Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 7, с. 381 – 384 © 2009 г. 10 апреля

Анизотропия локального поля в холестерических жидких кристаллах

Е. М. Аверьянов[1)]

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 24 февраля 2009 г.

Получены первые экспериментальные значения компонент L_j тензора Лорентца для холестерической и смектической А фаз производных холестерина с использованием дисперсии показателей преломления в видимой области. Установлена температурная зависимость компонент L_j, инвариантная относительно фазового перехода холестерик – смектик А. Обнаружен эффект изотропизации тензоров Лорентца и локального поля с уменьшением анизотропии молекулярной поляризуемости.

PACS: 42.70.Df, 61.30.Cz, 64.70.Md, 78.20.–e

1. Спиральная структура холестерических жидких кристаллов (ХЖК) типична для самоорганизованных ансамблей анизотропных оптически активных молекул [1]. Это определяет большой интерес к методам исследования ХЖК, дающим информацию об их структуре ближнего и дальнего порядков, а также о молекулярных свойствах (поляризуемости, электронной структуре, конформации), определяющих химическую и биологическую активность молекул. К настоящему времени детально изучены оптические свойства ХЖК, связанные с наличием спиральной структуры и ее изменением под влиянием внешних воздействий [2]. Оптические и спектральные исследования молекулярных свойств ХЖК весьма малочисленны [3] из-за необходимости учета эффектов локального поля и отсутствия информации о компонентах $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$ тензора локального поля в квазинематическом слое ХЖК для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \|$) и нормально ($j = \perp$) директору $\mathbf{n}$. Здесь $\varepsilon_j = n_j^2$, n_j – показатели преломления квазинематического слоя, L_j – компоненты тензора Лорентца ($\mathrm{Sp}L = 1$).

Отсутствие информации о параметрах L_j, f_j для ХЖК привело к распространению модельных представлений (см., например, [4, 5]), основанных на произвольных предположениях о тензорах L, f и молекулярной поляризуемости γ. Степень обоснованности этих моделей оставалась неясной, а их использование влекло нефизические следствия из оптических измерений [6].

В настоящей работе предлагается метод экспериментального определения компонент L_j для ХЖК, свободный от модельных представлений и априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных параметрах. Метод основан на использовании дисперсии показателей преломления $n_j(\lambda)$ в видимой области. Последние известным образом [7] связаны с показателями преломления $n_{j,\mathrm{Ch}}(\lambda)$ планарной текстуры ХЖК, измеряемыми на рефрактометре с высокой точностью [8].

2. Для планарной текстуры 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 $X\|\mathbf{n}$, $Y\|[\mathbf{q}\times\mathbf{n}]$ и $Z\|\mathbf{q}$. Наличие двух выделенных направлений $\mathbf{n}$ и $\mathbf{q}$ и плоскости $\mathbf{nq}$ обусловливает локальную двуосность холестерика, которая проявляется в различии показателей преломления n_Z и n_Y, однако разность $n_Z - n_Y$ для известных термотропных холестериков из-за ее малости пока не измерена и не оказывает влияния на оптические свойства ХЖК [2, 7]. В условиях полного внутреннего отражения для световой волны с волновым вектором $\mathbf{k}$, падающей на планарную текстуру ЖХК и поляризованной в плоскости падения $\mathbf{kq}$, измеряется показатель преломления $n_{\|,\mathrm{Ch}} = n_Z$ [7], а для волны, поляризованной в плоскости квазинематического слоя, – показатель преломления [7]

$$n_{\perp,\mathrm{Ch}} = \varepsilon^{1/2}\left\{1 + \frac{\alpha^2\varepsilon_Y P^2}{32\lambda^2} + \frac{1}{\varepsilon}o[\alpha^4]\right\}^{1/2}. \qquad (1)$$

Здесь $\varepsilon = (\varepsilon_X + \varepsilon_Y)/2$, $\alpha = (\varepsilon_X - \varepsilon_Y)/(\varepsilon_X + \varepsilon_Y)$, P – шаг спирали, λ – длина световой волны. Условие $\lambda^2 > P^2\varepsilon/8$ применимости формулы (1) с запасом выполняется при типичных для ХЖК значениях $\lambda \approx P$, $\varepsilon \approx \varepsilon_Y \approx 2$, $\varepsilon_X - \varepsilon_Y \approx 0.2$ и $\alpha \approx 0.1$ [2], а поправка к $\varepsilon^{1/2}$ равна 0.0004 и отвечает лучшей точности измерений $n_{\perp,\mathrm{Ch}}$ на рефрактометре [8]. Это оправдыва-

[1)] e-mail: aver@iph.krasn.ru

ет пренебрежение поправкой к $\varepsilon^{1/2}$ и использование локально одноосного приближения для квазинематического слоя со значениями $n_{\|} = (2n^2_{\perp,\mathrm{Ch}} - n^2_{\|,\mathrm{Ch}})^{1/2}$ и $n_{\perp} = n_{\|,\mathrm{Ch}}$.

Для ХЖК с N молекулами в единице объема и средней поляризуемостью молекул $\bar{\gamma}$ введем параметры $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\|} + 2\varepsilon_{\perp})/3$, $Q = (\varepsilon_{\|} - \varepsilon_{\perp})/(\bar{\varepsilon} - 1)$, которые определяют величины

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

Искомое значение $L_{\perp}$ дается выражением [9]

$$L_{\perp} = L_{\perp k} - \frac{(\bar{\varepsilon}+2)}{12(\bar{\varepsilon}-1)} \times$$
$$\times \left[(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}\right], \tag{3}$$

где $L_{\perp k} = (3+2Q)/3(3+Q)$. Сюда входит функция $b(\lambda, T)$, зависящая от неизвестной величины $\bar{\gamma}$. Для нематических ЖК с известными из эксперимента значениями $L_{\perp}(T)$ [10] функция $b(\lambda)$, полученная из (3) при фиксированной величине $L_{\perp}$, в видимой области меняется слабо и хорошо аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \ldots + a_r(T)\lambda^r \tag{4}$$

степени $r \le 2$ [11].

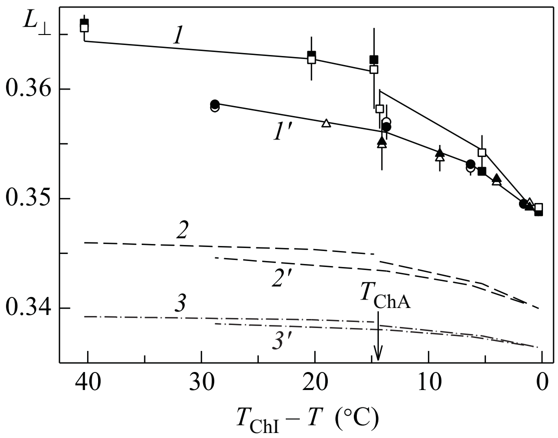
Предлагаемый метод определения компоненты $L_{\perp}(T)$ при фиксированной температуре ЖК состоит в следующем. При известных величинах $n_j(\lambda, T)$ для дискретного набора значений λ_i $(i = 1 - p)$, лежащих в видимой области, функция $b(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом (4). Поскольку $L_{\perp} \ne L_{\perp}(\lambda)$, то каждой температуре ЖК отвечает совокупность $r+2$ неизвестных величин $(L^{(r)}_{\perp}, a_0 - a_r)$. Они находятся из системы $r + 2 = p$ уравнений (3), каждое из которых соответствует одному из значений λ_i. Таким образом, степень r полинома (4) определяется числом p значений λ_i. Использование более высокого приближения в (4) предполагает более высокую точность экспериментальных значений $n_j(\lambda, T)$, иначе система уравнений на $(L^{(r)}_{\perp}, a_0 - a_r)$ может не иметь физических решений, либо приводить к нерегулярной зависимости $L^{(r)}_{\perp}(T)$. Для нематических ЖК различных химических классов с величинами $L_{\perp}$, известными из спектральных измерений [3, 10], использование этой процедуры дает значения $L^{(r)}_{\perp}(T)$, совпадающие с $L_{\perp}$, но гораздо более точные [11].

3. В настоящей работе исследованы гомологи ряда эфиров холестерина (EChm) [8]:

$$\mathrm{H}_{2m+1}\mathrm{C}_m - \mathrm{C(O)O} - \mathrm{(Cholesteryl)}$$

с $m = 2, 5, 8$. Гомологи с $m = 2, 5$ (8) имеют холестерическую (холестерическую и смектическую A) фазу. Для планарной текстуры ХЖК и смектической фазы этих объектов показатели преломления $n_{j,\mathrm{Ch}}$ и n_j измерены на рефрактометре и табулированы в работе [8] при $\lambda_1 = 0.4358$, $\lambda_2 = 0.5086$, $\lambda_3 = 0.5461$, $\lambda_4 = 0.5893$ и $\lambda_5 = 0.6438$ мкм. Это позволяет в каждой температурной точке ЖК определить величину $L^{(3)}_{\perp}$ и значение $\langle L^{(2)}_{\perp}\rangle$, усредненное по 5 величинам $L^{(2)}_{\perp}$, которые отвечают возможным сочетаниям четырех значений λ_i из набора λ_{1-5}.

На рисунке приведены зависимости параметров $\langle L^{(2)}_{\perp}\rangle$ и $L^{(3)}_{\perp}$ от $\triangle T = T_{\mathrm{ChI}} - T$, где T_{ChI} – температура перехода холестерик – изотропная жидкость (Ch – I). Значения $L^{(2)}_{\perp}$ имеют заметный разброс только вблизи температуры T_{ChA} фазового перехода холестерик – смектик A (Ch – SmA), где получение однородной ориентации смектической фазы и особенно планарной текстуры ХЖК существенно затруднено, что снижает точность рефрактометрии. В результате для планарной текстуры ECh8 вблизи T_{ChA} система уравнений (3) для неизвестных $(L^{(3)}_{\perp}, a_0 - a_3)$ не имеет физических решений. Вне этой области разброс значений $L^{(2)}_{\perp}$ пренебрежимо мал, а величины $L^{(3)}_{\perp}$ совпадают с $\langle L^{(2)}_{\perp}\rangle$.



Температурные зависимости величин $\langle L^{(2)}_{\perp}\rangle$ (светлые точки) и $L^{(3)}_{\perp}$ (темные точки) для гомологов EChm с $m = 2$ (○, ●), 5 (△, ▲) и 8 (□, ■). Линии отвечают соотношению (5) для $L_{\perp} = \langle L^{(2)}_{\perp}\rangle$ (*1,1′*), а также зависимостям $L_{\perp k}(\triangle T)$ (*2,2′*) и $L^{(H)}_{\perp}(\triangle T)$ (*3,3′*) для ECh8 (*1–3*) и ECh2 (*1′–3′*) при $\lambda = 0.5893$ мкм. Стрелка указывает температуру перехода холестерик – смектик A для ECh8

При отсутствии смектической фазы для ECh2 и ECh5 значения $L_\perp^{(r)}$ не зависят от номера гомолога и длины алкильной цепи. Наличие смектической фазы для ECh8 ведет к слабому повышению $L_\perp^{(r)}$ в холестерической фазе по мере приближения к точке T_{ChA}, скачкообразному возрастанию $L_\perp^{(r)}$ в этой точке и слабому изменению в смектической фазе. При одинаковых значениях $\triangle T$ величины $L_\perp = 0.35-0.36$ для EChm в холестерической фазе являются промежуточными между значениями $L_\perp = 0.37-0.40$ для нематических ЖК с большей величиной двулучепреломления $\triangle n = n_\| - n_\perp$ [3, 10] и значениями $L_\perp = 0.34 - 0.35$ для нематика с меньшей величиной $\triangle n$ [12]. Молекула EChm не имеет ароматических фрагментов и характеризуется малой анизотропией поляризуемости $\triangle\gamma = \gamma_l - \gamma_t$ [3], где $\gamma_{l,t}$ – продольная и поперечная компоненты тензора γ. Таким образом, для квазинематического слоя ХЖК, как и для нематических ЖК [3], имеет место зависимость $L_j(\triangle\gamma)$ при фиксированном $\triangle T$ и эффект изотропизации тензоров L, f при одновременном снижении $\triangle\gamma$ и $\triangle n$.

Как видно из рисунка, для гомологов ECh2 и ECh8 в холестерической и смектической фазах при фиксированном $\triangle T$ соотношение величин $L_\perp$ аналогично соотношению величин $L_{\perp k}$. Это указывает на связь

$$L_\perp(\triangle T) = A(\lambda) L_{\perp k}(\triangle T, \lambda) + B(\lambda), \qquad (5)$$

которая хорошо выполняется для обсуждаемых ЖК и инвариантна относительно перехода Ch – SmA. Коэффициенты формулы (5) с высокой точностью связаны выражением $B = (1 - A)/3$. Так, для ECh2 (ECh8) $B = -0.4160\,(-0.554)$ и $(1-A)/3 = -0.4162\,(-0.552)$. Это означает справедливость соотношения

$$A = (L_\perp - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3) = \mathrm{const}, \qquad (6)$$

предсказанного ранее для зависимости $L_\perp(\triangle T)$ в нематических ЖК [3].

Для обсуждаемых соединений выполняются неравенства $L_\perp > L_{\perp k}$, $b < 0$ и $\triangle f = (f_\| - f_\perp) < 0$. Отсюда с учетом выражения (2) для b и $r_0 < 1$ следуют ограничения на величину $\bar\gamma$ в ХЖК:

$$\bar\gamma > \frac{3(\bar\varepsilon - 1)}{4\pi r_0 N(\bar\varepsilon + 2)} > \frac{3(\bar\varepsilon - 1)}{4\pi N(\bar\varepsilon + 2)}. \qquad (7)$$

Они показывают некорректность формулы

$$\bar\gamma = \frac{3(\bar\varepsilon - 1)}{4\pi N(\bar\varepsilon + 2)}, \qquad (8)$$

использованной в статьях [4, 6] и множестве других работ по оптике ХЖК. В изотропном приближении $\triangle f = b = 0$ левое неравенство в (7) переходит в равенство, а правое сохраняется. Формуле (8) отвечают значения $b = b_H = (1 - r_0) > 0$, $L_\perp^{(H)} < L_{\perp k}$ и $\triangle f > 0$, противоречащие эксперименту. Зависимости $L_\perp^{(H)}(\triangle T)$, показанные на рисунке, также подчиняются соотношению (5) с высокой точностью.

В работе [5] для планарной текстуры ХЖК вводился тензор Лорентца L_{Ch}, компоненты которого находились из соотношений $L_{\|,\mathrm{Ch}} = L_\perp$ и $\mathrm{Sp}L_{\mathrm{Ch}} = 1$. Анализ показывает, что условие $\mathrm{Sp}L_{\mathrm{Ch}} = 1$ возможно при $L_\perp = L_\perp^{(S)} = A_S(L_{\perp k} - 1/3) + 1/3$, где коэффициент A_S дается выражением

$$A_S = \frac{27(3+Q)(4+Q)}{2(3-Q)(3+2Q)(6+Q)(\bar\varepsilon - 1)} \times$$

$$\times \left\{ \left[1 + \frac{8(3-Q)(3+2Q)(6+Q)(\bar\varepsilon - 1)}{81(4+Q)^2} \right]^{1/2} - 1 \right\}.$$

Отсюда следуют неравенства $A_S < 1$, $L_\perp^{(S)} < L_{\perp k}$. Значения $L_\perp^{(S)} < L_\perp^{(H)}$ очень близки. Таким образом, все известные допущения относительно величин $\bar\gamma$ и $\mathrm{Sp}L_{\mathrm{Ch}}$ [4 – 6] для ХЖК эквивалентны заданию величин $L_\perp < L_{\perp k}$ и $\triangle f > 0$, противоречащих эксперименту.

4. В заключение отметим ряд принципиальных моментов. Предложенный здесь метод определения компонент L_j для ХЖК свободен от априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных свойствах (величине $\bar\gamma$ [4, 5], силах осцилляторов молекулярных переходов [3, 10, 12]), лежащих в основе теоретических и экспериментальных [3, 10, 12] методов определения этих параметров в ЖК. Это важно для получения объективной информации о свойствах молекул в ЖК и их изменении в процессе молекулярной самоорганизации. Так, следствием установленной здесь анизотропии $\triangle f < 0$ для ХЖК является ограничение (7) на величину $\bar\gamma$. В то же время, модельные теории, исходящие из априорных предположений о величине $\bar\gamma$ [4, 5] или $\mathrm{Sp}L_{\mathrm{Ch}} = 1$ [5, 6], дают значения $\triangle f > 0$. Обнаруженная здесь зависимость $L_j(\triangle\gamma)$ при фиксированном $\triangle T$, общая для ХЖК и нематических ЖК [3], пока не имеет объяснения в рамках современной молекулярно-статистической теории локального поля.

Использование спектральных методов [3] для ХЖК осложнено неустранимым деполяризующим влиянием флуктуаций директора на результаты поляризационных спектральных измерений и дифракционными эффектами. Рефрактометрия ХЖК свободна от влияния флуктуаций директора, а дифракционные поправки к $n_{\perp,\mathrm{Ch}}$ учитываются выражением (1). В результате точность рефрактометрического метода определения L_j существенно выше точности спектральных методов [3]. Это позволило для исследованных здесь ХЖК подтвердить зависимость (5), предсказанную для нематических ЖК. Показанные здесь новые возможности рефрактометрии в исследовании ХЖК могут стимулировать ее развитие в отношении повышения точности и расширения спектрального диапазона.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Фундаментальных исследований Президиума РАН (проект # 27.1) и Междисциплинарных фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН (проект # 5).

1. Y. Bouligand, in *Liquid Crystalline Order in Polymers*, Ed. A. Blumstein, Academic Press, Ch. 8, 1978, p. 276.
2. В. А. Беляков, А. С. Сонин, *Оптика холестерических жидких кристаллов*, М.: Наука, 1982.
3. Е. М. Аверьянов, *Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов*, Новосибирск: Наука, 1999.
4. D. Krishnamurti and H. S. Subramhanyam, Mol. Cryst. – Liq. Cryst. **31**, 153 (1975).
5. H. S. Subramhanyam, Indian J. Phys. A **57**, 268 (1983).
6. R. Manohar and J. P. Shukla, J. Phys. Chem. Solids **65**, 1643 (2004).
7. R. Dreher, G. Meier, and A. Saupe, Mol. Cryst. – Liq. Cryst. **13**, 17 (1971).
8. G. Pelzl and H. Sackmann, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **254**, 354 (1973).
9. Е. М. Аверьянов, ЖЭТФ **135**, 194 (2009).
10. Е. М. Аверьянов, В. А. Жуйков, В. Я. Зырянов, В. Ф. Шабанов, ЖЭТФ **86**, 2111 (1984).
11. Е. М. Аверьянов, ЖК и их практ. исп. № 4, 26 (2008).
12. Е. М. Аверьянов, В. Г. Румянцев, В. М. Муратов, ЖЭТФ **88**, 810 (1985).