(\overline{\varepsilon} - 1)$ и величины

$$r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\overline{\varepsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\overline{\varepsilon} + 2)}, \quad b = \frac{3(\overline{\varepsilon} - 1)}{4\pi N\overline{\gamma}(\overline{\varepsilon} + 2)} - r_0,$$

$$b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6 + Q)/Q]^2. \qquad (1)$$

Искомая компонента $L_\perp (L_\parallel = 1 - 2L_\perp)$ связана с этими величинами выражением [7]

$$L_\perp = L_{\perp k} - \frac{(\bar{\varepsilon} + 2)}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \left[(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}\right], \quad (2)$$

где $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$. Функция $b(\lambda, T)$ зависит от неизвестной функции $\bar{\gamma}(\lambda, T)$, а знаки b и $\Delta f = f_\parallel - f_\perp$ совпадают [7]. Равенство $L_\perp = L_{\perp k}$ отвечает условию $\Delta f = b = 0$. Без априорных предположений о функции $\bar{\gamma}(\lambda, T)$ при заданной температуре ЖК неизвестные $L_\perp(T)$ и $b(\lambda, T)$ определяются следующим образом [6]. При известных значениях $n_j(\lambda_i, T)$ для дискретного набора величин λ_i $(i = 1 - p)$ в видимой области функция $b(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \ldots + a_m(T)\lambda^m. \quad (3)$$

Значение $L_\perp(T)$ не зависит от λ, и температуре T нематической фазы отвечают $m + 2$ неизвестных величин $\{L_\perp^{(m)}, a_0 - a_m\}$. Они находятся из системы $m + 2 = p$ уравнений (2), каждое из которых соответствует одному из значений λ_i. Более высокое приближение в (3) требует более высокой точности значений $n_j(\lambda, T)$, иначе система уравнений на $\{L_\perp^{(m)}, a_0 - a_m\}$ может не иметь физических решений. Критерием адекватности используемого приближения в (3) является согласие значений $L_\perp^{(m)}$ с величинами $\langle L_\perp^{(m-1)}\rangle$, усредненными по значениям $L_\perp^{(m-1)}$, которые отвечают всем возможным сочетаниям $p - 1$ реперов λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_p$ [6].

Зависимости $n_j(\lambda, \Delta T)$ для нематической и изотропной фаз MBBA табулированы в работе [8] при $\lambda_1 = 0.4678$, $\lambda_2 = 0.48$, $\lambda_3 = 0.5086$, $\lambda_4 = 0.5893$ и $\lambda_5 = 0.6438\,\mu$m. Здесь $\Delta T = T_{\mathrm{NI}} - T$, T_{NI} — температура перехода N–I. Степени $m \geq 1$ полинома (3) неадекватны точности значений $n_j(\lambda, T)$ [8], поскольку зависимости $L_\perp^{(3)}(\Delta T)$, $\langle L_\perp^{(2)}(\Delta T)\rangle$ нерегулярны и различаются между собой, а при отдельных значениях ΔT и сочетаниях величин λ_i физические решения для $L_\perp^{(1,2)}$ отсутствуют. Для $L_\perp^{(0)}(\Delta T)$ физические решения системы уравнений (2) существуют для всех значений ΔT и всех пар $\lambda_{k,n}$ из набора λ_i. Стандартные отклонения $L_\perp^{(0)}(\Delta T)$ от средних $\langle L_\perp^{(0)}(\Delta T)\rangle$ не превышают 0.005. В пределах точности величин $\langle L_\perp^{(1)}(\Delta T)\rangle$ и $\langle L_\perp^{(2)}(\Delta T)\rangle$ они согласуются с зависимостью $\langle L_\perp^{(0)}(\Delta T)\rangle$ соответственно во всей нематической фазе и при $\Delta T \geq 16°$. Таким образом, следует принять $L_\perp(\Delta T) = \langle L_\perp^{(0)}(\Delta T)\rangle$, эта зависимость приведена на рис. 1.

Между зависимостями $L_\perp(\Delta T)$ и $L_{\perp k}(\Delta T, \lambda)$ существует корреляция

$$L_\perp(\Delta T) = A(\lambda) L_{\perp k}(\Delta T, \lambda) + B(\lambda), \quad (4)$$

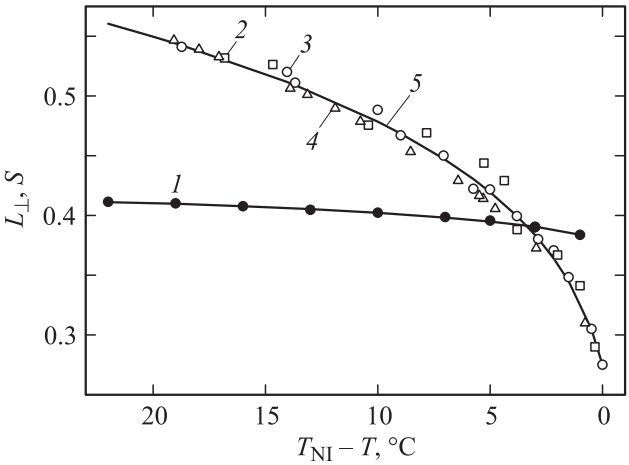


Рис. 1. Температурные зависимости компоненты $L_\perp$ (*1*) и параметра ориентационного порядка молекул S в нематической фазе MBBA по данным ЯМР на ^{13}C [9] (*2*) и ^{2}H из работ [10,11] (*3*) и [12] (*4*). Сплошные линии (*1*) и (*5*) — зависимость (*4*) при $\lambda = 0.5893\,\mu$m и зависимость (7) с указанными в тексте параметрами соответственно.

параметры которой связаны выражением $B \approx (1 - A)/3$. При $\lambda = \lambda_4$ зависимость (4) с параметрами $A = 1.631$ и $B = -0.203$ приведена на рис. 1. Из (4) следует соотношение

$$A = (L_\perp - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3) \approx \mathrm{const}. \quad (5)$$

С учетом малости $Q \ll 3$ имеем $(L_{\perp k} - 1/3) \propto Q$. С другой стороны, в линейном по S приближении выполняется $Q \propto S$ [5] и из (5) получаем $(L_\perp - 1/3) \propto S$.

3. Зависимости $\bar{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ в нематической фазе

Для одноосного ЖК компоненты ε_j, γ_j и L_j связаны соотношением [5]

$$\varepsilon_j = 1 + 4\pi N \gamma_j [1 + L_j(\varepsilon_j - 1)], \ (j = \parallel, \perp), \quad (6)$$

из которого находятся параметры $\bar{\gamma} = (\gamma_\parallel + 2\gamma_\perp)/3$, $\Delta\gamma = (\gamma_\parallel - \gamma_\perp)/S$, $\gamma_l = \bar{\gamma} + 2\Delta\gamma/3$, $\gamma_t = \bar{\gamma} - \Delta\gamma/3$. Здесь $S = \langle 3\cos^2\theta - 1\rangle/2$, θ — угол между молекулярной осью $\mathbf{l}$ и $\mathbf{n}$, скобки $\langle\ldots\rangle$ означают усреднение по молекулярному ансамблю. В шкале ΔT величины $n_j(\Delta T)$, $S(\Delta T)$ и плотность $\rho(\Delta T)$ для разных образцов слабо чувствительны к различию T_{NI} из-за наличия примесей. В данной работе эти величины для разных образцов MBBA комбинируются при одинаковых значениях ΔT. Абсолютные значения S для MBBA, полученные методами ЯМР на ^{13}C [9] и ^{2}H [10–12], приведены на рис. 1. Они аппроксимировались функцией [13]

$$S = S_0(1 - T/T_H)^{\beta_H} \quad (7)$$

с $T_{\mathrm{NI}} = 317.16$ K [8], $S_0 = 0.978 \pm 0.028$, $T_H - T_{\mathrm{NI}} = 0.78 \pm 0.17°$C, $\beta_H = 0.211 \pm 0.009$. Значения $L_\perp(\Delta T)$

на рис. 1, S (7) и $\rho(\Delta T)$ [14] использовались в (6) для определения величин $\gamma_j(\Delta T, \lambda)$, $\gamma_{l,t}(\Delta T, \lambda)$ из показателей преломления $n_j(\Delta T, \lambda)$ [8].

В нематической фазе MBBA температурное изменение параметров $\overline{\gamma}$, $\gamma_{l,t}$ и $\Delta\gamma$ при всех значениях λ_{1-5} наилучшим образом аппроксимируется функцией

$$\Gamma(\lambda, S) = \Gamma_0(\lambda) + \Gamma_2(\lambda)S^2 \qquad (8)$$

с коэффициентами, указанными в таблице. На рис. 2 приведены типичные зависимости $\overline{\gamma}$ и γ_t от S^2 при $\lambda = \lambda_{1,5}$. Величины Γ_0 отвечают значениям параметров $\overline{\gamma}, \Delta\gamma, \gamma_{l,t}$ при $S = 0$. Это подтверждается хорошим согласием величин $\Gamma_0(\overline{\gamma}, \lambda)$ со значениями $\overline{\gamma}_i(\lambda)$ в изотропной фазе MBBA при всех значениях λ_{1-5}. Зависимости $\Gamma_{0,2}(\lambda)$ для $\overline{\gamma}, \gamma_l, \Delta\gamma$ имеют нормальную дисперсию в интервале λ_{1-5}. Для установления электронных переходов, ответственных за эту дисперсию, зависимости $\overline{\gamma}, \gamma_l, \Delta\gamma, \Gamma_{0,2}$ от λ в интервале λ_{1-5} аппроксимировались функцией

$$y = y_b + P\lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_r^2). \qquad (9)$$

Использование этой процедуры в нематической фазе при каждом значении ΔT дало величины $\lambda_r(\overline{\gamma}) = 0.298 \pm 0.015$, $\lambda_r(\gamma_l) = 0.301 \pm 0.011$ и $\lambda_r(\Delta\gamma) = 0.305 \pm 0.011\,\mu$m, не имеющие регулярного температурного поведения. Они локализованы между максимумами $\lambda_{n\pi} = 0.285$ и $\lambda_{\pi\pi} = 0.325\,\mu$m длинноволновых

Коэффициенты $\Gamma_{0,2}$ (Å^3) зависимости (8) для величин Γ, коэффициенты корреляции R и параметры $\kappa = \Gamma_2/\Gamma_0$ при указанных значениях λ, μm

Γ	λ	Γ_0	Γ_2	R	κ
$\overline{\gamma}$	0.4678	37.87	5.60	0.9893	0.1479
	0.4800	37.60	5.29	0.9978	0.1407
	0.5086	36.99	5.08	0.9979	0.1373
	0.5893	35.94	4.60	0.9956	0.1280
	0.6438	35.63	4.12	0.9949	0.1156
	∞	34.14	3.00	0.9230	0.0879
γ_l	0.4678	67.42	9.04	0.8797	0.1341
	0.4800	66.72	8.10	0.9349	0.1214
	0.5086	64.71	7.98	0.9373	0.1233
	0.5893	61.24	8.45	0.9698	0.1380
	0.6438	60.55	6.15	0.9296	0.1016
	∞	56.00	4.02	0.8321	0.0718
γ_t	0.4678	23.11	3.86	0.9451	0.1670
	0.4800	23.03	3.88	0.9626	0.1685
	0.5086	23.13	3.61	0.9441	0.1561
	0.5893	23.29	2.68	0.9549	0.1151
	0.6438	23.16	3.12	0.9684	0.1347
	∞	23.36	2.06	0.9109	0.0882
$\Delta\gamma$	0.4678	44.31	5.21	0.6060	0.1176
	0.4800	43.69	4.22	0.6818	0.0966
	0.5086	41.58	4.41	0.6998	0.1061
	0.5893	37.95	5.77	0.8944	0.1520
	0.6438	37.40	3.02	0.6526	0.0807
	∞	32.74	2.06	0.6891	0.0629

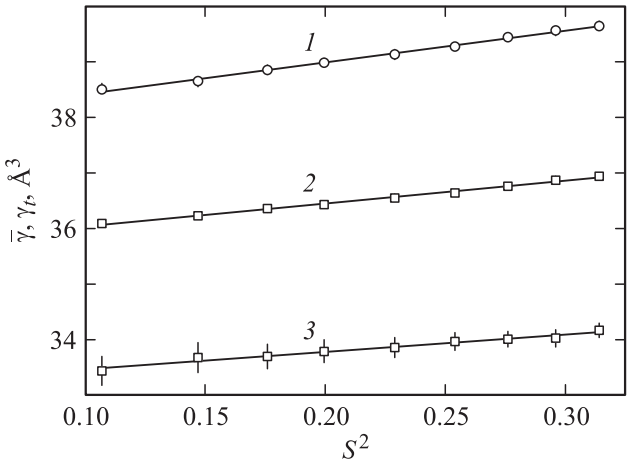


Рис. 2. Зависимость величин $\overline{\gamma}$ (*1, 2*) и γ_t (*3*) от S^2 в нематической фазе MBBA при $\lambda = 0.4678$ (*1*) и $0.6438\,\mu$m (*2, 3*). График (*3*) смещен вверх на 10 Å^3. Сплошные линии — зависимости (8) с табличными коэффициентами.

электронных полос поглощения MBBA [15,16], относящихся к переходам типа $n{-}\pi^*$ и $\pi{-}\pi^*$ с поляризацией вдоль связи *N*-phenyl молекулы MBBA [17]. Эти переходы определяют дисперсию $\overline{\gamma}(\lambda), \gamma_l(\lambda), \Delta\gamma(\lambda)$ в видимой области. Коэффициент y_b в (9) дает фоновые значения $\overline{\gamma}_b, \gamma_{l,t}^{(b)}$ и $\Delta\gamma_b$, обусловленные более коротковолновыми переходами. В нематической фазе температурное изменение величин $\overline{\gamma}_b$, $\gamma_{l,t}^{(b)}, \Delta\gamma_b$ отсутствует. Температурное изменение параметров $\overline{\gamma}_\infty$, $\gamma_{l,t}^{(\infty)}$ и $\Delta\gamma_\infty$, отвечающих пределу $\lambda \to \infty$ и полученных из аппроксимации (9), характеризуется функцией (8) с коэффициентами, приведенными в таблице.

Аппроксимация значений $\Gamma_0(\lambda)$ для $\overline{\gamma}$, γ_l, $\Delta\gamma$ функцией (9) дала величины $\lambda_r(\overline{\gamma}) = 0.311$, $\lambda_r(\gamma_l) = 0.320$ и $\lambda_r(\Delta\gamma) = 0.324\,\mu$m, близкие к тем же для нематической фазы и экспериментальным [15,16]. Значения $\Gamma_0^{(\infty)} = \Gamma_0(\lambda \to \infty)$ для $\overline{\gamma}$, γ_l, $\Delta\gamma$ совпадают с коэффициентами Γ_0 формулы (8) для параметров $\overline{\gamma}_\infty$, $\Delta\gamma_\infty$ и $\gamma_l^{(\infty)}$. Коэффициенты P функции (9) даются выражениями

$$P(\overline{\gamma}) = D/3,\ P(\gamma_l) = D(1 + 2S_\beta)/3,\ P(\Delta\gamma) = DS_\beta. \quad (10)$$

Здесь $D = \text{const}$, $S_\beta = (3\cos^2\beta - 1)/2$, β — угол между молекулярной осью **l** и направлением дипольного момента электронного перехода, ответственного за дисперсию $\Gamma_0(\lambda)$ в интервале λ_{1-5}. Из формул (9), (10) следуют соотношения

$$w_0^{(1)} = \frac{\Gamma_0(\Delta\gamma) - \Gamma_0^{(b)}(\Delta\gamma)}{\Gamma_0(\overline{\gamma}) - \Gamma_0^{(b)}(\overline{\gamma})} = 3S_\beta,$$

$$w_0^{(2)} = \frac{\Gamma_0(\gamma_l) - \Gamma_0^{(b)}(\gamma_l)}{\Gamma_0(\Delta\gamma) - \Gamma_0^{(b)}(\Delta\gamma)} = (1 + 2S_\beta)/3S_\beta \qquad (11)$$

и $w_0^{(3)} = w_0^{(1)}w_0^{(2)} = 1 + 2S_\beta$, которые использовались для определения величин $\cos^2\beta$. Значения $w_0^{(1-3)}(\lambda_{1-5})$,

полученные из данных таблицы, а также величин $\Gamma_0^{(b)}(\overline{\gamma}) = 29.47$, $\Gamma_0^{(b)}(\gamma_l) = 43.05$ и $\Gamma_0^{(b)}(\Delta\gamma) = 20.23\,\text{Å}^3$, дают $\cos^2\beta = 0.962 \pm 0.013$ и угол $\beta = 11.2^\circ \pm 2^\circ$. Он близок к углу $\beta^* \approx 10^\circ$ между связью N-phenyl и осью, проходящей через центры фенильных колец молекулы MBBA и принимаемой в качестве молекулярной оси $\mathbf{l}$ при анализе данных ЯМР [9–12]. Это подтверждает определяющий вклад переходов $n{-}\pi^*$ и $\pi{-}\pi^*$, поляризованных вдоль связи N-phenyl, в дисперсию параметров $\overline{\gamma}(\lambda)$, $\gamma_l(\lambda)$, $\Delta\gamma(\lambda)$ в видимой области. Низкое значение β объясняет слабую дисперсию $\gamma_t(\lambda)$.

Аппроксимация зависимостей $\Gamma_2(\lambda)$ для γ_l и $\Delta\gamma$ функцией (9) в интервале $\lambda_{1-3,5}$ без учета флуктуаций $\Gamma_2(\lambda_4)$ дает значения $\lambda_r(\gamma_l) = 0.304$ и $\lambda_r(\Delta\gamma) = 0.327\,\mu$m, близкие к $\lambda_{n\pi}$ и $\lambda_{\pi\pi}$, вместе с величинами $\Gamma_2^{(\infty)}$, совпадающими с коэффициентами $\Gamma_2(\gamma_l^{(\infty)})$ и $\Gamma_2(\Delta\gamma_\infty)$ формулы (8) в таблице. Это показывает связь коэффициента $\Gamma_2(\lambda)$ с изменением сил осцилляторов $f_{n\pi}(S)$ и $f_{\pi\pi}(S)$ переходов $n{-}\pi^*$ и $\pi{-}\pi^*$, что коррелирует с экспериментальной зависимостью $f_{\pi\pi}(S)$ типа (8) в нематической фазе MBBA [18].

Электронная структура MBBA чувствительна к углу φ_N между фрагментом C(H)=N и анилиновым кольцом [17]. Для отдельной молекулы MBBA в газе или изотропной среде (изотропной фазе ЖК) справедливы выражения $f_{\pi\pi}(\varphi_N) \propto \cos^2\varphi_N$, $f_{n\pi}(\varphi_N) \propto \sin^2\varphi_N$ [1,17]. Для ЖК измеряемым параметром конформационного состояния его молекул является средняя по ансамблю величина $Q_2 = \langle\cos^2\varphi_N\rangle$ [1], от которой зависят измеряемые силы осцилляторов $f_{\pi\pi} \propto Q_2$, $f_{n\pi} \propto (1 - Q_2)$. Следствием изменения параметра Q_2 в нематической фазе MBBA [19]

$$Q_2 = Q_{2i} + \eta S^2 \tag{12}$$

относительно его значения Q_{2i} в изотропной фазе являются квадратичные зависимости $f_{\pi\pi}(S)$ и $f_{n\pi}(S)$, которые дают вклад в квадратичные зависимости (8) для измеряемых параметров поляризуемости. Сравнение величин $\kappa = \Gamma_2/\Gamma_0$ для параметров $\overline{\gamma}$, $\Delta\gamma$ в нематических фазах MBBA, 4-n-алкил-4′-цианобифенилов (nCB) [1,5] и 4-нитрофенил-4′-октилоксибензоата (NP8OB) [20] показывает, что конформационный вклад (изменение Q_2) в коэффициент Γ_2 не является единственным. Для nCB величина $\Gamma_2(\Delta\gamma)$ определяется зависимостью $f_{\pi\pi}(\varphi) \propto \cos^2\varphi$ силы осциллятора длинноволнового электронного $\pi{-}\pi^*$-перехода от угла φ между фенильными кольцами бифенильного фрагмента [21] и изменением $Q_2(S)$ в нематической фазе согласно (12) [19]. В видимой области величины $\kappa(\overline{\gamma})$ для MBBA близки к тем же для 5CB и 7CB [1,5], тогда как величины $\kappa(\Delta\gamma)$ для MBBA существенно ниже значений $\kappa(\Delta\gamma) > 0.5$ для этих гомологов nCB. Отношения $\Gamma_2(\Delta\gamma)/\Gamma_2(\overline{\gamma}) > 3$ для nCB значительно выше тех же для MBBA. Для нематической фазы NP8OB зависимостям $\overline{\gamma}$, $\gamma_{l,t}$, $\Delta\gamma$ от S в видимой области отвечают положительные (отрицательные) значения Γ_2 для $\overline{\gamma}, \gamma_t(\Delta\gamma, \gamma_l)$ [20]. Эти факты показывают наличие отрицательного вклада в $\Gamma_2(\Delta\gamma)$, связанного с межмолекулярными взаимодействиями в ЖК, наряду с положительным конформационным вкладом. Установление общей зависимости (8) для параметров поляризуемости в нематических ЖК позволяет перейти к ее интерпретации и выяснению физических следствий в рамках феноменологического подхода, не ограниченного конкретными типами межмолекулярных взаимодействий.

4. Следствия зависимостей $\overline{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$

Тензор молекулярной поляризуемости $\boldsymbol{\gamma}$, усредненный по ориентациям молекул относительно директора $\mathbf{n}$ в произвольной системе координат, можно представить в виде $\boldsymbol{\gamma} = \overline{\gamma}\mathbf{E} + (2/3)\Delta\gamma\mathbf{S}$, где $\mathbf{E}$ — единичный тензор с компонентами $E_{ik} = \delta_{ik}$, $\mathbf{S}$ — тензорный параметр порядка нематика с компонентами $S_{ik} = S(3n_in_k - \delta_{ik})/2$, $n_{i,k}$ — компоненты директора $\mathbf{n}$ в данной системе координат [22]. В системе директора $\mathbf{n} \parallel Z$ диагональному тензору $\mathbf{S}(-S/2, -S/2, S)$ с указанными компонентами соответствует диагональный тензор $\boldsymbol{\gamma}(\gamma_\perp, \gamma_\perp, \gamma_\parallel)$ с компонентами $\gamma_\perp = \overline{\gamma} - \Delta\gamma S/3$, $\gamma_\parallel = \overline{\gamma} + 2\Delta\gamma S/3$. Зависимости $\overline{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ минимизируют плотность свободной энергии нематика

$$\Delta F = \Delta F_S + \Delta F_\gamma + \Delta F_{S\gamma}. \tag{13}$$

Слагаемое ΔF_S, обусловленное ориентационной упорядоченностью молекул в отсутствие связи тензоров $\mathbf{S}$ и $\boldsymbol{\gamma}$, имеет вид [22]

$$\Delta F_S = a(T - T_0^*)S^2/2 - BS^3/3 + CS^4/4 + \ldots, \tag{14}$$

где температурная зависимость коэффициентов $B, C, \ldots$ в узком интервале нематической фазы не учитывается. Вклад ΔF_γ связан с изменениями $\xi_1 = \Delta\gamma - \Delta\gamma_i$, $\xi_2 = \overline{\gamma} - \overline{\gamma}_i$ параметров $\Delta\gamma, \overline{\gamma}$ в ЖК относительно равновесных значений $\Delta\gamma_i, \overline{\gamma}_i$ в изотропной фазе. Зависимость (8) выполняется во всем интервале изменения λ от видимой области до $\lambda = \infty$, а величины $\Delta\gamma(\lambda)$, $\overline{\gamma}(\lambda)$ отличаются от экстраполированных значений $\Delta\gamma_\infty, \overline{\gamma}_\infty$ слабо меняющимся коэффициентом пропорциональности. Поэтому будем считать, что в (13) фигурируют $\Delta\gamma_\infty$, $\overline{\gamma}_\infty$. Функция $\Delta F_\gamma(\xi_{1,2})$ с минимумом при $\xi_{1,2} = 0$ дается в низшем приближении положительно определенной квадратичной формой

$$\Delta F_\gamma = \xi_1^2/2\chi_1 + \xi_1\xi_2/\chi_m + \xi_2^2/2\chi_2 \tag{15}$$

с коэффициентами $\chi_{1,2} > 0$ и $\chi_m^2 > \chi_1\chi_2$. В силу некритического характера изменений $\xi_{1,2}$ по отношению к нематическому упорядочению молекул температурной зависимостью $\chi_{1,2,m}$ можно пренебречь. Слагаемое $\Delta F_{S\gamma}$ обусловлено связью тензоров $\mathbf{S}$ и $\boldsymbol{\gamma}$. В низшем порядке по S, $\Delta\gamma$, $\overline{\gamma}$ функция $\Delta F_{S\gamma}(I_1, I_2)$ зависит от инвариантов $I_1 = \mathrm{Sp}(\mathbf{S}\boldsymbol{\gamma}) = \Delta\gamma S^2$, $I_2 = \mathrm{Sp}(\mathbf{S}^2)\mathrm{Sp}(\boldsymbol{\gamma}) = 9\overline{\gamma}S^2/2$ и имеет

вид $\Delta F_{S\gamma} = -(\eta_1 I_1 + 2\eta_2 I_2/9)$. Она состоит из двух частей

$$\Delta F_{S\gamma}(\gamma_i) = -(\eta_1 \Delta\gamma_i + \eta_2 \overline{\gamma}_i) S^2, \quad (16)$$

$$\Delta F_{S\gamma}(\xi_{1,2}) = -(\eta_1 \xi_1 + \eta_2 \xi_2) S^2. \quad (17)$$

Подстановка слагаемого $\Delta F_{S\gamma}(\gamma_i)$ в (13) и включение его в ΔF_S (14) дает

$$T^* = T_0^* + (2/a)(\eta_1 \Delta\gamma_i + \eta_2 \overline{\gamma}_i). \quad (18)$$

Экспериментальное различие температур T_{NI} и T^* составляет порядка градуса [4,5,22], и зависимость (18) справедлива также для T_{NI}. При $\eta_1 > 0$ линейный рост $T_{\mathrm{NI}}(\Delta\gamma_i)$ согласуется с тем же при повышении $\Delta\gamma_i$ за счет заместителей в мезогенных молекулах [1]. При $\eta_2 > 0$ линейная зависимость $T_{\mathrm{NI}}(\overline{\gamma}_i)$ соответствует линейной корреляции между T_{NI} и молекулярной рефракцией $R_M \propto \overline{\gamma}_i$ нематических ЖК при изменении R_M за счет варьирования заместителей в молекулах [23,24]. Зависимость T_{NI} от $\Delta\gamma_i$ и $\overline{\gamma}_I$ объясняет повышение T_{NI} для ряда ЖК при одновременном снижении $\Delta\gamma_i$ и росте $\overline{\gamma}_i$ [1], что является камнем преткновения для теории Майера-Заупе [4], в которой $T_{\mathrm{NI}} \propto (\Delta\gamma_i)^2$. Таким образом, для известных ЖК выполняется $\eta_{1,2} > 0$.

Минимизация суммы $\Delta F_\gamma + \Delta F_{S\gamma}(\xi_{1,2})$ относительно $\xi_{1,2}$ дает

$$\xi_1 = S^2 \frac{\chi_1(\eta_1 - \eta_2\chi_2/\chi_m)}{1 - \chi_1\chi_2/\chi_m^2}, \ \xi_2 = S^2 \frac{\chi_2(\eta_2 - \eta_1\chi_1/\chi_m)}{1 - \chi_1\chi_2/\chi_m^2}. \quad (19)$$

Эти зависимости $\xi_{1,2}(S)$ отвечают экспериментальным (8). Значения $\chi_m < 0$ ($\xi_{1,2} > 0$) исключают наблюдаемую для NP8OB возможность $\xi_1 < 0$, $\xi_2 > 0$ и не учитываются. При $\chi_m > 0$ каждая из величин $\xi_{1,2}$ определяется двумя вкладами разного знака. Случай $\eta_1 > \eta_{1c} = \eta_2\chi_2/\chi_m$, $\xi_1 > 0$ характерен для гомологов nCB и MBBA. При $\xi_1 = 0$ за счет взаимной компенсации вкладов в ξ_1 имеем $\xi_2 = \eta_2\chi_2 S^2$. Соотношения $\eta_1 < \eta_{1c}$, $\xi_1 < 0$ соответствуют нематической фазе NP8OB [20] и ряда других ЖК [5]. Случай $\xi_2 = 0$ при $\eta_2 = \eta_{2c} = \eta_1\chi_1/\chi_m$ и $\xi_1 = \eta_1\chi_1 S^2$ наблюдался для цианфенилового эфира гептилкоричной кислоты [25]. Для остальных изученных к настоящему времени ЖК выполняются соотношения $\eta_2 > \eta_{2c}$, $\xi_2 > 0$ [5,20,26]. В зависимости от величин $R_1 = \eta_1/\eta_{1c}$, $R_2 = \eta_2/\eta_{2c}$ значение $\xi_1/\xi_2 = \Gamma_2(\Delta\gamma)/\Gamma_2(\overline{\gamma}) = \eta_2(R_1 - 1)/[\eta_1(R_2 - 1)]$ может изменяться в широких пределах.

Подстановка $\xi_{1,2}$ (19) в (15), (17) приводит функционал (13) к форме

$$\Delta F_S = a(T - T^*)S^2/2 - BS^3/3 + C^* S^4/4 + \ldots \quad (20)$$

с параметром T^* (18) и коэффициентом $C^* = C - \Delta C$, где

$$\Delta C = \frac{2\eta_{1c}\eta_{2c}\chi_m}{1 - \chi_1\chi_2/\chi_m^2}(R_1 + R_2 - 2). \quad (21)$$

С учетом $R_1 R_2 = \chi_m^2/\chi_1\chi_2 > 1$ из неравенств $(R_1 + R_2) > 2(R_1 R_2)^{1/2} > 2$ следует $\Delta C > 0$ при любых $R_{1,2} > 0$. Снижение C^* и возможность смены знака C^* на отрицательный показывает необходимость учета следующих членов ряда (20) для адекватного описания экспериментальных зависимостей $S(T)$ теоретической зависимостью $S^*(T)$, минимизирующей функционал (20). Это подтверждается аппроксимацией зависимостей $S(T)$ для nCB и MBBA [5], 4-n-алкокси-4′-цианобифенилов (nOCB) [27] и других ЖК [28] функциями $S^*(T)$ для ряда (20) со слагаемым $\propto S^6$. Смена знака $\Gamma_2(\Delta\gamma)$ с отрицательного (NP8OB) на положительный и дальнейший рост отношения $\Gamma_2(\Delta\gamma)/\Gamma_2(\overline{\gamma})$ при переходе от MBBA к nCB и nOCB сопровождается монотонным снижением β_H в формуле (7) от 0.28 [20] до 0.17 [27]. Это отвечает возрастающему влиянию более высоких членов ряда (20) при малых положительных или отрицательных (MBBA) значениях C^* [5,28].

5. Заключение

Для наиболее известного нематика MBBA здесь показана возможность экспериментального определения компонент L_j и γ_j тензоров Лорентца и молекулярной поляризуемости в системе осей эллипсоида рефракции без априорных предположений о ненаблюдаемых свойствах молекул или их зависимости от фазового состояния ЖК. Экспериментально установленные квадратичные зависимости $\gamma_{l,t}(S)$, $\Delta\gamma(S)$, $\overline{\gamma}(S)$ в спектральной области от видимого диапазона до $\lambda = \infty$ обусловлены изменением сил осцилляторов длинноволновых электронных переходов молекул MBBA в результате межмолекулярных взаимодействий и изменения конформации молекулярного остова.

Вывод наблюдаемых зависимостей $\Delta\gamma(S)$, $\overline{\gamma}(S)$ в низшем приближении феноменологической теории показал, что отсутствие линейного по S слагаемого является следствием симметрии нематической фазы и отсутствия инварианта $\mathrm{Sp}\mathbf{S} = 0$ для тензорного параметра порядка $\mathbf{S}$ этой фазы. Каждая из функций $\xi_1(S) = \Delta\gamma - \Delta\gamma_i$, $\xi_2(S) = \overline{\gamma} - \overline{\gamma}_i$ определяется двумя слагаемыми противоположного знака. Различные соотношения между этими слагаемыми приводят к особенностям изменения $\Delta\gamma(S)$ и $\overline{\gamma}(S)$, которые соответствуют наблюдаемым для MBBA и других известных ЖК.

Следствием изменения $\Delta\gamma(S)$, $\overline{\gamma}(S)$ является линейная зависимость температуры T_{NI} перехода N–I от параметров $\Delta\gamma_i$ и $\overline{\gamma}_i$, что объясняет известные данные по изменению T_{NI} при варьировании величин $\Delta\gamma_i$, $\overline{\gamma}_i$ в мезогенных молекулах. Это дает возможность управления положением нематической фазы на температурной шкале. Взаимосогласованное изменение параметров $\Delta\gamma$, $\overline{\gamma}$ и S проявляется в перенормировке коэффициентов функционала ΔF_S и изменении зависимости $S^*(T)$, минимизирующей данный функционал. Вследствие этого для аппроксимации экспериментальной зависимости $S(T)$ функцией $S^*(T)$ в функционале ΔF_S необходим учет слагаемых до S^6.

Список литературы

[1] Е.М. Аверьянов. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2004). 470 с.
[2] А.Н. Верещагин. Поляризуемость молекул. Наука, М. (1980). 177 с.
[3] K.D. Bonin, V.V. Kresin. Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters. World Sci. Publ., Singapore (1997). 247 p.
[4] С. Чандрасекар. Жидкие кристаллы. Мир, М. (1980). 344 с.
[5] Е.М. Аверьянов. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Наука, Новосибирск (1999). 552 с.
[6] Е.М. Аверьянов. ЖЭТФ **137**, 705 (2010).
[7] Е.М. Аверьянов. ЖЭТФ **135**, 194 (2009).
[8] M. Brunet-Germain. Comp. Rend. Acad. Sci. B **271**, 1075 (1970).
[9] A. Pines, J.J. Chang. Phys. Rev. A **10**, 946 (1974).
[10] Y. Sasanuma. J. Phys. II (France). **3**, 1759 (1993).
[11] A. Abe, E. Iizumi, Y. Sasanuma. Polymer J. **25**, 1087 (1994).
[12] R. Dong, L. Freisen, G.V. Richards. Mol. Phys. **81**, 1017 (1994).
[13] I. Haller. Solid State Chem. **10**, 103 (1975).
[14] P.I. Rose. Mol. Cryst.–Liq. Cryst. **26**, 75 (1974).
[15] M. Mizuno, T. Shinoda, H. Mada, S. Kobayashi. Mol. Cryst.–Liq. Cryst. Lett. **41**, 155 (1978).
[16] В.Г. Румянцев, Л.М. Блинов. Опт. и спектр. **47**, 324 (1979).
[17] M. Mizuno, T. Shinoda. Mol. Cryst.–Liq. Cryst. **69**, 103 (1981).
[18] А.Ю. Поповский. Автореф. канд. дис. Изд-во ОГУ, Одесса (1991). 15 с.
[19] Е.М. Аверьянов. ФТТ **24**, 2839 (1982).
[20] Е.М. Аверьянов, В.А. Жуйков, В.Ф. Шабанов. Кристаллография **29**, 542 (1984).
[21] H. Suzuki. Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. Acad. Press, N.Y.–L. (1967). 567 p.
[22] П. Де Жен. Физика жидких кристаллов. Мир, М. (1977). 400 с.
[23] M. Marcos, E. Melendes, B. Ros, J.L. Serrano. Can. J. Chem. **63**, 2922 (1985).
[24] J. Barbera, M. Marcos, M.B. Ros, J.L. Serrano. Mol. Cryst.–Liq. Cryst. **163**, 139 (1988).
[25] Е.М. Аверьянов, В.А. Жуйков, В.Я. Зырянов, В.Ф. Шабанов. ЖСХ **27**, *5*, 73 (1986).
[26] Е.М. Аверьянов. ЖФХ **84**, 1817 (2010); **86**, 810 (2012).
[27] Е.М. Аверьянов, В.А. Жуйков, В.Я. Зырянов, Ю.И. Руолене, В.Ф. Шабанов. ФТТ **24**, 3279 (1982).
[28] Е.М. Аверьянов. ЖЭТФ **110**, 1820 (1996).