
LIQUID CRYSTALS

S. Chandrasekhar
Raman Research Institute,
Bangalore

CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS
CAMBRIDGE
LONDON • NEW YORK • MELBOURNE

С. Чандрасекар

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Перевод с английского

канд. физ.-мат. наук

Л. Г. ШАЛТЫКО

под редакцией

д-ра физ.-мат. наук,

проф. А. А. ВЕДЕНОВА и

д-ра физ.-мат. наук,

проф. И. Г. ЧИСТЯКОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА 1980

В монографии известного индийского физика С. Чандрасекара ясно и тщательно изложена современная теория жидких кристаллов, причем теория постоянно сравнивается с экспериментом. Книга содержит большое количество фотографий и рисунков. Она разбита на главы так, что их можно читать независимо. Впервые в литературе на русском языке изложены микроскопические расчеты свойств жидких кристаллов, рассмотрены предпереходные явления в разных мезофазах и приведены различные фазовые диаграммы жидких кристаллов.

Книга представляет несомненный интерес для физиков и химиков, изучающих жидкие кристаллы, жидкости, твердое тело — как теоретиков, так и экспериментаторов, для специалистов — разработчиков приборов. Она будет полезна как пособие для подготовки специалистов соответствующего профиля.

Редакция литературы по физике

1704080000

Ч $\frac{20403-070}{041(01)-80}$ 70—80

© Cambridge University Press, 1977

© Перевод на русский язык, «Мир», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Жидкие кристаллы — это агрегатное состояние вещества, промежуточное между кристаллическим твердым телом и аморфной жидкостью. Для жидких кристаллов характерно то, что они обладают чрезвычайно подвижной структурой, изменяющейся под воздействием сравнительно слабых внешних факторов, и это ведет к изменению макроскопических физических свойств образца. Следовательно, жидкие кристаллы — материалы с легко управляемыми свойствами, и в последние годы они нашли практическое применение в самых современных областях науки и техники. Большой интерес ученых к этому состоянию вещества обусловлен также важностью жидкокристаллических структур в молекулярной биологии и тем, что они дают богатую информацию для развития и совершенствования теории конденсированных сред. За последнее десятилетие по проблеме жидких кристаллов проведены 14 международных и региональных конференций, 4 всесоюзных конференции и одна школа. В Советском Союзе опубликован ряд монографий по жидким кристаллам, посвященных экспериментальным исследованиям [1, 3—5], вышли книги теоретического характера [2, 6] в переводе на русский язык.

Предлагаемая книга написана известным теоретиком С. Чандрасекаром, заведующим лабораторией жидких кристаллов в Рамановском институте (Бангалор, Индия). Она во многом дополняет и углубляет теорию жидкокристаллического состояния, изложенную в книге де Жена [2]. Автор уделил значительное внимание микроскопическим расчетам характеристик жидких кристаллов, обсудив фазовый переход в системе стержней в модели Цванцига, статистический расчет ближнего порядка в приближении Кригера — Джеймса и других приближениях, влияние концевых цепей молекул на свойства нематиков (согласно Марцелье). При описании оптических свойств холестериков рассмотрены аналогия с динамической теорией дифракции рентгеновских лучей и молекулярные модели. Обсуждаются предпереходные явления в различных мезофазах: увеличение шага спирали в холестериках, связанное с близостью смектической фазы; аномалии характеристик нематика (моду-

лей упругости, вязкости, времени релаксации) вблизи точки перехода смектик А — нематик и др. В книге также рассмотрены различные фазовые диаграммы жидких кристаллов, описана зависимость фазовых диаграмм от давления, в частности появление трикритической точки, неустойчивость смектика С. Простым математическим языком изложена континуальная теория Эриксона — Лесли. В связи с идеей просачивания дается подробная теоретическая интерпретация кажущейся вязкости, измерявшейся в течениях различных конфигураций в широком интервале параметров (градиентов скорости, температуры). Как пример термомеханической связи разобрана теория Лесли, описывающая лемановское вращение в подогреваемой капле холестерика.

В заключение можно сказать, что автор своими работами внес крупный вклад в изучение жидких кристаллов, и это нашло отражение в книге, написанной на высоком научном уровне. Ценность ее и в том, что в ней приведен богатый экспериментальный материал и проводится сравнение теории с результатами эксперимента.

Книга будет интересна прежде всего теоретикам, изучающим жидкие кристаллы, жидкости и твердое тело, а также экспериментаторам, занимающимся исследованиями жидких кристаллов. Для подготовки по соответствующим специальностям ее можно рекомендовать аспирантам и студентам старших курсов.

А. А. Веденов,
И. Г. Чистяков

ЛИТЕРАТУРА

1. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. — М.: Наука, 1978.
2. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1977.
3. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. — М.: Наука, 1978.
4. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. — М.: Наука, 1976.
5. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы. — М.: Наука, 1966.
6. Эриксен Дж. Исследования по механике сплошных сред. — М.: Мир, 1977.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Я затрудняюсь дать четкое представление о природе этой жидкости и мне не избежать многих слов.

Эдгар По, «Повествование
об Артуре Гордоне Пиме
из Нантакета».

{Основы физики жидких кристаллов были заложены в 20-х годах нашего столетия, однако интерес к этим веществам удивительным образом почти полностью угас в течение трех последующих десятилетий.} Франк в 1958 г. на открытии Дискуссии Фарадеевского общества дал краткую оценку ситуации: «После успеха Дискуссии общества по жидким кристаллам в 1933 г. видимо слишком многие сделали вывод, что основные проблемы решены, и слишком мало было тех, кто сделал столь же правильный вывод о том, что количественные экспериментальные исследования жидких кристаллов — это мощный источник непосредственной информации о молекулярных взаимодействиях в конденсированных фазах.»/ В последние годы в этой области наблюдается бурное возрождение активности, отчасти потому, что жидкие кристаллы нашли важное применение в технике дисплеев.}

Изложение физики жидких кристаллов требует привлечения многих научных дисциплин: механики сплошных сред, статистической физики, оптики анизотропных сред, кристаллографии и т. д. Предлагая читателю ознакомиться с такой широкой областью, трудно точно наметить границы того, что он должен знать заранее. Здесь предпринята попытка провести по мере возможности замкнутое рассмотрение каждого из этих различных аспектов предмета. Естественно, что обсуждение некоторых вопросов пришлось сократить из-за ограниченности объема книги. Например, мы не рассматривали лиотропные системы, к выяснению сложной структуры которых сейчас лишь начинают приближаться. Также опущено рассмотрение специальных приложений метода ядерного магнитного резонанса, поскольку соответствующие обзоры с достаточной полнотой представлены в других источниках. Опущены также самые последние результаты экспериментов по рассеянию нейтронов. Цель настоящей монографии — прежде всего изложить суть разнообразных новых явлений, наблюдаемых в этих промежуточных состояниях вещества.

Эта книга, возможно, никогда не была бы доведена до завершения, если бы не безграничное содействие моих молодых

коллег из Бангалора. В особенности я признателен Н. В. Мадхусудане, Г. С. Ранганату, Р. Шашидару, У. Д. Кини, Р. Нитьянанде и Т. Г. Рамешу, чьи замечания и критические комментарии были неоценимы на всех стадиях работы над рукописью; я также признателен К. А. Сурешу и Б. Р. Ратне за помощь в подготовке диаграмм и библиографического списка. Наконец, я хочу поблагодарить Майкла Вулфсона за вдохновляющий интерес и советы.

С. Чандрасекар

Рамановский исследовательский институт, август 1975 г.

ВВЕДЕНИЕ

Термином «жидкий кристалл» обозначают агрегатное состояние вещества, промежуточное между кристаллическим твердым телом и аморфной жидкостью.

Как правило, вещество в этом состоянии обладает существенной анизотропией некоторых свойств и все же обнаруживает известную степень текучести, которая иногда может быть сравнима с текучестью обычной жидкости. Первые наблюдения жидкокристаллических, или *мезоморфных*, свойств были проведены в конце прошлого века Рейнитцером [1] и Леманом [2]. Сейчас известно несколько тысяч органических соединений, образующих жидкие кристаллы [3, 4]. Необходимым условием проявления мезоморфизма оказывается существенная геометрическая анизотропия молекул, которые обычно должны быть длинными и сравнительно узкими. В зависимости от тонкостей геометрии молекул система может проходить через одну или более мезофаз до перехода в изотропную жидкость. Переходы в эти промежуточные состояния могут быть вызваны чисто термическими процессами (*термотропный* мезоморфизм) или влиянием растворителей (*лиотропный* мезоморфизм).

1.1. Структура и классификация мезофаз

1.1.1. Термотропные жидкие кристаллы

По номенклатуре, предложенной впервые Фриделем [5], термотропные жидкие кристаллы разделяют на три обширных класса: *нематический*, *холестерический* и *смектический*.

Нематический жидкий кристалл имеет высокую степень дальнего ориентационного порядка, однако не имеет дальнего трансляционного порядка (рис. 1.1.1). Таким образом, в отличие от изотропной жидкости, его молекулы длинными осями спонтанно ориентированы приблизительно параллельно друг другу.

Направление преимущественной ориентации в среде обычно меняется от точки к точке, но если ориентация в образце однородна, то он оптически одноосен и обладает сильным, положи-

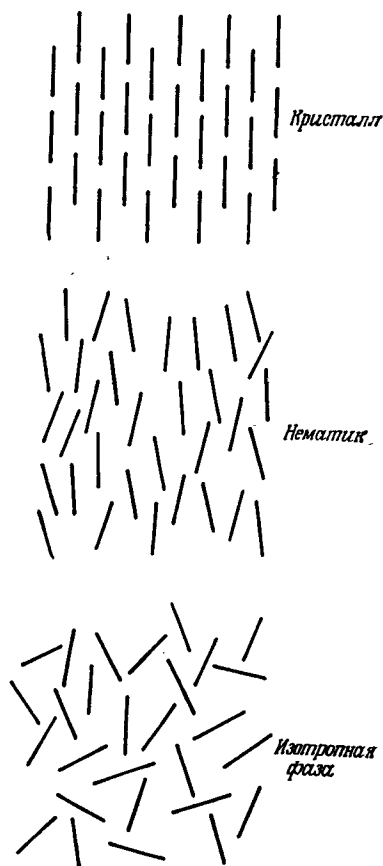


Рис. 1.1.1. Схема молекулярного порядка в кристаллической, нематической и изотропной фазах.

тельным двулучепреломлением. Текучесть мезофазы обусловлена легкостью, с которой одни молекулы скользят относительно других, сохраняя параллельную ориентацию. Сравнительно недавно [6, 7] в работах по рассеянию рентгеновских лучей было обнаружено, что некоторые нематики состоят из кластеров, содержащих около 10^2 молекул, так называемых *циботаксических* групп [8], причем группы упакованы в слои. В обычных нематиках *циботаксические* группы, если они там существуют, настолько малы, что не могут быть зарегистрированы методами рассеяния рентгеновских лучей (фото 1 и 2).

Холестерическая мезофаза также является нематическим типом жидкого кристалла, с тем различием, что она состоит из

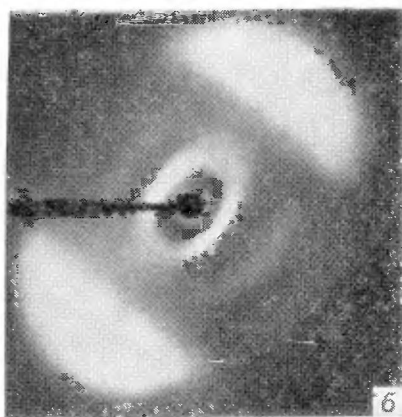
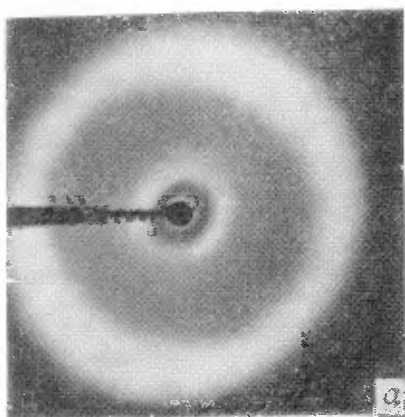


Фото 1. Рентгенограммы «обычного» нематического жидкого кристалла (4-*n*-пропилоксибензилиден-4'-*n*-пропиланилин): *a* — совершенно неориентированный образец; *б* — хорошо ориентированный образец (де Ври [7]).

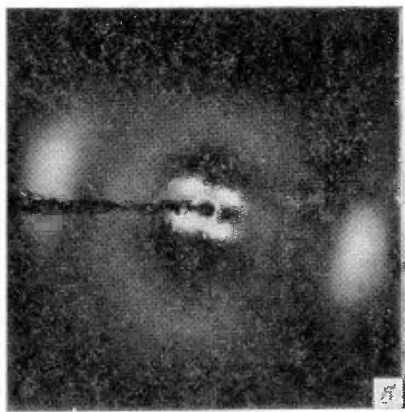
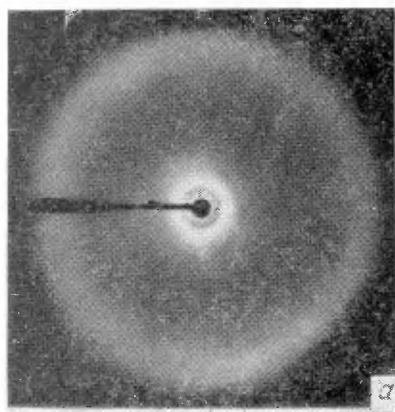


Фото 2. Рентгенограммы циботаксического нематика (бис-(4'-*n*-октилоксибензал)-2-хлор-1,4-фенилэтилендиамин): *a* — образец с хаотической ориентацией; *б* — хорошо ориентированный образец (де Ври [7]).

оптически активных молекул. /Как следствие этого, структура имеет винтовую ось симметрии, расположенную нормально к направлению предпочтительной ориентации молекул (рис. 1.1.2). Молекулы, не обладающие оптической активностью¹⁾, или рацемические смеси, образуют пространственную

¹⁾ Для них в настоящее время в отечественной литературе часто употребляют термин «ахиральные молекулы», для оптически активных — «хиральные». — *Прим. перев.*

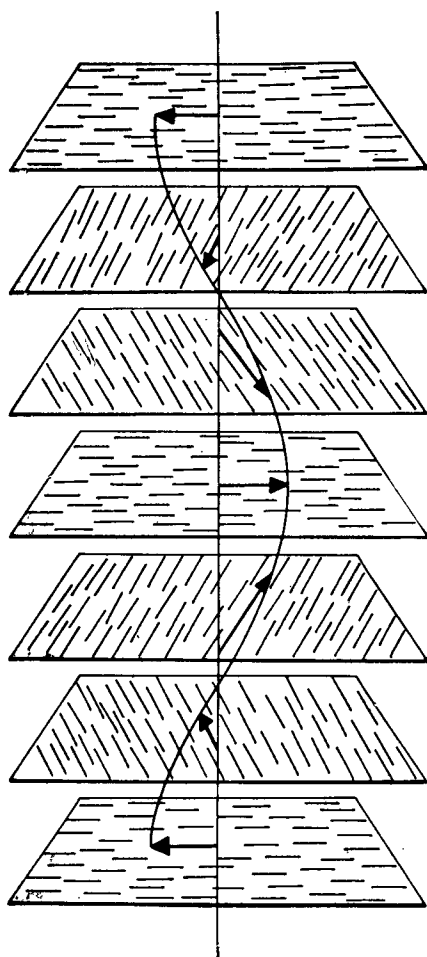


Рис. 1.1.2. Холестерический жидкий кристалл: схематическое представление спиральной структуры.

спираль с бесконечно большим шагом, что соответствует истинному нематикю. Термодинамически холестерик весьма сходен с нематиком, поскольку энергия закручивания составляет лишь малую часть ($\sim 10^{-5}$) общей энергии, связанной с параллельной упаковкой молекул [9]. Хорошей иллюстрацией этого является тот факт, что при добавлении небольшого количества холестерина [5] или даже немезоморфного оптически активного вещества [10] в нематик смесь приобретает винтовую конфигурацию. Спиральная упаковка молекул в этой мезофазе — при-

чина ее уникальных оптических свойств, а именно селективного отражения циркулярно поляризованного света и оптической активности, в тысячи раз превышающей величину, известную для обычных оптически активных веществ.

Смектические жидкие кристаллы имеют слоистую структуру, однако возможны различные типы упаковок молекул в слое. В смектике *A* молекулы в каждом слое расположены перпендикулярно плоскости слоя, в то же время их центры распределены нерегулярно, как в жидкости (рис. 1.1.3, *a*). Толщина слоя близка к длине свободной молекулы. Притяжение между слоями достаточно слабое по сравнению с поперечными силами, действующими между молекулами, и вследствие этого слои способны скользить относительно друг друга довольно легко. Таким образом, эта фаза имеет жидкостные свойства, хотя, как правило, обладает значительно большей вязкостью, чем нематическая мезофаза. Смектик *B* отличается от *A* тем, что центры молекул в каждом слое имеют гексагональную плотную упаковку. Смектик *C* — это наклонная форма смектика *A*, т. е. молекулы наклонены относительно слоев (рис. 1.1.3, *b*). Если в дополнение к наклону имеет место упорядоченность в каждом слое, то фазу обозначают через *B_c*. Идентифицировано еще не менее четырех отдельных различных смектических модификаций [11, 12], однако пока их структура точно не известна. Описана фаза *D* с кубической симметрией [13], которая, видимо, будет исключением из правила для смектиков, обычно имеющих четко выраженную слоистость.

Энергия, необходимая для деформации жидкого кристалла, столь мала, что даже малейшее возмущение, вызванное, например, пылинкой или неоднородностью поверхности, может сильно исказить структуру. Поэтому, если жидкий кристалл поместить между стеклянными пластинками и наблюдать в поляризационный микроскоп, редко можно увидеть хорошо известные картины интерференции, появления которых следует ожидать, исходя из равновесных структур, представленных на

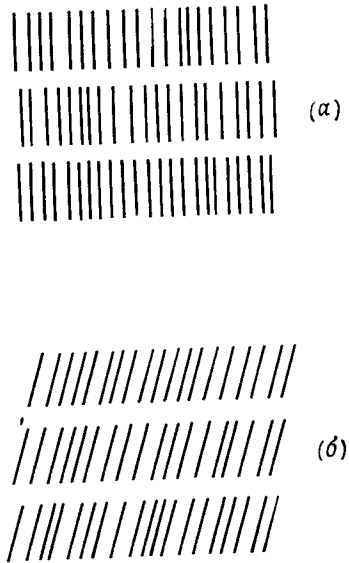


Рис. 1.1.3. Нормальная (*a*) и наклонная (*b*) смектические структуры.

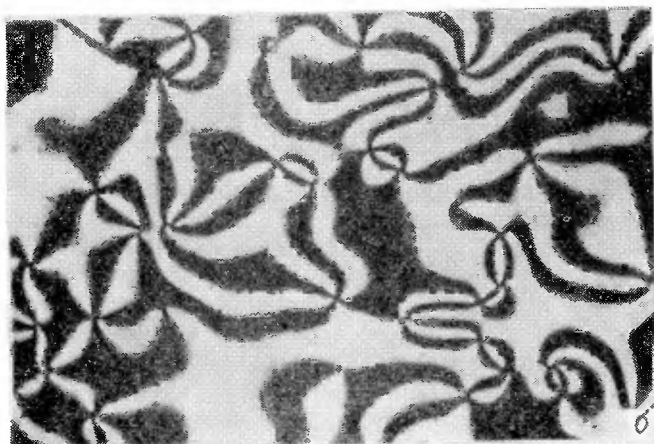
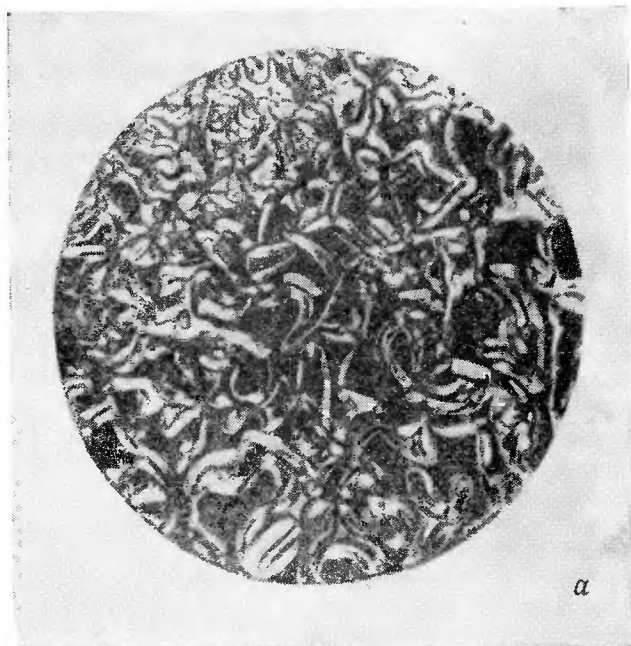


Фото 3. *a* — нити в нематическом жидком кристалле. Николи скрещены. Толщина пленки ~ 100 мкм. *б* — «шлирен»-текстура нематической пленки толщиной ~ 10 мкм. Николи скрещены (Закман и Демус [14]).

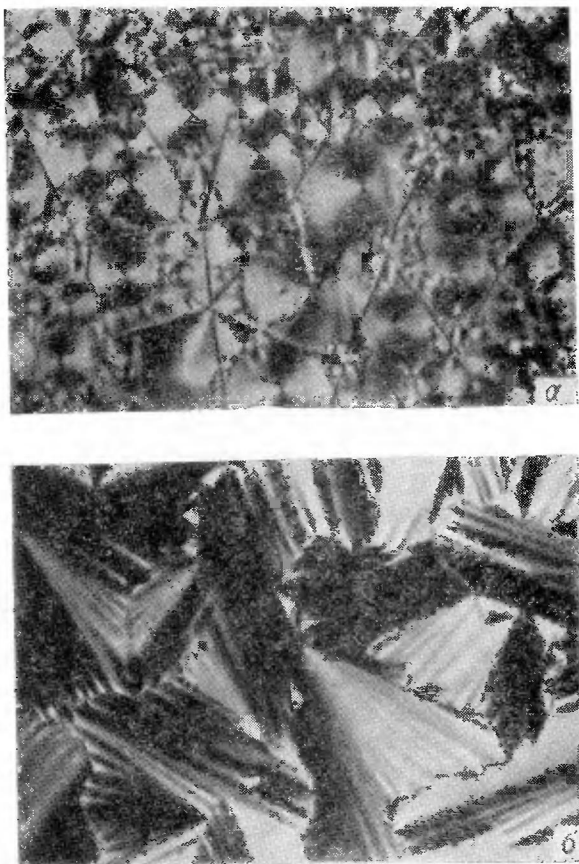


Фото 4. Конфокальные текстуры смектика А: а — полигональная текстура, николи скрещены (Фридель [5]); б — простая веерообразная текстура, николи скрещены (Закман и Демус [14]).

рис. 1.1.1—1.1.3. Вместо этого обычно мы получаем довольно сложную оптическую картину. Например, пленка нематика обнаруживает характерную нитеподобную текстуру, которой мезофаза обязана своим названием (фото 3), а пленка смектика А дает конфокальную текстуру (фото 4). Эти текстуры полезны при оптической идентификации мезофаз [14], а их природа, в общих чертах, достаточно понятна, как мы увидим из последующих глав. «Монокристаллические» пленки с ориентацией молекул нормально к поверхностям (*гомеотропная* текстура) или параллельно им (*гомогенная*, или *планарная*, текстура)

могут быть приготовлены соответствующей предварительной обработкой поверхностей стекол.

На основе чисто геометрических соображений Герман [15] сделал вывод о том, что между идеально упорядоченной кристаллической упаковкой и истинно аморфным порядком должно быть 18 четко различающихся мезоморфных групп. Примеры таких групп были обнаружены в препаратах вируса табачной мозаики [16] и в смесях воды с детергентами [17], однако до сих пор неясно, действительно ли все из них могут привести к появлению энергетически возможных конфигураций. Таким образом, номенклатура Фриделя представляет удобную основу для классификации термотропных жидких кристаллов и в настоящее время является общепринятой. /

1.1.2. Лиотропные жидкие кристаллы

Лиотропные жидкие кристаллы образованы из двух или более компонентов [18]. Обычно один из компонентов — амфифил (содержащий ядро — полярную головную группу, которая присоединена к одной или нескольким длинным цепям углеводов), другой компонент — вода. Широко известный пример такой системы — мыло (додецилсульфат натрия) в воде. С увеличением концентрации воды возникает несколько мезофаз. Типы упаковки молекул в этих мезофазах схематически представлены на рис. 1.1.4 и 1.1.5. /

В *ламеллярной* фазе вода заполняет пространство между полярными группами соседних слоев, а углеводородные хвосты, имеющие неупорядоченную концентрацию типа жидкости, находятся в неполярном окружении (рис. 1.1.4). В *кубической*, или *изотропновязкой*, фазе плоские слои изгибаются и образуют сферические структурные единицы, причем полярные головки молекул расположены на поверхности сферы, а углеводородные цепи находятся внутри ее. При упаковке сфер получается пространственная кубическая объемноцентрированная решетка [19], а вода занимает пространство между отдельными сферами. В *гексагональной*, или *средней*, фазе слои свернуты в цилиндры. Цилиндрические структурные единицы неопределенной длины располагаются параллельно друг другу, образуя гексагональную упаковку (рис. 1.1.5). В некоторых системах мыл [20] наблюдался также нематический порядок упаковки. Вероятно, существует цилиндрическая сверхструктура, сходная с гексагональной кристаллической фазой, однако убедительных доказательств этого факта пока не приведено [21].

В смесях, богатых гидрофобными компонентами, например в системе аэрозоль ОТ — вода [22], могут появляться *обращенная средняя* или *обращенная изотропновязкая* фазы, в которых

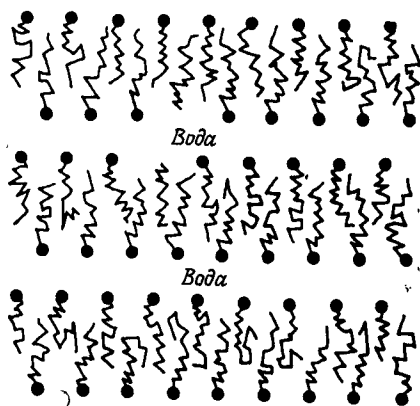


Рис. 1.1.4. Ламеллярная фаза «мыльных ядер».

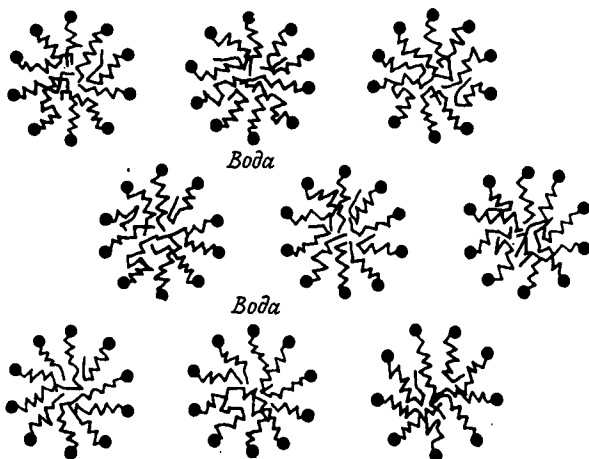


Рис. 1.1.5. Гексагональная, или средняя, фаза «мыльных ядер».

концевые углеводородные группы обращены в сторону гидрофобной среды, тогда как вода заключена в ядре./

Две мезофазы могут сосуществовать в узких интервалах температур и концентраций. Для большого числа бинарных систем были построены фазовые диаграммы. При соответствующих температурах для любой из мезофаз могут быть реализованы переходы непосредственно в изотропный раствор. Трехкомпонентные системы и системы с большим числом компонентов в сущности обнаруживают структуры тех же типов, но, конечно, фазовые диаграммы этих систем гораздо сложнее.

Холестерические жидкие кристаллы образуются при растворении синтетических полипептидов, например поли- γ -бензил-*L*-глутамата, в органических жидкостях, когда концентрация превосходит некоторую критическую величину [23].

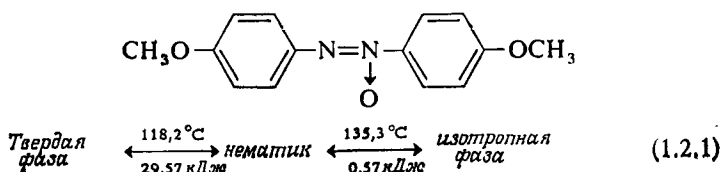
Лиотропные жидкие кристаллы широко встречаются в природе, в частности в живых системах [24]. Их структура исключительно сложна и в настоящее время ее только начинают истолковывать. Однако в настоящей монографии мы ограничимся тем, что главным образом уделим внимание физике термотропных жидких кристаллов и не предполагаем более подробно рассматривать структуры лиотропных жидких кристаллов.

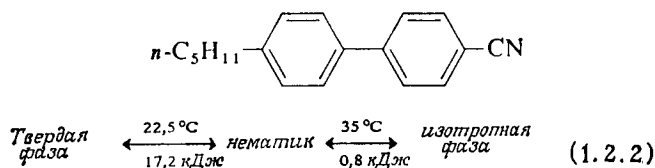
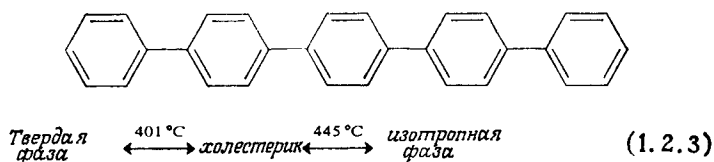
1.2. Полиморфизм в термотропных жидких кристаллах

Ниже представлены некоторые примеры мезоморфных фазовых переходов в термотропных веществах. Скрытая теплота превращения (в килоджоулях на моль) также представлена для тех случаев, когда такие данные имеются. Все переходы, приведенные здесь, кроме одного, *энантиотропны*, т. е. они происходят обратимо как при нагревании, так и при охлаждении, однако превращение в твердую фазу обычно сопровождается переохлаждением. Единственное исключение составляет холестерилнонаноат (см. ниже схема 1.2.6), который дает *монотропный* переход: смектическая фаза А появляется только при охлаждении.

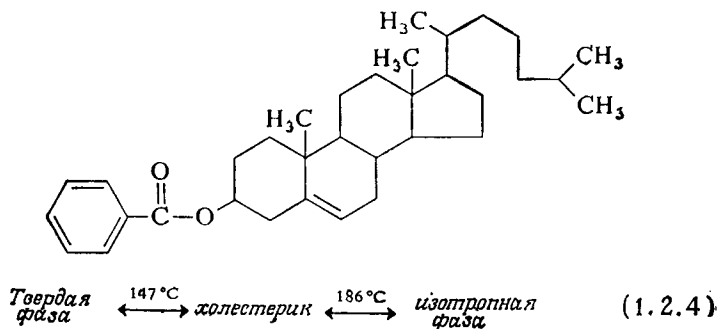
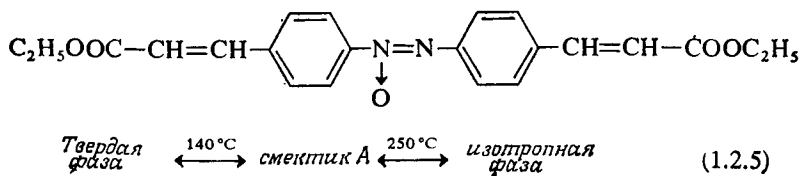
На протяжении ряда лет был накоплен значительный объем экспериментальных данных относительно взаимосвязи мезоморфизма и химического строения, однако мы не будем обсуждать этот аспект проблемы. Можно сослаться на относительно недавнюю статью Грея [32] как на сжатый обзор современных тенденций в химии синтеза мезогенных соединений, где особое внимание уделено специальным требованиям, которые предъявляются к ним техническими приложениями.

4,4'-Диметоксиазоксибензол (*n*-азоксианизол) [25]

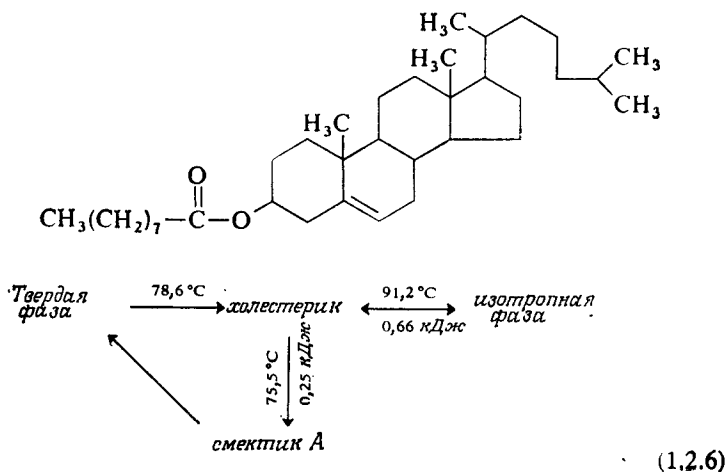


4'-*n*-Пентил-4-цианобифенил [26]*n*-Пентафенил [27]

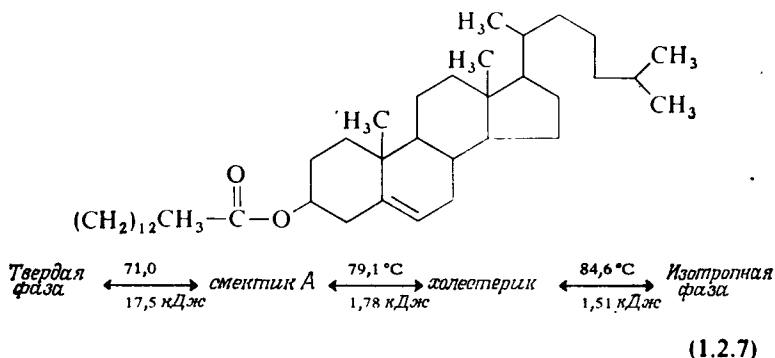
Холестерилбензоат [28]

Этил-*n*-азоксициннамат [29]

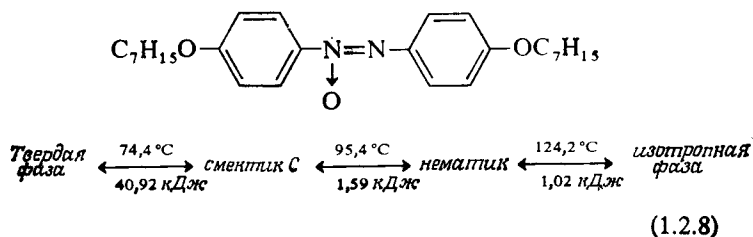
Холестерилнонаноат (монотропный) [30]

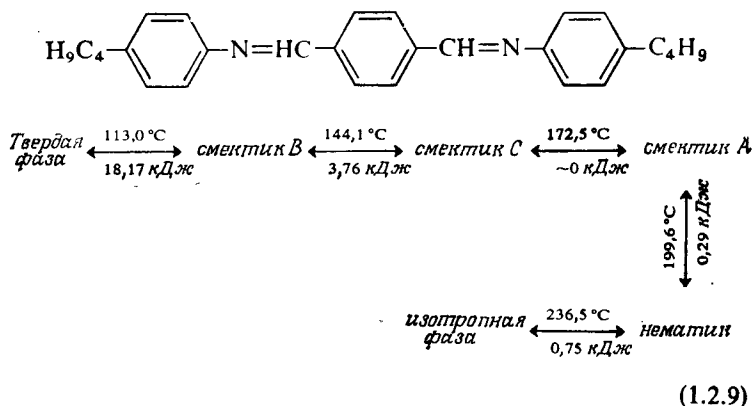
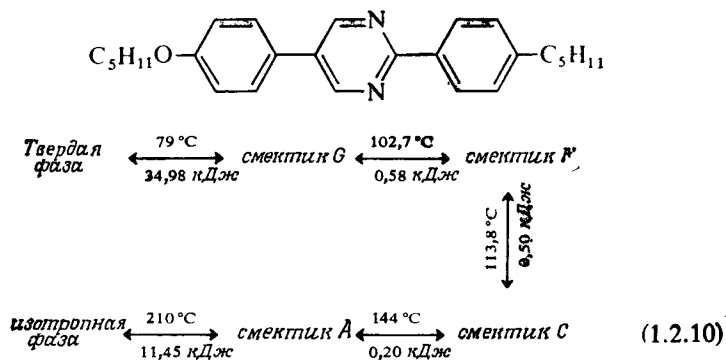


Холестерилмиристат [30]



4,4'-Дигептилоксиазоксибензол [25]



Терефтал-бис-4-*n*-бутиланилин [31]2-(4-*n*-Пентилфенил)-5-(4-*n*-пентилоксифенил) пириимидин [12]

ЛИТЕРАТУРА

1. Reinitzer F., Montash Chem., 9, 421 (1888).
2. Lehmann O., Zs. Krist., 18, 464 (1890).
Оценка исторического значения этой ранней работы в статье: Kelker H., Mol Cryst. Liquid Cryst., 21, 1 (1973).
3. Kast W., Landolt-Bornstein Tables, vol. 2, 6th edition, Springer-Verlag, 1969, p. 266.
4. Demus D., Demus H., Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
5. Friedel G., Ann. Physique, 18, 273 (1922).
6. Чистяков И. Г., Чайковский В. М., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 269 (1969).
7. De Vries A., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 10, 219 (1970); в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement 1, p. 93.
8. Stewart G. W., Trans. Faraday Soc., 29, 982 (1933).
9. Saure A., Angew. Chem. International Edition, 7, 97 (1968).

10. *Buckingham A. D., Ceasar G. P., Dunn M. B.*, Chem. Phys. Letters, 3, 540 (1969).
11. *Diele S., Brand P., Sachmann H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 17, 163 (1972).
12. *Demus D., Diele S., Klapperstück M., Link V., Zschicke H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 15, 161 (1971).
13. *Demus D., Kunicke G., Neelsen J., Sackmann H.*, Zs. Naturforsch., 23a, 84 (1968).
14. См., например, *Sackmann H., Demus D.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 21, 239 (1973).
15. *Herrmann K.*, Zs. Krist., 92, 49 (1935).
Задача была недавно проанализирована вновь с применением теории групп в статье *Voccaro N.*, Ann. Physique, 76, 72 (1973).
16. *Bernal J. D., Fankuchen I.*, Journ. Gen. Physiol., 25, 111 (1941).
17. *Mabis A. J.*, Acta Cryst., 15, 1152 (1962).
18. *Luzzati V., Tardieu A.*, Annual Review of Physical Chemistry, 25, 7, 1 (1974).
Skoulios A. E., Luzzati V., Acta Cryst., 14, 278 (1961).
Lawrence A. S. C., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 1 (1960).
Friberg S., Journ. Am. Oil Chem. Soc., 48, 578 (1971).
Ekwall P., Mandell L., Fontell K., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 157 (1969).
Rosevear F. B., Journ. Soc. Cosmet. Chem., 19, 581 (1968).
Winsor P. A., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 12, 141 (1971).
Brown G. H., Doane J. W., Neff V. D., A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals, Butterworths, 1971.
19. *Luzzati V., Tardieu A., Gulik-Krzywickiyi T., Rivas E., Feiss-Husson F.*, Nature, 220, 485 (1968).
20. *Lawson K. D., Flautt T. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 89, 5489 (1967).
21. *Khetrapal C. L., Kunwar A. C., Tracey A. S., Diehl P.*, в книге: NMR — Basic Principles and Progress, vol. 9 (eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, 1975.
22. *Winsor P. A.*, Chem. Rev., 68, 1 (1968).
23. *Robinson C.*, Trans. Faraday Soc., 52, 571 (1956).
24. *Chapman D.*, Faraday Soc. Symp., 5, 163 (1971); Pure and Applied Chemistry, 38, 59 (1974).
Ambrose E. J., Faraday Soc. Symp., 5, 175 (1971); в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 480.
Stewart G. T., Mol. Cryst., 1, 563 (1966); Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 75 (1969).
Small D. M., Bourgis M., Mol. Cryst., 1, 541 (1966).
Luzzati V., в книге: Biological Membranes (ed. D. Chapman), Academic (1968).
25. *Arnold H.*, Zs. Phys. Chem. (Leipzig), 226, 146 (1964).
26. *Gray G. W.*, в книге: Liquid Crystals and Ordered Fluids, vol. 2 (eds. J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, 1974, p. 617.
27. *Vorländer D.*, Zs. Phys. Chem., A 126, 449 (1927).
28. *Merret W. G., Cole G. D., Walker W. W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 15, 105 (1971).
29. *Friedel E.*, C. R. Acad. Sci., 180, 269 (1925).
30. *McMillan W. L.*, Phys. Rev., A6, 936 (1972).
31. *Taylor T. R., Arora S. L., Ferguson J. L.*, Phys. Rev. Letters, 25, 722 (1970).
Schnur J. M., Sheridan J. P., Fontana M., в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 175.
32. *Gray G. W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 21, 161 (1973); Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic, 1962. Более ранняя работа, посвященная этому вопросу, рассмотрена в обзоре: *Brown G. H., Shaw W. G.*, Chem. Rev., 57, 1049 (1957).

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ НЕМАТИЧЕСКОГО ПОРЯДКА

2.1. Плавление молекулярных кристаллов: модель Попла — Караша

При рентгенографическом анализе кристаллической структуры типичных нематогенных соединений [1—3] было установлено, что длинные узкие молекулы располагаются более или менее параллельно и перемежаются друг с другом, образуя, по выражению Бернала и Кроуфут [1], чешуйчатую упаковку (рис. 2.1.1). Переход из твердого кристалла в нематическую фазу характеризуется разрушением порядка в пространственном расположении молекул¹⁾, но не ориентационного порядка. Мезофаза обладает текучестью и в то же время анизотропна вследствие легкости, с которой молекулы скользят относительно друг друга, сохраняя при этом параллельность. Ориентационный порядок в жидком кристалле при нагревании постепенно падает, тогда как некоторые другие термодинамические свойства, например удельная теплоемкость, тепловое расширение и изотермическая сжимаемость, резко возрастают по мере приближения температуры к T_{NI} — точке перехода нематик — изотропная жидкость. При T_{NI} имеет место слабый фазовый переход первого рода (со скачком), который сопровождается полным разрушением дальнего ориентационного порядка. Изменения энтропии и объема, сопровождающие этот переход, обычно составляют всего лишь несколько процентов от соответствующих значений для перехода твердый кристалл — нематик.

В настоящем разделе мы рассмотрим простейшую модель [4—6] для иллюстрации основных механизмов, которыми обусловлен этот необычный вид плавления.

2.1.1. Порядок — беспорядок в пространственном расположении и ориентации

/Простейшая интерпретация плавления кристаллов инертного газа принадлежит Леннард-Джонсу и Девонширу (ЛДД) [7], которые рассматривали плавление как переход порядок — беспорядок в пространственном расположении. Они постулировали,

¹⁾ В отечественной литературе переход такого рода называют трансляционным плавлением. — *Прим. перев.*

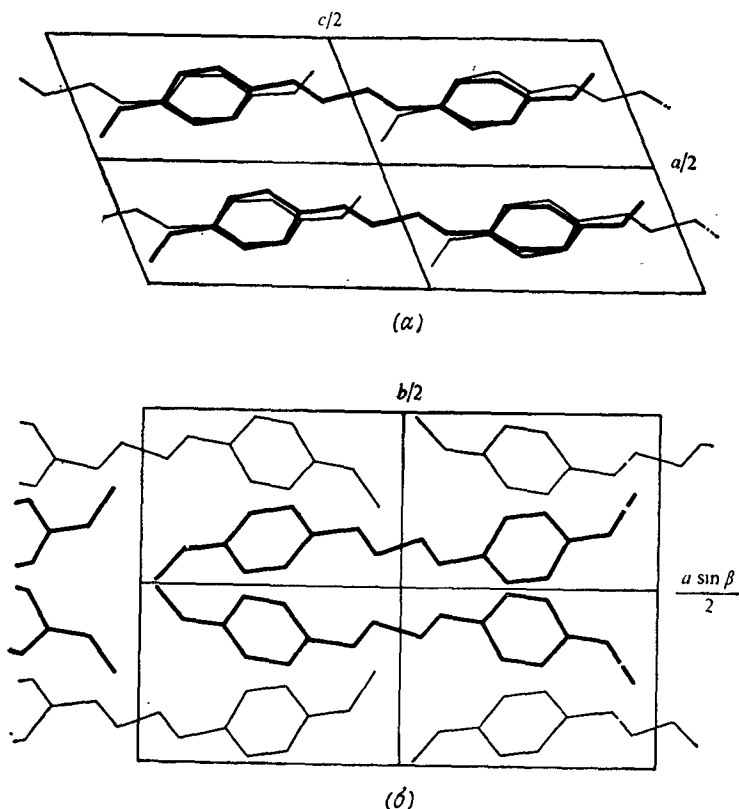


Рис. 2.1.1. Упаковка молекул в кристаллической фазе анисальдазина: *a* — проекция структуры вдоль [010], *b* — проекция вдоль [001]. Кристаллы моноклинной сингонии: $a = 17,46 \text{ \AA}$, $b = 10,76 \text{ \AA}$, $c = 8,45 \text{ \AA}$, $\beta = 133^\circ 48'$. Пространственная группа Cs с 4 молекулами в элементарной ячейке (Галинь и Фальгюйрет [3]).

что атомы могут занимать узлы одной или двух эквивалентных кристаллических решеток, вложенных друг в друга. Мы будем именовать эти узлы *A*- и *B*-положениями. Конфигурацией с минимальной энергией (соответствующей состоянию идеального порядка) является конфигурация, при которой все атомы занимают узлы одного вида, например, *A*-положения. С повышением температуры число атомов в промежуточных *B*-положениях возрастает, пока не наступит критическое состояние, при котором происходит полное разрушение дальнего порядка и оба вида узлов становятся одинаково заселенными. Система, содержащая одинаковое число занятых и вакантных *A*-положений, соответствует жидкости, поскольку при таких обстоятель-

ствах облегчается возможность миграции из одного узла в другой. Выбрав подходящую зависимость от объема для энергии взаимодействия атомов в A - и B -положениях, Леннард-Джонс и Девоншир показали, что параметры плавления, предсказываемые теорией, хорошо согласуются с данными для ряда сферических и почти сферических молекул.

Однако теория неприменима к анизотропным молекулам, для которых становятся важными эффекты ориентационной разупорядоченности. Термодинамические данные исследований плавления приводят к мысли, что существуют два класса молекулярных кристаллов: кристаллы, которые претерпевают фазовые переходы, связанные с вращательным движением, при температурах ниже точки плавления, и кристаллы, в которых вращательные переходы и плавление сливаются. Энтропия плавления у первых ниже, чем у кристаллов инертных газов, тогда как последние имеют гораздо более высокую энтропию плавления (табл. 2.1.1).

Таблица 2.1.1

Энтропия плавления молекулярных кристаллов
($\Delta S/R$ в ед. энтропии)

Кристаллы инертных газов

| | | | |
|----|------|----|------|
| Ne | 3,26 | Kr | 3,36 |
| A | 3,35 | Xe | 3,40 |

Кристаллы, в которых вращательный переход предшествует плавлению:

| | | | |
|------------------|-----|-----------------|------|
| O ₂ | 2,0 | PH ₃ | 1,92 |
| SiH ₄ | 1,8 | CD ₄ | 2,42 |
| CF ₄ | 2,0 | CH ₄ | 2,47 |

Кристаллы, в которых оба перехода сливаются:

| | | | |
|-------------------------------|------|-------------------|------|
| CO ₂ | 9,27 | SiCl ₄ | 9,06 |
| N ₂ O | 8,58 | HCN | 7,73 |
| C ₂ H ₄ | 7,70 | CS ₂ | 6,51 |
| SO ₂ | 8,95 | (CN) ₂ | 7,90 |

Попл и Караш [4] предложили простое обобщение модели ЛДД, которое сразу позволяет интерпретировать эти изменения свойств при плавлении. Они предположили, что молекулы могут принимать одну или две ориентации в любом узле, так что теперь появились четыре возможности: A_1 -, A_2 -, B_1 - и B_2 -положения. Состоянием идеального порядка (или состоянием твердого тела при абсолютном нуле) можно считать такое состояние, при котором все молекулы занимают положения и имеют

ориентации одного и того же вида, например A_1 . Состоянием полного беспорядка (или жидкой фазой) считаем такое, при котором все четыре конфигурации одинаково заселены. Очевидно, могут также иметь место состояния с полным порядком в пространственном расположении при отсутствии ориентационного порядка и наоборот.

Если придать молекуле неблагоприятную ориентацию, возникают локальные напряжения и, как следствие этого, возрастает тенденция близлежащих молекул к перемещению в промежуточные положения. Для учета этого взаимодействия ориентационной и трансляционной упорядоченности Попл и Караш сделали простое допущение о том, что ориентационная компонента AB -взаимодействий пренебрежимо мала по сравнению с соответствующей компонентой AA - или BB -взаимодействий. Тем самым благоприятными оказываются B -положения вблизи разориентировок в A -решетке. Таким образом, энергия, необходимая молекуле для диффузии в промежуточное B -положение в A -решетке, определяется только AB -взаимодействиями независимо от ориентации, а энергия, необходимая молекуле для приобретения A_2 -ориентации в A_1 -решетке (или B_2 -ориентации в B_1 -решетке), определяется только взаимодействиями A_1A_2 (или B_1B_2).

Пусть W будет обозначать энергию AB -взаимодействия а W' — ориентационную энергию A_1A_2 - и B_1B_2 -взаимодействий. Взаимодействиями молекул, которые достаточно далеко отстоят друг от друга, пренебрегаем. Если положить, что для любой конфигурации системы из N молекул N_{AB} будет числом соседних AB -пар, $N_{A_1A_2}$ — число относительных разориентировок соседних A -положений, а $N_{B_1B_2}$ — величина, аналогичная для B -положений, то статистическая сумма всего ансамбля имеет вид

$$Z = f^N \Omega = f^N \sum \exp[-(N_{AB}W + N_{A_1A_2}W' + N_{B_1B_2}W')/k_B T],$$

где суммирование ведется по всем конфигурациям, включая все возможные варианты пространственного расположения и ориентаций. Здесь k_B — постоянная Больцмана, а f — статистическая сумма для одной молекулы в состоянии идеального порядка, которую считаем зависящей только от объема, занимаемого одной молекулой, и от температуры.

Приближенное решение задачи о кооперативном переходе порядок — беспорядок. Зададим степень трансляционного порядка в виде: $q = 2Q - 1$, где Q — доля молекул в A -положениях, а степень ориентационного порядка в виде $s = 2\mathcal{P} - 1$, где \mathcal{P} — доля молекул в 1-ориентациях. Если N — общее число

молекул в системе, то, очевидно, имеются

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} N (1 + q) (1 + s) & \text{ молекул в } A_1\text{-положениях,} \\ \frac{1}{4} N (1 + q) (1 - s) & \text{ молекул в } A_2\text{-положениях,} \\ \frac{1}{4} N (1 - q) (1 + s) & \text{ молекул в } B_1\text{-положениях,} \\ \frac{1}{4} N (1 - q) (1 - s) & \text{ молекул в } B_2\text{-положениях.} \end{aligned}$$

Пусть имеется z B -положений, соседних с каждым из A -положений, и z' A -положений, ближайших к каждому A -положению. Это означает, конечно, что существует также z A -положений, соседних с каждым B -положением, и z' B -положений, ближайших к каждому B -положению.

Пользуясь приближением Брэгга — Вильямса (или приближением нулевого порядка) [9], найдем конфигурационную статистическую сумму: $\Omega = \gamma(q, s) \exp \left[-\left\{ \frac{1}{4} N z W (1 - q^2) + \frac{1}{8} N z' W' (1 - s^2) (1 + q^2) \right\} / k_B T \right]$, где

$$\begin{aligned} \gamma(q, s) &= \left(\frac{N!}{\left[\frac{1}{2} N (1 + q) \right]! \left[\frac{1}{2} N (1 - q) \right]!} \right)^2 \times \\ &\times \left(\frac{\left[\frac{1}{2} N (1 + q) \right]!}{\left[\frac{1}{4} N (1 + q) (1 + s) \right]! \left[\frac{1}{4} N (1 + q) (1 - s) \right]!} \right) \times \\ &\times \left(\frac{\left[\frac{1}{2} N (1 - q) \right]!}{\left[\frac{1}{4} N (1 - q) (1 + s) \right]! \left[\frac{1}{4} N (1 - q) (1 - s) \right]!} \right). \end{aligned}$$

Применяя теорему Стирлинга, получаем

$$\begin{aligned} N^{-1} \ln \Omega &= (1 + q) \ln \left(\frac{1 + q}{2} \right) - (1 - q) \ln \left(\frac{1 - q}{2} \right) - \frac{1 + s}{2} \ln \left(\frac{1 + s}{2} \right) - \\ &- \left(\frac{1 - s}{2} \right) \ln \left(\frac{1 - s}{2} \right) - \frac{zW}{k_B T} \left(\frac{1 - q^2}{4} \right) - \frac{z'W'}{k_B T} \left(\frac{1 - s^2}{4} \right) \left(\frac{1 + q^2}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

Чтобы оценивать вклад беспорядка в различные термодинамические величины, необходимо задать зависимость W и W' от объема. В случаях, которые в основном представляют интерес именно для настоящего обсуждения, т. е. в особенности в случаях больших потенциальных барьеров для изменения ориентации, обнаружено [5, 6], что эмпирические тенденции в характере физических свойств хорошо воспроизводятся моделью,

в которой $W = W_0(V_0/V)^4$ и $W' = W'_0(V_0/V)^3$, где индекс «0» обозначает величину, соответствующую равновесному значению межмолекулярного расстояния. Это последнее задается потенциалом Леннард-Джонса. Когда $W' = 0$, теория сводится в точности к модели ЛДД для сферических молекул. Применяя условия равновесия:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial p} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial q} = 0,$$

мы получаем

$$\ln \left(\frac{1+q}{1-q} \right) = \frac{zW}{k_B T} \left[\frac{1}{2} - \frac{Vv}{V_0} \left(\frac{1-s^2}{4} \right) \right] q, \quad (2.1.2)$$

$$\ln \left(\frac{1+s}{1-s} \right) = \frac{zW}{k_B T} v \frac{V}{V_0} \left(\frac{1+q^2}{2} \right) s, \quad (2.1.3)$$

где $v = z'W'_0/zW_0$ — отношение барьеров для вращения молекулы и для ее диффузии в промежуточное положение.

Свободную энергию Гельмгольца для удобства можно выразить в виде $F = F' + F''$, где $F' = Nk_B T \ln f$ — вклад от идеально упорядоченной системы, а $F'' = -k_B T \ln \Omega$ — вклад, вносимый беспорядком. Давление, вызванное существованием беспорядка, будет $p'' = -(\partial F''/\partial V)_T$, так что из (2.1.1) имеем

$$\frac{p''V_0}{Nk_B T} = \frac{zW}{k_B T} \frac{V_0}{V} \left[(1-q^2) + \frac{3}{8} v \frac{V}{V_0} (1-s^2)(1+q^2) \right], \quad (2.1.4)$$

где q и s — уже равновесные значения величин, определяемых (2.1.2) и (2.1.3). Если p' — часть давления, соответствующая порядку, то общее давление $p = p' + p''$. Детальные расчеты зависимости $p'V/Nk_B T$ и других термодинамических параметров от V/V_0 и $k_B T/\epsilon$ были проведены для гранецентрированной кубической решетки с применением (6—12)-потенциала Леннард-Джонса; здесь ϵ — минимальная энергия взаимодействия двух частиц [10]. Используя эти значения и выражение (2.1.4), можно получить полную изотерму. В конкретных расчетах отношение W_0/ϵ подбиралось так, чтобы получить правильное значение температуры плавления аргона. Были выбраны параметры $z = 6$ (для взаимопроникающих гранецентрированных кубических решеток) и $W_0/\epsilon = 0,977$. Увеличивая безразмерный параметр v от нуля до больших значений, можно изучать плавление целого ряда веществ.

2.1.2. Пластические и жидкие кристаллы

В дальнейшем под q и s следует подразумевать только те их значения, которые удовлетворяют соотношениям (2.1.2) и (2.1.3). Для малых значений $zW/k_B T$ и любых $k_B T/\epsilon$ единственным решением, при котором свободная энергия имеет ми-

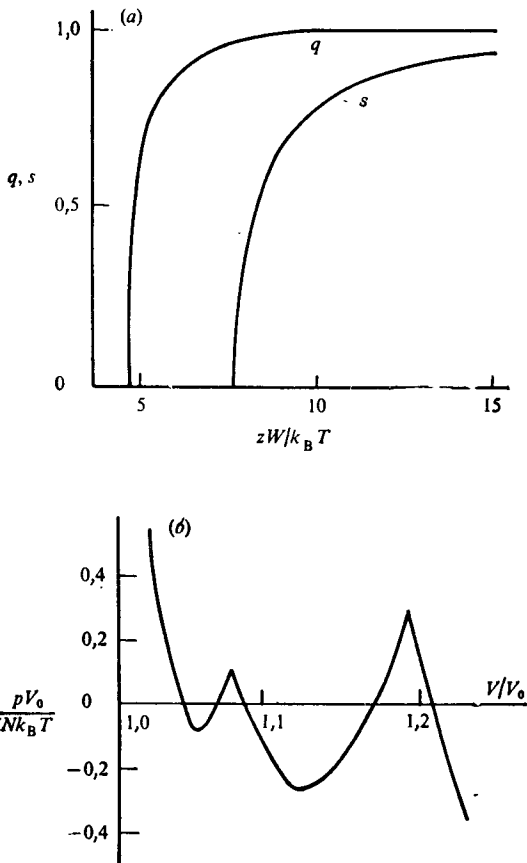


Рис. 2.1.2. *a* — изменение равновесного значения параметра трансляционного порядка q и параметра ориентационного порядка s в зависимости от величины $zW/k_B T$ при $\nu = 0,3$. *б* — теоретическая изотерма для случая $\nu = 0,3$, показывающая вращательный переход в твердом состоянии с последующим плавлением. (Изотерма построена для $k_B T/\varepsilon = 0,593$, где T — приведенная температура вращательного перехода в твердой фазе.)

нимум, является $q = s = 0$. При больших $zW/k_B T$ поведение q и s критическим образом зависит от высоты ориентационного потенциального барьера. Зависимость равновесных значений q и s от $zW/k_B T$ для трех типичных значений ν и соответствующие изотермы представлены на рис. 2.1.2—2.1.4. S-образные участки изотерм соответствуют фазовым переходам, т. е. две фазы будут в равновесии при данном давлении, когда равны площади, расположенные выше и ниже данной изобары. Для малых ν (менее примерно 0,3) теория предсказывает два

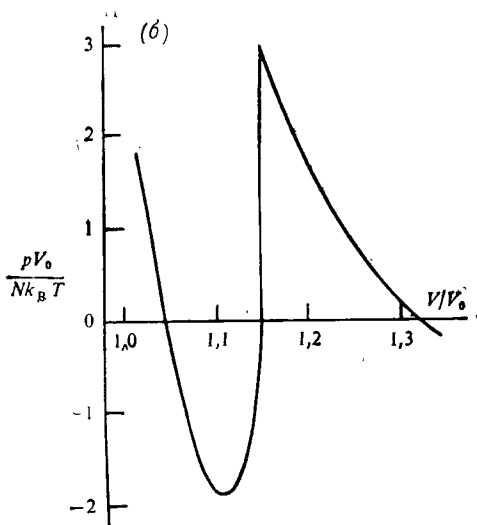
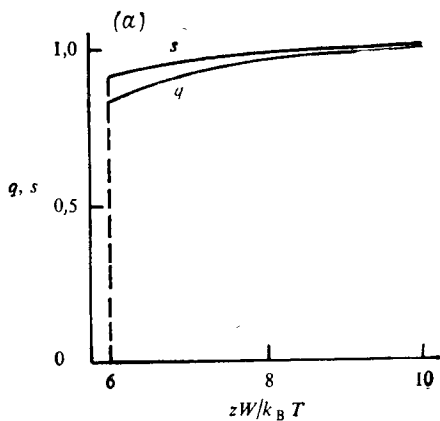


Рис. 2.1.3. *a* — зависимость равновесных значений q и s от $zW/k_B T$ при $\nu=0,8$. *б* — теоретическая изотерма для случая $\nu = 0,8$; видно, что имеет место один переход, при котором как трансляционный, так и ориентационный порядки исчезают одновременно ($k_B T/\varepsilon = 0,625$).

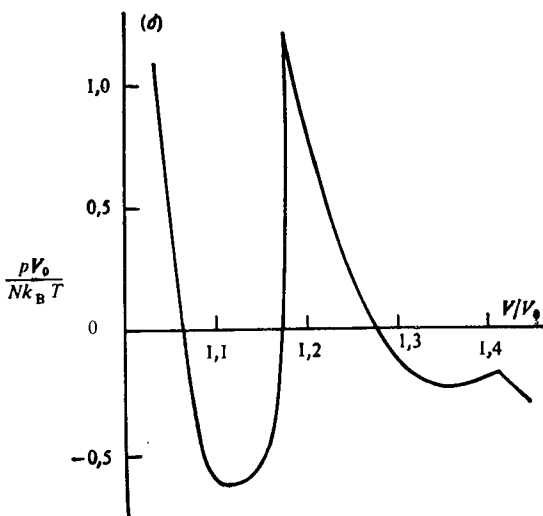
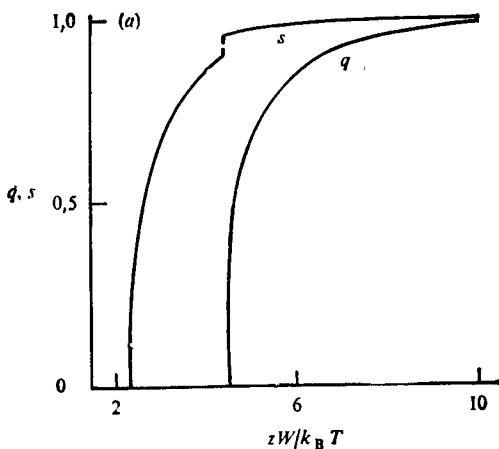


Рис. 2.1.4. *a* — зависимость равновесных значений q и s от $zW/k_B T$ при $\nu = 1,3$. *б* — теоретическая изотерма для случая $\nu = 1,3$; видно, что имеют место переходы твердый кристалл — нематик и нематик — изотропная фаза. (Изотерма построена для $k_B T/e = 0,678$, где T — приведенная температура перехода твердый кристалл — нематик.) (По данным работы [5].)

перехода: вращательный переход в твердом теле и последующее плавление. Промежуточная фаза соответствует ориентационно неупорядоченному кристаллу, иногда называемому *пластическим кристаллом*. Если ν принимает значение в интервале от 0,3 до 0,975, эти два перехода сливаются и имеет место один переход, которому отвечает гораздо более высокая энтропия плавления. Когда $\nu > 0,975$, вновь имеют место два перехода; причем трансляционное плавление теперь предшествует вращательному плавлению. При этом возникает промежуточная фаза, подобная нематическому жидкому кристаллу, обладающая ориентационным, но не трансляционным порядком. (В небольшом интервале изменения ν , $0,975 < \nu < 1,047$, теория предсказывает переход второго рода (без скачка) нематик — изотропная фаза, в то время как экспериментально обнаружено, что этот переход всегда со скачком, хотя и слабым. Этот недостаток модели, вероятно, является следствием принятого в модели ограничения, состоящего в том, что молекула может принимать только две ориентации. Для малых ν Амцель и Бекка [11] распространили теорию на случаи, когда число дискретных ориентаций больше двух.)

Энтропия S , удельная теплоемкость c_V и изотермическая сжимаемость β могут быть вычислены из термодинамических

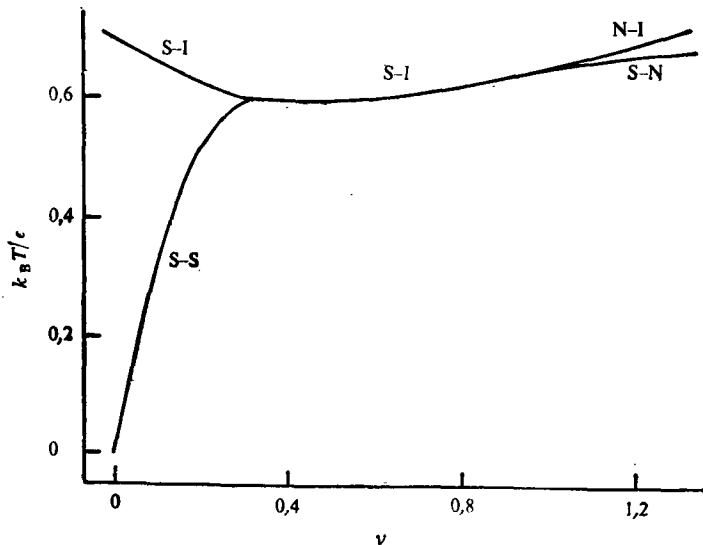


Рис. 2.15. Приведенная температура перехода как функция ν . Переходы: S — S, твердый кристалл — твердый кристалл; S — I, твердый кристалл — изотропная жидкость; S — N, твердый кристалл — нематик; N — I, нематик — изотропная жидкость. (По данным работы [6].)

соотношений:

$$S'' = - \left(\frac{\partial F''}{\partial T} \right)_V,$$

$$c_V'' = k_B \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial T^2} \right)_V + 2T \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial T} \right)_V \right],$$

$$\frac{1}{\beta''} = - k_B T V \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial V^2} \right)_T.$$

На рис. 2.1.5—2.1.7 представлены приведенные температуры перехода и соответствующие изменения энтропии и объема в зависимости от v . В некотором интервале значений v величины $\Delta S/R$ и $\Delta V/V$ для перехода нематик — изотропная фаза составляют лишь малые доли соответствующих величин для перехода твердое тело — нематик. Это и в самом деле является характерной общей чертой таких переходов (табл. 2.1.2).

Таблица 2.1.2

| Наименование вещества | Переход твердое тело — нематик | | Переход нематик — изотропная жидкость | |
|--|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| | скрытая теплота (кДж/моль) | изменение объема $\Delta V/V$ (%) | скрытая теплота (кДж/моль) | изменение объема $\Delta V/V$ (%) |
| 4-(4- <i>n</i> -пропилмеркаптобензальмино)азобензол [12] | 31,30 | 5,07 | 0,368 | 0,09 |
| <i>n</i> -азоксианизол | 29,57 [14] | 11,03 [13] | 0,574 [14] | 0,36 [15] |
| <i>n</i> -азоксифенетол | 26,87 [14] | 8,4 [16] | 1,366 [14] | 0,60 [16] |
| 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин | 18,06 [17] | — | 0,582 [17] | 0,12 [18] |

Полученные на основе теории кривые зависимости параметра порядка, коэффициента теплового расширения, удельной теплоемкости и коэффициента изотермической сжимаемости представлены на рис. 2.1.8—2.1.11. Как видно, они вполне хорошо передают экспериментально наблюдаемые тенденции изменения свойств нематической фазы. Таким образом, хотя не следует ожидать, что простую модель подобного типа можно в точности применить к любому конкретному веществу, она достаточно пригодна для выделения эффектов ориентационной разупорядоченности в термодинамике процесса плавления.

Однако, поскольку в приближении Брэгга — Вильямса полностью пренебрегают корреляциями близко расположенных молекул, эта теория не в состоянии объяснить удельную теплоемкость и другие аномалии в изотропной фазе. Была предпринята попытка обобщить теорию введением квазихимического,

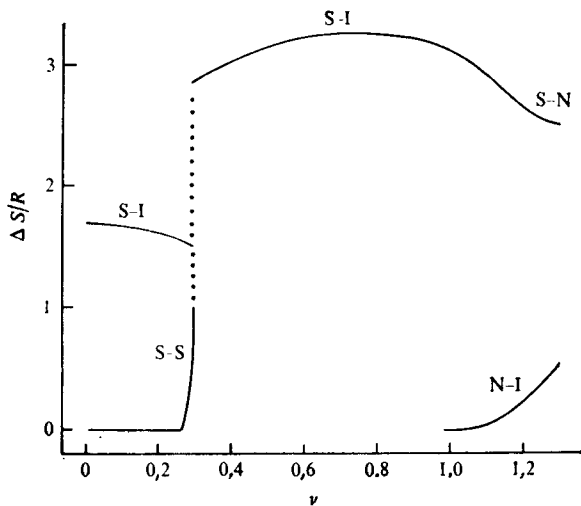


Рис. 2.1.6. Энтропия перехода как функция ν . (См. подпись к рис. 2.1.5.)

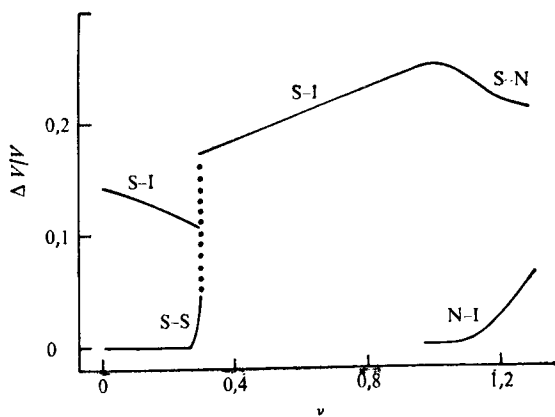


Рис. 2.1.7. Относительное изменение объема в зависимости от ν при переходе. (См. подпись к рис. 2.1.5.)

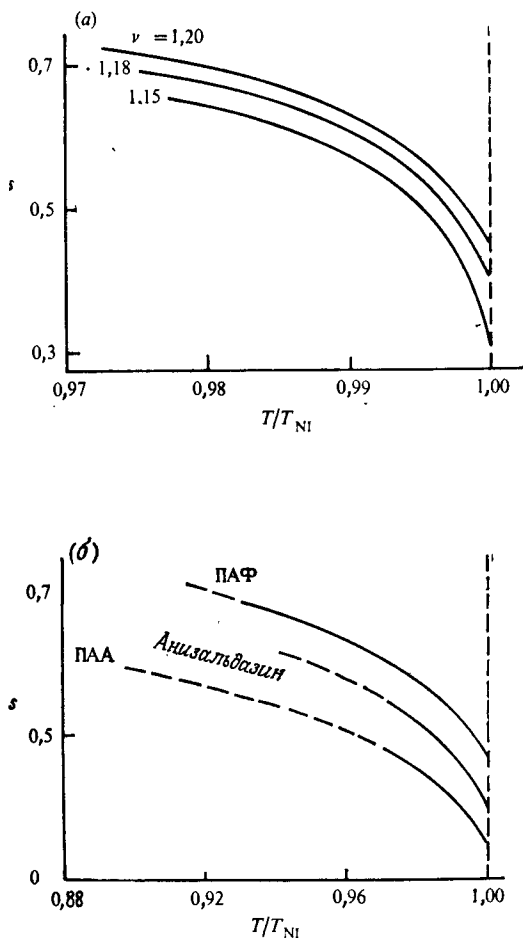


Рис. 2.1.8. Температурная зависимость параметров ориентационного порядка: *a* — теоретические кривые для $\nu = 1,15; 1,18$ и $1,20$; *б* — экспериментальные кривые для величины s , рассчитанные по (2.3.1) для *n*-азоксианизола (ПАА), анизальдазина и *n*-азоксифенетола (ПАФ) [19]. Штриховые участки кривых представляют области переохлаждения. (По данным работы [5].)

или первого, приближения [21]. Это привело к появлению очень слабой аномалии в теоретических значениях удельной теплоемкости выше T_{NI} , однако для коэффициента теплового расширения и изотермической сжимаемости аналогичных результатов не получено. Очевидно, что модель слишком элементарна для описания этих и других эффектов ближнего порядка в изотропной фазе (см. разд. 2.4).

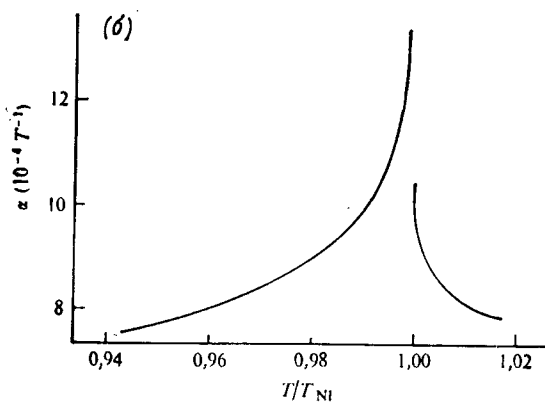
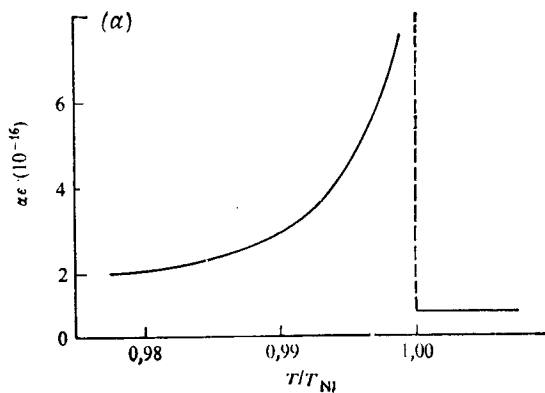


Рис. 2.1.9. Коэффициент теплового расширения в нематической и изотропной фазах: *a* — теоретическая кривая для $\nu = 1,15$; *б* — экспериментальная кривая для ПАА [15]. (По данным работы [5].)

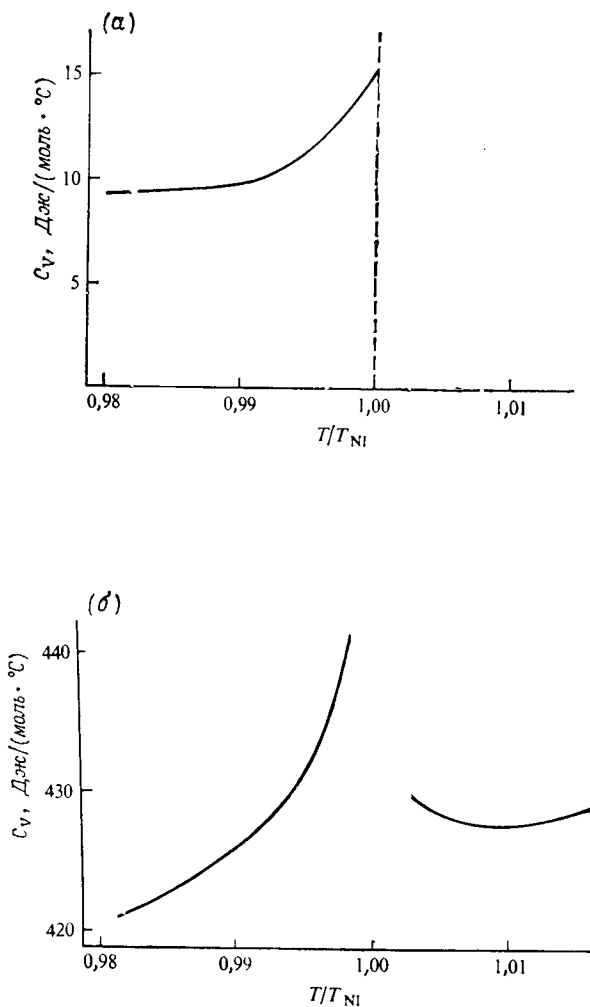


Рис. 2.1.10. Удельная теплоемкость при постоянном объеме в нематической и изотропной фазах: *a* — теоретически рассчитанный вклад, связанный с уменьшением упорядоченности для $\nu = 1,15$; *b* — экспериментальная кривая для ПАА, построенная на основе измеренных значений c_p [14] и β [20]. (По данным работы [5].)

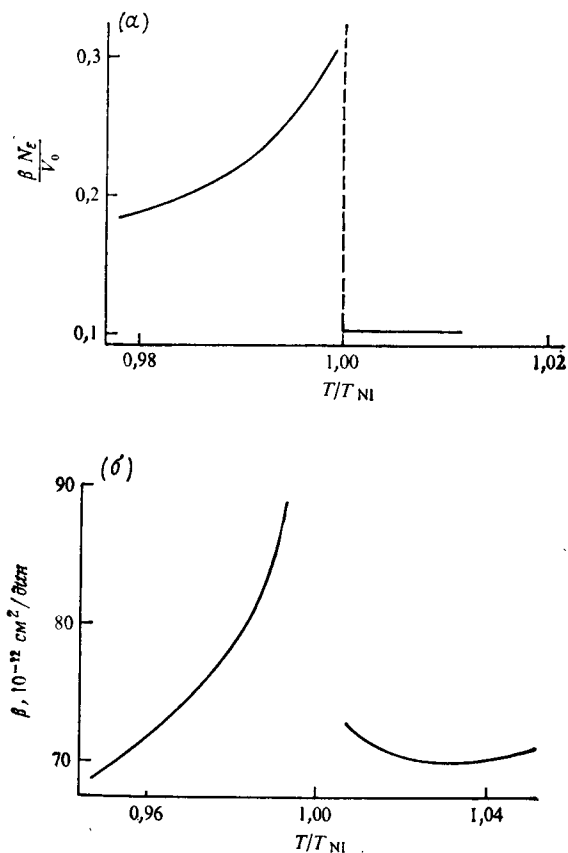


Рис. 2.1.11. Коэффициент изотермической сжимаемости в нематической и изотропной фазах: *a* — теоретически рассчитанный вклад, связанный с уменьшением упорядоченности для $\nu = 1,15$; *b* — экспериментальные данные для ПАА [20].

2.1.3. Мезоморфизм, вызванный давлением

Теоретические фазовые диаграммы для двух типичных значений ν представлены на рис. 2.1.12. Ориентационный барьер на рис. 2.1.12, *a* достаточно велик, чтобы нематическая фаза появлялась при давлении, равном нулю. Когда давление повышают, увеличиваются обе температуры: как температура перехода твердая фаза — нематик, так и температура перехода нематик — изотропная фаза, причем dT/dp , наклон прямой, в последнем случае оказывается большим, что соответствует экспериментальным данным (рис. 2.1.13). Конечно, такое поведение

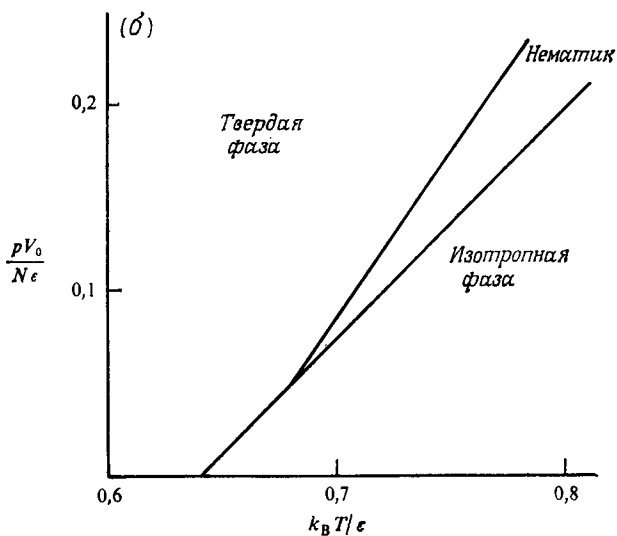
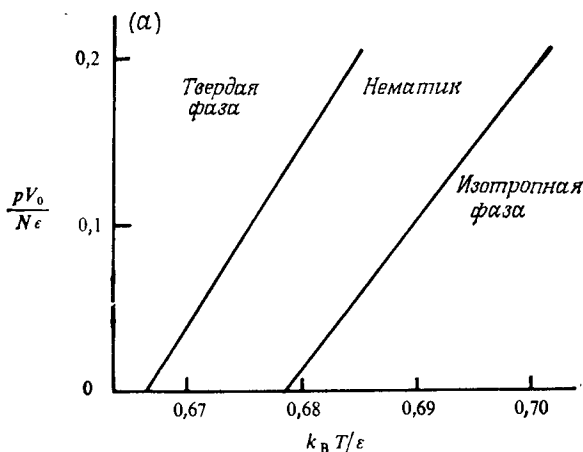


Рис. 2.1.12. Теоретическая зависимость температур перехода от давления:
 а) $\nu = 1,15$; б) $\nu = 0,95$.

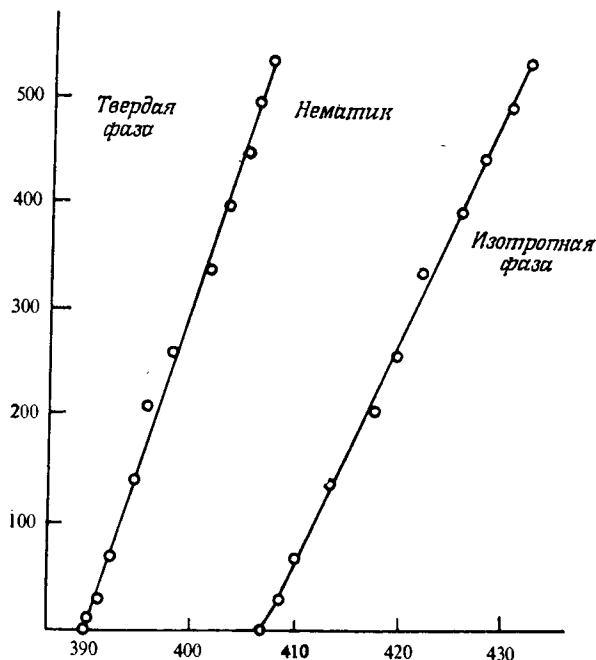


Рис. 2.1.13. Экспериментальная фазовая диаграмма для ПАА (по работе [22]).

также следует ожидать исходя из уравнения Клаузиуса — Клапейрона. На рис. 2.1.12, б представлен более интересный случай. Здесь v чуть ниже критического значения, для которого нематическая фаза существует при нулевом давлении. Когда давление повышают, сначала получают один переход, а именно плавление «твердая фаза — жидкий кристалл», но при более высоких давлениях имеет место ветвление и существуют два перехода. Точка ветвления представляет собой *тройную точку* «твердая фаза — нематик — изотропная жидкость».

Эксперименты, проведенные для первых двух гомологов ряда *n*-*n*-алкоксибензойных кислот, привели к подтверждению этого предсказания [22]. Эти два соединения, метокси- и этоксибензойная кислоты, не образуют жидкие кристаллы при атмосферном давлении, тогда как пропоксibenзойная кислота и высшие гомологи образуют как минимум одну жидкокристаллическую фазу. При повышении давления оба соединения дают мезофазы, вначале нематическую, а затем, при более высоких давлениях, также и смектическую фазу (рис. 2.1.14). (Смектическая фаза не включена в рамки теории в ее нынешнем виде. Для того потребовалось бы ввести в рассмотрение еще один па-

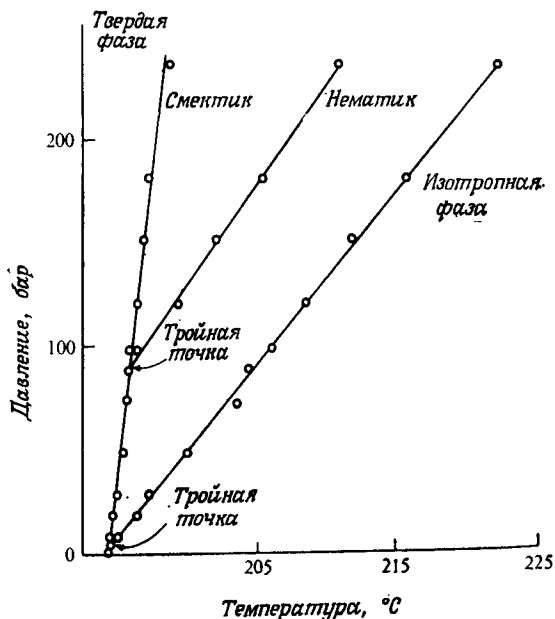


Рис. 2.1.14. Экспериментальная фазовая диаграмма для *n*-этоксibenзойной кислоты. Показаны тройные точки: твердый кристалл — нематик — изотропная жидкость и твердый кристалл — смектик — нематик [22].

раметр порядка, а именно параметр упорядоченности в слои (см. гл. 5.) Переходы были зарегистрированы дифференциальным термическим анализом, а мезофазы идентифицировали с помощью микроскопа при использовании оптической кюветы рассчитанной на высокие давления (фото 5). В этих исследованиях впервые было установлено существование тройных точек «твердая фаза — нематик — изотропная фаза» и «твердая фаза — смектик — нематик» в однокомпонентных системах.

2.2. Фазовый переход в жидкости из жестких стержней

Мы уже подчеркивали, что асимметрия молекул является важным фактором при оценке способности вещества к образованию жидкокристаллической фазы. Рассмотрим жидкость, состоящую из длинных тонких стержней, между которыми не действуют никакие силы, за исключением тех, которые предотвращают их взаимное проникновение. При достаточно малой плотности стержни могут принимать всевозможные ориентации и жидкость будет изотропной. По мере того как плотность



Фото 5. Мезофазы, полученные под давлением в *n*-этоксibenзойной кислоте: *a* — шпирен-текстура нематика; *б* — конфокальная текстура и палочки в смектической фазе [22].

увеличивается, стержням становится все труднее ориентироваться в произвольных направлениях, и интуитивно можно ожидать, что жидкость будет претерпевать переход в более упорядоченную анизотропную фазу с осевой симметрией. То, что так и происходит на самом деле, было впервые доказано Онсагером [23]. С тех пор уже были предложены другие теории жестких стержней, которые мы кратко упомянем в конце этого раздела, однако подход Онсагера, основанный на точном разложении свободной энергии в ряд по степеням плотности, все еще, по-видимому, является наиболее удовлетворительным. Правда, математический анализ, фигурирующий в этой теории, довольно сложен — даже в низшем порядке он приводит к нелинейному интегральному уравнению. Если отбросить все члены ряда, за исключением линейного, как это сделал Онсагер, то оказы-

вается, что теория удовлетворительно описывает только очень длинные стержни, а не короткие. Однако попытки оценить коэффициенты разложения для членов степени выше первой пока оказывались безуспешными из-за трудностей расчета.

Цванциг [24] предложил упрощенный вариант теории Онсагера, который позволяет рассчитать вириальные коэффициенты значительно более высокого порядка. Упрощение состоит в следующих предположениях: 1) стержни могут ориентироваться только в дискретных направлениях вдоль трех взаимно перпендикулярных осей, тогда как по первоначальной теории они могут быть ориентированы в любом направлении; 2) отношение длины стержней к их ширине очень велико (стремится к бесконечности). Хотя эти допущения, может быть, слишком ради-

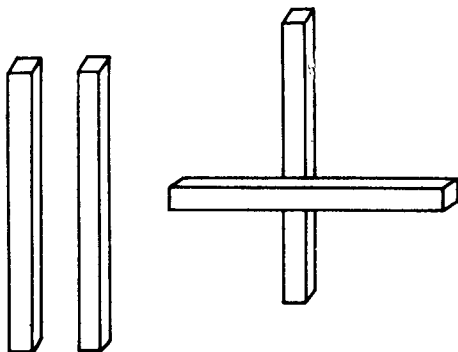


Рис. 2.2.1. Перекрытие стержней при параллельной и перпендикулярной конфигурациях.

кальны, особенно когда речь идет о реальных жидкокристаллических системах [25], тем не менее модель все же вполне пригодна для иллюстрации сущности метода Онсагера и может оказаться полезной как отправная точка для возможных обобщений и применений общей теории.

В модели Цванцига стержни представляют собой прямоугольные параллелепипеды длиной l и с площадью квадратного поперечного сечения d^2 . Считая, что потенциальная энергия взаимодействия N таких жестких стержней равна сумме потенциалов парного взаимодействия, мы можем записать

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N U_{ij}, \quad (2.2.1)$$

где U_{ij} равна ∞ , если молекулы с индексом i и j перекрываются, и нулю в противном случае. Перекрытие может происходить или при параллельной, или при перпендикулярной

конфигурациях пары, как показано на рис. 2.2.1. Пусть радиус-вектор j -го стержня будет \mathbf{R}_j , а ориентация стержня задается с помощью \mathbf{u}_j , при этом набор всех радиус-векторов обозначим кратко через \mathbf{R} , а набор всех ориентаций — через \mathbf{u} . Конфигурационный интеграл для системы N стержней в объеме V может быть выражен следующим образом:

$$Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \frac{1}{3^N} \sum_{\mathbf{u}} \int d\mathbf{R} \exp(-U_N/k_B T),$$

где $N!$ учитывает неразличимость частиц, а 3^N равно общему числу состояний ориентации. Потенциальная энергия системы зависит от наборов \mathbf{R} и \mathbf{u} . Поскольку конфигурационное пространство, доступное каждой молекуле, равно V , то выполняется

$$\int d\mathbf{R} \exp(-U_N/k_B T) = V^N \exp(-\varphi_N(\mathbf{u})/k_B T),$$

где новая функция φ_N зависит только от ориентаций. Таким образом,

$$Q_N = \frac{V^N}{N! 3^N} \sum_{i_1=1}^3 \cdots \sum_{i_N=1}^3 \exp[-\varphi_N\{u_1(i_1) \cdots u_N(i_N)\}/k_B T].$$

Для любой данной конфигурации системы существует $N(1)$ молекул, которые имеют направление вектора $\mathbf{u}(1)$, $N(2)$ молекул с направлением вдоль $\mathbf{u}(2)$, $N(3)$ молекул с направлением вдоль $\mathbf{u}(3)$. Следовательно, φ_N становится функцией чисел заполнения в трех разрешенных направлениях, т. е.

$$\varphi_N = \varphi_N(N(1), N(2), N(3)).$$

Поскольку молекулы тождественны, потребуем, чтобы для любого данного набора чисел заполнения $N(1)$, $N(2)$ и $N(3)$ существовало $N!/N(1)!N(2)!N(3)!$ эквивалентных конфигураций, так что

$$Q_N = \frac{V^N}{N! 3^N} \sum_{N(1)=0}^N \sum_{N(2)=0}^N \sum_{N(3)=0}^N \frac{N! \exp(-\varphi_N/k_B T)}{N(1)! N(2)! N(3)!},$$

где $N(1) + N(2) + N(3) = N$. Обозначив

$$t(N(1), N(2), N(3)) = \frac{V^N}{3^N} \frac{\exp(-\varphi_N/k_B T)}{N(1)! N(2)! N(3)!},$$

мы получим

$$Q_N = \sum_{N(1)=0}^N \sum_{N(2)=0}^N \sum_{N(3)=0}^N t(N(1), N(2), N(3)). \quad (2.2.2)$$

Для вычисления этого конфигурационного интеграла воспользуемся «методом максимального члена», известным из статистической механики [26]. Кратко поясним сущность метода: поскольку в пределе при $N \rightarrow \infty$ $V \rightarrow \infty$, но одновременно выполняется $N/V = \rho = \text{const}$, то Q_N может быть аппроксимирован наибольшим членом суммы $t_{\text{макс}}$. Тем самым задача сводится к нахождению значения t , которое максимально относительно чисел заполнения. Используя приближение Стирлинга и вводя мольную долю $x_\alpha = N(\alpha)/N$ различных компонентов, получаем

$$N^{-1} \ln t = 1 - \ln \rho - \ln 3 - \sum_{\alpha=1}^3 x_\alpha \ln x_\alpha - (\Phi_N/Nk_B T), \quad (2.2.3)$$

при этом должно выполняться условие

$$\sum_{\alpha=1}^3 x_\alpha = 1.$$

Для дальнейшего нам понадобится знать, как зависит функция Φ_N от плотности. Это можно выяснить, обратившись к вириальному разложению. Далее, молекулы, имеющие различную ориентацию, можно считать принадлежащими к разным видам, поэтому в сущности мы получаем многокомпонентную систему. Вириальное разложение свободной энергии смеси газов по возрастающим степеням плотности хорошо известно [27]: для нашей цели мы применим его в виде

$$-\frac{\Phi_N}{Nk_B T} = \sum_{N(1)} \sum_{N(2)} \sum_{N(3)} B(N(1), N(2), N(3)) \prod_{\alpha=1}^3 (x_\alpha)^{N(\alpha)} \rho^{\sum N(\alpha)-1}, \quad (2.2.4)$$

где вириальный коэффициент $B(N(1), N(2), N(3))$ определен как

$$B(N(1), N(2), N(3)) = \frac{1}{VN(1)!N(2)!N(3)!} \int \sum \prod f.$$

Здесь f — функция Майера

$$f_{ij} = \exp(-U_{ij}/k_B T) - 1.$$

Она равна -1 , если i и j перекрываются, и равна 0 в противном случае. Выражение $\int \sum \prod f$ есть обычное сокращенное обозначение, принятое в кластерной теории неидеальных газов, которое имеет смысл интеграла по всем положениям от суммы произведения функций Майера, взятой по всем неприводимым группам (или графам), включающим $N(1)$ молекул вида 1, $N(2)$ молекул вида 2 и $N(3)$ молекул вида 3.

Максимальное значение t получается из условия

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} (N^{-1} \ln t) = 0, \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

Конфигурационная свободная энергия системы имеет вид

$$F = -k_B T \ln Q_N,$$

а давление определяется выражением

$$\frac{P}{Nk_B T} = \frac{\partial}{\partial V} (N^{-1} \ln t_{\text{макс}})_T. \quad (2.2.5)$$

Таким образом, определив $t_{\text{макс}}$, мы можем выразить давление как функцию плотности.

Расчет вириальных коэффициентов. Теперь станет очевидным то упрощение, которое достигается, когда мы ограничиваемся рассмотрением трех дискретных ориентаций стержней. Стержни должны перекрываться только именно в этих трех направлениях, и тогда групповые интегралы по трем измерениям могут быть представлены в виде произведения групповых интегралов по одному измерению. Рассмотрим, например, второй вириальный коэффициент для параллельных стержней. По определению

$$B(2, 0, 0) = \frac{1}{V(2!0!0!)} \int d^3 R_1 \int d^3 R_2 f_{12}(2, 0, 0).$$

Первый интеграл по объему вычисляется непосредственно, так что

$$B(2, 0, 0) = \frac{1}{2} \int d^3 R_2 f_{12}(2, 0, 0).$$

Заметим, что функция Майера f_{12} равна нулю всюду, кроме интервала от $-l$ до l в направлении x и интервалов от $-d$ до d в двух других направлениях. В интервале, где f не равна нулю, она принимает значение -1 . Следовательно,

$$B(2, 0, 0) = -4ld^2.$$

Аналогично второй вириальный коэффициент для двух стержней в ортогональной конфигурации

$$\begin{aligned} B(1, 1, 0) &= \frac{1}{V(1!1!0!)} \int d^3 R_1 \int d^3 R_2 f_{12}(1, 1, 0) = \\ &= \int_{-(l+d)/2}^{(l+d)/2} \int_{-(l+d)/2}^{(l+d)/2} \int_{-d}^d d^3 R_2 = -2d(l+d)^2. \end{aligned}$$

Если стержни очень длинные и очень тонкие ($l \gg d$),

$$B(1, 1, 0) \simeq -2l^2 d [1 + 2(d/l)],$$

$$B(2, 0, 0) \simeq -4l^2 d (d/l).$$

Таким образом, вириальный коэффициент для параллельной конфигурации меньше, чем для ортогональной, на множитель порядка d/l . Вириальные коэффициенты более высокого порядка обнаруживают то же поведение. Для упрощения вычислений Цванциг пренебрег всеми членами порядка d/l , т. е. ограничился пределом $l \rightarrow \infty$, $d \rightarrow 0$, $l^2 d = \text{const}$, и тем самым значительно уменьшил число рассматриваемых коэффициентов. Легко проверить, что остаются только коэффициенты типа $B(m, n, 0)$, $B(0, m, n)$ и $B(m, 0, n)$ и вследствие симметрии $B(m, 0, n) = B(n, 0, m) = B(0, m, n) = B(0, n, m)$.

Теперь выберем ось z ($i = 3$) в качестве преимущественного направления. По условию симметрии число молекул в направлении x и y одинаково, так что мольные доли по трем направлениям могут быть выражены как функции одного-единственного параметра порядка x :

$$\begin{aligned}x_1 &= x, \\x_2 &= x, \\x_3 &= 1 - 2x.\end{aligned}$$

Итак, (2.2.4) приводится к виду

$$-\frac{\Phi_N}{Nk_B T} = \sum_m \sum_n B(m, n, 0) \rho^{m+n-1} \times \\ \times [x^{m+n} + x^m (1-2x)^n + x^n (1-2x)^m]. \quad (2.2.6)$$

Тогда мольная доля определена следующим образом:

$$\frac{d}{dx} (N^{-1} \ln t) = 0,$$

т. е.

$$2 \ln \left(\frac{x}{1-2x} \right) = \frac{d}{dx} (-\Phi_N / Nk_B T). \quad (2.2.7)$$

Например, во втором вириальном приближении это дает

$$\ln \left(\frac{x}{1-2x} \right) = -(2-6x).$$

Решение $x = 1/3$, соответствующее изотропному распределению, тривиально удовлетворяет уравнению (2.2.7) при всех значениях плотности и в любом приближении. Ниже некоторого критического значения плотности уравнение (2.2.7) имеет только один корень, соответствующий изотропному решению. Выше этого значения плотности появляются два новых корня; один корень, который соответствует низкому значению x , дает $t_{\text{макс}}$, а другой отбрасываем. Пользуясь (2.2.5), можно далее вычислить давление как функцию плотности или объема. Переход, предсказываемый теорией Онсагера во втором вириальном

приближении, подтверждается этой моделью, даже когда в рассмотрение включены все вириальные коэффициенты вплоть до седьмого, однако свойства анизотропной фазы довольно чувствительно зависят от порядка использованного приближения. На рис. 2.2.2 приведена изотерма, полученная в шестом приближении, и видно, что кривая имеет вид, характерный для перехода первого рода.

Анализ модели Цванцига, проведенный с применением аппроксимант Паде Раннелсом и Колвином [28], показал, что характер перехода устойчив в отношении возрастания порядка

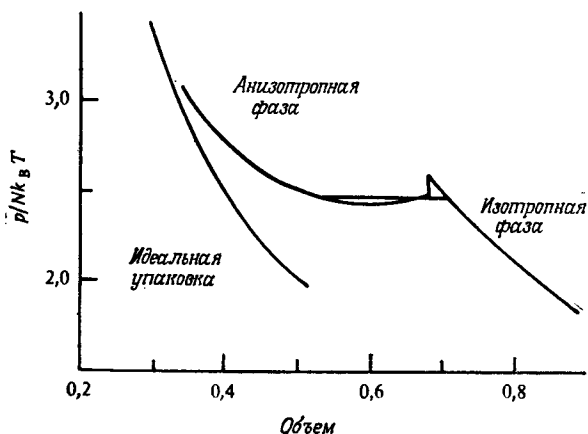


Рис. 2.2.2. Теоретическая изотерма, построенная на основе модели Цванцига в шестом приближении. Показан переход первого рода нематик — изотропная фаза (Цванциг [24]).

приближения. Однако при возрастании числа дискретных ориентаций модель в пределе не переходит в модель Онсагера, и Стрейли [25] сделал вывод о том, что она неадекватно представляет реальные жидкокристаллические системы.

Другие теории жестких стержней. Другие статистические теории жидкостей, состоящих из жестких стержней, можно разделить на две группы: решеточную модель и метод «подобной частицы». Стрейли [29] критически проанализировал эти различные подходы и сделал вывод, что для достаточно длинных стержней все они эквивалентны теории Онсагера, тогда как для коротких стержней ни одну из теорий, в том числе теорию Онсагера, нельзя считать строгой. Однако в более современной формулировке подход с применением теории подобия, предлагаемый Коттер [30], кажется вполне перспективным в том отношении, что его можно применять даже к коротким стержням.

Решеточную модель впервые предложил Флори [31] и с некоторыми изменениями ее обсуждали Ди Марцио [32] и Олбен [33]. В простейшем варианте модели пространство представлено простой кубической решеткой, состоящей из ячеек. Стержень длиной L эквивалентен ряду L заполненных ячеек, простирающемуся вдоль одной из осей куба. Пусть имеется M ячеек и N стержней, а α_i — доля стержней, ориентированных в i -м направлении. В случае жестких стержней два сегмента стержня не могут одновременно занимать одну и ту же ячейку. Наша цель — найти распределение ориентаций α и плотность N/M , соответствующие состоянию с минимальной свободной энергией Гиббса при данных давлении и температуре в пределе очень больших N и M . Поскольку между отдельными положениями в решетке нет взаимодействия, свободную энергию Гиббса можно выразить через конфигурационную энтропию. Распределение, которое приводит к максимуму энтропии, изотропно или анизотропно в большей или меньшей степени в зависимости от плотности, причем при более высокой плотности становятся предпочтительными состояния с более высоким порядком. Наиболее подробные расчеты на основе этой модели проделал Олбен [33], который в числе прочих характеристик вычислил коэффициенты расширения, сжатия и удельную теплоемкость. Эти величины не обнаруживают предпереходных особенностей поведения в упорядоченной фазе. Однако, если член Ван-дер-Ваальса, описывающий притяжение, добавить к потенциальной энергии жесткого стержня, обнаруживаются заметно выраженные предпереходные явления, которые качественно согласуются с экспериментом. Существуют все же некоторые количественные различия, которые Олбен приписал тому, что во внимание не был принят ближний порядок.

Метод подобной частицы был введен Рейсом, Фришем и Лебовицем [34] в их теории твердых сфер. Он дает возможность выводить приближенные выражения для химического потенциала и давления жидкости путем рассмотрения обратимой работы, которую нужно затратить, чтобы поместить подобную частицу (т. е. частицу «растворенного вещества», которая в определенном масштабе представляет собой копию частиц «растворителя») в произвольную точку жидкости. Метод был впервые применен к жестким стержням Коттер и Мартайром [35], которые предположили, что ориентация ограничена (как в модели Цванцига); затем метод был распространен Лэшером [36] на случаи произвольной ориентации. Сравнительно недавно Коттер [30] более строго изложила теорию. Вычисленные по теории параметры перехода и свойства анизотропной фазы для системы жестких сфероцилиндров, т. е. цилиндров, оканчивающихся с обеих сторон полусферами, качественно

согласуются с результатами расчетов по решеточной теории. Примечательная особенность теории Коттер состоит в том, что для очень длинных стержней она переходит в теорию Онсагера, а в другом крайнем случае, когда отношение длины стержня к ширине равно единице, — она эквивалентна теории для жестких сфер Рейсса и др. Это означает, что подход Коттер вполне может дать удовлетворительные результаты для коротких стержней.

Модели жестких стержней были применены для исследования следующих вопросов.

а. Эффект формы молекулы (цилиндры, плоские сфероиды, вытяженные сфероиды [37], диски [38] и т. д.). Вопрос о мезофазах в системах дископодобных частиц очень важен. Расчеты Раннелса и Колвина [38] показывают, что в принципе в таких системах возможен переход изотропная фаза — нематик. До сих пор единственным экспериментальным свидетельством образования мезофазы дископодобными молекулами была работа Брукса и Тейлора [39]. Они обнаружили, что при карбонизации графитизируемых органических веществ образуются капли, имеющие высокую степень молекулярного порядка, причем плоские ароматические группы упакованы параллельно. Их оптические текстуры отчасти похожи на текстуры обычных нематических жидких кристаллов.

б. Влияние гибкости молекул на изменение плотности в области перехода [40]. Общая особенность всех теорий, разработанных для жестких частиц, состоит в том, что изменение плотности в области перехода изотропная фаза — нематик значительно больше, чем у реальных систем. Вулф и Де Рокко [40] показали, что это расхождение теории и эксперимента можно объяснить, хотя бы частично, если приписать стержням некоторую гибкость. С этой целью авторы предположили, что стержни состоят из l сегментов, соединенных $l-1$ связями, и связи могут располагаться по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Молекула теперь может находиться в нескольких изогнутых конфигурациях, так что выигрыш в упаковке при переходе в упорядоченную фазу оказывается совсем малым, и скачок плотности соответственно падает.

в. Вклад алкильной концевой цепи молекулы при рассмотрении стержней с полужесткими хвостами [41] (см. разд. 2.3.4).

г. Свойства смесей (стержни и пластинки [42], стержни и кубы [43] и т. д.).

Дальнейшее развитие статистической механики жидкостей из жестких стержней, особенно машинные эксперименты на идеализированных системах, представляет значительный интерес, поскольку они должны дать на микроскопическом уровне

такое обилие результатов, какое уже дали системы твердых сфер для выяснения динамических свойств простых жидкостей [44].

2.3. Теория Майера — Заупе и ее приложения

Существует подход, который оказался исключительно полезным при развитии теории спонтанного дальнего ориентационного порядка и связанных с ним свойств нематической фазы, — это метод молекулярного поля, почти не отличающийся от метода Вейсса для ферромагнетизма. Считается, что каждая молекула, находясь в среднем ориентирующем поле, которое появляется за счет соседних молекул, другим способом никак не связана со своими соседями. Первую теорию молекулярного поля для нематического состояния предложил в 1916 г. Борн [45], который рассматривал среду как набор постоянных электрических диполей и показал возможность перехода изотропной фазы в анизотропную при понижении температуры. Хотя этот результат важен в качественном отношении, нам не стоит обсуждать именно эту теорию, так как сейчас точно установлено, что наличие постоянных дипольных моментов не необходимо для появления жидкокристаллической фазы [см. (1.2.3)]. Более того, теория Борна предсказывает, что упорядоченная фаза должна быть сегнетоэлектрической, чего на самом деле нет даже тогда, когда молекулы полярны. Наиболее широко используется основанный на приближении молекулярного поля подход Майера и Заупе [46].

2.3.1. Определение дальнего ориентационного порядка

Начнем с определения параметра ориентационного дальнего порядка в нематической фазе. Положим, что жидкий кристалл состоит из стержнеобразных молекул, в которых функция распределения осесимметрична относительно оси преимущественной ориентации \mathbf{n} , а кроме того, направления \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ полностью эквивалентны, т. е. ось преимущественной ориентации неполярна. При условии соблюдения этих двух свойств симметрии и в предположении осевой симметрии стержней проще всего определить степень порядка с помощью параметра s , впервые введенного Цветковым [47],

$$s = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (2.3.1)$$

где θ — угол, который длинная ось молекулы составляет с \mathbf{n} , а угловые скобки означают среднее статистическое. При идеальной параллельной ориентации $s = 1$, тогда как при беспоря-

дочной ориентации $s = 0$. В нематической фазе s принимает промежуточное значение, которое сильно зависит от температуры.

Параметр порядка может быть непосредственно связан с некоторыми экспериментально определяемыми величинами, например с анизотропией диамагнитной восприимчивости жидкого кристалла [48]. Выберем в пространстве неподвижную декартову систему координат x, y, z , причем пусть z параллельна \mathbf{n} . Если η_1 и η_2 — главные значения тензора диамагнитной восприимчивости молекулы, отнесенные к ее главным осям, то средняя z -компонента восприимчивости на единицу объема нематической фазы, очевидно, будет

$$\chi_z = n [\eta_1 (\cos^2 \theta) + \eta_2 (\sin^2 \theta)] = n \left[\bar{\eta}_1 + \frac{2}{3} (\eta_1 - \eta_2) s \right], \quad (2.3.2)$$

где $\bar{\eta} = 1/3 (\eta_1 + 2\eta_2)$, а n — число молекул в единице объема. Аналогично

$$\chi_x = \chi_y = n \left[\bar{\eta} - \frac{1}{3} (\eta_1 - \eta_2) s \right]. \quad (2.3.3)$$

Следовательно,

$$s = (\chi_z - \chi_x) / n (\eta_1 - \eta_2), \quad (2.3.4)$$

где η_1 и η_2 могут быть получены из восприимчивостей твердого кристалла, если известно его строение. Таким образом, измерение χ_z , χ_x или анизотропии $\chi_z - \chi_x$ в нематической фазе дает абсолютную величину s . Подобным же образом s может быть связано с оптической анизотропией (двулучепреломлением [49] и линейным дихроизмом [48]), хотя, как хорошо известно, в этом случае существует определенная трудность, связанная с тем, что нет точных способов введения поправок на эффекты поляризованного поля в среде. Были предложены приближенные методы [48, 50], которые, как оказалось, дают удовлетворительные результаты [19, 51, 52].

Другое важное средство для исследования молекулярного порядка — ЯМР спектроскопия [53, 54]. В основу метода положено, что если в молекуле имеется пара протонов, то каждый спин взаимодействует с внешним магнитным полем \mathbf{H} , так же как и с полем диполей, образованных спинами соседних ядер. Последнее обстоятельство приводит к малым возмущениям собственных состояний гамильтониана в эффекте Зеемана, вследствие чего сигнал в спектре появляется в виде дублета.

Можно легко понять, что разделение компонентов дублета пропорционально $(3 \cos^2 \theta - 1) / r_{ij}^3$, где θ — угол между направлением поля \mathbf{H} и вектором, соединяющим протоны, r_{ij} . В изотропной фазе r_{ij} может принимать всевозможные ориентации относительно поля \mathbf{H} и $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ исчезает, но в нематиче-

ской фазе существует расщепление, которое является мерой параметра порядка s . Анализируемые соображения не столь очевидны в случае сложных молекул, для которых требуются точные сведения о межпротонных расстояниях и углах. Квадратное расщепление в ЯМР спектре изотопа ^{14}N [55] или дейтерия [56] также применялось для исследования молекулярного порядка. Среди других методов известна ЯМР спектроскопия [57] или ЭПР спектроскопия геометрически анизотропных молекул, ориентированных в нематических растворителях. Мы здесь не будем обсуждать эти методы, поскольку существует

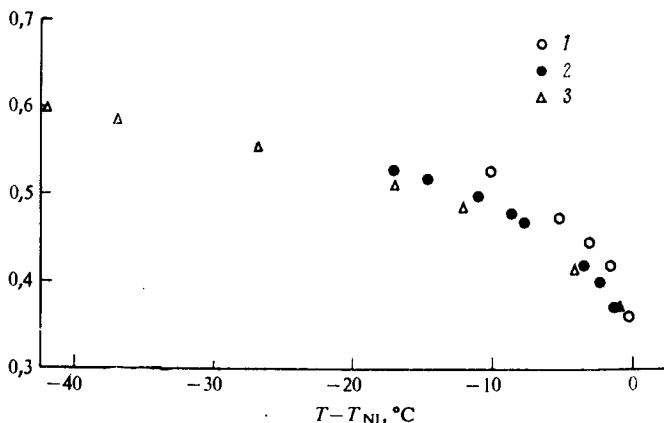


Рис. 2.3.1. Температурный ход ориентированного параметра дальнего порядка s в ПАА: 1 — по данным ЯМР спектроскопии (Мак-Колл и Ши [65]); 2 — по данным измерения анизотропии диамагнитной восприимчивости (Гаспару, Регайа и Прост [66]); 3 — по данным измерения показателей преломления (Чандрасекар и Мадхусудана [64]).

несколько превосходных обзоров, посвященных этому специально [59—64]. На рис. 2.3.1 мы представим результаты выполненных недавно работ, где параметры порядка в ПАА определены тремя различными методами.

ЯМР и диэлектрические измерения (см. разд. 2.3.5) показывают, что существует довольно значительная свобода вращения молекул вокруг их длинных осей. Тем не менее в общем случае нет оснований утверждать, что молекулы обладают осевой симметрией, — это может иногда привести к ошибкам в определении s [67]. Для молекулы произвольной формы соотношение (2.3.1) может быть записано в обобщенном виде [68]

$$s_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \beta \langle 3i_{\alpha j} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \rangle, \quad (2.3.5)$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$ — индексы, присвоенные осям координат; $i, j = x', y', z'$ — индексы, присвоенные главным осям молекулы; i_α, j_β — обозначения проекций единичных векторов \mathbf{i} и \mathbf{j} на направления α, β , а $\delta_{\alpha\beta}, \delta_{ij}$ — дельта-символы Кронекера. Оператор $s_{ij}^{\alpha\beta}$ является симметричным по i, j и α, β . Он является также тензором, имеющим нулевой след по любой паре индексов, т. е.

$$s_{ij}^{\alpha\alpha} - s_{ii}^{\alpha\beta} = 0,$$

где повторение индекса означает операцию обычного суммирования. Обобщение (2.3.2) и (2.3.3) приводит к соотношению

$$\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \chi_{\gamma\gamma} = n \eta_{ij} s_{ij}^{\alpha\beta},$$

где η_{ij} — тензор молекулярной магнитной восприимчивости, который в принципе может быть определен на основе данных, полученных при исследовании кристалла. Здесь $s_{ij}^{\alpha\beta}$ есть квадратная матрица 3×3 элементов. После преобразования матрицы к диагональной форме получим

$$s_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} s_{11} & 0 & 0 \\ 0 & s_{22} & 0 \\ 0 & 0 & -(s_{11} + s_{22}) \end{bmatrix}.$$

Для случая одноосного нематика $s_{11} = s_{22}$.

Если молекула гибкая, то требуется больше параметров, чтобы определить степень упорядоченности различных ее участков [63]. Однако при обсуждении теории нематического состояния мы не будем принимать во внимание все эти детали и будем считать молекулы осесимметричными стержнями.

2.3.2. Приближение среднего поля

Считаем, что на каждую молекулу действует среднее внутреннее поле, которое не зависит от каких-либо локальных вариаций или от ближнего порядка. Согласно симметрии структуры, а именно осевой симметрии распределения относительно направления преимущественной ориентации и отсутствию полярности, мы можем постулировать, что ориентационная энергия молекулы

$$u_i \sim \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_i - 1) s,$$

где θ_i — угол, который образует длинная ось молекулы с направлением преимущественной ориентации, а s задается соотношением (2.3.1).

Разработка теории не требует задания точного вида межмолекулярных сил. Однако первоначально Майер и Заупе [46] предположили, что причиной устойчивости нематической фазы является диполь-дипольная составляющая анизотропных дисперсионных сил. Выражение для энергии во втором приближении теории возмущений при кулоновском взаимодействии двух молекул (молекулы 1 и молекулы 2) имеет вид

$$W_{00} = \frac{1}{R^6} \sum_{\mu\nu \neq 00} \frac{1}{E_{\mu\nu} - E_{00}} \left| \sum_{X, Y, Z} \left[\left(3 \frac{X^2}{R^2} - 1 \right) x_{0\mu}^{(1)} x_{0\nu}^{(2)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{R^2} XY (y_{01}^{(1)} x_{0\nu}^{(2)} + x_{0\mu}^{(1)} y_{0\nu}^{(2)}) \right] \right|^2, \quad (2.3.6)$$

где $x_{0\mu}^{(1)}$, $x_{0\nu}^{(2)}$ — матричные элементы дипольного момента квантового перехода, определяемые выражениями

$$x_{0\mu}^{(1)} = \sum_i \int \psi_0^{(1)*} e_i^{(1)} x_i^{(1)} \psi_\mu^{(1)} d\tau^{(1)}, \\ x_{0\nu}^{(2)} = \sum_k \int \psi_0^{(2)*} e_k^{(2)} x_k^{(2)} \psi_\nu^{(2)} d\tau^{(2)} \text{ и т. д.,}$$

$\psi_\mu^{(1)}$, $\psi_\nu^{(2)}$ и E_μ , E_ν — соответственно собственные функции и собственные значения невозмущенных молекул, отвечающие состояниям μ и ν , $E_{\mu\nu} = E_\mu + E_\nu$, $e_i^{(1)}$, $x_i^{(1)} y_i^{(1)} z_i^{(1)}$ — заряды и их координаты в первой молекуле, измеряемые в системе координат, которая фиксирована в пространстве, с началом координат в центре масс молекулы 1; $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ — положение центра масс молекулы 2; $e_k^{(2)}$, $x_k^{(2)} y_k^{(2)} z_k^{(2)}$ — заряды и их координаты в молекуле 2, измеренные в системе координат, которая получена из описанной выше переносом начала координат в точку с координатами XYZ (преобразованием трансляции). Вторичное суммирование в (2.3.6) производится по членам, содержащим x , y и z при их циклической перестановке.

Считаем вращательные движения молекул не зависящими от их поступательного движения. Пусть $\xi^{(1)} \eta^{(1)} \zeta^{(1)}$ и $\xi^{(2)} \eta^{(2)} \zeta^{(2)}$ — молекулярные системы координат, имеющие начала в центрах масс, а ζ совпадает с длинной осью каждой молекулы. Зададим углы Эйлера следующим образом: θ — угол между осью z и ζ ; Θ — угол между ξ и нормалью к плоскости $z\zeta$, а Θ' — угол между осью x и нормалью к плоскости $z\zeta$. Компоненты матричных элементов перехода

$$\xi_{0\mu} = \sum_i \int \varphi_0^{(1)*} e_i^{(1)} \xi_i^{(1)} \varphi_\mu^{(1)} d\tau \text{ и т. д.,}$$

где φ — собственная функция в системе координат $\xi\eta\zeta$. Теперь предположим, что нематическая среда обладает осевой

симметрией относительно z , так что все значения Θ равновероятны, и далее, что молекулы свободно вращаются вокруг ζ , т. е. все значения Θ также равновероятны. Положим $\langle \cos \theta^{(1)} \cos \theta^{(2)} \rangle = 0$, т. е. считаем, что молекулы с $\theta = 0$ и $\theta = \pi$ неразличимы, а также, что межмолекулярные радиус-векторы распределены сферически-симметрично. Зависящую от ориентации часть потенциальной энергии i -й молекулы в приближении среднего поля можно записать в виде

$$u_i = -\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_i - 1) \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle \sum_{\mu\nu \neq 00} \frac{\delta_{0\mu} \delta_{0\nu}}{E_{\mu\nu} - E_{00}} \sum_k \frac{M(R_{ik})}{R_{ik}^6}, \quad (2.3.7)$$

где M — функция только межмолекулярного вектора R_{ik} , а

$$\delta_{0\mu} = \frac{1}{3} \left[|\xi_{0\mu}|^2 - \frac{1}{2} (|\xi_{0\mu}|^2 + |\eta_{0\mu}|^2) \right]$$

есть мера анизотропии перехода $0 \rightarrow \mu$. Майер и Заупе выразили (2.3.7) в простой форме

$$u_i = -\frac{A}{V^2} s \left(\frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{2} \right), \quad (2.3.8)$$

где V — молярный объем, а A считается константой, не зависящей от давления, объема и температуры.

Котгер [69] недавно проанализировала постулаты, положенные в основу приближения среднего поля, исходя из общего анализа этой задачи, проделанного ранее Вайдомом. Оказалось, что независимо от природы межмолекулярного парного потенциала необходимо, чтобы u_i была пропорциональна V^{-1} , иначе мы вступим в противоречие с положениями термодинамики. Однако в дальнейшем изложении мы принимаем пропорциональность V^{-2} , как это и было сделано в первой формулировке теории Майера и Заупе.

2.3.3. Оценка параметра порядка

Теперь на основе (2.3.8) можно легко сделать заключение о том, какой дополнительный вклад вносит упорядоченность системы в ее термодинамические свойства по сравнению с неупорядоченной системой. Выражение для внутренней энергии на моль имеет вид

$$U = \frac{N}{2} \frac{\int_0^1 u_i \exp(-u_i/k_B T) d(\cos \theta_i)}{\int_0^1 \exp(-u_i/k_B T) d(\cos \theta_i)} = -\frac{1}{2} N k_B T B s^2, \quad (2.3.9)$$

где $B = A/k_B TV^2$, а N — число Авогадро. Статистический интеграл для одной молекулы равен

$$f_i = \int_0^1 \exp(-u_i/k_B T) d(\cos \theta_i), \quad (2.3.10)$$

так что для энтропии имеем

$$S = -Nk_B \left[\frac{1}{2} Bs(2s+1) - \ln \int_0^1 \exp\left(\frac{3}{2} Bs \cos^2 \theta_i\right) d(\cos \theta_i) \right]. \quad (2.3.11)$$

Свободная энергия Гельмгольца

$$F = U - TS =$$

$$= Nk_B T \left[\frac{1}{2} Bs(s+1) - \ln \int_0^1 \exp\left(\frac{3}{2} Bs \cos^2 \theta_i\right) d(\cos \theta_i) \right]. \quad (2.3.12)$$

Условие равновесия имеет вид

$$\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_{V,T} = 0$$

или

$$\frac{3s \partial \langle \cos^2 \theta_i \rangle}{\partial s} - 3 \langle \cos^2 \theta_i \rangle + 1 = 0.$$

Это уравнение применимо, если выполняется соотношение

$$\langle \cos^2 \theta_i \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle, \quad (2.3.13)$$

которое может быть названо условием *согласования*.

Рассчитанные по (2.3.12) значения F в зависимости от s при различных температурах представлены на рис. 2.3.2. Свободная энергия принимает минимальное значение при таком s , которое удовлетворяет условию согласования (2.3.13). Когда $T < T_{NI}$, существует только один минимум, который соответствует устойчивой упорядоченной фазе. Когда T слегка выше T_{NI} , имеют место два минимума, но минимум при $s = 0$, т. е. для изотропной фазы, является абсолютным минимумом. При $T = T_{NI}$ снова наблюдаются два минимума: один при $s = 0$, другой при $s = s_c$, однако два состояния теперь обладают одинаковой свободной энергией; следовательно, при этой температуре имеет место критический переход без изменения объема, но с резким изменением параметра порядка. Если положить $F = 0$ в точке перехода, получим

$$A/k_B T_{NI} V_c^2 = 4,541, \quad (2.3.14)$$

$$s_c = 0,4292, \quad (2.3.15)$$

где V_c — молярный объем нематической фазы при T_{NI} . Например, для ПАА $T_{NI} = 408$ К, $V_c = 225$ см³, а $A = 13,0$ эрг·см⁶. Строго говоря, в точке перехода нужно приравнять нулю

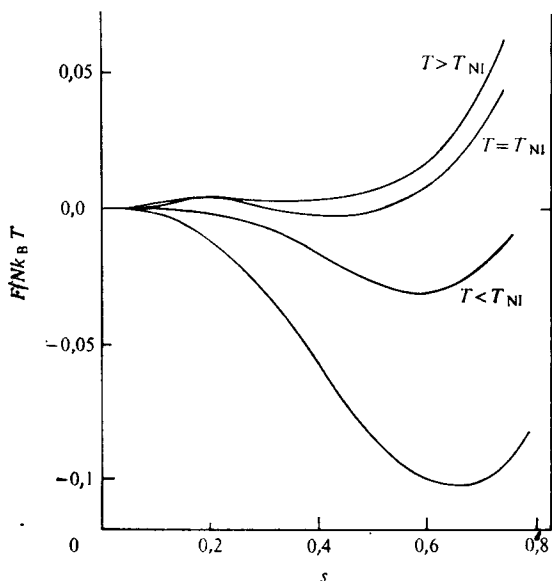


Рис. 2.3.2. Зависимость свободной энергии от параметра порядка, рассчитанная по теории Майера — Заупе, для различных значений $A/k_B T V^2$. Минимумы на кривых соответствуют тем значениям s , которые удовлетворяют условию согласования (2.3.13) [70].

свободную энергию Гиббса $G = U - TS + PV$. Это приводит к следующему выражению для изменения объема при [46, 70]:

$$\Delta V = -2F(\partial F/\partial V)_{T=T_{NI}}$$

или

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{Bs_c^2} \left[2 \ln \int_0^1 \exp\left(\frac{3}{2} Bs_c \cos^2 \theta\right) d(\cos \theta) - Bs_c (s_c + 1) \right], \quad (2.3.16)$$

откуда можно определить s_c , если из эксперимента известна величина ΔV . Однако ΔV обычно так мало (см. табл. 2.1.2), что s_c , полученное этим методом, отличается всего лишь на 1—2% от значения, рассчитанного по (2.3.15). В результате теория предсказывает универсальное значение $s \approx 0,44$ для всех нематических веществ. Хотя это значение находится в удовлетворительном согласии с данными, полученными для ряда соединений, имеются систематические отклонения [51, 59]. Было пред-

ложено ввести в потенциал Майера — Заупе члены более высоких порядков для учета вклада не только чисто диполь-дипольной составляющей энергии дисперсионного взаимодействия [70—72]. Это позволяет провести расчеты для конкретных случаев. Кроме того, в среде возможны флуктуации ориентации, имеющие большую длину волны (см. разд. 3.9), которые приведут к уменьшению эффективного параметра порядка. Это необходимо принять во внимание в теории [61]. Предположение, что молекулу можно считать жестким стержнем, также слишком большое упрощение. Реалистический учет роли гибкой концевой цепи в процессе упорядочения проделал Марцелья [73]; его теорию мы будем обсуждать несколько позже.

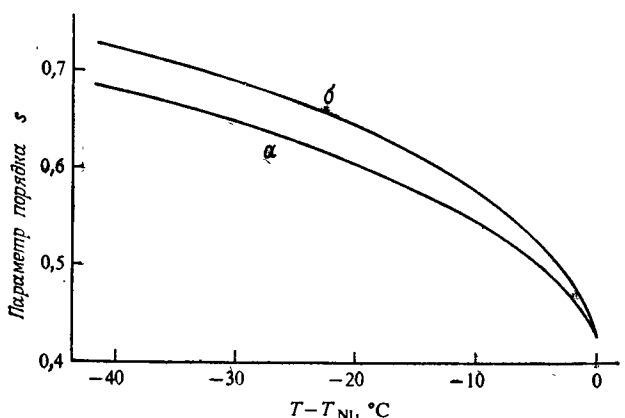


Рис. 2.3.3. Температурная зависимость параметра порядка s по теории Майера — Заупе: а) $u_i \sim V^{-2}$; б) $u_i \sim V^{-4}$.

Экспериментальные данные показывают, что зависимость u_i от объема может отличаться от той, которая определяется по (2.3.8). В общем случае, если $u_i \sim V^{-m}$ (где m — некое число), (2.3.14) переходит в

$$A/k_B T_{NI} V_c^m = 4,541, \quad (2.3.17)$$

но s_c имеет то же значение. Скорость изменения s с температурой не слишком резко зависит от показателя m , так как изобарическое изменение объема с температурой во всей области существования нематика обычно составляет лишь около 1—2% (рис. 2.3.3). Однако точное ее значение становится довольно важным моментом при учете влияния давления на параметр порядка. При исследовании влияния давления на ПАА [65, 74] получены следующие результаты:

$$1, \quad (\partial \ln T / \partial \ln V)_s = -4 \quad (\text{рис. 2.3.4}). \quad (2.3.18)$$

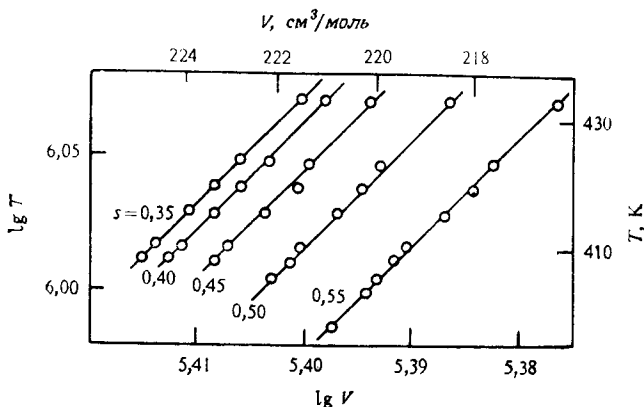


Рис. 2.3.4. Линии постоянного параметра порядка s в зависимости от $\lg V$ и $\lg T$ для ПАА. Наклон линий равен $\partial \lg T / \partial \lg V$ (Мак-Колл и Ши [65]).

2. Температурная область существования нематической фазы при постоянном объеме примерно в 2,5 раза шире, чем при постоянном давлении.

3. Параметр порядка s_c в точке перехода почти полностью не зависит от давления.

Из (2.3.12) и (2.3.13) очевидно, что B должно сохранять постоянное значение при неизменном s . Если необходимо поддерживать B постоянным при изменении T и V , то, как следует из (2.3.18), необходимо, чтобы произведение TV^m оставалось постоянным, или

$$(\partial \ln T / \partial \ln V)_s = -m. \quad (2.3.19)$$

Следовательно, эмпирически для ПАА $m = 4$. Оказывается, при этом значении m результат (2) следует непосредственно из теории; с другой стороны, при $m = 2$ температурная область при постоянном объеме составляет всего лишь 0,74 от экспериментального значения [75]. Отсутствие зависимости s_c от давления, конечно, является прямым следствием (2.3.14) или (2.3.17). Таким образом, при $m = 4$ может быть достигнуто удовлетворительное соответствие с экспериментом. Однако сомнительно, имеет ли это какое-либо теоретическое значение, если помнить о выводе Коттер [69], уже упомянутом ранее, согласно которому m должно быть равно единице независимо от природы межмолекулярного потенциала парного взаимодействия.

Недостаток теории становится очевидным, если мы рассчитаем скрытую теплоту перехода из нематической в изотропную фазу. Легко показать, что теплота перехода выражается в виде

[46, 71]

$$H = T_{N1} [(\alpha/\beta) \Delta V - S(V_c, T_{N1})], \quad (2.3.20)$$

где α и β — соответственно коэффициент теплового расширения и коэффициент изотермической сжимаемости изотропной жидкости при T_{N1} . (Хотя ΔV обычно мало, его вкладом в H пренебречь нельзя, так как H само довольно малоб.) Однако теоретические значения H оказываются гораздо выше, обычно в 2 и 3 раза [71]. Большие расхождения были также обнаружены для удельной теплоемкости c_V и коэффициента изотермической сжимаемости β в нематической фазе. Очевидно, причина такой несостоятельности теории в том, что метод молекулярного поля полностью пренебрегает эффектами ближнего порядка. Простейший способ учесть эти расхождения — предположить, что молекулы образуют малые кластеры, по 2—3 молекулы в каждом, и что потенциал для отдельной частицы (2.3.8) в действительности соответствует потенциалу каждого кластера, а не индивидуальным молекулам [46, 71]. Тогда теория может давать разумные значения для H , c_V и β [71].

2.3.4. Четно-нечетный эффект: расчеты Марцелли

Уже давно известно по результатам химических исследований, что концевые цепи молекул играют значительную роль

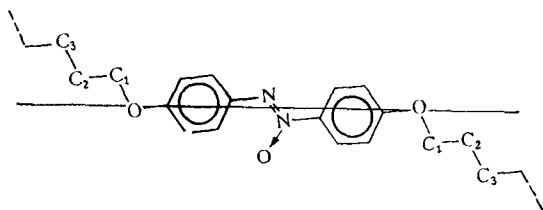


Рис. 2.3.5. Структура *p,p'*-ди-*n*-алкоксиазобензолов. Каждый четный атом углерода присоединяется к предыдущему (в предпочтительной *транс*-конформации) так, что связь между ними направлена вдоль большой оси молекулы. Для атома углерода нечетного номера это не так.

в устойчивости мезофазы. При увеличении номера члена гомологического ряда, т. е. числа атомов углерода в концевой цепи, обнаруживается заметное периодическое изменение как температуры перехода нематик — изотропная фаза [76], так и ряда других свойств (например, параметра порядка [54, 77], приращения удельной теплоемкости [14], энтропии превращения [14], модуля поперечного изгиба [78] и т. д.). Часто это называют *четно-нечетным* эффектом. Качественно причину эффекта можно понять исходя из строения молекулы (рис. 2.3.5). В четных членах ряда характер и расположение концевых групп

таковы, что анизотропия молекул (и, следовательно, молекулярный порядок) усиливается, тогда как в нечетных гомологах наблюдается обратный эффект. С увеличением длины цепи растет их гибкость, и четно-нечетный эффект становится менее выраженным. Количественные расчеты вклада концевых цепей молекул в упорядоченность были проведены Марцельей [73].

Как показал Флори, возможные конформации алкильной цепи и соответствующие им значения внутренней энергии могут

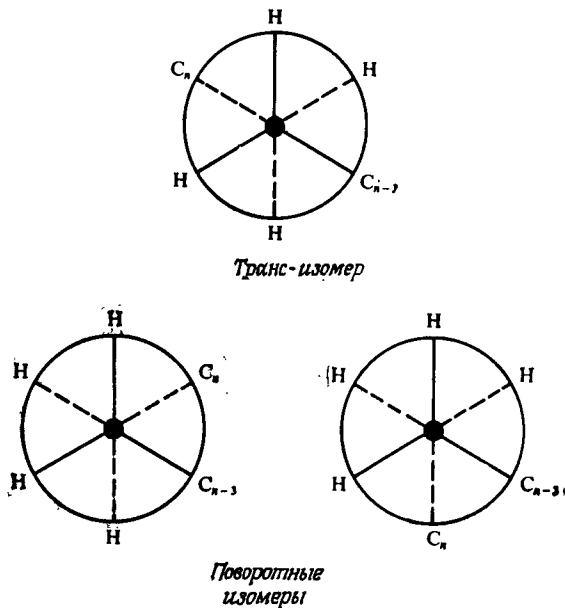


Рис. 2.3.6. Вид изомеров связи С — С.

быть вычислены точно [79]. Валентный угол θ между следующими друг за другом связями постоянен, тогда энергия как функция азимутального угла φ имеет три минимума, определяющие три возможных состояния для каждой последующей связи, а именно вытянутые *транс*-состояния t и два симметричных поворотных состояния g^+ и g^- (рис. 2.3.6). Если учитывать взаимодействие ближайших сегментов цепей как эффект близкодействия, то внутренняя энергия конформации отдельной цепи может быть выражена как

$$E_l = E_0 + \sum_{i=4}^n E(\xi_i, \xi_{i-1}),$$

где n — число атомов углерода в концевой цепи; $\xi = t, g^+$ или g^- , а E_0 — энергия первых трех групп цепи, присоединенных к жесткой части молекулы. Далее считаем, что дисперсионная энергия цепи равна сумме энергий взаимодействия каждого сегмента в молекулярном поле и может быть выражена в форме, предложенной Майером и Заупе,

$$E_2 = -\chi_b \sum_{l=1}^n \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_l - 1),$$

где χ_b — произведение константы взаимодействия и параметра порядка цепи, а θ_l — угол между l -м сегментом и направлением поля. Параметр порядка задается как средняя величина для всех сегментов цепи

$$s_b = \left\langle (1,88/n) \sum_{l=1}^n \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_l - 1) \right\rangle,$$

где множитель 1,88 введен для того, чтобы величина s_b менялась от единицы для истинного *транс*-состояния (идеальный порядок) до нуля для полностью разупорядоченного состояния.

В нематическом жидком кристалле жесткие части молекулы взаимодействуют с концевыми цепями. Далее, для жестких (ароматических или алифатических) частей в параметр порядка введен индекс «а», а в параметр порядка для цепи — «b»; тогда можно записать

$$s_a = (f_a)^{-1} \int \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \exp \left[\frac{1}{2} \chi_a (3 \cos^2 \theta - 1) / k_B T \right] d(\cos \theta), \quad (2.3.21)$$

$$s_b = 1,88 (f_b)^{-1} \sum_{\substack{\text{все} \\ \text{конф.}}} \sum_{\substack{\text{ориент.} \\ \text{сегм.}}} \sum_{l=1}^n \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_l - 1) \times \\ \times \exp \left[\frac{1,88}{n} \chi_b \sum_{l=1}^n \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_l - 1) / k_B T \right]; \quad (2.3.22)$$

здесь f_a и f_b — статистические интегралы, определяемые выражениями

$$f_a = \int \exp \left[\frac{1}{2} \chi_a (3 \cos^2 \theta - 1) / k_B T \right] d(\cos \theta), \quad (2.3.23)$$

$$f_b = \sum_{\text{все конф}} \sum_{\substack{\text{ориент.} \\ \text{сегм.}}} \sum_{l=1}^n \exp \left[\frac{1,88}{n} \chi_b \sum_{l=1}^n \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_l - 1) / k_B T \right], \quad (2.3.24)$$

$$\chi_a = x_a A_{aa} s_a + x_b A_{ab} s_b,$$

$$\chi_b = x_b A_{bb} s_b + x_a A_{ba} s_a;$$

при этом x_a и x_b — соответственно объемные доли ароматических (алифатических) колец и концевых цепей, а A — константы взаимодействия. Второе суммирование в (2.3.22) и (2.3.24) означает суммирование по всем возможным ориентациям начального сегмента алкильной цепи. В этом случае мы пренебрегли явной зависимостью параметров порядка от объема.

В расчетах для полиэтилена Марцелля применил известные величины для $E(t, g^\pm)$, $E(g^\pm, g^\pm)$, $E(g^\pm, g^\pm)$ и определил константу A_{bb} на основе данных изменения энтропии при замерзании. Константу A_{aa} , описывающую взаимодействие жестких участков молекулы, можно определить, пользуясь уравнением (2.3.14) и зная температуру перехода первого члена гомологических рядов соединений, не имеющего в своей молекуле концевой цепи. Остальные две константы A_{ab} и A_{ba} не независимы, так как приходящаяся на молекулу общая энергия взаимодействия жестких участков и цепей выражается в виде

$$Ns_a x_b A_{ab} s_b = Nns_b x_a A_{ba} s_a,$$

где N — число Авогадро. Это дает $A_{ab}/A_{ba} = nx_a/x_b$, и, следовательно, в расчетах фигурирует лишь один подгоночный параметр.

При оценке внутренней энергии следует отметить, что даже когда $x_b = 0$ (невзаимодействующие цепи), будет иметь место некоторая степень упорядоченности цепей (которую можно, например, обозначить через s_b^0) вследствие упорядоченности жестких участков, с которыми соединены цепи. Если включить в рассмотрение константы взаимодействия A_{bb} и A_{ab} , упорядоченность цепей возрастает от s_b^0 до s_b . Тогда внутренняя энергия, обусловленная этой упорядоченностью,

$$U = -\frac{1}{2} \chi_a A_{aa} s_a^2 - \frac{1}{2} \chi_b A_{ab} s_a s_b^0 - n \chi_a A_{ba} s_a (s_b - s_b^0) - \frac{1}{2} n \chi_b A_{bb} \times \\ \times (s_b^2 - (s_b^0)^2) + E_{\text{конф}}(\chi_b) - E_{\text{конф}}(0), \quad (2.3.25)$$

где $E_{\text{конф}}$ — конформационная энергия концевой цепи, а избыток энтропии равен

$$TS = -s_a \chi_a - ns_b \chi_b + E_{\text{конф}}(\chi_b) - E_{\text{конф}}(0) + k_B T \ln f_a + \\ + k_B T \ln [f_b(\chi_b)/f_b(0)]. \quad (2.3.26)$$

Переход определяется условием

$$F = U - TS = 0.$$

Результаты численных расчетов представлены на рис. 2.3.7—2.3.9. Хорошее согласие теории с экспериментом очевидно. Другим важным следствием теории является то, что в зависимости

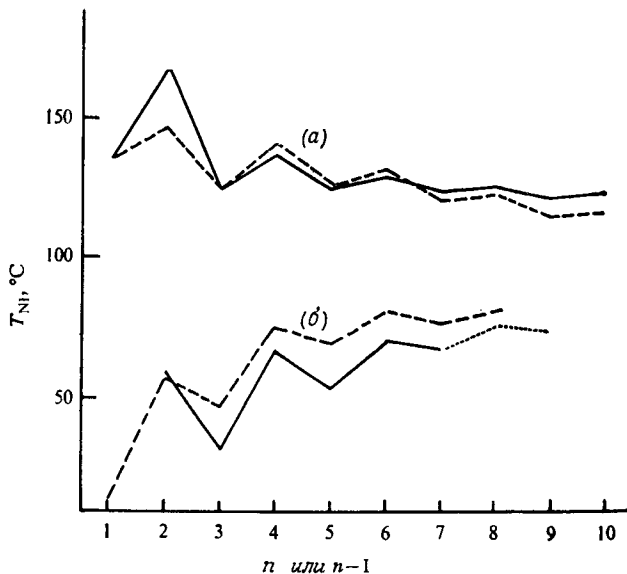


Рис. 2.3.7. Температуры перехода нематик — изотропная фаза в гомологических рядах в зависимости от числа атомов углерода n в алкильной цепи или от величины $n-1$: a — n, n' -ди- n -алкоксиазоксибензол [14] (n); b — n, n' -ди- n -алкилазоксисбензол [80] ($n-1$). Штриховые линии соответствуют рассчитанным значениям. Пунктирная линия соответствует температурам переходов смектик — изотропная жидкость для ряда b (Марцелья [73]).

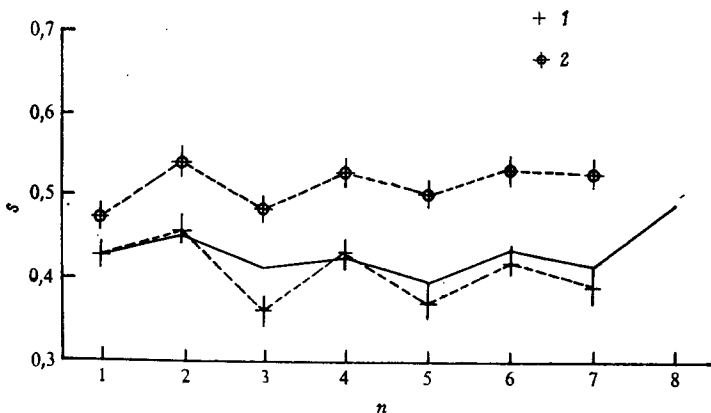


Рис. 2.3.8. Значения относительного параметра порядка, определенные методом ЯМР по релаксации C^{13} при T_{NI} (1) и $T_{NI} - 5^\circ C$ (2) в зависимости от числа атомов углерода в алкильной цепи для n, n' -ди- n -алкоксиазоксибензолов. Значения s нормированы на 0,43 для $n = 1$ при T_{NI} . Рассчитанные значения представлены сплошной линией (Пайнс, Рубен и Эллисон [77]).

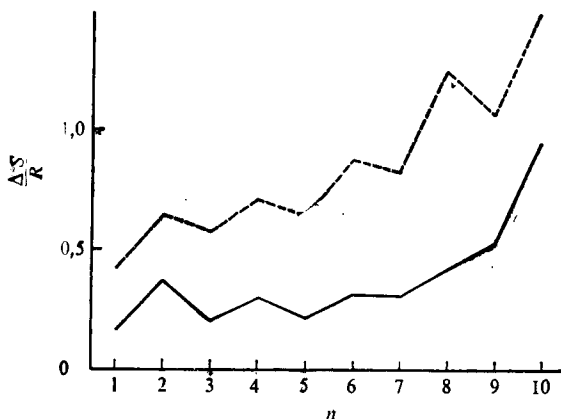


Рис. 2.3.9. Зависимость энтропии перехода нематик — изотропная фаза от числа атомов углерода в алкильной цепи n, n' -ди- n -алкоксиазоксибензолов [14]. Рассчитанные значения, обозначенные штриховой линией, лежат выше по причинам, которые обсуждаются в разд. 2.3.3 (Марцелля [73]).

от величины константы A_{ab} наклон линии зависимости температуры перехода T_{NI} от n для некоторых гомологических рядов имеет тенденцию увеличиваться, а для других рядов наклон уменьшается.

2.3.5. Теория анизотропии диэлектрической проницаемости

В качестве примера приложения метода среднего поля рассмотрим теорию анизотропии диэлектрической проницаемости нематических жидких кристаллов [81, 82]. Низкочастотная диэлектрическая анизотропия молекулы определяется двумя факторами: 1) анизотропией поляризуемости α_a , которая для удлиненных молекул нематогенов всегда дает положительный вклад (т. е. больший вклад, если при измерении поле параллельно длинной оси молекулы), и 2) эффектом ориентации диполей. Вклад последнего эффекта положителен, если результирующий постоянный дипольный момент образует лишь малый угол с длинной осью молекулы, и отрицателен, если этот угол велик. В последнем случае знак общей анизотропии зависит от относительной величины этих двух вкладов. Таким образом, различные нематические вещества могут сильно отличаться друг от друга по диэлектрическим свойствам (рис. 2.3.10).

В противоположность диамагнетизму, где магнитными взаимодействиями между молекулами можно пренебречь, в случае диэлектрической анизотропии поляризационное поле в среде приобретает существенное значение (см., например, [84]). Майер и Мейер [81] учли это обстоятельство, применив теорию Онсагера [85]. Тогда эффективные индуцированные дипольные

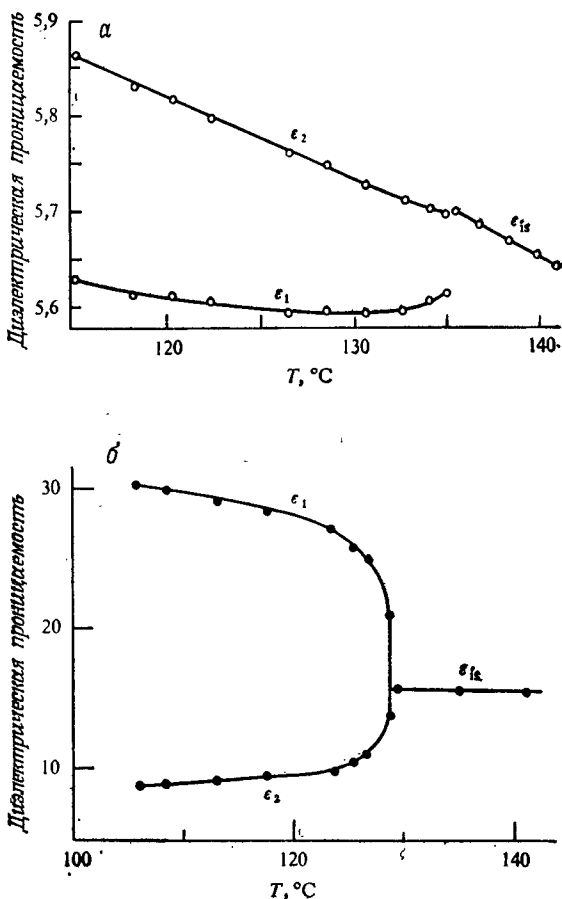


Рис. 2.3.10. Главные значения тензора диэлектрической проницаемости: *a* — ПАА (Майер и Мейер [82]); *б* — *n*-(4'-этоксипбензилиден)-4-аминобензонитрил (Шадт [83]). ϵ_1 и ϵ_2 соответствуют направлениям вдоль и перпендикулярно оптической оси нематической среды, а ϵ_{is} — значение для изотропной фазы.

моменты на одну молекулу в направлении вдоль и перпендикулярно оси преимущественной ориентации нематического жидкого кристалла могут быть представлены выражениями, в сущности аналогичными (2.3.2) и (2.3.3). Однако они содержат соответствующие поправки на эффекты поляризованного поля:

$$\bar{m}_1 = \left(\bar{\alpha} + \frac{2}{3} \alpha_a s \right) F h E_1, \quad (2.3.27)$$

$$\bar{m}_2 = \left(\bar{\alpha} - \frac{1}{3} \alpha_a s \right) F h E_2, \quad (2.3.28)$$

где $h = 3\bar{\epsilon}/(2\bar{\epsilon} + 1)$ — множитель, учитывающий связь внешнего поля с полем во вспомогательной полости, $\bar{\epsilon}$ — среднее значение диэлектрической проницаемости, $F = 1/(1 - \bar{\alpha}f)$ — множитель поля реакции, $\bar{\alpha}$ — средняя поляризуемость; α_a — анизотропия поляризуемости (направлением максимальной поляризуемости считается длинная ось молекулы),

$$f = 4\pi N\rho(2\bar{\epsilon} - 2)/3M(2\bar{\epsilon} + 1),$$

ρ — плотность, M — молекулярный вес, s — параметр порядка, определяемый по (2.3.1), E — внешнее поле. Строго говоря, в F и h необходимо ввести поправку на анизотропию диэлектрической проницаемости, но мы пренебрежем этой поправкой.

Для расчета эффективного постоянного дипольного момента выберем пространственно-неподвижную систему координат XYZ , направим Z параллельно оси преимущественной ориентации среды; выберем молекулярную систему координат $\xi\eta\xi$, ξ — ось, совпадающая с длинной осью молекулы. Пусть ν — эйлеров угол, образуемый осью ξ с линией пересечения плоскостей XY и $\xi\eta$, а ν' — угол между этой линией и осью X . Предположим, что постоянный дипольный момент μ ориентирован под углом β к направлению длинной оси молекулы. В диэлектрических измерениях обычно применяются слабые поля, так что потенциальная энергия диполей, связанная с внешним полем, мала. Поэтому мы можем написать выражения для эффективных дипольных моментов вдоль направления приложенного поля

$$\bar{\mu}_1 = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [1 + (\mu_z h E_1 / k_B T)] \mu_z \psi(\theta) \sin \theta d\theta d\nu d\nu'}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [1 + (\mu_z) h E_1 / k_B T] \psi(\theta) \sin \theta d\theta d\nu d\nu'} \quad (2.3.29)$$

$$\bar{\mu}_2 = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [1 + (\mu_x h E_2 / k_B T)] \mu_x \psi(\theta) \sin \theta d\theta d\nu d\nu'}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [1 + (\mu_x) h E_2 / k_B T] \psi(\theta) \sin \theta d\theta d\nu d\nu'} \quad (2.3.30)$$

где

$$\mu_z = F_\mu [\cos \beta \cos \theta + \sin \beta \sin \nu \sin \theta],$$

$$\mu_x = F_\mu [\cos \beta \sin \nu' \sin \theta + \sin \beta (\cos \nu \cos \nu' - \sin \nu \sin \nu' \cos \theta)],$$

а $\psi(\theta)d\theta$ — вероятность того, что молекула имеет ориентацию в интервале углов от θ до $\theta + d\theta$. Если $\psi(\theta)$ дается распреде-

лением Майера — Заупе, т. е. пропорциональна $\exp(-u_i/k_B T)$, где u_i определено по (2.3.8), то интегралы принимают вид

$$\bar{\mu}_1 = \frac{\mu^2}{3k_B T} [1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) s] hF^2 E_1, \quad (2.3.31)$$

$$\bar{\mu}_2 = \frac{\mu^2}{3k_B T} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) s \right] hF^2 E_2. \quad (2.3.32)$$

Поскольку

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{4\pi} E_1 = \frac{N_0}{M} (\bar{m}_1 + \bar{\mu}_1),$$

то

$$\varepsilon_1 = 1 + 4\pi \frac{N_0 h F}{M} \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \alpha_a s + F \frac{\mu^2}{3k_B T} [1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) s] \right\} \quad (2.3.33)$$

и аналогично

$$\varepsilon_2 = 1 + 4\pi \frac{N_0 h F}{M} \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \alpha_a s + \frac{F \mu^2}{3k_B T} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) s \right] \right\}. \quad (2.3.34)$$

Следовательно,

$$\varepsilon_a = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{4\pi N_0}{M} h F \left[\alpha_a - \frac{F \mu^2}{2k_B T} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right] s. \quad (2.3.35)$$

Очевидно, если β мало, два члена суммы, стоящей в квадратных скобках (2.3.35), складываются и дают большую положительную анизотропию ε_a ; однако, если β достаточно велико, ε_a может быть отрицательной. Например, в ПАА по результатам измерений константы Керра в разбавленных растворах и диэлектрическим измерениям в изотропной фазе оказалось, что μ и β соответственно равны 2,2 дебая и $62,5^\circ$. Если подставить другие известные для этого соединения параметры и применить s , взятое из теории, оказывается, что ε_a должно быть отрицательной и малой по абсолютной величине. Абсолютное значение ε_a , а также ее температурная зависимость, находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [82].

Диэлектрическая проницаемость, конечно, зависит от частоты. Следует ожидать, что часть поляризации, связанная с ориентацией диполей, которая параллельна направлению преимущественной ориентации (1-направлению), будет характеризоваться относительно большим временем релаксации. Причиной этого является сильная заторможенность вращения продольной компоненты дипольного момента вокруг поперечной оси. С другой стороны, ориентационная поляризация вдоль

2-направления будет релаксировать гораздо быстрее, почти как при релаксации дебаевского типа, свойственной нормальным жидкостям, так как она связана с вращением молекулы вокруг длинной оси. Если же части молекулы имеют свои диполи с внутренними вращательными степенями свободы, то соответствующие времена релаксации будут сходны с временем релаксации жидкости. Предполагаемый ход кривой дисперсии для соединения типа ПАА представлен на рис. 2.3.11. Ход отдельных участков кривой был подтвержден экспериментально [86,

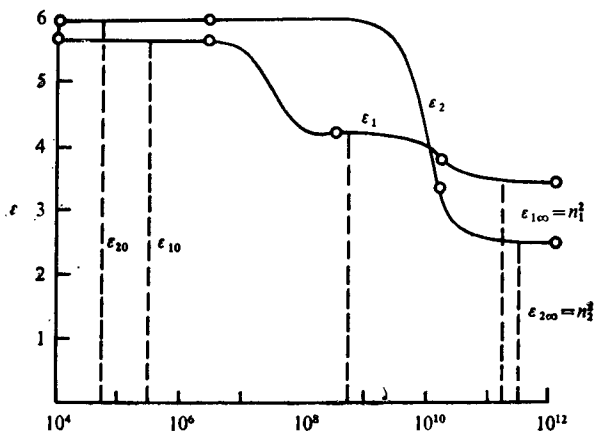


Рис. 2.3.11. Ожидаемая кривая дисперсии главных значений тензора диэлектрической проницаемости 4,4'-ди-*n*-алкоксиазобензолов. Индекс «0» обозначает статическое значение, индекс «∞» — значение в области оптических частот. Величина ϵ_1 обнаруживает низкочастотную релаксацию, а обе величины ϵ_1 и ϵ_2 — обычную высокочастотную релаксацию дебаевского типа (Майер и Майер [86]).

87]. Мейер и Заупе [88] обсудили механизм ориентации диполей в ПАА и показали, что время релаксации для поляризации, параллельной 1-направлению, должно увеличиться по сравнению с временем релаксации в изотропной фазе на величину «фактора замедления», который может составлять несколько порядков в зависимости от величины потенциала взаимодействия молекул нематика. Однако потенциал Майера — Заупе дает величину фактора замедления, которая ниже экспериментально полученной. Это не удивительно, поскольку при релаксации могут доминировать эффекты ближнего порядка, а теория среднего поля полностью пренебрегает ими. До сих пор еще не предложено теории, в которой был бы разработан механизм релаксации, учитывающей корреляцию близко расположенных групп.

2.3.6. Связь упругости и ориентационного порядка

Как отмечено в гл. 1, однородно ориентированную пленку нематического жидкого кристалла можно приготовить, предварительно обработав поверхности, которые находятся с ней в контакте. Если преимущественная ориентация, возникающая за счет поверхности подложки, подвергается возмущению, скажем магнитным полем, в среде будет иметь место *деформация искривления*. Теория такой деформации будет подробно рассмотрена в разд. 3.2, сейчас же будет достаточно привести некоторые важнейшие результаты. Свободная энергия на единицу объема деформированной среды по сравнению с состоянием однородной ориентации имеет вид

$$\delta F = \frac{1}{2} k_{11} \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} k_{22} \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 + \frac{1}{2} k_{33} \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2, \quad (2.3.36)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор, так называемый директор, которым задается преимущественная молекулярная ориентация, $\partial n_x / \partial y$ и $\partial n_x / \partial z$ — соответственно компоненты *поперечного изгиба* (splay), *кручения* (twist) и *продольного изгиба* (bend) искривления в любой точке. При этом искривление определено в правой декартовой системе координат XYZ, где ось Z параллельна направлению преимущественной ориентации, существовавшему вначале. На рис. 2.3.12 представлены три главных типа деформаций.

На молекулярном уровне очевидно, что упругость искривления является следствием ориентационного порядка в жидком кристалле. Количественное соотношение между ними было установлено Заупе [89], который применил теорию среднего

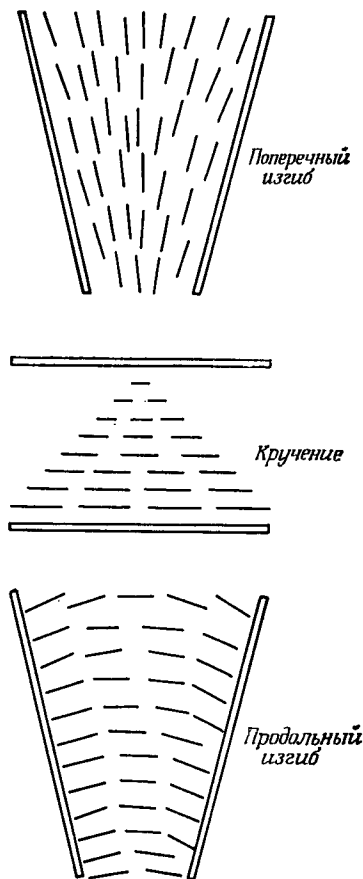


Рис. 2.3.12. Три главных типа деформации нематического жидкого кристалла.

поля. Из (2.3.6) очевидно, что диполь-дипольная часть энергии дисперсионного взаимодействия i -й молекулы в среднем поле, обусловленном соседними k молекулами, выражается в виде

$$u_i = - \sum_k \frac{1}{R_{ik}^6} \sum_{\mu\nu \neq 00} \frac{1}{E_{\mu\nu} - E_{00}} \times \left| \sum_{XYZ} \left[\left(3 \frac{X_{ik}^2}{R_{ik}^2} - 1 \right) x_{0\mu}^{(i)} x_{0\nu}^{(k)} + 3 \frac{X_{ik} Y_{ik}}{R_{ik}^2} (y_{0\mu}^{(i)} x_{0\nu}^{(k)} + x_{0\mu}^{(i)} y_{0\nu}^{(k)}) \right] \right|^2. \quad (2.3.37)$$

Тогда внутренняя энергия на молекулу, обусловленная ориентационным порядком, в приближении среднего поля будет

$$U = \frac{1}{2} N A V^{-2} s^2,$$

где V — молярный объем. Теперь предположим, что директор в точке расположения k -й молекулы повернут на угол α_k относительно направления директора в точке i . Если мы введем новую систему координат $X'Y'Z'$ в точке локализации k -й молекулы, так что Z' образует угол α_k с осью Z , то

$$x'_{0\mu}{}^{(k)} = x_{0\mu}^{(k)} \cos \alpha_k - z_{0\mu}^{(k)} \sin \alpha_k,$$

$$y'_{0\mu}{}^{(k)} = y_{0\mu}^{(k)},$$

$$z'_{0\mu}{}^{(k)} = x_{0\mu}^{(k)} \sin \alpha_k + z_{0\mu}^{(k)} \cos \alpha_k.$$

Поскольку мы рассматриваем малые деформации, то полагаем, что поле директора сохраняет осевую симметрию относительно оси Z' в точке локализации k -й молекулы и что параметр порядка по величине не меняется. Если вместо $x_{0\mu}^{(k)}$ и т. д. ввести в (2.3.37) $x'_{0\mu}{}^{(k)}$, задать эйлеровы углы между молекулярной системой координат $\xi^{(k)}\eta^{(k)}\zeta^{(k)}$ и системой $X'Y'Z'$, а также провести соответствующее усреднение, то приращение внутренней энергии на моль системы в деформированном состоянии

$$\delta U = s^2 \sum_{\mu\nu \neq 00} \frac{\delta c_{\mu\nu} \delta_{0\nu}}{E_{\mu\nu} - E_{00}} \sum_k \frac{1}{R_{ik}^6} \sin^2 \alpha_k \times \left[\left(3 \frac{Z_{ik}^2}{R_{ik}^2} - 1 \right)^2 - 9 \frac{Z_{ik}^2 X_{ik}^2}{R_{ik}^4} \right]. \quad (2.3.38)$$

Теперь учтем, что для искажения в виде продольного изгиба выполняется $\partial \alpha / \partial X = \partial \alpha / \partial Y = 0$, и мы можем положить $\sin \alpha_k \simeq \alpha_k \simeq R_{ik} \partial \alpha / \partial Z$. Если допустить, что распределение сферически-симметрично, то X_{ik}/R_{ik} и т. д. можно считать постоянным (не зависящим от температуры), а поэтому вторая сумма в (2.3.38) окажется пропорциональной $V^{-4/3}$. Тогда сво-

бодная энергия деформации на единицу объема может быть выражена как

$$\delta F \simeq \delta U/V = \frac{1}{2} CV^{-7/3} s^2 (\partial\alpha/\partial Z)^2,$$

где C — константа. Однако по определению

$$\delta F = \frac{1}{2} k_{33} (\partial\alpha/\partial Z)^2,$$

так что

$$k_{33} = CV^{-7/3} s^2. \quad (2.3.39)$$

Аналогичные выражения были получены для модулей упругости при деформации поперечного изгиба и кручения. Температурная зависимость модулей упругости для «простых» нематиков хорошо описывается соотношением (2.3.39) [90, 91].

Чтобы подсчитать абсолютные значения модулей упругости, необходимо вычислить вторую сумму в правой части (2.3.38). Заупе [89] рассчитал среднее значение этой суммы для изотропного распределения молекул и нашел $k_{11} : k_{22} : k_{33} = 17 : -7 : 11$, тогда как для ПАА при 120°C это отношение составляет 1,6 : 1 : 3,2. Заупе и Неринг [92] приписали это несовпадение частично тому, что в выражении для свободной энергии деформации они пренебрегали k_{13} [см. (3.2.8)]. Если учесть этот модуль, то $k'_{11} : k'_{22} : k'_{33} = 5 : 11 : 5$, где $k'_{11} = k_{11} - k_{13}$ и $k'_{33} = k_{33} - k_{13}$. Были также попытки рассчитать величину модулей упругости с помощью решеточных моделей специального типа или межмолекулярного потенциала в обобщенной форме [78, 93, 94].

Следствием (2.3.39) является то, что хотя параметр порядка, так же как и модули упругости, быстро убывает с повышением температуры, рассеяние света должно быть практически постоянным по всей области существования нематической фазы. Согласно континуальной теории, рассеяние света в нематических жидких кристаллах происходит на флуктуациях ориентации. Ниже, в разд. 3.9, будет показано, что дифференциальное сечение рассеяния можно приближенно выразить в виде

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \left(\frac{\pi e_a}{\lambda^2} \right)^2 \frac{k_B T}{k_{\text{эфф}} q^2},$$

где Ω — рассеивающий объем жидкого кристалла, e_a — диэлектрическая анизотропия в области оптических частот, λ — длина волны света в вакууме, $k_{\text{эфф}}$ — средний модуль упругости, q — абсолютная величина волнового вектора рассеяния. Далее, изменением величины $k_B T$ в диапазоне существования нематика можно пренебречь. Так как e_a меняется с температурой прибли-

зительно как s [см. (2.3.4)], а $k_{\text{эфф}}$ — приблизительно как s^2 , то σ практически не должно зависеть от температуры. Экспериментально этот результат был впервые получен Шатленом [95] в ПАА и ПАФ. Результаты недавно проделанных измерений для 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилина (МББА) представлены на рис. 2.3.13.

Главный источник ошибок в этих расчетах — отсутствие учета эффектов ближнего порядка. В частности, теория непригодна для оценки модулей продольного изгиба и кручения в случае, когда в нематическом жидком кристалле существует

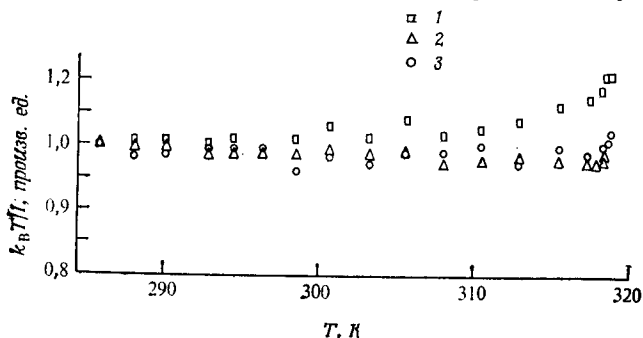


Рис. 2.3.13. Температурная зависимость интенсивности (I) света, рассеянного нематической фазой 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилина (МББА). Эта зависимость, графически представленная как $k_B T / I$, нормирована на 1 при 286 К. Точки 1—3 соответствуют трем различным условиям эксперимента. В случае 1 не введена поправка, учитывающая влияние температурной зависимости показателя преломления на одну из компонент волнового вектора; этим, видимо, объясняется слабое возрастание интенсивности вблизи температуры перехода (Халлер и Литстер [91]).

ближний порядок смектического типа. При этих обстоятельствах величины двух модулей обнаруживают резкие расхождения с экспериментом по мере приближения температуры к точке перехода смектик — нематик, а рассеяние света также обнаруживает заметную температурную зависимость. Тем самым настоящая теория неадекватна эксперименту. Этот аспект проблемы будет обсужден в гл. 5.

2.4. Эффекты ближнего порядка в изотропной фазе

2.4.1. Модель Ландау — де Жена

В разд. 2.1.2 мы отметили, что, хотя дальний порядок исчезает скачком при T_{NI} , судя по некоторым аномальным эффектам в изотропной фазе, заметная степень нематического ближнего

порядка сохраняется выше точки перехода. Самым непосредственным свидетельством этого является очень большая величина магнитного двулучепреломления, которая в окрестности T_{IN} может оказаться почти в 100 раз больше, чем для нормальных органических жидкостей [96, 97] (рис. 2.4.1). Аналогичные аномалии обнаруживает двулучепреломление в потоке [98], эффект Керра [99] и ядерная спин-решеточная релаксация [100]. Все это подтверждает существование сильной корреляции ориентации отдельных молекул. Фо [101] много лет назад наблюдал, что магнитное двулучепреломление обнаруживает зависимость вида $(T - T^*)^{-1}$, и обратил внимание на тот факт, что это поведение весьма похоже на поведение ферромагнетика выше точки Кюри. Совсем недавно де Жен [102] предложил феноменологическое описание этих предпереходных эффектов на основе теории фазовых переходов Ландау [103].

Разложим избыточную свободную энергию любой упорядоченной системы в ряд по степеням скалярного параметра порядка

$$F = \frac{1}{2} As^2 - \frac{1}{3} Bs^3 + \frac{1}{4} Cs^4 + \dots, \quad (2.4.1)$$

где $B > 0$ и $C > 0$. Отметим, что на основе такого выражения можно ожидать перехода со скачком, так как если положить $F = 0$ и $\partial F/\partial s = 0$, то в точке перехода T_c мы получим

$$s_c = 2B/3C, \quad (2.4.2)$$

пренебрегая членами более высоких порядков. Зависимость F от s имеет вид семейства кривых, подобных кривым на рис. 2.3.2.

Если $B = 0$, то переход непрерывный и A исчезает в точке перехода [103]. Это происходит потому, что в неупорядоченной фазе $s = 0$ соответствует минимуму F , только если $A < 0$. Таким образом, поскольку множитель A положителен по одну сторону точки перехода и отрицателен по другую сторону, то

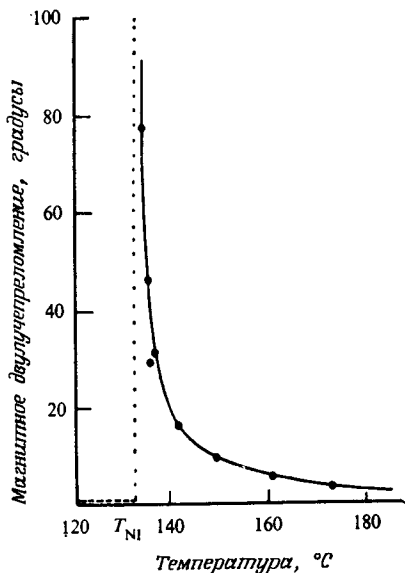


Рис. 2.4.1. Магнитное двулучепреломление в изотропной фазе ПАА. Горизонтальная штриховая линия представляет значения для нитробензола при 22,5 °С (Зейдок-Кан [96]).

A должен обращаться в нуль в самой точке перехода. В окрестности точки перехода мы можем записать

$$A = a(T - T^*), \quad (2.4.3)$$

где T^* — температура перехода второго рода (например, точка Кюри в случае ферромагнетика).

Если $B > 0$, T^* лежит ниже T_c и

$$(T_c - T^*) = 2B^2/9aC. \quad (2.4.4)$$

Для «слабого» перехода первого рода B мало, и можно ожидать, что $2B^2/9aC$ также будет очень малой величиной.

В принципе такое разложение в ряд свободной энергии должно быть справедливым для нематиков. При этом s имеет смысл обычного ориентационного порядка, определяемого по формуле (2.3.1). Член порядка s^3 отбрасываем из соображений симметрии, так как состояния с s и $-s$ представляют собой два совершенно различных типа расположения молекул, которые не связаны операциями симметрии и свободные энергии которых не равны. В первом случае молекулы в основном параллельны оси преимущественной ориентации, тогда как в последнем случае они в основном перпендикулярны ей. Однако в нематической фазе s обычно весьма велико (более $\sim 0,4$), поэтому, чтобы сделать какие-либо точные выводы, необходимо включить в разложение значительно большее число членов. Следовательно, модель удобно применять только для случая слабо упорядоченной изотропной фазы. Обсудим некоторые из таких приложений.

2.4.2. Магнитное и электрическое двулучепреломление

Свободная энергия на моль в изотропной фазе в присутствии внешнего поля (магнитного или электрического) может быть записана в виде

$$F = \frac{1}{2} a(T - T^*)s^2 - \frac{1}{3} Bs^3 + \frac{1}{4} Cs^4 \dots + NW(s), \quad (2.4.5)$$

где $W(s)$ — средняя ориентационная потенциальная энергия молекулы, обусловленная внешним полем, N — число Авогадро. Если внешнее поле магнитное, то

$$W(s) = -\frac{1}{3} \chi_a H_s^2, \quad (2.4.6)$$

где $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ есть анизотропия диамагнитной восприимчивости молекулы. Упорядочение под действием магнитного поля исключительно мало ($\sim 10^{-5}$), поэтому пренебрегаем кубом

и более высокими степенями s . Условие $\partial F/\partial s = 0$ тогда приводит к результату

$$s = \frac{1}{3} N\chi_a H^2/a (T - T^*), \quad (2.4.7)$$

а магнитное двулучепреломление

$$\Delta n_M = C/a (T - T^*). \quad (2.4.8)$$

Если предположить, что в отсутствие поля для показателя преломления n справедливо соотношение Лоренц — Лоренца, то

$$C = 2\pi N^2 \chi_a \eta_a H^2 (n^2 + 2)^2 / 27 V n, \quad (2.4.9)$$

где η_a — анизотропия оптической поляризуемости молекулы, а V — молярный объем [104]. Магнитное двулучепреломление

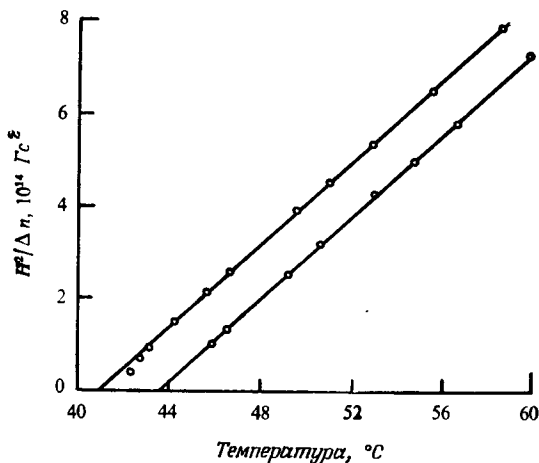


Рис. 2.4.2. Температурный ход величины, обратной коэффициенту Коттона — Мутона, в изотропной фазе МББА для двух образцов: один несколько загрязнен, и у него точка перехода T_{N1} ниже, чем у другого. Для обоих выполняется одинаковое соотношение $T_{N1} - T^* = 1^\circ\text{C}$ (Стинсон и Литстер [105]).

по существу меняется с температурой как $(T - T^*)^{-1}$, так как зависимость C от температуры относительно мала. Это подтверждено экспериментально [105], причем $T - T^* \approx 1\text{K}$ (рис. 2.4.2). Как будет очевидно из дальнейшего, закон $(T - T^*)^{-1}$ означает возможность применения представления о классическом среднем поле.

Поведение несколько усложняется в случае электрического двулучепреломления, поскольку, как показано в разд. 2.3.5, ориентационная энергия жидкого кристалла в электрическом поле E обусловлена анизотропией низкочастотной поляризуемости α_a , а также суммарным постоянным дипольным момен-

том. Интересным примером является ПАА, в случае которого константа Керра действительно меняет знак примерно при температуре $T_c + 5 \text{ K}$ [99] (рис. 2.4.3). Перемену знака легко по-

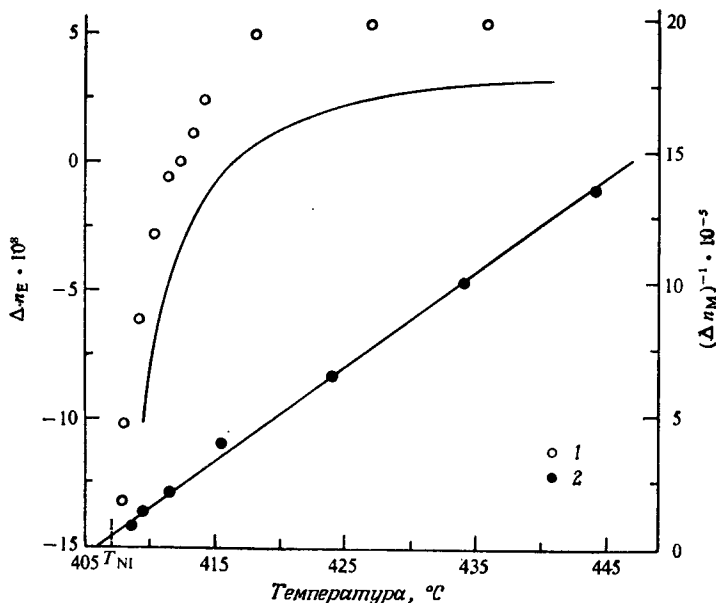


Рис. 2.4.3. Температурная зависимость электрического двулучепреломления (1) (Цветков и Рюмцев [99]) и величины, обратной магнитному двулучепреломлению (2) (Зейдок-Кан [96]), в изотропной фазе ПАА. Теоретическая зависимость представлена сплошной линией [106].

нять [106]. Средняя ориентационная энергия молекулы, обусловленная индуцированным дипольным моментом, имеет вид

$$W_1(s) = -\frac{1}{3} \alpha_a F h^2 E^2 s, \quad (2.4.10)$$

а обусловленная постоянным дипольным моментом, —

$$W_2(s) = - (F^2 h^2 \mu^2 E^2 / 6 k_B T) (3 \cos^2 \beta - 1) s, \quad (2.4.11)$$

где обозначения имеют тот же смысл, что и в (2.3.35). При выводе $W_2(s)$ считалось, что функция распределения содержит только четные степени $\cos \theta$. Это совершенно справедливо в данном случае, как видно из принятого нами выражения для свободной энергии. Приняв $W(s) = W_1 + W_2$, получаем

$$F = \frac{1}{2} a (T - T^*) s^2 - \frac{1}{3} N F h^2 E^2 \times \\ \times [\alpha_a - (F \mu^2 / 2 k_B T) (1 - 3 \cos^2 \beta)] s. \quad (2.4.12)$$

Проводя, как и ранее, соответствующие вычисления, имеем

$$s = \frac{NFh^2E^2 [\alpha_a - (F\mu^2/2k_B T)(1 - 3 \cos^2 \beta)]}{3a(T - T^*)} \quad (2.4.13)$$

и

$$\Delta n_E = \frac{2\pi N^2 \eta_a (n^2 + 2)^2 Fh^2 E^2 [\alpha_a - (F\mu^2/2k_B T)(1 - 3 \cos^2 \beta)]}{27nVa(T - T^*)} \quad (2.4.14)$$

В зависимости от знака величины, стоящей в квадратных скобках соотношения (2.4.14), Δn_E может быть положительной или отрицательной величиной. Анизотропия поляризуемости α_a для рассматриваемых длинных молекул всегда положительна,

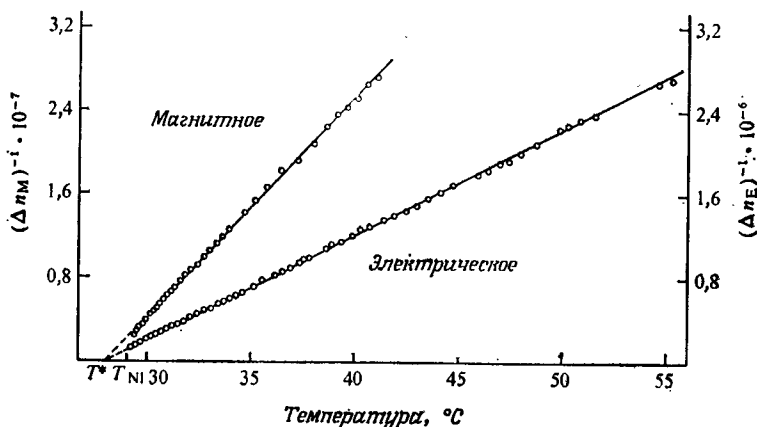


Рис. 2.4.4. Температурная зависимость величин, обратных магнитному и электрическому двулучепреломлению, в изотропной фазе 4-гексил-4'-цианобифенила. Обе прямые экстраполируются к одной и той же критической температуре T^* ($T^* = 28^\circ\text{C}$, $T_{N1} - T^* = 1,1^\circ\text{C}$) [107].

но знак вклада дипольного момента зависит от угла β . Если угол β мал, то Δn_E будет большим по абсолютной величине и положительным, тогда, если β достаточно велико, Δn_E может стать отрицательным. Более того, второй член в квадратных скобках соотношения (2.4.14) пропорционален T^{-1} , так что в принципе с повышением температуры может произойти перемена знака Δn_E . Используя a и T^* , полученные из магнитного двулучепреломления ПАА, и подставляя значения для μ , β и т. д. (см. разд. 2.3.5), авторы [106] нашли, что действительно имеет место обращение знака Δn_E , хотя оно происходит при $T + 9\text{K}$ (рис. 2.4.3). Поскольку влияние поляризуемости и постоянного дипольного момента — факторы, конкурирующие друг с другом, даже небольшая ошибка при определении любого из параметров вызовет существенный сдвиг температуры, для которой

$\Delta n_E = 0$. Имея это в виду, согласие можно считать удовлетворительным.

Если $\beta = 0$, величина Δn_E , полученная по (2.4.14), меняется по закону $(T - T^*)^{-1}$. Для таких веществ следует ожидать, что электрическое и магнитное двулучепреломление обнаружит одинаковый ход температурной зависимости в широком интервале температур. Недавние измерения [107] на чистых образцах гексилцианобифенила (нематогена с большой положительной анизотропией диэлектрической проницаемости), имеющего диполь ($-C \equiv N$), направленный практически почти вдоль большой оси молекулы, подтвердили это предположение (рис. 2.4.4).

2.4.3. Рассеяние света

Хотя в отсутствие внешнего поля равновесное значение s в изотропной фазе равно нулю, все же могут иметь место флуктуации параметра порядка [102]. Это вызывает аномальное рассеяние света.

Перепишем выражение для свободной энергии (2.4.1) в более общем виде с помощью тензора параметра порядка (2.3.5), где $i = j = 3$ будет соответствовать длинной оси молекулы,

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A s_{\alpha\beta} s_{\beta\alpha} - \frac{1}{3} B s_{\alpha\beta} s_{\beta\gamma} s_{\gamma\alpha} + \dots = \quad (2.4.15)$$

$$= F_0 + \frac{1}{2} a (T - T^*) (s_{xx}^2 + s_{yy}^2 + s_{zz}^2 + 2s_{xy}^2 + 2s_{yz}^2 + 2s_{zx}^2). \quad (2.4.16)$$

При этом членами высших порядков пренебрегаем. Для данного волнового вектора рассеяния q дифференциальное сечение рассеяния на единицу объема имеет вид (см. разд. 3.9)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \pi^2 \lambda^{-4} \langle \delta \epsilon_{\alpha\beta}^2 \rangle_q, \quad (2.4.17)$$

где

$$\delta \epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta} - \bar{\epsilon} = \frac{2}{3} \Delta \epsilon s_{\alpha\beta}, \quad (2.4.18)$$

$\bar{\epsilon}$ — средняя диэлектрическая проницаемость, а $\Delta \epsilon$ — анизотропия диэлектрической проницаемости для случая, когда молекулы строго параллельны друг другу [см. (2.3.2)]. Как $\bar{\epsilon}$, так и $\Delta \epsilon$ относятся, конечно, к оптическому диапазону частот. Если падающий свет линейно-поляризован вдоль оси z , а рассеянный — вдоль оси x , то

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{zx} = \frac{4\pi^2}{9\lambda^4} (\Delta \epsilon)^2 \langle s_{zx}^2 \rangle_q. \quad (2.4.19)$$

По теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы

$$\frac{1}{2} a (T - T^*) \langle 2s_{zx}^2 \rangle_q = \frac{1}{2} k_B T,$$

так что

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{zx} = \frac{4\pi^2}{18\lambda^4} \frac{(\Delta\varepsilon)^2 k_B T}{a (T - T^*)}. \quad (2.4.20)$$

Если падающее и рассеянное излучения оба поляризованы в направлении z , то

$$a (T - T^*) \langle s_{zz}^2 \rangle_q = \frac{2}{3} k_B T$$

(где мы воспользовались условием $s_{xx} + s_{yy} + s_{zz} = 0$) и

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{zz} = \frac{8\pi^2}{27\lambda^4} \frac{(\Delta\varepsilon)^2 k_B T}{a (T - T^*)}. \quad (2.4.21)$$

Таким образом, интенсивность рассеяния должна в сущности изменяться по закону $(T - T^*)^{-1}$ (рис. 2.4.5), а отношение

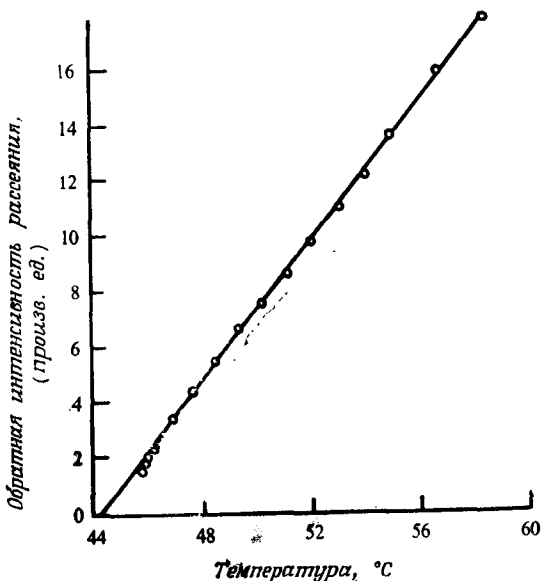


Рис. 2.4.5. Температурная зависимость величины, обратной интенсивности рассеяния света, в изотропной фазе МББА (Стинсон и Литстер (105]).

интенсивности рассеяния света, поляризованного вдоль z , к интенсивности рассеяния света, поляризованного вдоль x , должно составлять $4/3$. Оба эти предположения были подтверждены для МББА [108].

Если параметр порядка постепенно меняется от точки к точке, то в выражение для свободной энергии должны также входить члены с градиентами; мы запишем их в виде

$$\frac{1}{2} L_1 \partial_\alpha s_{\beta\gamma} \partial_\alpha s_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} L_2 \partial_\alpha s_{\alpha\gamma} \partial_\beta s_{\beta\gamma}, \quad (2.4.22)$$

где $\partial_\alpha = \partial/\partial x_\alpha$, суммирование ведется по повторяющимся индексам, а L_1 и L_2 — константы. Чтобы выяснить последствия, к которым приводит учет этих добавочных членов, предположим, что

$$s_{zz} = s, \quad s_{xx} = s_{yy} = -\frac{1}{2} s, \\ s_{xy} = s_{yz} = s_{zx} = 0.$$

Будем также считать s функцией только z . Тогда свободная энергия примет вид

$$F = F_0 + \frac{3}{4} a (T - T^*) s^2 + \frac{3L_1 + 2L_2}{4} \left(\frac{ds}{dz} \right)^2 = \\ = F_0 + \frac{3}{4} a (T - T^*) \left[s^2 + \xi^2 \left(\frac{ds}{dz} \right)^2 \right], \quad (2.4.23)$$

где величина

$$\xi = \left(\frac{L_1 + \frac{2}{3} L_2}{a (T - T^*)} \right)^{1/2} \quad (2.4.24)$$

может быть названа длиной когерентности. Пространственная корреляционная функция имеет вид

$$\langle s(0) s(R) \rangle = \text{const } k_B T \exp(-R/\xi) \quad (R \gg \xi),$$

а сечение рассеяния (2.4.21) для данного волнового вектора рассеяния q преобразуется к виду [102]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{zz} = \frac{8\pi^2}{27\lambda^4} (\Delta e)^2 \frac{k_B T}{a (T - T^*) (1 + \xi^2 q^2)}. \quad (2.4.25)$$

Экспериментально было обнаружено, что интенсивность рассеяния довольно мало меняется при изменении угла [109, 110]; это показывает, что длина когерентности значительно меньше длины волны падающего света ($q\xi < 0,1$). Однако с помощью тщательных измерений Стинсон и Литстер [110] определили, что $\xi \sim (T - T^*)^{-1/2}$ в соответствии с (2.4.24).

2.4.4. Двулучепреломление в потоке

Чтобы обсуждать двулучепреломление в потоке, нам понадобятся некоторые результаты континуальной теории, развитой в гл. 3. По аналогии с (3.1.38) запишем для изотропной фазы

[102]

$$\begin{bmatrix} t_{\alpha\beta} \\ \varphi_{\alpha\beta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \eta & \mu \\ \mu' & \nu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_{\alpha\beta} \\ R_{\alpha\beta} \end{bmatrix}, \quad (2.4.26)$$

где $t_{\alpha\beta}$, $\varphi_{\alpha\beta}$ рассматриваются как «силы», а $d_{\alpha\beta}$, $R_{\alpha\beta}$ — как «потоки»; $t_{\alpha\beta}$ — «вязкий» тензор напряжений,

$$\varphi_{\alpha\beta} = - \frac{\partial F}{\partial s_{\alpha\beta}} = - A s_{\alpha\beta}$$

из (2.4.15);

$$d_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial v_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) \quad (v \text{ — скорость});$$

$$R_{\alpha\beta} = \frac{ds_{\alpha\beta}}{dt}.$$

Для несжимаемой жидкости $d_{\alpha\alpha} = 0$. Все четыре тензора симметричны и имеют нулевой след. Кроме того, из соотношений Онсагера $\mu = \mu'$.

Рассмотрим течение вдоль оси x с градиентом скорости, равным dv/dz . Поток вызывает пропорциональное градиенту скорости двулучепреломление, причем главные оси эллипсоида показателя преломления наклонены под углом 45° к осям x , z . В стационарном потоке $R_{\alpha\beta} = 0$, $\varphi_{zz} = 1/2 \mu dv/dz$. Поэтому

$$s_{xz} = - \frac{\mu}{2a(T - T^*)} \frac{dv}{dz}. \quad (2.4.27)$$

Остальные компоненты s отсутствуют, и

$$s_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & s_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ s_{xz} & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Перейдя к осям x' , z' , которые образуют угол 45° с x , z , получим

$$s'_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} s_{xz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -s_{xz} \end{bmatrix}. \quad (2.4.28)$$

Следовательно, $x'yz'$ являются главными осями тензора параметра порядка. Разность диэлектрических проницаемостей (на оптических частотах) для поляризации вдоль осей x' и z'

$$\delta\epsilon = \frac{2}{3} \Delta\epsilon (s_{11} - s_{33}) = \frac{4}{3} \Delta\epsilon s_{xz},$$

где, как в (2.4.18), $\Delta\epsilon$ — анизотропия диэлектрической проницаемости для случая, когда все молекулы строго параллельны

одна другой. Обозначив $\delta e = 2\bar{n}\delta n$ и $\Delta e = 2\bar{n}\Delta n$, получим для двулучепреломления в потоке

$$\delta n = -\frac{2}{3} \frac{\Delta n_{\mu}}{a(T-T^*)} \frac{dv}{dz}, \quad (2.4.29)$$

где Δn — двулучепреломление в случае, когда все молекулы идеально параллельны одна другой. Следовательно, можно ожидать, что двулучепреломление в потоке будет аномально возрастать по мере приближения температуры к точке перехода. Это наблюдали в ПАА Толстой и Федотов [98] много лет назад. Недавние эксперименты Мартиноти, Кандо и Дебове [111] на ПАА подтвердили существование температурной зависимости, предсказанной уравнением де Жена (2.4.29) (рис. 2.4.6).

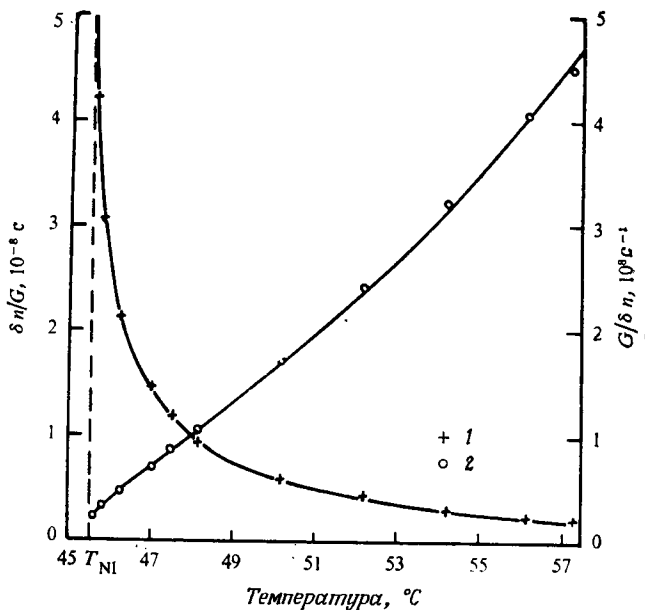


Рис. 2.4.6. Двулучепреломление в потоке в изотропной фазе МББА: 1 — двулучепреломление δn на единицу градиента скорости G ; 2 — обратная величина (Мартиноти, Кандо и Дебове [111]).

2.4.5. Сравнение с теорией Майера — Заупе

Интересно проанализировать связь феноменологической модели, которую мы только что обсудили, с молекулярно-статистической теорией Майера и Заупе. В соответствии с теорией

среднего поля свободная энергия слабо упорядоченной изотропной фазы во внешнем магнитном поле есть

$$F = N \left\{ \frac{1}{2} \frac{As(s+1)}{V^2} - k_B T \ln \int_0^{\pi/2} \exp \left[\frac{3}{2k_B T} \left(\frac{As}{V^2} + \frac{1}{3} \chi_a H^2 \right) \cos^2 \theta \right] \sin \theta d\theta \right\}. \quad (2.4.30)$$

Разлагая в ряд и интегрируя, получаем

$$F = N k_B T \left[\frac{As^2}{2k_B T^2 V^2} (T - T^*) - 0,0762 \frac{A^3 s^3}{8k_B^3 T^3 V^6} + \right. \\ \left. + 0,0122 \frac{A^4 s^4}{16k_B^4 T^4 V^8} \right] - \frac{1}{3} N \chi_a H^2 s, \quad (2.4.31)$$

где $T^* = A/5k_B V_c^2$. Это выражение по форме совпадает с разложением в ряд свободной энергии (2.4.1) в модели Ландау — де Жена. Однако она не дает удовлетворительного значения для T^* . Так как $A/k_B T_{N1} V_c^2 = 4,54$, то $T^*/T_{N1} = 0,908$. Для ПАА $T_{N1} = 408$ К, так что $T_{N1} - T^* \sim 40$ К, тогда как экспериментально определено $T_{N1} - T^* \sim 1$ К.

Очевидно, чтобы дать более правильное описание предпереходных эффектов, необходимо учитывать корреляции ближних соседей в молекулярно-статистическом подходе. В этом направлении уже предприняты шаги [115—117], к обсуждению которых мы перейдем в следующем разделе.

2.5. Корреляции ближних соседей: метод Бете

2.5.1. Приближение Кригера — Джеймса

Эта теория основана на методе, первоначально развитом Бете [112] для описания переходов порядок — беспорядок в бинарных сплавах. Считается, что каждая молекула окружена z соседями ($z \geq 3$) и что любые две молекулы из z соседних (с рассматриваемой) не считаются ближайшими соседями друг для друга. (Это означает, что, описывая взаимодействия между центральной молекулой и ее z соседями, мы пренебрегаем взаимодействиями между любыми двумя из ее z соседей.) Пусть потенциал парного взаимодействия между центральной молекулой 0 и одной из соседних j будет $E(\theta_{0j})$, где θ_{0j} — функция обычных сферических координат $\theta_0, \varphi_0, \theta_j, \varphi_j$. Пусть взаимодействие каждой молекулы j , расположенной во внешнем шаровом слое, с оставшимися (внешними) молекулами одноосной

среды описывается потенциалом взаимодействия $V(\theta_j)$. Тогда относительный статистический вес для данной конфигурации кластера из $z + 1$ молекул имеет вид

$$\prod_{j=1}^z f(\theta_{0j}) g(\theta_j), \quad (2.5.1)$$

где

$$f(\theta_{0j}) = \exp[-E(\theta_{0j})/k_B T],$$

$$g(\theta_j) = \exp[-V(\theta_j)/k_B T].$$

Относительная вероятность того, что центральная молекула приобретает некоторую ориентацию θ_0, φ_0 , есть

$$\int \dots \int \prod_{j=1}^z f(\theta_{0j}) g(\theta_j) d(\cos \theta_j) d\varphi_j, \quad (2.5.2)$$

тогда такая же величина для молекулы внешнего слоя, например молекулы 1, приобретающей ориентацию θ_1, φ_1 , будет

$$\iint f(\theta_{01}) g(\theta_1) d(\cos \theta_0) d\varphi_0 \times$$

$$\times \int \dots \int \prod_{j=2}^z f(\theta_{0j}) g(\theta_j) d(\cos \theta_j) d\varphi_j. \quad (2.5.3)$$

Если постулировать, что эти две вероятности одинаковы, когда ориентации молекул 0 и 1 совпадают, то мы получим следующее условие согласования, выведенное Чангом [113]:

$$\left[\iint f(\theta_{0j}) g(\theta_j) d(\cos \theta_j) d\varphi_j \right]^z = \iint f(\theta_{01}) g(\theta_1) \times$$

$$\times \left[\iint f(\theta_{0j}) g(\theta_j) d(\cos \theta_j) d\varphi_j \right]^{z-1} d(\cos \theta_0) d\varphi_0, \quad (2.5.4)$$

которое должно удовлетворяться для всех значений θ, φ .

Это условие в несколько иной форме выразили Кригер и Джеймс [114]. Относительная вероятность того, что центральная молекула 0 и одна из соседних, например 1, ориентированы вдоль θ_0, φ_0 и θ_1, φ_1 , соответственно равна

$$\psi(\theta_0, \varphi_0; \theta_1, \varphi_1) = f(\theta_{01}) g(\theta_1) \prod_{j=2}^z \iint f(\theta_{0j}) g(\theta_j) d(\cos \theta_j) d\varphi_j. \quad (2.5.5)$$

Кригер и Джеймс постулировали, что эта вероятность должна быть одинаковой независимо от того, какую молекулу считать центральной, т. е.

$$\psi(\theta_0, \varphi_0; \theta_1, \varphi_1) = \psi(\theta_1, \varphi_1; \theta_0, \varphi_0),$$

так что

$$\frac{g(\theta_0)}{\left[\int \int f(\theta_{0j}) g(\theta_j) d(\cos \theta_j) d\varphi_j \right]^{z-1}} = \rho, \quad (2.5.6)$$

где ρ — константа. Это равенство также удовлетворяется для всех значений φ и θ .

Как мы увидим позднее, были предложены методы, содержащие менее жесткие допущения и имеющие то преимущество, что условиям согласования можно удовлетворить точно. Однако вначале мы обсудим применение метода Кригера — Джеймса [115—117].

Изотропная фаза. Рассмотрим изотропную фазу нематического жидкого кристалла, в которой слабый дальний ориентационный порядок ($\sim 10^{-4}$ и менее) был вызван наложением внешнего поля (магнитного или электрического), действующего вдоль оси z пространственно-фиксированной декартовой системы координат xuz . Пусть $W(\theta)$ — это вклад в потенциальную энергию молекулы, связанный с ее ориентацией в этом поле. Относительный статистический вес для данной конфигурации кластера, состоящего из $z + 1$ молекул, теперь будет

$$\prod_{j=1}^z f(\theta_{0j}) g(\theta_j) h(\theta_0) h(\theta_j), \quad (2.5.7)$$

где

$$h(\theta_0) = \exp[-W(\theta_0)/k_B T] \text{ и т. п.}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \psi(\theta_0, \varphi_0, \theta_1, \varphi_1) &= f(\theta_{01}) h(\theta_0) g(\theta_1) h(\theta_1) \times \\ &\times \prod_{j=2}^z \int \int f(\theta_{0j}) g(\theta_j) h(\theta_j) d(\cos \theta_j) d\varphi_j. \end{aligned} \quad (2.5.8)$$

Будем считать, что

$$E(\theta_{0j}) = -B^* P_2(\cos \theta_{0j}), \quad (2.5.9)$$

$$V(\theta_j) = -B P_2(\cos \theta_j), \quad (2.5.10)$$

где $P_2(\cos \theta) = 1/2(3\cos^2 \theta - 1)$ есть полином Лежандра второго порядка. Здесь мы предположили, что потенциальная энергия не зависит от φ , т. е. что функция распределения осесимметрична. Мы также пренебрегли зависимостью потенциала от объема. Поскольку мы имеем дело с очень слабо упорядо-

ченной системой, можем обратиться к инфинитезимальному приближению ¹⁾ и разложить $f(\theta_{0j})$ в ряд

$$f(\theta_{0j}) = \frac{1}{2} D \sum_{q=0}^{\infty} (2q+1) c_q P_q(\cos \theta_{0j}), \quad (2.5.11)$$

где

$$c_n = \frac{\int P_n(\cos \theta_{0j}) f(\theta_{0j}) d(\cos \theta_{0j})}{\int f(\theta_{0j}) d(\cos \theta_{0j})} \quad (2.5.12)$$

есть мера ближнего порядка в отсутствие внешнего поля, а D — знаменатель дроби (2.5.12). Ввиду того что взаимодействие имеет вид (2.5.9), q в (2.5.11) может принимать только четные значения. Аналогично запишем

$$g(\theta_j) h(\theta_j) = \sum_{q=0}^{\infty} a_q P_q(\cos \theta_j). \quad (2.5.13)$$

Из соотношений (2.5.11), (2.5.13), (2.5.6) и (2.5.8) следует, что

$$\frac{\sum_{q=0}^{\infty} a_q P_q(\cos \theta_0)}{h(\theta_0) \left[\sum_{l=0}^{\infty} a_l c_l P_l(\cos \theta_0) \right]^{z-1}} = \frac{\sum_{q=0}^{\infty} a_q P_q(\cos \theta_1)}{h(\theta_1) \left[\sum_{l=0}^{\infty} a_l c_l P_l(\cos \theta_1) \right]^{z-1}} = \rho \text{ (константа)}, \quad (2.5.14)$$

где l может принимать только четные значения. Тогда условие согласования преобразуется к виду

$$\sum_{q=0}^{\infty} a_q P_q(\cos \theta) = \rho h(\theta) \sum_{m=0}^{\infty} A_m P_m(\cos \theta), \quad (2.5.15)$$

где

$$A'_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) \int P_m(\cos \theta) \left[\sum_{m=0}^{\infty} a_l c_l P_l(\cos \theta) \right]^{z-1} d(\cos \theta).$$

Из (2.5.13) и (2.5.15) очевидно, что для слабо упорядоченной изотропной фазы

$$1 + (B/k_B T) P_2(\cos \theta) = A'_0 P_0(\cos \theta) + A'_2 P_2(\cos \theta). \quad (2.5.16)$$

Поскольку $P_0(\cos \theta) = 1$, приравняв коэффициенты соответственно при $P_0(\cos \theta)$ и $P_2(\cos \theta)$, получаем выражение

$$B/k_B T = A'_2/A'_0 = (z-1) a_2 c_2, \quad (2.5.17)$$

которое удовлетворяет условию согласования в пределе $a_2 \ll 1$.

¹⁾ То есть к почти изотропному случаю. — Прим. ред.

Параметр дальнего порядка s определен в виде

$$s = \langle P_2(\cos \theta_0) \rangle = \frac{\int \dots \int P_2(\cos \theta_0) \psi(\theta_0, \varphi_0; \theta_j, \varphi_j) d(\cos \theta_0) d\varphi_0 d(\cos \theta_j) d\varphi_j}{\int \dots \int \psi(\theta_0, \varphi_0; \theta_j, \varphi_j) d(\cos \theta_0) d\varphi_0 d(\cos \theta_j) d\varphi_j}. \quad (2.5.18)$$

Используя условие согласования и (2.5.12), и (2.5.13), получаем

$$s = \frac{1}{5} a_2 (1 + c_2). \quad (2.5.19)$$

Поэтому

$$B = \frac{5k_B T s (z-1) c_2}{1 + c_2}. \quad (2.5.20)$$

Поскольку c_2 зависит только от B^* , через этот единственный параметр можно выразить все свойства. Если приложенное извне поле — магнитное, то

$$W(\theta) = -\frac{1}{3} \chi_a H^2 P_2(\cos \theta),$$

и тогда из (2.5.13) получим

$$a_2 = \frac{B}{k_B T} + \frac{\chi_a H^2}{3k_B T}. \quad (2.5.21)$$

Из (2.5.17), (2.5.20) и (2.5.21) следует

$$s = \frac{\chi_a H^2}{15k_B T} \frac{1 + c_2}{1 - (z-1)c_2}. \quad (2.5.22)$$

Выражая c_2 в виде ряда с помощью (2.5.12) и подставляя его в знаменатель (2.5.22), приходим к соотношению

$$s = s_{\text{магн}} = \frac{\chi_a H^2}{15k_B} \frac{1 + c_2}{T - T^*}, \quad (2.5.23)$$

где

$$T^* = \frac{(z-1)B^*}{5k_B} \left[1 + \frac{B^*}{7k_B T} - \frac{B^{*2}}{35k_B^2 T^2} + \dots \right].$$

Из (2.5.22) и (2.5.23) очевидно, что при $T = T^*$

$$c_2 = 1/(z-1), \quad (2.5.24)$$

что немедленно определяет величину B^* . Аналогично можно показать, что под действием электрического поля

$$s_{\text{эл}} = \frac{Fh^2 E^2}{15k_B} \left[\alpha_a - \frac{F\mu^2}{2k_B T} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right] \frac{1 + c_2}{T - T^*}; \quad (2.5.25)$$

здесь использованы обозначения, уже известные из разд. 2.3.5. Уравнения (2.5.23) и (2.5.25) имеют формальное сходство с уравнениями (2.4.7) и (2.4.13) модели Ландау—де Жена

с той разницей, что T^* обнаруживает очень слабую зависимость от температуры. Теперь мы покажем, что эта величина T^* несколько лучше, чем величина, предсказываемая теорией Майера — Заупе.

В отсутствие внешнего поля внутренняя энергия изотропной жидкости определена в виде

$$U = -\frac{1}{2} NzB^*c_2, \quad (2.5.26)$$

а удельная теплоемкость выражается как

$$c_V = \frac{9NzB^{*2}}{8k_B T^2} (\langle \cos^4 \theta \rangle - \langle \cos^2 \theta \rangle^2). \quad (2.5.27)$$

Оказывается, что c_V по величине приблизительно правильна, однако меняется с температурой несколько более медленно, чем следует [115].

Упорядоченная фаза. В этом случае инфинитезимальное приближение, безусловно, несправедливо, и удовлетворить условию согласования Кригера — Джеймса не так просто. Если принять, что $E(\theta_{0j})$ и $V(\theta_j)$ соответственно задаются равенствами (2.5.9) и (2.5.10), то те пары значений $B^*/k_B T$ и $B/k_B T$, которые обеспечивают постоянство отношения (2.5.6) для каждого $P_2(\cos \theta_0)$, удовлетворяют условию согласования при данной температуре. На практике же оказывается, что при выбранных потенциалах это отношение не остается постоянным при изменении угла. Если наиболее подходящие пары значений $B^*/k_B T$ и $B/k_B T$ подставить в соотношение Чанга (2.5.4), то оно выполняется нестрого, причем отступления от него достигают 2—3% при $\theta_0 \simeq \pi/2$. Однако точность соответствия существенно повышается, если принять

$$V(\theta_j) = -BP_2(\cos \theta_j) - CP_4(\cos \theta_j) \quad (2.5.28)$$

(такой потенциал предложен в недавно выполненной работе, являющейся продолжением теории Майера — Заупе [72]). Применяя метод последовательных итераций, величины B и C при каждой температуре можно выразить через B^* , так что, как и ранее, свойства системы могут быть выражены через единственный параметр. Оказалось, что соотношение Чанга теперь удовлетворяется с точностью, лучшей, чем 0,1% при $T \simeq T_{N1}$ для $z = 8$ [117]. В принципе при учете членов более высокого порядка точность возрастает, но расчеты станут слишком трудоемкими и пока еще не предпринимались. В изотропной фазе, т. е. при использовании инфинитезимального приближения, вклад члена P_4 будет, конечно, пренебрежимо мал.

Параметр дальнего порядка s задается уравнением (2.5.18), как и ранее, тогда как внутренняя энергия системы имеет вид

$$U = -\frac{1}{2} NzB^* \langle P_2(\cos \theta_{0j}) \rangle, \quad (2.5.29)$$

где

$$\langle P_2(\cos \theta_{0j}) \rangle = \frac{\int \dots \int P_2(\cos \theta_{0j}) \psi(\theta_0, \varphi_0; \theta_j, \varphi_j) d(\cos \theta_0) d\varphi_0 d(\cos \theta_j) d\varphi_j}{\int \dots \int \psi(\theta_0, \varphi_0; \theta_j, \varphi_j) d(\cos \theta_0) d\varphi_0 d(\cos \theta_j) d\varphi_j}. \quad (2.5.30)$$

График зависимости U от $1/T$ (при постоянном объеме) имеет характерную S-образную форму (рис. 2.5.1). Кривые для

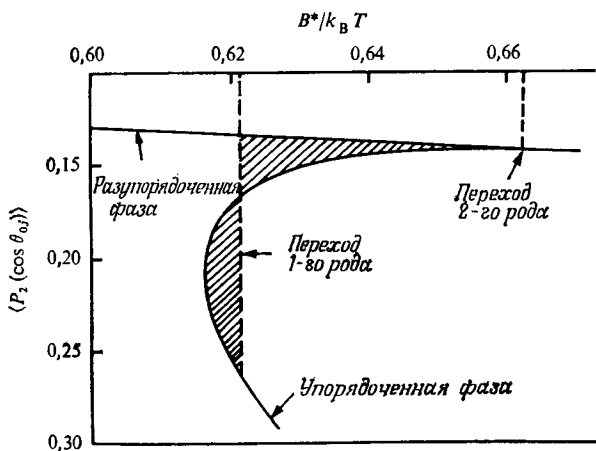


Рис. 2.5.1. Зависимость $\langle P_2(\cos \theta_{0j}) \rangle$ ($= -2U/NzB^*$) от $B^*/k_B T$ для $z = 8$ [117]. При температуре перехода первого рода площади заштрихованных областей равны, т.е. значения свободной энергии Гельмгольца упорядоченной и неупорядоченной фаз одинаковы. При температуре перехода второго рода $\langle P_2(\cos \theta_{0j}) \rangle = c_2 = 1/(z - 1)$.

упорядоченной и неупорядоченной фаз пересекаются в точке, где происходит переход второго рода. Эта точка T^* , как мы видели ранее, одновременно соответствует температуре, при которой параметр ближнего порядка в изотропной фазе $\langle P_2(\cos \theta_{0j}) \rangle$ равен $1/(z - 1)$. Точка T_{N1} , в которой происходит переход первого рода, соответствует температуре, при которой заштрихованные площади равны; при этом свободные энергии Гельмгольца упорядоченной и неупорядоченной фаз одинаковы. Настоящий расчет [использующий (2.5.9) и (2.5.28)] при $z = 8$ дает $(T_{N1} - T^*)/T_{N1} = 0,062$, что значительно лучше значения

0,092, полученного из теории среднего поля, хотя оно все еще гораздо выше экспериментального значения, равного 0,003.

Кривые для s , $\langle P_4(\cos \theta) \rangle$ и $\langle P_2(\cos \theta_{0j}) \rangle$ в зависимости от температуры представлены на рис. 2.5.2. Все эти три параметра меняются скачком при T_{NI} ; дальний порядок в точке перехода

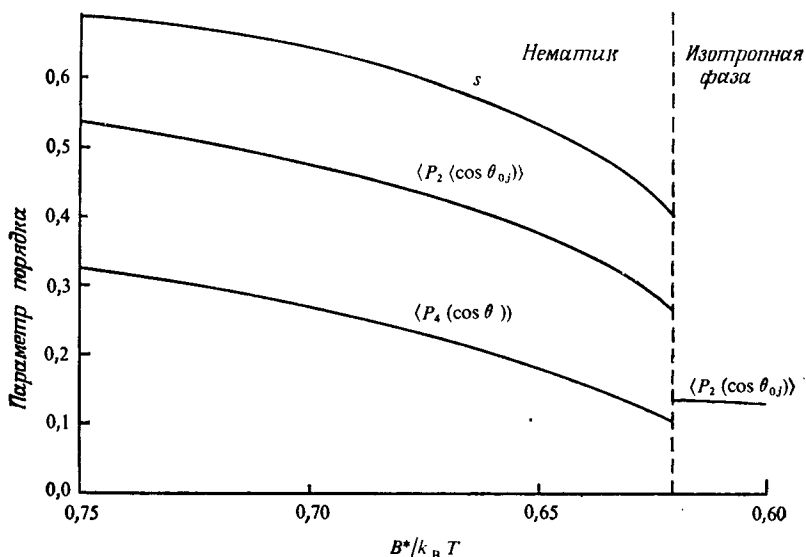


Рис. 2.5.2. Зависимость параметра ближнего порядка $\langle P_2(\cos \theta_{0j}) \rangle$ и параметров дальнего порядка s в $\langle P_4(\cos \theta) \rangle$ от $V^*/k_B T$, рассчитанная на основе приближения Кригера — Джеймса [117]. Параметр дальнего порядка обращается в нуль в точке перехода, но параметр ближнего порядка отличен от нуля даже в изотропной фазе.

исчезает, тогда как ближний порядок остается даже в изотропной фазе. В точке перехода $s = 0,400$, что несколько ниже значения, приводимого Майером и Заупе, т. е. 0,4292.

2.5.2. Другие приближения

Ипма и Вертоген [118] сделали более слабое допущение о том, что у центральных и внешних молекул шарового слоя среднее значение $P_2(\cos \theta)$ одинаково. При этом условие согласования принимает вид

$$\begin{aligned} \iint P_2(\cos \theta_0) \left[\iiint f(\theta_{0j}) g(\theta_j) d(\cos \theta_j) d\varphi_j \right]^z d(\cos \theta_0) d\varphi_0 = \\ = \int \dots \int P_2(\cos \theta_1) \left[\iiint f(\theta_{0j}) g(\theta_j) d(\cos \theta_j) d\varphi_j \right]^{z-1} \times \\ \times f(\theta_{01}) g(\theta_1) d(\cos \theta_0) d\varphi_0 d(\cos \theta_1) d\varphi_1. \end{aligned} \quad (2.5.31)$$

Другой подход, несколько сходный с предыдущим, состоит в следующем [117, 119]. Ориентационный порядок какой-либо молекулы оценивают двумя способами: во-первых, рассматривают молекулу в среднем поле, создаваемом всеми ее z соседями; во-вторых, рассматривают взаимодействие молекулы с одним из z ее соседей точно, а все остальные взаимодействия заменяют эффективным полем $z-1$ соседа, действующим на каждую из молекул пары. Затем полагают, что оба способа дают один и тот же результат.

Это приводит к соотношению

$$\frac{\int P_2(\cos \theta_0) [g(\theta_0)]^z d(\cos \theta_0)}{\int [g(\theta_0)]^z d(\cos \theta_0)} = \frac{\int \dots \int P_2(\cos \theta_0) f(\theta_{01}) g(\theta_0)^{z-1} g(\theta_1)^{z-1} d(\cos \theta_0) d\varphi_0 d(\cos \theta_1) d\varphi_1}{\int \dots \int f(\theta_{01}) g(\theta_0)^{z-1} g(\theta_1)^{z-1} d(\cos \theta_0) d\varphi_0 d(\cos \theta_1) d\varphi_1} \quad (2.5.32)$$

Некоторые расчеты, основанные на (2.5.31) и (2.5.32), в которых принято, что $E(\theta_{0j})$ и $V(\theta_j)$ заданы в форме (2.5.9) и (2.5.10), представлены в табл. 2.5.1. Видно, что оба этих метода дают близкие результаты. Интересно, как впервые отметили Ипма и Вертоген, что с убыванием z величина $(T_{NI} - T^*/T_{NI})$ приближается к экспериментальному значению.

Таблица 2.5.1

| | z | Уравнение (4.5.31) [118] | Уравнение (2.5.32) [117] | Приближение Майера—Заупе |
|-------------------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| s_c | 4 | 0,413 | 0,420 | 0,429 |
| | 8 | 0,424 | 0,426 | |
| $(T_{NI} - T^*)/T_{NI}$ | 4 | 0,0288 | 0,0288 | 0,0918 |
| | 8 | 0,0569 | 0,0567 | |

Выбор потенциала в виде (2.5.10) снова оказывается неадекватным: при постановке параметров, найденных из (2.5.31) и (2.5.32), условие Чанга удовлетворяется при $\theta \approx \pi/2$ только с точностью примерно 3%. Однако если $V(\theta_j)$ взять в форме (2.5.28) и наложить дополнительное условие, такое, что для центральной молекулы и для молекул внешнего шарового слоя среднее $P_4(\cos \theta)$ одинаково, то тогда при $z = 8$ (2.5.4) удовлетворяется с точностью, лучшей, чем 0,1%, при всех углах

[117]; результаты практически совпадают со значениями, полученными по методу Кригера — Джеймса. Следует напомнить, что термодинамическое равновесие системы требует, чтобы (2.5.4) удовлетворялось точно.

В рамках инфинитезимального приближения (т. е. в изотропной фазе) различие между этими подходами теряется, и во всех случаях эта теория в сущности сводится к варианту, представленному в разд. 2.5.1.

2.5.3. Антисегнетоэлектрический ближний порядок

В огромном большинстве случаев нематогены — соединения полярные, но, судя по отсутствию сегнетоэлектрических свойств в нематической фазе, оба направления диполей равновероятны. И принято считать, что вклад постоянного дипольного момента в ориентационный порядок пренебрежимо мал. Однако простой

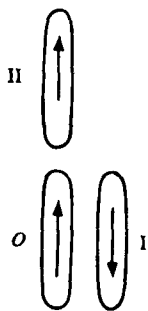


Рис. 2.5.3. Преимущественная ориентация соседних диполей в положениях «бок о бок» и «голова — хвост». Однако вследствие анизотропии формы молекул случай I значительно более выгоден, чем II, для структуры нематиков, и в результате появляется общая антипараллельная корреляция соседних диполей.

расчет показывает, что, особенно в сильно полярных веществах, пренебрегать взаимодействием между соседними диполями по сравнению с дисперсионными силами ни в коем случае нельзя. Теперь рассмотрим модель, в которой принимается во внимание влияние постоянных дипольных моментов и в то же время учитывается неполярный характер среды [116, 117].

Положим, как и ранее, что молекулы осесимметричны, так что дипольный момент направлен вдоль большей оси молекулы. Теперь, если какой-либо диполь закреплен в точке O , как показано на рис. 2.5.3, то варианты I и II соответственно представляют состояния с минимумом энергии для соседнего диполя, когда он расположен «бок о бок» или «головой к хвосту» по отношению к закрепленному диполю. Очевидно, вследствие анизотропии формы молекулы вариант I (когда диполи антипараллельны) будет гораздо более выгодным, т. е. ближайшие соседи будут выстраиваться антипараллельно. Однако отсутствие трансляционного дальнего порядка в нематической жидко-

сти исключает возможность существования антисегнетоэлектрического дальнего порядка. Чтобы выразить это утверждение математически, обратимся снова к приближению Бете. Преобразуем потенциал парного взаимодействия (2.5.9) к виду

$$E(\theta_{0j}) = A^*P_1(\cos \theta_{0j}) - B^*P_2(\cos \theta_{0j}), \quad (2.5.33)$$

при котором возникает преимущественная антипараллельная ориентация постоянных диполей, однако взаимодействие между j -м диполем и остальной средой по-прежнему будем описывать потенциалом вида (2.5.28). Здесь P_1 — полином Лежандра первого порядка. На рис. (2.5.4) приведены кривые параметра дальнего порядка s и параметров ближнего порядка $\langle P_1(\cos \theta_0) \rangle$ и $\langle P_2(\cos \theta_{0j}) \rangle$, вычисленные с помощью потенциала (2.5.33) при $A^*/B^* = 0,5$. Величина $\langle P_1(\cos \theta_{0j}) \rangle$ отрицательная и описывает антипараллельное упорядочение. При $z = 8$ отношение $(T_{\text{НИ}} - T^*)/T_{\text{НИ}}$ становится равным 0,059.

Первое, что следует обсудить, это действительно ли антипараллельная корреляция дает правильный знак и величину анизотропии диэлектрической проницаемости. Следуя обычной процедуре, получаем главные значения тензора диэлектрической проницаемости

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi N \rho h F}{M} \left[\bar{\alpha} + \frac{2}{3} \alpha_a s + \frac{F \mu^2}{3k_B T} (2s + 1) + \frac{F \mu^2}{k_B T} \langle \cos \theta_0 \cos \theta_j \rangle \right] \quad (2.5.34)$$

и

$$\epsilon_2 = 1 + \frac{4\pi N \rho h F}{M} \left[\bar{\alpha} - \frac{1}{3} \alpha_a s + \frac{F \mu^2}{k_B T} \langle \sin^2 \theta_0 \cos^2 \varphi_0 \rangle + \frac{F \mu^2}{k_B T} \langle \cos \varphi_0 \cos \varphi_j \sin \theta_0 \sin \theta_j \rangle \right], \quad (2.5.35)$$

где символы F , h и т. д. имеют тот же смысл, что и в разд. 2.3.5. С помощью теоретических значений s (рис. 2.5.4) из этих двух уравнений получены ϵ_1 , ϵ_2 , а также $\bar{\epsilon} = \frac{1}{3}(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)$ для сильно полярного (нитрильного) соединения, подобного изученным в работе Шадта [83] (рис. 2.3.10, б). Рассчитанные значения представлены на рис. 2.5.5. Параметры, использованные в расчетах: $\mu = 5$ вдоль длинной оси молекулы; $\alpha = 28 \cdot 10^{-24}$ см³ и $\alpha = 15 \cdot 10^{-24}$ см³ (приблизительная оценка проведена на основе допущения об аддитивности поляризуемости связей при экстраполяции на область низких частот). Так как тепловое расширение не учитывается, скорость изменения диэлектрической проницаемости с температурой, особенно вблизи точки перехода, снижается, но из сравнения с рис. 2.3.10, б

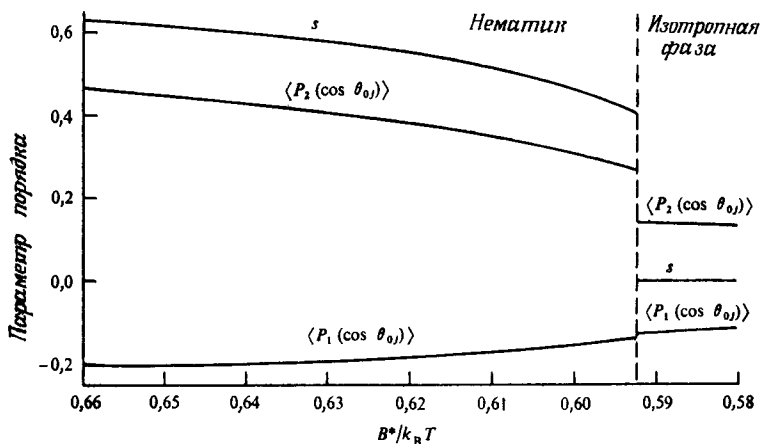


Рис. 2.5.4. Зависимость параметров ближнего порядка $\langle P_1(\cos \theta_{0j}) \rangle$, $\langle P_2(\cos \theta_{0j}) \rangle$ и параметра дальнего порядка s от $V^*/k_B T$. Отрицательное значение $\langle P_1(\cos \theta_{0j}) \rangle$ означает антипараллельное расположение. Кривые рассчитаны для $A^*/B^* = 0,5$ [117].

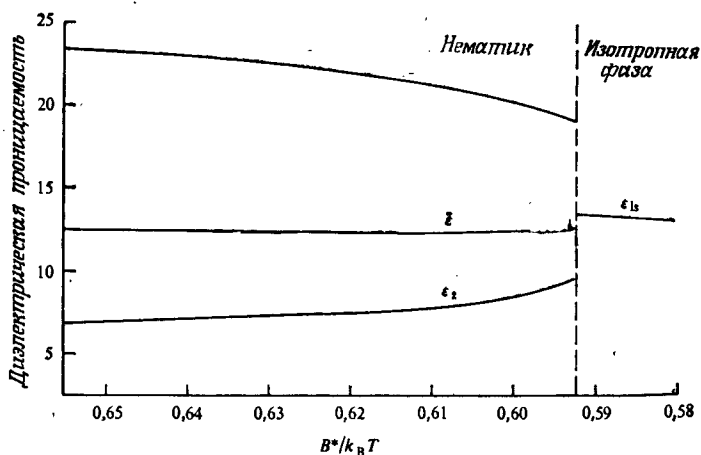


Рис. 2.5.5. Теоретическая зависимость диэлектрических проницаемостей ϵ_1 , ϵ_2 и $\bar{\epsilon} = 1/3(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)$ при $A^*/B^* = 0,5$ [117]. Теория предсказывает, что $\bar{\epsilon}$ в нематической фазе должна быть несколько ниже, чем экстраполированное значение ϵ_{1s} (диэлектрической проницаемости в изотропной фазе). Это подтвердилось экспериментально (см. рис. 2.5.6).

видно, что, за исключением этого, анизотропия диэлектрической проницаемости ϵ_a верна по порядку величины.

Интересное следствие этой теории — то, что средняя величина диэлектрической проницаемости $\bar{\epsilon}$ должна *возрастать* на

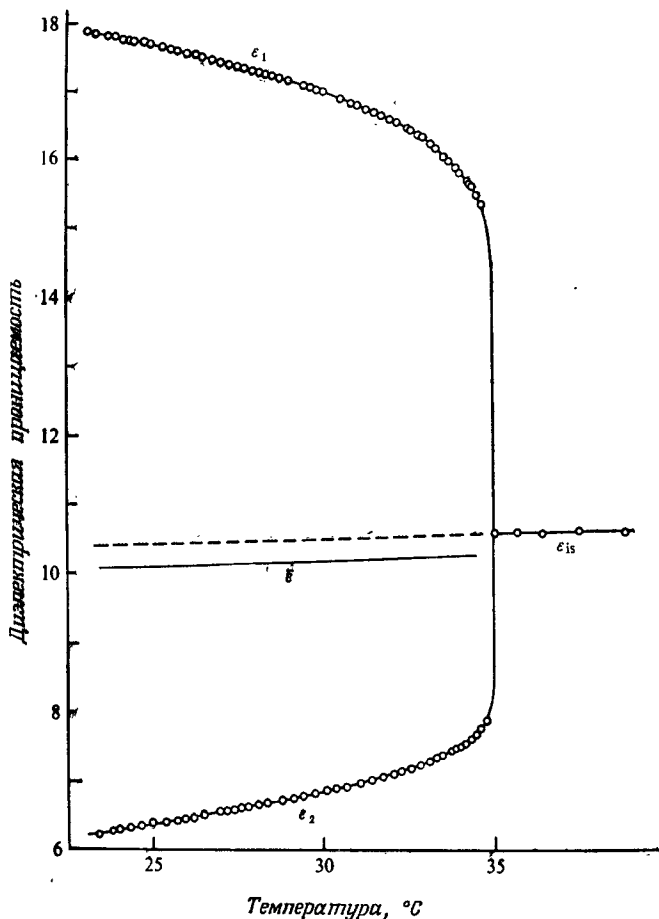


Рис. 2.5.6. Главные значения тензора диэлектрической проницаемости 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила (5ЦБ); $\bar{\epsilon} = \frac{1}{3}(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)$ вычислено по измеренным значениям ϵ_1 и ϵ_2 . Штриховая линия соответствует экстраполированному значению ϵ_{1s} . (По работе [107].)

несколько процентов при переходе от нематической к изотропной фазе из-за уменьшения $\langle P_1(\cos \theta_{0j}) \rangle$. Это обнаружено экспериментально для ряда веществ с большой положительной анизотропией диэлектрической проницаемости [83, 107] (рис. 2.5.6). [Подобное возрастание наблюдается для некоторых веществ с отрицательной анизотропией диэлектрической проницаемости, например для ПАА [82] (рис. 2.3.10); это, вероятно, можно объяснить антипараллельной корреляцией между продольными компонентами дипольных моментов. Что касается

поперечных компонент, то из-за осесимметричного распределения относительно оптической оси для положения I на рис. 2.5.3 каких-либо корреляций ориентации в среднем не будет. Однако в положении II появится антипараллельная корреляция, которая, впрочем, скорее всего будет такой слабой, что ею можно пренебречь.]

Теория эффекта Керра в изотропной фазе теперь несколько усложняется, так как в дополнение к обычному параметру дальнего порядка s необходимо принимать во внимание параметр дальнего порядка $\langle P_1(\cos \theta) \rangle$, возникающий под действием поля. Более того, в противоположность измерениям диэлектрических свойств, при которых используются слабые поля, исследование эффекта Керра требует применения полей порядка нескольких киловольт на сантиметр, так что вкладом в энергию полярной молекулы, связанным с ее ориентацией во внешнем поле, нельзя пренебречь по сравнению с энергией межмолекулярного взаимодействия. Действительно, Хельфрих [120] показал, что в очень сильных полях для веществ с большой положительной анизотропией диэлектрических свойств на самом деле имеет место небольшой сдвиг температуры перехода T_{NI} . В настоящем обсуждении мы пренебрежем этим небольшим изменением T_{NI} ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ К на 1 кВ/см).

Относительный статистический вес для данной конфигурации кластера, состоящего из $z+1$ молекулы, теперь будет

$$\prod_{j=1}^z f(\theta_{0j}) g(\theta_j) \chi(\theta_0) \chi(\theta_j), \quad (2.5.36)$$

где

$$f(\theta_{0j}) = \exp[-E(\theta_{0j}/k_B T)],$$

$$g(\theta_j) = \exp[\{AP_1(\cos \theta_j) + BP_2(\cos \theta_j)\}/k_B T],$$

$$\chi(\theta_0) = \exp\left[\left\{Fh\mu EP_1(\cos \theta_0) + \frac{1}{3} \alpha_a Fh^2 E^2 P_2(\cos \theta_0)\right\}/k_B T\right],$$

$$\chi(\theta_j) = \exp\left[\left\{Fh\mu EP_1(\cos \theta_j) + \frac{1}{3} \alpha_a Fh^2 E^2 P_2(\cos \theta_j)\right\}/k_B T\right];$$

при этом A — еще один параметр взаимодействия, который нужно определить. Поступая, как и раньше, получаем условие согласования

$$\frac{1 + a_1 P_1(\cos \theta) + a_2 P_2(\cos \theta)}{\chi(\theta) [1 + a_1 c_1 P_1(\cos \theta) + a_2 c_2 P_2(\cos \theta)]^{z-1}} = \text{const.} \quad (2.5.37)$$

Можно показать, что параметр дальнего порядка, который возникает под влиянием электрического поля, принимает вид

$$s_{эл} = \left[\frac{\alpha_a F h^2 E^2}{3k_B T} + \frac{(F h \mu E)^2}{3k_B^2 T^2} \frac{1 - (z-1)c_1^2}{\{1 - (z-1)c_1\}^2} \right] \frac{1 + c_2}{5 \{1 - (z-1)c_2\}} + \frac{1}{15} \frac{c_1 (F h \mu E)^2}{k_B^2 T^2 \{1 - (z-1)c_1\}^2}, \quad (2.5.38)$$

где c_1 и c_2 определены из соотношения (2.5.12).

Если приложенное поле магнитное, то $F = h = 1$, $\mu = 0$; при замене α_a на χ_a соотношение (2.5.38) сводится к более простому виду (2.5.22). Поскольку в нематической фазе спонтанный дальний порядок, описываемый параметром типа $\langle P_1(\cos \theta) \rangle$, отсутствует, T^* — точка перехода второго рода — определяется тем же условием $c_2 = 1/(z-1)$. Таким образом, температурную зависимость как $s_{магн}$, так и $s_{эл}$ с хорошей точностью можно аппроксимировать функцией $(T - T^*)^{-1}$. Это согласуется с экспериментом [107] (рис. 2.4.4). Если же дипольные взаимодействия чрезвычайно велики, то при температурах, значительно превосходящих T^* , $s_{эл}$ может изменяться с температурой несколько медленнее [116]. По-видимому, подобное явление наблюдалось для некоторых соединений [121], но, для того чтобы это утверждать, необходимо провести дальнейшие эксперименты.

Модель также можно усложнить, если учесть проявление флексоэлектричества, рассмотренного в разд. 3.11. Если молекула, помимо сильного дипольного момента вдоль главной оси, обладает «полярностью формы», то деформация поперечного изгиба может привести к поляризации вещества. Верно и обратное, что электрическое поле вызовет деформацию поперечного изгиба в структуре (рис. 3.11.1). Качественно можно представить себе, что этот эффект уменьшится из-за тенденции соседних диполей к антипараллельной ориентации.

Совсем недавно в работе Ледбеттера, Ричардсона и Коллинга [122] было приведено прямое доказательство (методом рентгеноструктурного анализа) того, что подобная антипараллельная локальная упорядоченность существует в нематической и изотропной фазах 4'-н-пентил- и 4'-н-гептил-4-цианобифенилов (5ЦБ и 7ЦБ), которые являются сильно полярными соединениями. Авторы обнаружили, что меридиональные рефлекссы на рентгенограммах соответствуют такому периоду повторения вдоль оси преимущественной ориентации, который примерно в 1,4 раза больше длины молекулы. Они считали, что этот эффект обусловлен расположением соседних молекул по типу «голова — хвост» (рис. 2.5.7).

Аналогичные выводы сделали Лайдон и Кокли [123], которые наблюдали, что межслоевое расстояние в смектической фазе А октил-соединения 8ЦБ значительно превышает длину молекулы. В МББА, с другой стороны, эта периодичность приблизительно равна длине молекулы. Эти работы кажутся нам

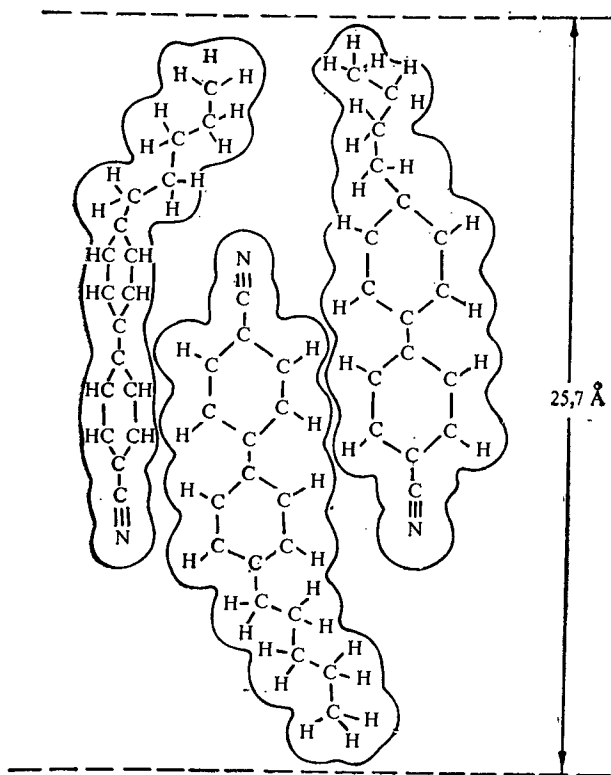


Рис. 2.5.7. Схема антипараллельной локальной структуры в 5ЦБ с периодом повторения вдоль оси нематика, примерно в 1,4 раза превышающим длину молекулы (предложено Лидбеттером, Ричардсоном и Коллингом [122]).

хорошим подтверждением справедливости модели антипараллельной корреляции, которую мы только что обсудили.

Таким образом, приближение Бете оказалось полезным для выяснения некоторых качественных особенностей ближнего порядка в нематиках, но, несомненно, его не следует считать адекватным с количественной точки зрения. Более строгое молекулярно-статистическое описание этих эффектов все еще ждет своего развития.

2.6. Свободная поверхность нематических жидких кристаллов

Теперь кратко рассмотрим явления на поверхности нематического жидкого кристалла. Для случая простых жидкостей структурные особенности переходной зоны жидкость — пар исследованы достаточно подробно. Крокстон и Феррье [124] предположили, что при некоторых условиях вблизи поверхности могут возникать относительно упорядоченные состояния в виде устойчивых осцилляций плотности в переходной зоне.

Обсудим теперь, как можно формально распространить эти идеи на нематический жидкий кристалл, и покажем, что существует возможность возникновения состояний с ориентационным порядком вблизи свободной поверхности [125]. Это приводит к важным следствиям, в частности для температурной зависимости поверхностного натяжения γ . Наклон кривой зависимости поверхностного натяжения от температуры пропорционален поверхностному избытку энтропии на единицу площади [44]:

$$\frac{d\gamma}{dT} = -(S_\sigma - S_\beta), \quad (2.6.1)$$

где σ и β соответственно относятся к поверхностному и объемному состояниям. Тогда, если вблизи поверхности нематика возникают упорядоченные состояния, S_σ может быть меньше S_β и γ действительно может иметь положительный наклон.

Такой ход кривой много лет назад наблюдали Фергасон и Кеннеди [126]; он был вновь подтвержден измерениями, проведенными недавно в равновесных условиях [127].

Чтобы исследовать влияние ориентации на характер зависимости $\gamma(T)$, для начала приведем выражение для потенциала парного взаимодействия, предложенное Мак-Милланом [128],

$$u_{12}(r_{12}, \cos \theta_{12}) = -u_0 \exp[-(r_{12}/r_0)^2] P_2(\cos \theta_{12}), \quad (2.6.2)$$

где r_{12} — расстояние между центрами масс молекул; θ_{12} описывает относительную ориентацию их длинных осей, r_0 — константа, которая имеет порядок длины молекулы. В объеме жидкости для потенциала одной частицы в приближении среднего поля имеем

$$u_1(\cos \theta_1) = -u_0 s P_2(\cos \theta_1), \quad (2.6.3)$$

где s — обычный параметр ориентационного порядка. Чтобы учесть вблизи поверхности пространственную делокализацию взаимодействия между молекулой и ее окружением, модифицируем (2.6.3)

$$u_1(z_1, \cos \theta_1) = -u_0 s(z) P_2(\cos \theta_1). \quad (2.6.4)$$

Осциллирующий профиль плотности для нематических систем маловероятен (хотя можно предполагать, что он возникнет в смектиках). Поэтому для одночастичной функции $g_1(z)$, которая описывает пространственное распределение центров тяжести молекул, примем простой профиль, как на рис. 2.6.1. Функция $g_1(z)$ связана с одночастичным потенциалом (средней силы) $\psi(z)$ следующим образом:

$$g_1(z) = \exp(-\psi(z)/k_B T),$$

так что $\psi(z)$ описывает ослабление взаимодействия на протяжении переходной зоны. Подходящей функцией для описания

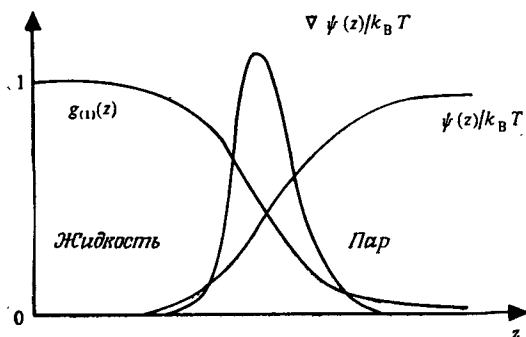


Рис. 2.6.1. Схематическое изменение одночастичной функции распределения центров молекул $g_1(z)$, потенциала средней силы $\psi(z)$ и его градиента $\nabla \psi(z)/k_B T$ вблизи поверхности нематического жидкого кристалла.

такого ослабления будет

$$\exp(-\psi(z)/k_B T) - 1,$$

которую мы выберем для описания пространственных изменений одночастичного потенциала при прохождении молекулы в коллективном поле переходной зоны. Поле поверхности можно выбрать в виде $-\nabla \psi(z)$ (рис. 2.6.1). Соответствующий локальный ориентационный потенциал выберем так:

$$1 - \exp(-c \nabla \psi(z)/k_B T),$$

где c — константа, регулирующая величину и радиус действия ориентирующего вращающего момента. Тогда мы приходим к следующему виду для потенциала одной частицы:

$$u_1(z_1, \cos \theta_1) = -u_0 P_2(\cos \theta_1) [s - \xi_0 \{\exp(-\psi(z)/k_B T) - 1\} + \xi_1 \{1 - \exp(-c \nabla \psi(z)/k_B T)\}], \quad (2.6.5)$$

где ξ_0 и ξ_1 — коэффициенты, подлежащие определению, а величина в квадратных скобках представляет собой эффективный

параметр порядка. Таким образом, структурная делокализация на протяжении переходной зоны уменьшает локальный порядок, тогда как поле поверхности его усиливает. Теперь потенциал одной частицы можно выразить через потенциал парного взаимодействия (2.6.2) как

$$u_1(z_1, \cos \theta_1) = \frac{\iint u_{12}(r_{12}, \cos \theta_{12}) g_{(1)}(z_2, \cos \theta_2) dz d\hat{z}}{\iint g_{(1)}(z_2, \cos \theta_2) dz d\hat{z}}, \quad (2.6.6)$$

где интегрирование ведется по всем положениям z и ориентациям \hat{z} молекулы 2, и

$$g_{(1)}(z_2, \cos \theta_2) = \exp[-u_1(z_2, \cos \theta_2)/k_B T].$$

Сопоставляя (2.6.5) и (2.6.6), мы формально можем записать

$$s = \langle P_2(\cos \theta_2) \rangle_{g_{(1)}(2)}, \quad (2.6.7)$$

$$\xi = \langle [\exp(-\psi(z_2)/k_B T) - 1] P_2(\cos \theta_2) \rangle_{g_{(1)}(2)}, \quad (2.6.8)$$

$$\xi_1 = \langle [1 - \exp(-c\nabla\psi(z_2)/k_B T)] P_2(\cos \theta_2) \rangle_{g_{(1)}(2)}, \quad (2.6.9)$$

и все эти параметры должны быть определены самосогласованно. Если $z \rightarrow -\infty$, то $s(z) \rightarrow s$, т. е. к асимптотическому объемному значению параметра порядка. Используя обычные соотношения статистической термодинамики, можно показать, что поверхностный избыток энтропии в расчете на единицу площади (равный $-d\gamma/dT$) на поверхности жидкости

$$\begin{aligned} -\frac{d\gamma}{dT} = & -\frac{u_0\rho}{T} \int_{-\infty}^{\infty} g_{(1)}(z) [s^2 - \xi_0^2 \{\exp(-\psi(z)/k_B T) - 1\}^2 + \\ & + \xi_1^2 \{1 - \exp(-c\nabla\psi(z)/k_B T)\}^2] dz + \frac{u_0\rho}{T} \int_{-\infty}^0 s^2 dz + \\ & + \rho k_B \int_{-\infty}^{\infty} g_{(1)}(z) \ln \Xi(z, s, \xi_0, \xi_1) dz - \rho k_B \int_{-\infty}^0 \ln \Xi(z, s) dz, \end{aligned} \quad (2.6.10)$$

где

$$\Xi(z, s) = \int_0^1 \exp\{(u_0 s/k_B T) P_2(\cos \theta)\} d(\cos \theta),$$

$$\begin{aligned} \Xi(z, s, \xi_0, \xi_1) = & \int_0^1 \exp[(u_0/k_B T) \{s - \xi_0(\exp(-\psi(z)/k_B T) - 1) + \\ & + \xi_1(1 - \exp(-c\nabla\psi(z)/k_B T))\} P_2(\cos \theta)] d(\cos \theta). \end{aligned}$$

Аналогично можно записать выражение для поверхностного избытка свободной энергии в расчете на единицу площади.

Поверхностное натяжение, конечно, будет зависеть от угла между осью молекулы и поверхностью [129]; известно, что при переходе от одного вещества к другому этот угол меняется. Например, исследование рассеяния света [130] показывает, что в МББА этот угол составляет примерно 75° и изменяется с температурой, тогда как в ПАА он почти равен нулю и не зависит от температуры. В приведенной выше формулировке теория не учитывает ориентацию молекул относительно поверхности в явном виде, а просто определяет эффективный параметр порядка $s(z)$ для описания результирующего локального упорядочения безотносительно к ориентации. Считается, что информация об ориентации в неявном виде содержится в $g_{(1)}(z)$. Например, следует ожидать существования различных форм переходного профиля в зависимости от того, параллельно или перпендикулярно поверхности выстроены молекулы. И если бы имело место какое-либо изменение ориентации с температурой, это должно было бы войти в $g_{(1)}(z, T)$, что уже, во всяком случае, даст глубокую пространственную релаксацию с ростом температуры.

Поскольку функция $g_{(1)}(z)$ в явном виде не известна, проанализировать соотношение (2.6.10) можно лишь формально. Возможные случаи представлены на рис. 2.6.2 и 2.6.3. На рис. 2.6.2 схематически показан ход изменения эффективного параметра порядка $s(z)$ вблизи поверхности нематического жидкого кристалла. При низких температурах наблюдается поверхностное усиление ориентационной упорядоченности. Его можно приписать тому, что влияние поля поверхности пересиливает разупорядоченность, вызываемую пространственной делокализацией. С повышением температуры это соотношение нарушается и наблюдается обратное явление: постепенная релаксация объемного и поверхностного полей приводит к поверхностному уменьшению параметра локального порядка. При резком падении до нуля величины s в объеме в точке перехода вблизи поверхности может сохраняться небольшое остаточное значение этого параметра (в узком интервале температур за точкой перехода). На рис. 2.6.3 показана другая возможная ситуация. В то время как при низких температурах наблюдается уменьшение поверхностного значения $s(z)$, объемное значение параметра порядка непосредственно перед точкой перехода становится настолько малым, что проявляется эффективное поверхностное усиление упорядоченности. Поскольку положительные наклоны кривой $\gamma(T)$ зависят только от *относительных* значений объемной и поверхностной энтропии на единицу площади, можно ожидать возрастания γ непосредственно

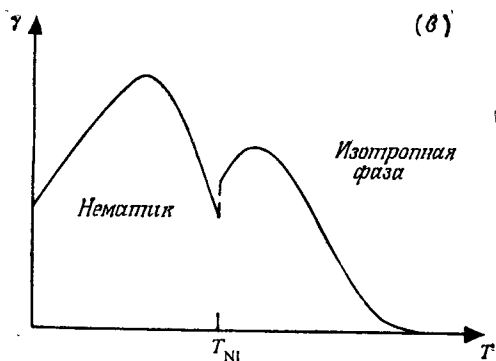
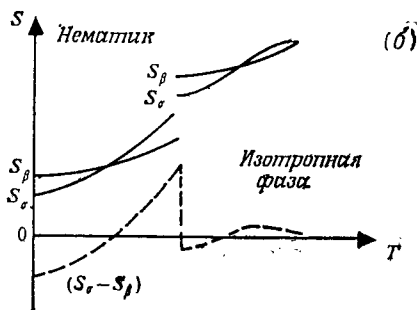
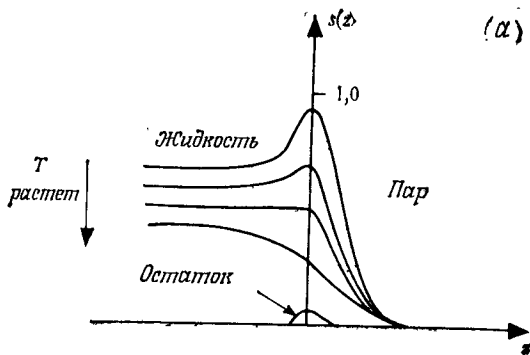


Рис. 2.6.2. *a* — схематическое изменение эффективного параметра порядка $s(z)$ вблизи поверхности нематического жидкого кристалла. *б* — температурная зависимость объемной и поверхностной энтропии, полученная из $s(z, T)$. *в* — температурная зависимость $\gamma(T)$ [125]. (Объяснения даны в тексте.)

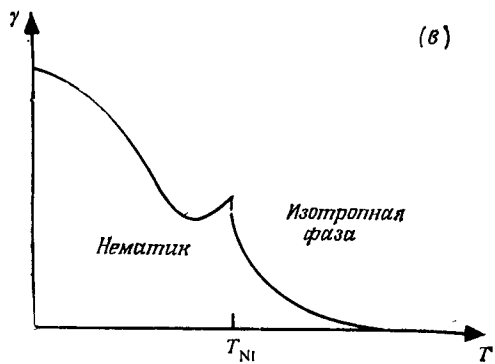
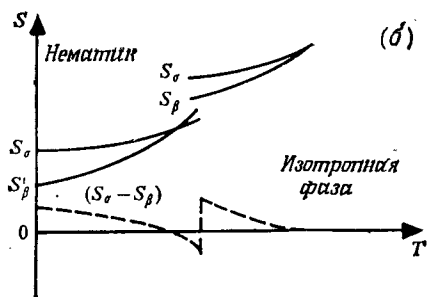
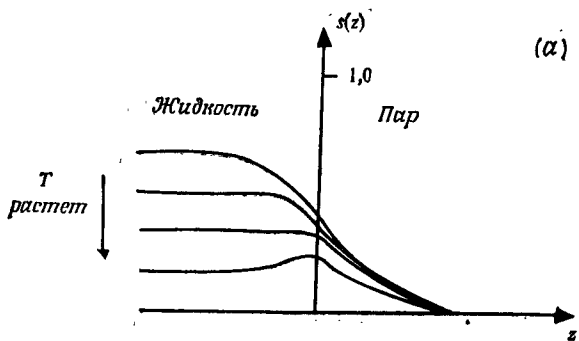


Рис. 2.6.3. См. подпись к рис. 2.6.2.

перед T_{NI} . На рис. 2.6.4 представлены результаты проведенной недавно работы по определению температурных изменений поверхностного натяжения ПАА и *n*-анизальдазина в равновесных условиях по методу подвешенной капли [127]. Капля была помещена в термостатируемую камеру, наполненную инертным

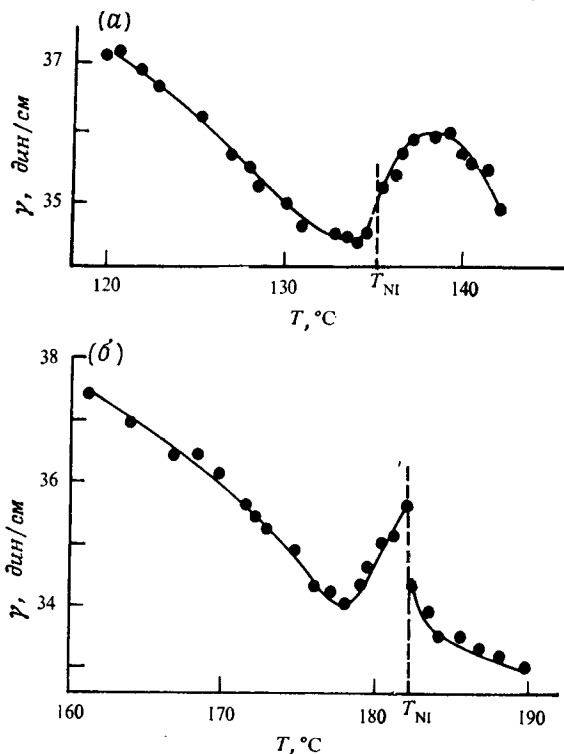


Рис. 2.6.4. Температурный ход поверхностного натяжения для *a* — ПАА; *б* — *n*-анизальдазина. (По работе [127].)

газом, и находилась в равновесии со своим насыщенным паром. Оказалось, что наблюдавшиеся закономерности качественно согласуются с теорией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bernal J. D., Crowfoot D., Trans. Faraday Soc., **29**, 1032 (1933).
2. Krigbaum W. R., Chatani Y., Barber P. G., Acta Cryst., B **26**, 97 (1970).
3. Galigne J. L., Falgueirettes J., Acta Cryst., B **24**, 1523 (1968).
4. Pople J. A., Karasz F. E., Journ. Phys. Chem. Solids, **18**, 28 (1961); Karasz F. E., Pople J. A., Journ. Phys. Chem. Solids, **20**, 294 (1961).
5. Chandrasekhar S., Shashidhar R., Tara N., Mol. Cryst. Liquid Cryst., **10**, 337 (1970).

6. Chandrasekhar S., Shashidhar R., Tara N., Mol. Cryst. Liquid Cryst., **12**, 245 (1972).
7. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F., Proc. Roy. Soc., A **169**, 317 (1939); там же, A **170**, 464 (1939).
8. См., например, Ubbelohde A. R., Melting and Crystal Structure, Clarendon, Oxford, 1965. [Имеется перевод: Уббелоде А. Р. Плавление и структура кристаллов. — М.: Мир, 1969.]
9. См., например, Fowler R., Guggenheim E. A., Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press (1965). [Имеется перевод: Фаулер Р., Гуггенгейм Э. А. Статистическая термодинамика. — М.: ИЛ, 1949.]
10. Wentorf R. H., Buehler R. J., Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Journ. Chem. Phys., **18**, 1484 (1950).
11. Amzel L. M., Becka L. N., Journ. Phys. Chem. Solids, **30**, 521 (1969). См. также: Smith G. W., Advances in Liquid Cryst., **1**, 189 (1975).
12. Demus D., Rurainski R., Zs. Phys. Chem. (Leipzig), **253**, 53 (1973).
13. McLaughlin E., Shakespeare A., Ubbelohde A. R., Trans. Faraday Soc., **60**, 25 (1964).
14. Arnold H., Zs. Phys. Chem. (Leipzig), **226**, 146 (1964).
15. Mater W., Saupe A., Zs. Naturforsch., **15**(a), 287 (1960).
16. Bauer E., Bernamont J., Journ. Phys. Radium, **7**, 19 (1936).
17. Mayer J., Waluga T., Janik J. A., Phys. Letters, **41** A, 102 (1972).
18. Press M. J., Arrott A. S., Phys. Rev., A **8**, 1459 (1973).
19. Madhusudana N. V., Shashidhar R., Chandrasekhar S., Mol. Cryst. Liquid Cryst., **13**, 61 (1971).
20. Капустин А. П., Быкова Н. Т., Кристаллогр., **11**, 297 (1966).
21. Chandrasekhar S., Shashidhar R., Mol. Cryst. Liquid Cryst., **16**, (1972).
22. Chandrasekhar S., Ramaseshan S., Reshamwala A. S., Sadashiva B. K., Shashidhar R., Surendranath V., в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 117.
23. Shashidhar R., Chandrasekhar S., Journ. de Physique, **36**, C 1-49 (1975).
24. Onsager L., Ann. N. Y. Acad. Sci., **51**, 627 (1949).
25. Zwanzig R., Journ. Chem. Phys., **39**, 1714 (1963).
26. Straley J. P., Journ. Chem. Phys., **57**, 3694 (1972).
27. Mayer J. E., Mayer M. G., Statistical Mechanics, John Wiley (1940). [Имеется перевод: Майер Д., Геннерт-Майер М. Статистическая механика. — М.: ИЛ, 1952.]
28. Mayer J. E., Handbuch der Physik, vol. **12**, Springer-Verlag, 1958, p. 73.
29. Runnels L. K., Colvin C., Journ. Chem. Phys., **53**, 4219 (1970).
30. Straley J. P., Mol. Cryst. Liquid Cryst., **22**, 333 (1973).
31. Cotter M. A., Journ. Chem. Phys. (в печати).
32. Flory P. J., Proc. Roy. Soc., A **234**, 73 (1956).
33. Di Marzio E. A., Journ. Chem. Phys., **35**, 658 (1961).
34. Alben R., Mol. Cryst. Liquid Cryst., **13**, 193 (1971).
35. Reiss H., Fritsch H. L., Lebowitz J. L., Journ. Chem. Phys., **31**, 369 (1959).
36. Cotter M. A., Martire D. E., Journ. Chem. Phys., **52**, 1902 (1970); там же, **1909** (1970); там же, **53**, 4500 (1970).
37. Lasher G., Journ. Chem. Phys., **53**, 4141 (1970).
38. Isihara A., Journ. Chem. Phys., **19**, 114 (1951).
39. Runnels L. K., Colvin C., в книге: Liquid Crystals, vol. 3 (eds. G. H. Brown, M. M. Labes), Gordon and Breach, 1972, p. 299.
40. Brooks J. D., Taylor G. H., Carbon, **3**, 185 (1965).
41. Wulf A., A. G. De Rocco, Journ. Chem. Phys., **55**, 12 (1971).
42. Agren G. I., Martire D. E., Journ. Chem. Phys., **61**, 3959 (1974).
43. Alben R., Journ. Chem. Phys., **59**, 4299 (1973).
44. Agren G. I., Martire D. E., Journ. de Physique, **36**, C 1-141 (1975).
45. Croxton C. A., Liquid State Physics: A Statistical Mechanical Introduction,

- Cambridge University Press, 1974. [Имеется перевод: Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. — М.: Мир, 1978.]
45. Born M., Sitz. d. Phys. Math., 25, 614 (1916).
 46. Maier W., Saupe A., Zs. Naturforsch., 13a, 564 (1958); там же, 14a, 882 (1959); там же, 15a, 287 (1960).
В качестве введения в проблему межмолекулярных сил, см.: Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, Part 3, Wiley (N. Y.), Chapman and Hall (London), 1954. [Имеется перевод: Гиришфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: ИЛ, 1961.]
 47. Цветков В. Н., Acta Physicochim. (USSR), 16, 132 (1942).
 48. Saupe A., Maier W., Zs. Naturforsch., 16a, 816 (1961).
 49. Chatelain P., Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 78, 262 (1955).
 50. Chandrasekhar S., Madhusudana N. V., Journ. de Physique, 30, C 4-24 (1969).
 51. Madhusudana N. V., A statistical theory of the nematic phase, диссертация, Mysore University, India, 1970.
 52. Subramanyam H. S., Krishnamurti D., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 22, 239 (1973).
 53. Haller I., Higgins H. A., Lillenthal H. R., McGuire T. R., Journ. Phys. Chem., 77, 950 (1973).
Poggi Y., Labrunie G., Robert J., Compt. rend., B277, 561 (1973).
Huang C. C., Pindak R. S., Ho J. T., Journ. de Physique Letters, 35, L-185 (1974).
Jen S., Clark N. A., Pershan P. S., Priestley E. B., Phys. Rev. Letters, 31, 1552 (1973).
Cheng J., Meyer R. B., Phys. Rev., A9, 2744 (1974).
Shaya S. A., Yi H., Journ. de Physique, 36, C 1-59 (1975).
 53. Spence R. D., Moses H. A., Jain P. L., Journ. Chem. Phys., 21, 380 (1953).
Spence R. D., Gutowsky H. S., Holon C. H., Journ. Chem. Phys., 21, 1891 (1953).
 54. Lippmann H., Weber K. H., Ann. Physik, 20, 265 (1957).
 55. Cabane B., Clark W. G., Phys. Rev. Letters, 25, 91 (1970); Sol. State Commun., 13, 129 (1973).
 56. Rowell J. C., Phillips W. D., Melby L. R., Panar M., Journ. Chem. Phys., 43, 3442 (1965).
Phillips W. D., Rowell J. C., Melby L. R., Journ. Chem. Phys., 41, 2551 (1964).
 57. Saupe A., Englert G., Phys. Rev. Letters, 11, 462 (1963).
 58. Carrington A., Luckhurst G. R., Mol. Phys., 8, 401 (1964).
 59. Saupe A., Angew. Chem. International Edition, 7, 97 (1968); Angew. Chemie, 80, 99 (1968).
 60. Saupe A., в книге: Magnetic Resonance (eds. C. K. Coogan, N. S. Ham, S. N. Stuart, J. R. Pitbrow, G. V. H. Wilson), Plenum, 1970.
 61. Snyder L. C., Journ. Chem. Phys., 43, 4041 (1965).
Buckingham A. D., McLauchlan K. A., в книге: Progress in NMR Spectroscopy, vol. 2 (eds. J. M. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe), Pergamon, 1967.
Luckhurst G. R., Quart. Rev., 22, 179 (1968); Mol. Cryst. Liquid Cryst., 21, 125 (1973).
 62. Brown G. H., Doane J. W., Neff V. D., A review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals, Butterworths, 1971.
 63. Diehl P., Khetrapal C. L., в книге: NMR — Basic Principles and Progress, vol. 1 (eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, 1969.
 64. Chandrasekhar S., Madhusudana N. V., Applied Spectroscopy Reviews, 6, 189 (1972).
 65. McColl J. R., Shih C. S., Phys. Rev. Letters, 29, 85 (1972).

66. *Gasparoux H., Regaya B., Prost J.*, Compt. rend., 272B, 1168 (1971).
67. *Alben R., McColl J. R., Shih C. S.*, Sol. State Commun., 11, 1081 (1972).
68. *Saupe A.*, Zs. Naturforsch., 19a, 161 (1964).
69. *Cotter M. A.* (в печати).
См. также: *Widom B.*, Journ. Chem. Phys., 39, 2808 (1963).
70. *Chandrasekhar S., Madhusudana N. V.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 17, 37 (1972).
71. *Chandrasekhar S., Madhusudana N. V.*, Acta Cryst., A27, 303 (1971).
Chandrasekhar S., Madhusudana N. V., Shubha K., Faraday Soc. Symp., 5, 26 (1971).
72. *Humphries R. L., James P. G., Luckhurst G. R.*, Journ. Chem. Soc. Faraday Trans., 2, 68, 1031 (1972).
Humphries R. L., Luckhurst G. R., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 26, 269 (1974).
См. также: *Jen S., Clark N. A., Pershan P. S., Priestley E. B.*, Phys. Rev. Letters, 31, 1552 (1973).
73. *Marcelja S.*, Journ. Chem. Phys., 60, 3599 (1974).
74. *Deloche B., Cabane B., Jerome D.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 15, 197 (1971).
75. *Chandrasekhar S., Madhusudana N. V.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 24, 179 (1973).
76. *Weygand C., Gabler R.*, Zs. Phys. Chem., 48B, 148 (1941).
См. также: *Gray G. W.*, Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic, 1962.
77. *Pines A., Ruben D. J., Allison S.*, Phys. Rev. Letters, 33, 1002 (1974).
78. *Gruler H.*, Zs. Naturforsch., 28a, 474 (1973).
79. *Flory P. J.*, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Interscience, 1969.
80. *Van der Veen J., de Jeu W. H., Wanninkhof M. W. M., Tienhoven C. A. M.* Journ. Phys. Chem., 77, 2153 (1973).
81. *Maier W., Meier G.*, Zs. Naturforsch., 16a, 262 (1961).
82. *Maier W., Meier G.*, Zs. Naturforsch., 16a, 470 (1961).
83. *Schadt M.*, Journ. Chem. Phys., 56, 1494 (1972).
84. *Bottcher C. J. F.*, Theory of Electric Polarization, Elsevier, 1973.
85. *Onsager L.*, Journ. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
86. *Maier W., Meier G.*, Zs. Naturforsch., 16a, 1200 (1961).
87. *Axmann A.*, Zs. Naturforsch., 21a, 290 (1966).
88. *Meier G., Saupe A.*, Mol. Cryst., 1, 515 (1966).
Martin A. J., Meier G., Saupe A., Faraday Soc. Symp., 5, 119 (1971).
89. *Saupe A.*, Zs. Naturforsch., 15a, 810 (1960).
90. *Saupe A.*, Zs. Naturforsch., 15a, 815 (1960).
91. *Haller I., Litster J. D.*, в книге: Liquid Crystals, vol. 3, (eds. G. H. Brown, M. M. Labes), Gordon and Breach, 1972, p. 85.
92. *Saupe A., Nehring J.*, Journ. Chem. Phys., 56, 5527 (1972).
93. *Priest R. G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 17, 129 (1972).
94. *Priest R. G.*, Phys. Rev., A7, 720 (1973).
95. *Chatelain P.*, Acta Cryst. 1, 315 (1948); Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 77, 353 (1954).
96. *Zadoc-Kahn J.*, Ann. Physique (series 2), 6, 455 (1936).
97. *Цветков В. Н.* Acta Physicochim. (USSR), 19, 86 (1944).
98. *Толстой Н. А., Федотов Л. Н.*, ЖЭТФ, 17, 564 (1947).
99. *Цветков В. Н., Рюмцев Е. И.*, Кристаллогр., 13, 225 (1968).
100. *Cabane B., Clark W. G.*, Phys. Rev. Letters, 25, 91 (1970).
Blinic R., O'Reilly D. E., Peterson E. M., Lahajnar G., Levstek I., Sol. State Commun., 6, 839 (1968).
Ghosh S. K., Tettamanti E., Indovina P. L., Phys. Rev. Letters, 29, 638 (1972).

- См. также: *Brown G. H., Doane J. W., Neff V. D.*, A review of the structure and physical properties of Liquid crystals, Butterworths, 1971.
101. *Foex G.*, Trans. Faraday Soc., **29**, 958 (1933).
 102. *De Gennes P. G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **12**, 193 (1971).
 103. *Ландау Л. Д., Лифушиц Е. М.*, Статистическая физика.— М.: Наука, 1964
 104. См., например, *Beams J. W.*, Rev. Mod. Phys., **4**, 133 (1932).
 105. *Stinson T. W., Litster J. D.*, Phys. Rev. Letters, **25**, 503 (1970).
 106. *Madhusudana N. V., Chandrasekhar S.*, в книге: Liquid Crystals and Ordered Fluids, vol. 2 (eds. J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, 1974, p. 657.
 107. *Ratna B. R., Vijaya M. S., Shashidhar R., Sadashiva B. K.*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 69.
Ratna B. R., Shashidhar R., Pramana, **6**, 278 (1976).
 108. *Stinson T. W., Litster J. D., Clark N. A.*, Journ. de Physique, **33**, C 1-69 (1972).
 109. *Chu G., Bak C. S., Lin F. L.*, Phys. Rev. Letters, **28**, 1111 (1972).
 110. *Stinson T. W., Litster J. D.*, Phys. Rev. Letters, **30**, 688 (1973).
 111. *Martiny P., Sandau S., Debeauvais F.*, Phys. Rev. Letters, **27**, 123 (1971).
 112. *Bethe H. A.*, Proc. Roy. Soc., **149**, 1 (1935).
 113. *Chang T. S.*, Proc. Camb. Phil. Soc., **33**, 524 (1937).
 114. *Krieger T. J., James H. M.*, Journ. Chem. Phys., **22**, 796 (1954).
 115. *Madhusudana N. V., Chandrasekhar S.*, Sol. State Commun., **13**, 377 (1973); Pramana, **1**, 12 (1973).
 116. *Madhusudana N. V., Chandrasekhar S.*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 57.
 117. *Madhusudana N. V., Savithramma K. L., Chandrasekhar S.*, Pramana (в печати).
 118. *Урта I. G. I., Vertogen G.*, Sol. State Commun., **18**, 475 (1976). Метод аналогичен приближению Бете — Пайерлса — Вейсса для ферромагнетика; см.: *Smart J. S.*, Effective field theories of magnetism, Saunders (1966); *Strieb B., Callen H. B., Horwitz G.*, Phys. Rev., **130**, 1798 (1963). [Имеется перевод: *Смарт Дж. С.* Эффективное поле в теории магнетизма.— М.: Мир, 1968.]
 119. Метод дает те же результаты, что и так называемое приближение «постоянной корреляции» в ферромагнетизме; см.: *Smart J. S.* [118], *Strieb B., Callen H. B., Horwitz G.* [118].
 120. *Helfrich W.*, Phys. Rev. Letters, **24**, 201 (1970).
 121. *Schadt M., Helfrich W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **17**, 355 (1972).
 122. *Leadbetter A. J., Richardson R. M., Colling C. N.*, Journ. de Physique, **36**, C 1-37 (1975).
 123. *Lydon J. E., Coakley C. J.*, Journ. de Physique, **36**, C 1-45 (1975).
 124. *Croxton C. A., Ferrier R. P.*, Journ. de Physique, **36**, C 1-45 (1975).
 125. *Croxton C. A., Chandrasekhar*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 237.
 126. *Ferguson A., Kennedy S. J.*, Phil. Mag., **26**, 41 (1938).
 127. *Krishnaswamy S., Shashidhar R.*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 247.
 128. *McMillan W. L.*, Phys. Rev., A **4**, 1238 (1971).
 129. *Chandrasekhar S.*, Mol. Cryst., **2**, 71 (1966).
 130. *Langevin D.*, Journ. de Physique, **33**, 249 (1972).
Langevin D., Bouchiat M. A., Journ. de Physique, **33**, 101 (1972); там же, **33**, C 1-77 (1972).

КОНТИНУАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ НЕМАТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

3.1. Теория Эриксона — Лесли

В этой главе мы обсудим континуальную теорию нематических жидких кристаллов и некоторые ее приложения. Многие из наиболее важных физических явлений, обнаруженных в нематической фазе, — необычные свойства в потоке, отклик на электрическое и магнитное поля, — можно исследовать, рассматривая жидкий кристалл как сплошную среду. Основы континуальной модели были заложены в конце 20-х годов нашего столетия Озееном [1] и Цохером [2], которые развили статическую теорию. Теория оказалась вполне удачной. Однако интерес к этому вопросу вновь появился почти 30 лет спустя, когда Франк [3] еще раз проанализировал подход Озеена и разработал теорию упругости искривления. Динамические теории были предложены Анцелиусом [4] и Озееном [1], формулировка же общих законов сохранения и основополагающие уравнения, описывающие механическое поведение нематического состояния, принадлежат Эриксену [5, 6] и Лесли [7]. Были предложены и другие континуальные теории [8], но оказалось, что при обсуждении нематического состояния наиболее часто используют именно подход Эриксона — Лесли.

В отличие от нормальной жидкости нематический жидкий кристалл состоит из стержнеобразных молекул, у которых длинные оси соседних молекул приблизительно параллельны друг другу. Чтобы учесть эту анизотропию структуры, для описания направления преимущественной ориентации молекул в окрестности какой-либо точки введем вектор \mathbf{n} . Этот вектор называется *директором*. Его ориентация в среде может меняться непрерывно и систематически от точки к точке (за исключением сингулярностей). Тем самым внешние силы и поля, действующие на жидкий кристалл, могут вызывать поступательное движение жидкости, а также ориентационное движение директора.

3.1.1. Законы сохранения и неравенство для энтропии

Для начала выпишем законы сохранения или уравнения баланса (по Эриксену [6]). Воспользуемся обозначением тензоров в декартовой системе координат, причем повторяющиеся

индексы означают обычное суммирование. Запятая в уравнении обозначает частную производную по пространственным координатам, а точка сверху — полную производную по времени. Например,

$$T_{,i} = \partial T / \partial x_i, \quad v_{i,1} = \partial v_i / \partial x_i$$

и

$$\dot{T} = dT/dt.$$

Будем считать, что среда несжимаема ($v_{i,i} = 0$, где v_i — линейная скорость) и находится при постоянной температуре ($\dot{T} = T_{,i} = 0$). Кроме того, считаем, что абсолютная величина директора постоянна. Это означает, что внешние силы и поля — причина упругой деформации, вязкого течения и т. д. — гораздо слабее межмолекулярных взаимодействий, вызывающих спонтанную упорядоченность соседних молекул. Это действительно существенно для всех статических и динамических явлений, обсуждаемых в данной главе. Поэтому нам удобно выбрать в качестве \mathbf{n} безразмерный единичный вектор ($n_i n_i = 1$).

Обозначим через V материальный объем, ограниченный поверхностью A . Законы сохранения принимают следующий вид.

Закон сохранения массы

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad (3.1.1)$$

где ρ — плотность.

Закон сохранения количества движения

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho v_i dV = \int_V f_i dV + \int_A t_{ji} dA_j, \quad (3.1.2)$$

где f_i — объемная сила на единицу объема, а t_{ji} — тензор напряжений.

Закон сохранения энергии

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \left(\frac{1}{2} \rho v_i v_i + U + \frac{1}{2} \rho_1 \dot{n}_i \dot{n}_i \right) dV = \\ = \int_V (f_i v_i + G_i \dot{n}_i) dV + \int_A (t_i v_i + s_i \dot{n}_i) dA, \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

где ρ_1 — константа, характеризующая вещество и имеющая размерность момента инерции на единицу объема (ML^{-1}), U — внутренняя энергия на единицу объема, G_i — внешняя объемная сила, действующая на директор (она имеет размерность вращающего момента на единицу объема, так как n_i выбран

безразмерным); $t_i = t_{ji}v_j$ — поверхностная сила на единицу площади, действующая на плоскость, единичная нормаль которой v_j , а $s_i = \pi_{ji}v_j$ — поверхностная сила, действующая на директор (имеет размерность вращающего момента на единицу площади). Здесь мы считаем, что нет ни источников, ни стоков тепла.

Закон сохранения момента количества движения

$$\frac{d}{dt} \int_V (\rho e_{ijk} x_j v_k + \rho_i e_{ijk} n_j \dot{n}_k) dV = \int_V (e_{ijk} x_j f_k + e_{ijk} n_j G_k) dV + \int_A (e_{ijk} x_j t_k + e_{ijk} n_j s_k) dA, \quad (3.1.4)$$

или, в векторных обозначениях,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V [\rho(\mathbf{r} \times \mathbf{v}) + \rho_i(\mathbf{n} \times \dot{\mathbf{n}})] dV = \\ = \int_V [(\mathbf{r} \times \mathbf{f}) + (\mathbf{n} \times \mathbf{G})] dV + \int_A [(\mathbf{r} \times \mathbf{t}) + (\mathbf{n} \times \mathbf{s})] dA. \end{aligned}$$

В результате получаем уравнение Озеена

$$\int_V \rho_i \ddot{n}_i dV = \int_V (G_i + g_i) dV + \int_A \pi_{ji} dA_j, \quad (3.1.5)$$

где g_i — внутренняя объемная сила, действующая на директор (имеет размерность вращающего момента на единицу объема и существует независимо от G_i). Преобразуя поверхностные интегралы в объемные и упрощая, получаем, что (3.1.1) — (3.1.5) приводят к следующим дифференциальным уравнениям:

$$\dot{\rho} = 0, \quad (3.1.6)$$

$$\rho \dot{v}_i = f_i + t_{ji,j}, \quad (3.1.7)$$

$$\dot{U} = t_{ji} d_{ij} + \pi_{ji} N_{ij} - g_i N_i, \quad (3.1.8)$$

$$\rho_i \ddot{n}_i = G_i + g_i + \pi_{ji,j}, \quad (3.1.9)$$

где

$$t_{ji} - \pi_{kj} n_{i,k} + g_j n_i = t_{ij} - \pi_{ki} n_{j,k} + g_i n_j, \quad (3.1.10)$$

$$N_i = \dot{n}_i - \omega_{ik} n_k,$$

$$N_{ij} = \dot{n}_{i,j} - \omega_{ik} n_{k,j},$$

$$2d_{ij} = v_{i,j} + v_{j,i},$$

$$2\omega_{ij} = v_{i,j} - v_{j,i};$$

величину N_i можно интерпретировать как угловую скорость директора относительно жидкости. Необходимо подчеркнуть,

что тензор напряжений t_{ji} асимметричен. Если $n_i = 0$, (3.1.6) — (3.1.10) переходят в известные уравнения для гидродинамики нормальных жидкостей.

Совместно с уравнениями баланса мы пользуемся неравенством

$$\frac{d}{dt} \int_V S dV \geq 0,$$

где S — энтропия на единицу объема. Определяя объемную плотность свободной энергии Гельмгольца

$$F = U - TS,$$

мы получим для системы, находящейся в изотермическом равновесии,

$$t_{ij}d_{ij} + \pi_{ij}N_{ij} - g_iN_i - \dot{F} \geq 0. \quad (3.1.11)$$

3.1.2. Материальные уравнения

Для того чтобы развивать теорию, необходимо вывести материальные уравнения для величин F , t_{ji} , π_{ji} и g_i [7]. Предполагаем, что эти величины — однозначные функции следующих аргументов:

$$n_i, n_{ij}, \dot{n}_i \text{ и } v_{i,j}. \quad (3.1.12)$$

Привлечем теперь фундаментальный принцип классической физики, согласно которому материальные свойства не зависят от системы отсчета или от наблюдателя [9]. Тем самым материальные уравнения должны быть инвариантны при соответствующих ортогональных преобразованиях. Очевидно, что \dot{n}_i и $v_{i,j}$ не преобразуются как тензоры. Поэтому параметры (3.1.12) следует заменить на другие: n_i , $n_{i,j}$, N_i и d_{ij} .

Таким образом, \dot{F} можно разложить в ряд

$$\dot{F} = \frac{\partial F}{\partial n_i} \dot{n}_i + \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} \frac{d}{dt} (n_{i,j}) + \frac{\partial F}{\partial N_i} \dot{N}_i + \frac{\partial F}{\partial d_{ij}} \frac{d}{dt} (d_{ij}).$$

Однако

$$\dot{n}_i = N_i + \omega_{ij}n_j = N_i - \omega_{ji}n_j,$$

$$\frac{d}{dt} (n_{i,j}) = N_{ij} - \omega_{ki}n_{k,j} - (d_{kj} + \omega_{kj})n_{i,k}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} \frac{d}{dt} (n_{i,j}) = & \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} N_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{i,k}} n_{j,k} \omega_{ji} - \\ & - \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} n_{k,i} d_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} n_{k,j} \omega_{ji}. \end{aligned}$$

Тем самым

$$\begin{aligned} \dot{F} = & \frac{\partial F}{\partial n_i} N_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} n_j \omega_{ji} + \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} N_{ij} + \frac{\partial F}{\partial N_i} \dot{N}_i + \\ & + \frac{\partial F}{\partial d_{ij}} \dot{d}_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{i,k}} n_{j,k} \omega_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,l}} n_{k,l} d_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,l}} n_{k,l} \omega_{ji}. \end{aligned}$$

Следовательно, (3.1.11) принимает вид

$$\begin{aligned} & \left(t_{ji} + \frac{\partial F}{\partial n_{k,l}} n_{k,l} \right) d_{ij} + \left(\pi_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} \right) N_{ij} - \left(g_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) N_i + \\ & + \left(n_j \frac{\partial F}{\partial n_i} + n_{j,k} \frac{\partial F}{\partial n_{i,k}} + n_{k,l} \frac{\partial F}{\partial n_{k,l}} \right) \omega_{ji} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right) \dot{N}_i - \\ & - \left(\frac{\partial F}{\partial d_{ij}} \right) \frac{d}{dt} (d_{ij}) \geq 0. \quad (3.1.13) \end{aligned}$$

В силу допущений относительно материальных уравнений, очевидно, что ω_{ji} , N_{ij} , N_i и \dot{d}_{ij} можно менять произвольно и независимо от других величин и, следовательно, коэффициенты при этих членах в (3.1.13) должны обращаться в нуль, т. е.

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial d_{ij}} + \frac{\partial F}{\partial d_{ji}} = 0,$$

или

$$F = F(n_i, n_{i,j}); \quad (3.1.14)$$

$$\begin{aligned} & \left(n_i \frac{\partial F}{\partial n_j} + n_{i,k} \frac{\partial F}{\partial n_{j,k}} + n_{k,l} \frac{\partial F}{\partial n_{k,l}} \right) - \\ & - \left(n_j \frac{\partial F}{\partial n_i} + n_{j,k} \frac{\partial F}{\partial n_{i,k}} + n_{k,l} \frac{\partial F}{\partial n_{k,l}} \right) = 0; \quad (3.1.15) \end{aligned}$$

$$\pi_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} = 0; \quad (3.1.16)$$

и (3.1.13) переходит в

$$\left(t_{ji} + \frac{\partial F}{\partial n_{k,l}} n_{k,l} \right) d_{ij} - \left(g_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) N_i \geq 0. \quad (3.1.17)$$

Запишем выражения для внутренних напряжений и материальной силы, действующих на директор:

$$t_{ji} = t_{ji}^0 + t'_{ji},$$

$$g_i = g_i^0 + g'_i,$$

где верхний индекс 0 обозначает величину изотермической статической деформации, а штрих — гидродинамическую часть деформации. Уравнения (3.1.14) и (3.1.16) показывают, что π_{ji}

не зависит от d_{ij} или N_i , так что $\pi_{ji} = \pi_{ji}^0$. Подставляя эти соотношения в (3.1.17), получаем

$$\left(t_{ji}^0 + \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} n_{k,i}\right) d_{ij} - \left(g_i^0 + \frac{\partial F}{\partial n_i}\right) N_i + (t'_{ji} d_{ij} - g'_i N_i) \geq 0. \quad (3.1.18)$$

Поскольку d_{ij} и N_i могут быть выбраны произвольно и независимо от статических слагаемых t_{ji}^0 и g_i^0 ,

$$t_{ji}^0 = - \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}}, \quad (3.1.19)$$

$$g_i^0 = - \frac{\partial F}{\partial n_i}, \quad (3.1.20)$$

$$t'_{ji} d_{ij} - g'_i N_i \geq 0. \quad (3.1.21)$$

Далее, используя (3.1.10) и (3.1.15), получаем

$$t'_{ji} + g'_j n_i = t'_{ij} + g'_i n_j. \quad (3.1.22)$$

Условие несжимаемости предполагает, что напряжения можно определить лишь с точностью до произвольного давления. Аналогично имеет место некоторая степень неопределенности в g_i^0 и π_{ji} , так как, если мы заменим g_i^0 на $\gamma n_i - \beta_j n_{i,j} + g_i^0$ и π_{ij} на $\beta_j n_i + \pi_{ij}$, уравнение (3.1.8) будет удовлетворено, потому что

$$n_i \dot{n}_i = n_i N_i = n_i N_{ij} + n_{i,j} N_i = 0.$$

Таким образом, (3.1.19), (3.1.20) и (3.1.16) принимают вид

$$t_{ji}^0 = - p \delta_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} n_{k,i} \quad (3.1.23)$$

$$g_i^0 = \gamma n_i - \beta_j n_{i,j} - \frac{\partial F}{\partial n_i}, \quad (3.1.24)$$

$$\pi_{ji} = \beta_j n_i + \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}}, \quad (3.1.25)$$

где p , γ и β_i — произвольные константы, тогда как гидродинамические компоненты удовлетворяют неравенству (3.1.21).

Для случая изотермической статической деформации (3.1.9) становится уравнением равновесия

$$g_i^0 + \pi_{ji,j} + G_i = 0. \quad (3.1.26)$$

Подставляя в качестве g_i^0 и π_{ji} их выражения по (3.1.24) и (3.1.25), имеем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_{i,j}}\right)_{,j} - \frac{\partial F}{\partial n_i} + G_i + \gamma n_i = 0. \quad (3.1.27)$$

3.1.3. Коэффициенты вязкости

Теперь рассмотрим природу t'_{ji} и g'_i — гидродинамических компонентов тензора напряжений и внутренней объемной силы, действующей на директор. Полагаем, что они являются линейными функциями n_i , N_i и d_{ij} и опускаем члены высшего порядка [5, 7]:

$$\begin{aligned} t'_{ji} &= A_{ji}^0 + A_{jik}^1 N_k + A_{jikm}^2 d_{km}, \\ g'_i &= B_i^0 + B_{ij}^1 N_j + B_{ijk}^2 d_{jk}, \end{aligned} \quad (3.1.28)$$

где A и B — функции n_i (при постоянных T и ρ). Поэтому их можно разложить в ряд

$$\begin{aligned} A_{ji}^0 &= \alpha_0 \delta_{ji} + \alpha_1 n_i n_j, \\ A_{jik}^1 &= \alpha_2 \delta_{ji} n_k + \alpha_3 \delta_{jk} n_i + \alpha_4 \delta_{ik} n_j + \alpha_5 n_i n_j n_k, \\ A_{jikm}^2 &= \alpha_6 \delta_{ji} n_k n_m + \alpha_7 n_j n_m \delta_{ik} + \alpha_8 n_i n_j \delta_{km} + \\ &+ \alpha_9 \delta_{jk} n_i n_m + \alpha_{10} \delta_{jm} n_i n_k + \alpha_{11} \delta_{im} n_j n_k + \\ &+ \alpha_{12} \delta_{ji} \delta_{km} + \alpha_{13} \delta_{jk} \delta_{im} + \alpha_{14} n_i n_j n_k n_m, \\ B_i^0 &= \gamma_0 n_i, \\ B_{ij}^1 &= \gamma_1 \delta_{ij} + \gamma_2 n_i n_j, \\ B_{ijk}^2 &= \gamma_3 \delta_{ij} n_k + \gamma_4 \delta_{ik} n_j + \gamma_5 \delta_{jk} n_i + \gamma_6 n_i n_j n_k. \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в (3.1.28) и учитывая, что $N_i n_i = d_{ii} = 0$, получаем

$$\begin{aligned} t'_{ji} &= (\alpha_0 + \alpha_6 d_{km} n_k n_m) \delta_{ji} + (\alpha_1 + \alpha_{14} d_{km} n_k n_m) n_i n_j + \\ &+ \alpha_{13} d_{ji} + \alpha_{15} d_{kj} n_i n_k + \alpha_{16} d_{ki} n_j n_k + \alpha_3 n_i N_j + \alpha_4 n_j N_i, \end{aligned} \quad (3.1.29)$$

где

$$\alpha_{15} = \alpha_9 + \alpha_{10}, \quad \alpha_{16} = \alpha_7 + \alpha_{11}$$

и

$$g'_i = (\gamma_0 + \gamma_6 d_{kj} n_k n_j) n_i + \gamma_9 d_{ik} n_k + \gamma_1 N_i, \quad (3.1.30)$$

причем

$$\gamma_9 = \gamma_3 + \gamma_4.$$

Но, поскольку выполняется (3.1.22), получаем

$$\gamma_9 = \alpha_{16} - \alpha_{15}, \quad \gamma_1 = \alpha_4 - \alpha_3. \quad (3.1.31)$$

К тому же t'_{ji} и g'_i должны удовлетворять неравенству для энтропии (3.1.21). Подставляя (3.1.29) и (3.1.30) в (3.1.21), по-

лучаем

$$\begin{aligned}
 & [(\alpha_0 + \alpha_6 d_{km} n_k n_m) \delta_{ij}] d_{ij} + [\alpha_1 n_i n_j] d_{ij} - (\gamma_0 + \gamma_6 d_{kj} n_k n_j) n_i N_i + \\
 & + [(\alpha_{14} d_{km} n_k n_m d_{ij} n_i n_j + \alpha_{15} d_{jk} d_{ij} n_i n_k + \alpha_{16} d_{ik} d_{ij} n_j n_k) + \alpha_{13} d_{ij} d_{ji} + \\
 & + (-\gamma_9 d_{ik} n_k N_i - \gamma_1 N_i N_i)] \geq 0,
 \end{aligned}$$

т. е.

$$\alpha_1 n_i n_j d_{ij} + \text{Член второй степени относительно } d_{ij}, N_i \geq 0.$$

Так как d_{ij} может быть выбран произвольно, то $\alpha_1 = 0$. Произвольны также коэффициенты δ_{ij} (равный, например, $-p$) в выражении для t'_{ji} и коэффициенты n_i (равный, скажем, γ) в выражении для g'_i , поскольку $d_{ii} = 0$ и $n_i N_i = 0$. Положив

$$\mu_1 = \alpha_{14}, \quad \mu_4 = \alpha_{13},$$

$$\mu_2 = \alpha_4, \quad \mu_5 = \alpha_{16},$$

$$\mu_3 = \alpha_3, \quad \mu_6 = \alpha_{15},$$

$$\lambda_1 = \gamma_1, \quad \lambda_2 = \gamma_9,$$

мы имеем

$$\begin{aligned}
 t'_{ji} = & \mu_1 n_k n_m d_{km} n_i n_j + \mu_2 n_j N_i + \mu_3 n_i N_j + \\
 & + \mu_4 d_{ji} + \mu_5 n_j n_k d_{ki} + \mu_6 n_i n_k d_{kj}, \quad (3.1.32)
 \end{aligned}$$

$$g'_i = \lambda_1 N_i + \lambda_2 n_i d_{ji}, \quad (3.1.33)$$

где с учетом (3.1.33) введены обозначения

$$\lambda_1 = \mu_2 - \mu_3, \quad \lambda_2 = \mu_5 - \mu_6. \quad (3.1.34)$$

Мы опустили члены вида $p\delta_{ij}$ в (3.1.32) и γn_i в (3.1.33), так как они не вносят вклад в гидродинамические эффекты и соответственно их можно скомбинировать с подобными же членами в (3.1.23) и (3.1.24).

Подставив выражения для t'_{ji} и g'_i в неравенство (3.1.21), мы получим, что его левая часть — величина конечная и положительная, если справедливы следующие неравенства [7]:

$$\mu_4 \geq 0,$$

$$2\mu_1 + 3\mu_4 + 2\mu_5 + 2\mu_6 \geq 0, \quad (3.1.35)$$

$$2\mu_4 + \mu_5 + \mu_6 \geq 0,$$

$$-4\lambda_1(2\mu_4 + \mu_5 + \mu_6) \geq (\mu_2 + \mu_3 - \lambda_2)^2.$$

И наконец, из (3.1.23), (3.1.24), (3.1.32) и (3.1.33) получаем

$$\begin{aligned}
 t_{ji} = & t_{ji}^0 + t'_{ji} = -p\delta_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} n_{k,i} + \mu_1 n_k n_m d_{km} n_i n_j + \\
 & + \mu_2 n_j N_i + \mu_3 n_i N_j + \mu_4 d_{ji} + \mu_5 n_j n_k d_{ki} + \mu_6 n_i n_k d_{kj}, \quad (3.1.36)
 \end{aligned}$$

$$g_i = g_i^0 + g'_i = \gamma n_i - \beta_j n_{i,j} - \frac{\partial F}{\partial n_i} + \lambda_1 N_i + \lambda_2 n_i d_{ji}. \quad (3.1.37)$$

Величины μ представляют собой шесть коэффициентов вязкости нематического жидкого кристалла. Если же учесть соотношения взаимности Онсагера, число независимых коэффициентов уменьшится до пяти.

3.1.4. Соотношение Пароди

Из (3.1.21) мы находим скорость прироста энтропии на единицу объема ¹⁾

$$T\dot{S} = t'_{ji}d_{ij} - g'_i N_i,$$

где t'_{ji} задается уравнением (3.1.32), а g'_i — уравнением (3.1.33). Поскольку t'_{ji} — асимметричный тензор, он может быть разложен на симметричную компоненту Y_{ij} и антисимметричную Z_{ij} , где

$$Y_{ij} = \mu_1 d_{kp} n_k n_p n_i n_j + \mu_4 d_{ij} + \frac{1}{2} (\mu_2 + \mu_3) (n_i N_j + N_i n_j) + \\ + \frac{1}{2} (\mu_5 + \mu_6) (d_{ki} n_k n_j + d_{kj} n_k n_i), \\ Z_{ji} = \frac{1}{2} (\mu_2 - \mu_3) (N_j n_i - n_j N_i) + \frac{1}{2} (\mu_5 - \mu_6) (d_{ki} n_j n_k - d_{kj} n_i n_k).$$

Так как $Z_{ji} = -Z_{ij}$, а $d_{ij} = d_{ji}$, то

$$Z_{ji} d_{ij} = 0,$$

и поэтому

$$T\dot{S} = Y_{ji} d_{ij} - g'_i N_i.$$

Таким образом, выражение для прироста энтропии можно разделить на две части. одну, которая связана с линейным движением жидкости, и другую, обусловленную ориентационным движением директора. Далее, $\dot{\mathbf{n}} = \mathbf{\Omega} \times \mathbf{n}$, где $\mathbf{\Omega}$ — угловая скорость директора. Тогда легко показать, что

$$g'_i N_i = J_{ji} (\Omega_{ij} - \omega_{ij}),$$

где $J_{ji} = n_j g'_i - n_i g'_j$ — вращающий момент, действующий на директор. Следовательно,

$$T\dot{S} = Y_{ji} d_{ij} + J_{ji} (\Omega_{ij} - \omega_{ij}).$$

Величины Y_{ji} , J_{ji} можно рассматривать как «потoki», а d_{ij} , $(\Omega_{ij} - \omega_{ij})$ — как «силы». Соотношение между потоками и си-

¹⁾ Величину $T\dot{S}$ также именуют «диссипацией», «источником энтропии», — *Прим. перев.*

лами имеет вид

$$\begin{bmatrix} Y_{ji} \\ J_{ji} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{jirs}^1 & D_{jirs}^2 \\ D_{jirs}^3 & D_{jirs}^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_{rs} \\ \Omega_{rs} - \omega_{rs} \end{bmatrix}, \quad (3.1.38)$$

где

$$D_{jirs}^1 = \mu_1 n_i n_j n_r n_s + \mu_4 \delta_{ir} \delta_{js} + \frac{1}{2} (\mu_5 + \mu_6) (\delta_{ir} n_s n_j + \delta_{js} n_r n_i),$$

$$D_{jirs}^2 = \frac{1}{2} (\mu_2 + \mu_3) (n_i n_s \delta_{rj} - n_r n_j \delta_{is}),$$

$$D_{jirs}^3 = \frac{1}{2} (\mu_6 - \mu_5) (n_i n_s \delta_{rj} - n_r n_j \delta_{is}),$$

$$D_{jirs}^4 = \frac{1}{2} (\mu_2 - \mu_3) (n_i n_s \delta_{rj} + n_r n_j \delta_{is}).$$

Из соотношений взаимности Онсагера для необратимых процессов [10] следует, что $[D]$ симметричен, т. е.

$$D_{jirs}^2 = D_{jirs}^3,$$

или

$$\mu_2 + \mu_3 = \mu_6 - \mu_5. \quad (3.1.39)$$

Это равенство называют *соотношением Пароди* [11]. Число независимых коэффициентов вязкости тем самым уменьшается с 6 до 5.

Хорошо известно, что Трусделл [12] придерживается мнения, что соотношения Онсагера неприменимы к таким явлениям, как теплопроводность, вязкость и диффузия, так как не существует однозначного способа выбора потоков и сил. Поэтому вполне могут возникнуть сомнения и в справедливости соотношения Пароди. Экспериментальные данные пока еще недостаточно точны, чтобы можно было однозначно решить этот вопрос [13], хотя в ряде недавних работ молчаливо подразумевалась справедливость этого соотношения.

3.2. Упругость искривления:

уравнения Озеена — Цохера — Франка

Мы показали, что для несжимаемой жидкости и в случае изотермической деформации [см. (3.1.14)]

$$F = F(n_i, n_{i,j}).$$

Поэтому мы можем объемную плотность свободной энергии деформированного жидкого кристалла разложить в ряд относительно объемной плотности в состоянии однородной ориентации:

$$F = k_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} k_{ijklm} n_{i,j} n_{l,m}.$$

Поскольку мы рассматриваем только бесконечно малые деформации, членами высших порядков в разложении пренебрегаем. Так как эти деформации связаны с изменениями ориентации директора, то $n_{i,j}$ вполне уместно назвать *тензором деформации искривления* (см. [3]). Чтобы определить компоненты этого тензора, выберем локальную правую декартову систему координат, причем так, чтобы вектор \mathbf{n} был параллелен оси z в начале координат. Тогда компоненты деформации будут следующие:

$$\begin{aligned} \text{поперечный изгиб} & - \frac{\partial n_x}{\partial x}, \quad \frac{\partial n_y}{\partial y}, \\ \text{кручение} & - \frac{\partial n_y}{\partial x}, \quad \frac{\partial n_x}{\partial y}, \\ \text{продольный изгиб} & - \frac{\partial n_x}{\partial z}, \quad \frac{\partial n_y}{\partial z} \end{aligned}$$

(пренебрегаем $\partial n_z/\partial x$, $\partial n_z/\partial y$ и $\partial n_z/\partial z$). Эти три типа деформации представлены на рис. 2.3.12. Следовательно, тензор деформации искривления можно записать, например, так:

$$n_{i,j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial n_x}{\partial x} & \frac{\partial n_x}{\partial y} & \frac{\partial n_x}{\partial z} \\ -\frac{\partial n_y}{\partial x} & \frac{\partial n_y}{\partial y} & \frac{\partial n_y}{\partial z} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ a_4 & a_5 & a_6 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Теперь видно, что деформация любого из указанных выше трех типов уничтожает центр симметрии жидкого кристалла, если такой имеется, а тензор деформации, следовательно, есть аксиальный тензор второго ранга, который тождественно обращается в нуль для конфигураций, обладающих центром симметрии. Поскольку свободная энергия — скаляр, то компоненты k_{ij} также образуют аксиальный тензор второго ранга

$$k_{ij} = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{bmatrix},$$

или, в одноиндексной записи,

$$k_i = \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ k_4 & k_5 & k_6 \\ k_7 & k_8 & k_9 \end{bmatrix}. \quad (3.2.1)$$

В общем случае k_i имеет 9 компонент, но симметрия жидкого кристалла снижает это число [14]. Распределение моле-

кул относительно какой-либо точки обладает осевой симметрией, так что выбор оси x произволен, за исключением того, что она должна быть перпендикулярна оси z директора. Итак,

$$k_i = \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & 0 \\ -k_2 & k_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Дополнительные операции симметрии еще больше снижают число модулей:

Энантиоморфизм и полярность $k_1 \neq 0, k_2 \neq 0$

Энантиоморфизм и неполярность $k_1 = 0, k_2 \neq 0$

Отсутствие энантиоморфизма и полярность $k_1 \neq 0, k_2 = 0$

Отсутствие энантиоморфизма и неполярность $k_1 = 0, k_2 = 0$.

Тензор k_{ijlm} [или k_{ij} в обозначениях (3.2.1)] в общем случае содержит 81 компоненту, но, поскольку a_7, a_8 и a_9 равны нулю, их остается только 36. Наличие осевой симметрии снижает это число до 18, причем независимых констант остается только 5:

$$k_{ij} = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & 0 & -k_{12} & k_{15} & 0 \\ k_{12} & k_{22} & 0 & k_{24} & k_{12} & 0 \\ 0 & 0 & k_{33} & 0 & 0 & 0 \\ -k_{12} & k_{24} & 0 & k_{22} & -k_{12} & 0 \\ k_{15} & k_{12} & 0 & -k_{12} & k_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_{33} \end{bmatrix},$$

где $k_{15} = k_{11} - k_{22} - k_{24}$. В отсутствие полярности или энантиоморфизма $k_{12} = 0$.

Свободную энергию деформации, таким образом, можно записать в виде

$$F = k_1(a_1 + a_5) + k_2(a_2 + a_4) + \frac{1}{2}k_{11}(a_1 + a_5)^2 + \frac{1}{2}k_{22}(a_2 + a_4)^2 + \frac{1}{2}k_{33}(a_3^2 + a_6^2) + k_{12}(a_1 + a_5)(a_2 + a_4) - (k_{22} + k_{24})(a_1a_5 + a_2a_4). \quad (3.2.2)$$

Поскольку свободная энергия должна быть положительно определенной, можно показать [15] обычными алгебраическими методами [16], что

$$k_{11} \geq 0, \quad k_{22} \geq 0, \quad k_{33} \geq 0,$$

$$|k_{24}| \leq k_{22}, \quad |k_{11} - k_{22} - k_{24}| \leq k_{11}.$$

В тензорной записи (3.2.2) имеет вид

$$F = \frac{1}{2} k_{11} (s + n_{i,i})^2 + \frac{1}{2} k_{22} (q + n_i e_{ijk} n_{k,j})^2 + \\ + \frac{1}{2} k_{33} n_i n_j n_{k,i} n_{k,j} + \frac{1}{2} (k_{22} + k_{24}) [n_{i,j} n_{i,j} - (n_{i,i})^2], \quad (3.2.3)$$

где $s = k_1/k_{11}$ — постоянный поперечный изгиб, а $q = k_2/k_{22}$ — постоянное кручение. В любом известном холестерике или нематике физической полярности вдоль направления \mathbf{n} не существует. Сами молекулы этих веществ могут быть полярны, но отсутствие сегнетоэлектрических свойств подтверждает, что оба направления их ориентации равновероятны. Поэтому мы положим $k_1 = k_{12} = 0$. Подставив значение F в (3.1.27), получим

$$k_2 (e_{ijk} n_{k,j}) + \frac{1}{2} k_{22} [2e_{ijk} n_{k,j} n_p e_{pqr} n_{r,q} - e_{ijk} n_j (n_p e_{pqr} n_{r,q})_{,k}] + \\ + \frac{1}{2} k_{33} n_k n_{j,k} n_{i,j} + G_i = 0. \quad (3.2.4)$$

Очевидно, что в (3.2.4) k_{24} не играет роли и его можно опустить, если рассматриваются случаи равновесия [17]. В отсутствие внешних вращающих моментов ($G_i = 0$) решение (3.2.4) имеет вид

$$n_1 = \cos(qz + \psi), \\ n_2 = \sin(qz + \psi), \quad (3.2.5)$$

где

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0. \quad (3.2.6)$$

Уравнение (3.2.5) описывает холестерическую структуру, имеющую удельное вращение (на единицу длины), равное k_2/k_{22} . Если энантиоморфизм отсутствует, то $k_2 = 0$, и структура нематическая. Решения (3.2.6) описывают конфигурации вокруг линейных сингулярностей в структуре; эти конфигурации мы подробно обсудим в разд. 3.5.1.

В векторных обозначениях плотность свободной энергии записывается в более компактной форме:

$$F = k_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}) + \frac{1}{2} k_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \\ + \frac{1}{2} k_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} k_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2; \quad (3.2.7)$$

$k_2 = 0$ соответствует нематическому порядку. Неринг и Заупе [18] высказали мнение, что в разложении свободной энергии

нельзя пренебрегать членами второго порядка, и вместо (3.2.7) предложили более общее выражение

$$F = k_2 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{V} \times \mathbf{n}) + k'_{11} (\mathbf{V} \cdot \mathbf{n})^2 + k_{22} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{V} \times \mathbf{n})^2 + \\ + k'_{33} (\mathbf{n} \times \mathbf{V} \times \mathbf{n})^2 + 2k_{13} [\mathbf{V} \cdot (\mathbf{V} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}], \quad (3.2.8)$$

где $k'_{11} = k_{11} - 2k_{13}$ и $k'_{33} = k_{33} + 2k_{13}$. Если рассмотреть простые изгибы, продольный и поперечный, то окажется, что учет членов второго порядка не дает прямого метода для определения абсолютной величины k_{13} : k_{11} и k_{33} в сущности перенормированы. А так как еще не установлено, насколько важны эти добавочные члены, мы всюду в дальнейшем будем полагать, что справедлива теория первого порядка.

3.3. Сводка уравнений континуальной теории

В последующих разделах этой главы мы применим континуальную теорию к изучению поведения нематической фазы в различных физических ситуациях. Для удобства ниже мы приведем наиболее важные уравнения теории, на которые будем постоянно ссылаться. Это

$$\rho \dot{v}_i = f_i + t_{ji,j}, \quad (3.3.1)$$

$$\rho_i \ddot{n}_i = G_i + g_i + \pi_{ji,j}, \quad (3.3.2)$$

где ρ — плотность жидкости (которую мы считаем несжимаемой и находящейся при постоянной температуре); ρ_i — константа, характеризующая вещество и имеющая размерность момента инерции на единицу объема; n_i — безразмерный единичный вектор, называемый директором; v_i — линейная скорость; f_i — объемная сила на единицу объема; t_{ji} — тензор напряжений; G_i — внешняя объемная сила, g_i — внутренняя объемная сила и π_{ji} — поверхностное напряжение, действующие на директор.

Тензор напряжений t_{ji} можно разделить на статическую (или упругую) и гидродинамическую (или вязкую) части:

$$t_{ji} = t_{ji}^0 + t'_{ji}, \quad (3.3.3)$$

где

$$t_{ji}^0 = -p \delta_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i}, \quad (3.3.4)$$

$$t'_{ji} = \mu_1 n_k n_m d_{km} n_i n_j + \mu_2 n_j N_i + \mu_3 n_i N_j + \\ + \mu_4 d_{ji} + \mu_5 n_j n_k d_{ki} + \mu_6 n_i n_k d_{kj}, \quad (3.3.5)$$

F — свободная энергия на единицу объема (объемная плотность свободной энергии):

$$F = \frac{1}{2} (k_{11} - k_{22}) n_{i,i} n_{j,j} + \frac{1}{2} k_{22} n_{i,j} n_{i,j} + \frac{1}{2} (k_{33} - k_{22}) n_i n_j n_{i,i} n_{j,j}, \quad (3.3.6)$$

$$F = \frac{1}{2} k_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} k_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} k_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2, \quad (3.3.7)$$

$$N_i = \dot{n}_i - w_{ik} n_k, \quad (3.3.8)$$

$$2d_{ij} = v_{i,j} + v_{j,i}, \quad (3.3.9)$$

$$2w_{ij} = v_{i,j} - v_{j,i}, \quad (3.3.10)$$

p — произвольная (неопределенная) постоянная, μ_1, \dots, μ_6 — коэффициенты вязкости, k_{11}, k_{22}, k_{33} — упругие постоянные. Аналогично действующая на директор внутренняя объемная сила g_i может быть записана в виде двух слагаемых

$$g_i = g_i^0 + g_i', \quad (3.3.11)$$

где

$$g_i^0 = \gamma n_i - \beta_j n_{i,j} - (\partial F / \partial n_i), \quad (3.3.12)$$

$$g_i' = \lambda_1 N_i + \lambda_2 n_j d_{ji}; \quad (3.3.13)$$

γ и β_i — произвольные (неопределенные) константы и

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \mu_2 - \mu_3, \\ \lambda_2 &= \mu_5 - \mu_6. \end{aligned} \quad (3.3.14)$$

Кроме того, в соответствии с соотношением Пароди, имеем

$$\mu_2 + \mu_3 = \mu_6 - \mu_5. \quad (3.3.15)$$

Поверхностное напряжение, действующее на директор:

$$\pi_{ji} = \beta_j n_i + (\partial F / \partial n_{i,j}). \quad (3.3.16)$$

Для статических деформаций

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} \right)_{,j} - (\partial F / \partial n_i) + G_i + \gamma n_i = 0. \quad (3.3.17)$$

3.4. Искажения, вызываемые магнитным полем: статическая теория

3.4.1. Эффект Фредерикса

Проще всего измерять три упругие постоянные нематического жидкого кристалла — при изучении деформаций, вызванных внешним магнитным полем [2, 19]. Геометрию экспери-

мента следует выбрать так, чтобы ориентирующий эффект поля противодействовал ориентирующему действию поверхностей, ограничивающих жидкий кристалл. Для развития статической теории таких деформаций применим уравнение равновесия (3.3.17), в котором G_i — действующая на директор внешняя объемная сила, которая возникает благодаря магнитному полю \mathbf{H} . Если χ_{\parallel} и χ_{\perp} — главные значения тензора диамагнитной восприимчивости на единицу объема соответственно вдоль и перпендикулярно оси директора, то

$$G_i = \chi_a H_j n_j H_i, \quad (3.4.1)$$

где $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$.

Рассмотрим сначала случай, когда в пленке нематика начальная невозмущенная ориентация директора всюду параллельна стеклянным пластинам. Теперь приложим магнитное поле \mathbf{H} перпендикулярно директору и пластинам (рис. 3.4.1, а). Для этой геометрии

$$\mathbf{n} = (\cos \theta, 0, \sin \theta), \quad \mathbf{H} = (0, 0, H) \quad \text{и} \quad G = (0, 0, \chi_a H^2 \sin \theta).$$

Выражение для свободной энергии упругой деформации (3.3.6) в этом случае принимает простой вид

$$F = \frac{1}{2} \{k_{11} n_{z,z}^2 + k_{22} [(1 - n_z^2) n_{x,z}^2 - n_z^2 n_{z,z}^2] + k_{33} n_z^2 (n_{x,z}^2 + n_{z,z}^2)\}.$$

Подставив это выражение в (3.3.17), после упрощения получаем условие равновесия

$$\frac{d}{dz} [(k_{11} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta) \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + \chi_a H^2 \sin^2 \theta] = 0.$$

Как и следует ожидать, в выражение для деформации входят модули поперечного и продольного изгибов, соответственно k_{11} и k_{33} , а не модуль кручения k_{22} . Из-за ориентирующего влияния поверхности стекол, $\theta = 0$ при $z = 0$ и $z = d$, где d — толщина пленки. Поэтому θ достигает максимума θ_m при $z = d/2$, и, из соображений симметрии, $\theta(z) = \theta(d - z)$. Так как при $z = d/2$, $d\theta/dz = 0$, получаем

$$(\chi_a)^{1/2} H \int_0^{d/2} dz = \int_0^{\theta_m} \left[\frac{k_{11} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta} \right]^{1/2} d\theta.$$

Вводя новую переменную $\lambda = \sin \theta / \sin \theta_m$, имеем

$$\frac{1}{2} (\chi_a)^{1/2} H d = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{k_{11} (1 - \sin^2 \theta_m \sin^2 \lambda) + k_{33} \sin^2 \theta_m \sin^2 \lambda}{1 - \sin^2 \theta_m \sin^2 \lambda} \right]^{1/2} d\lambda.$$

В пределе $\theta_m = 0$ получаем

$$H_c = \frac{\pi}{d} \left(\frac{k_{11}}{\chi_a} \right)^{1/2}. \quad (3.4.2)$$

Иными словами, деформация возникает только при полях выше определенного критического значения H_c . Это явление называют *эффектом Фредерикса*. Условие порога (3.4.2) можно использовать для непосредственного определения модуля поперечного изгиба k_{11} .

Для $H > H_c$ деформацию в любой произвольно заданной точке можно рассчитать с помощью соотношений [20, 21]:

$$\frac{H}{H_c} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\theta_m} \left(\frac{1 + q \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta} \right)^{1/2} d\theta = 1 + \frac{1}{4} (q + 1) \theta_m^2 + \dots, \quad (3.4.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{z}{d} &= \frac{H_c}{\pi H} \int_0^{\theta} \left(\frac{1 + q \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta} \right)^{1/2} d\theta = \\ &= \frac{1}{\pi} \arcsin (\theta/\theta_m) - \theta (\theta_m^2 - \theta^2)^{1/2} \frac{1 + 3q + \dots}{12\pi \left[1 + \frac{1}{4} (q+1) \theta_m^2 + \dots \right]}, \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

где $q = (k_{33} - k_{11})/k_{11}$.

Два случая другой геометрии также представлены на рис. 3.4.1. Для $\mathbf{n} = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$, $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$ (рис. 3.4.1, б)

$$H_c = (\pi/d) (k_{22}/\chi_a)^{1/2} \quad (3.4.5)$$

и для $\mathbf{n} = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$, $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$ (рис. 3.4.1, в)

$$H_c = (\pi/d) (k_{33}/\chi_a)^{1/2}. \quad (3.4.6)$$

Для описания толщины переходного слоя вблизи границы де Жен [22] ввел параметр, который он назвал магнитной длиной когерентности. Рассмотрим, например, нематический жидкий кристалл, занимающий полупространство $z > 0$. Пусть стенка задается как плоскость xy при $z = 0$; наложим ориентацию вдоль оси x , и пусть магнитное поле будет приложено вдоль оси y (как в случае на рис. 3.4.1, б). Если $\varphi (= 1/2\pi - \theta)$ — угол, образуемый директором с направлением поля, то легко показать, что условие равновесия имеет вид

$$\frac{d}{dz} \left[\xi \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \cos^2 \varphi \right] = 0,$$

где $\xi = (k_{22}/\chi_a)^{1/2} H^{-1}$. При интегрировании учитываем граничное условие: если $z \rightarrow \infty$, то $\varphi \rightarrow 0$ и $d\varphi/dz \rightarrow 0$; тогда

$$\operatorname{tg} (\varphi/2) = \exp (-z/\xi),$$

где ξ — магнитная длина когерентности. Она обычно имеет порядок микрометра для поля 10^4 Гс и возрастает с уменьшением поля. Если толщина образца d намного превышает ξ , то большая часть вещества будет ориентирована вдоль направления поля.

Эксперимент по определению k_{11} и k_{33} состоит в измерении величины двулучепреломления для света, падающего нормально к плоскости пленки. Используя линейно-поляризован-

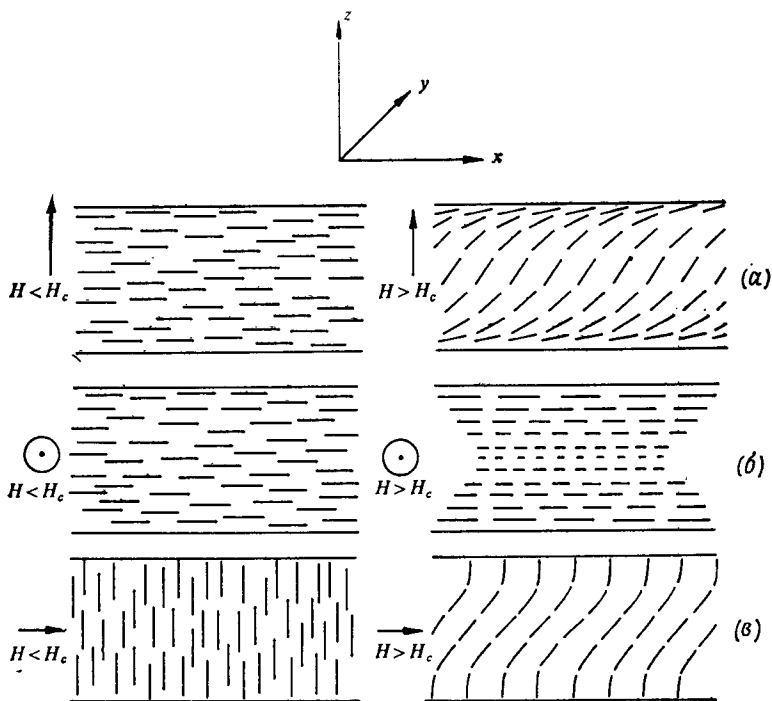


Рис. 3.4.1. Три основных типа деформации в эффекте Фредерикса.

ный свет и соответствующий анализатор (например, комбинацию четвертьволновой пластинки и линейного поляризатора), можно обнаружить, что интенсивность прошедшего света претерпевает внезапное изменение, когда поле достигает порогового значения. Измерение H_c в геометриях a и b на рис. 3.4.1 тем самым позволяет непосредственно получить значения модулей упругости k_{11} и k_{33} . Если продолжать постепенно усиливать поле, то интенсивность обнаруживает осцилляции, обусловленные изменением разности фаз (рис. 3.4.2). Оказывается, что наблюдаемое изменение разности фаз согласуется с вели-

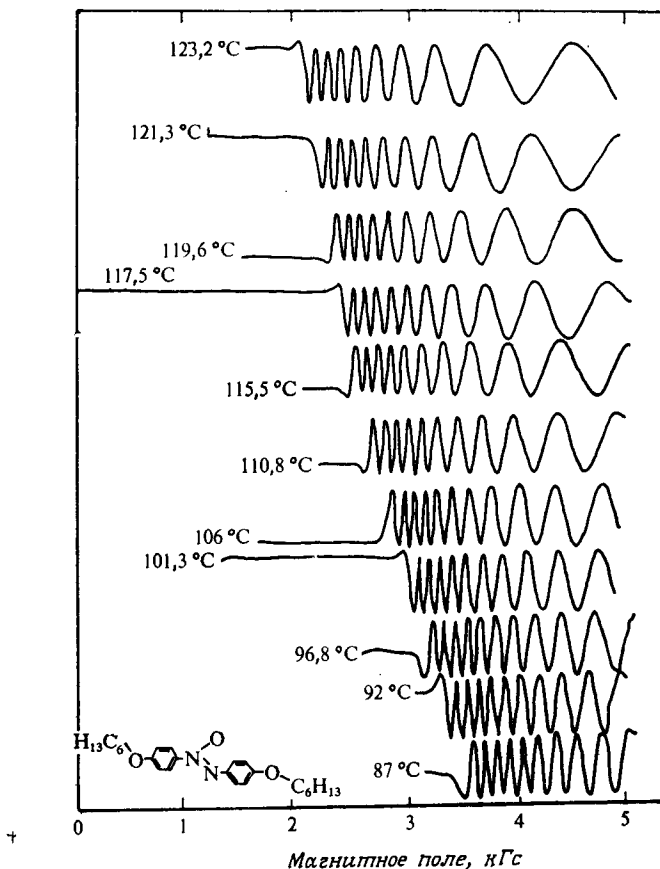


Рис. 3.4.2. Запись интерференционных колебаний, обусловленных изменением двулучепреломления образца при деформации гексилазоксибензола в магнитном поле при различных температурах. Поляризатор и анализатор скрещены и ориентированы под углом 45° к главной оси образца. При пороговых значениях поля внезапно появляются осцилляции. Возрастание порога для каждой последующей кривой отражает сильную температурную зависимость модуля упругости. Толщина образца 45 мкм; $T_{N1} = 128,5^\circ\text{C}$ (Грулер, Шеффер и Мейер [21]).

чинами, которые рассчитаны по формулам (3.4.3) и (3.4.4) [21]. Вообще говоря, измерения в полях выше H_c при использовании геометрии a рис. 3.4.1 должны дать как k_{11} , так и k_{33} .

При наблюдении вдоль оси закручивания оптическим методом зарегистрировать порог для деформации кручения нельзя. Причина этого — сильное двулучепреломление (δn) среды в данном направлении (случай $\beta \ll \gamma$ в разд. 4.1.1). А значит,

в геометрии эксперимента на рис. 3.4.1, б, когда директор параллелен стенкам на обеих пластинах, а свет падает перпендикулярно пленке, поляризацию выходящего света нельзя отличить от поляризации для случая незакрученного жидкого кристалла. По этой причине Фредерикс и Цветков [19] применили метод полного внутреннего отражения, при котором пучок света падал под соответствующим углом на образец, заключенный между выпуклой линзой и призмой. Недавно был

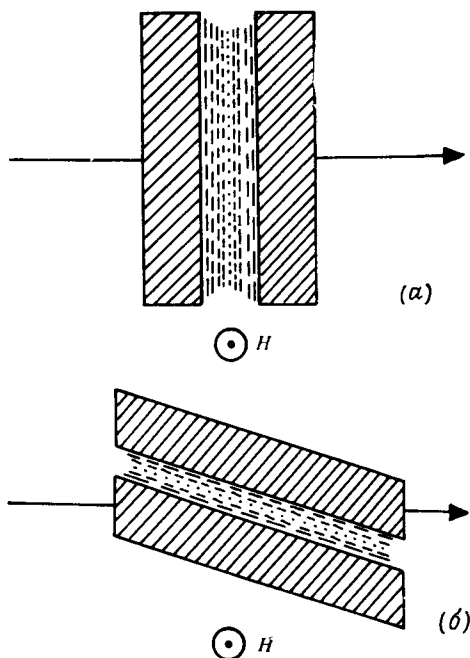


Рис. 3.4.3. *а* — обычная схема эксперимента по оптическому наблюдению эффекта Фредерикса. Свет падает нормально к пленке. Однако по причинам, обсуждаемым в тексте, эта схема не пригодна для наблюдения деформации кручения. *б* — схема с косым падением света, которая позволяет оптически регистрировать деформацию кручения [23]. В обоих случаях магнитное поле перпендикулярно плоскости рисунка.

предложен простой и более прямой метод [23]. Если эллипсоид показателя преломления рассматривать под углом, например, 5 или 10° по отношению к директору (рис. 3.4.3), то эффективное значение d_l уменьшается до малой величины, и можно показать, что деформированная среда оптически эквивалентна среде с фазовой задержкой и вращением (случай $\beta \sim \gamma$ в разд. 4.1.1). Следовательно, деформация кручения вызывает изменение состояния поляризации выходящего пучка света, и это изменение

может быть зарегистрировано обычными оптическими способами. На рис. 3.4.4 представлена величина k_{22} , определенная по этой методике, для двух соединений.

Когда среда закручена, главные оси ее эквивалентной модели с фазовой задержкой, очевидно, будут повернуты по отношению к осям для невозмущенной среды. Угол поворота может быть измерен при наблюдении коноскопических интерференционных картин в сходящихся пучках. Здесь вновь становится

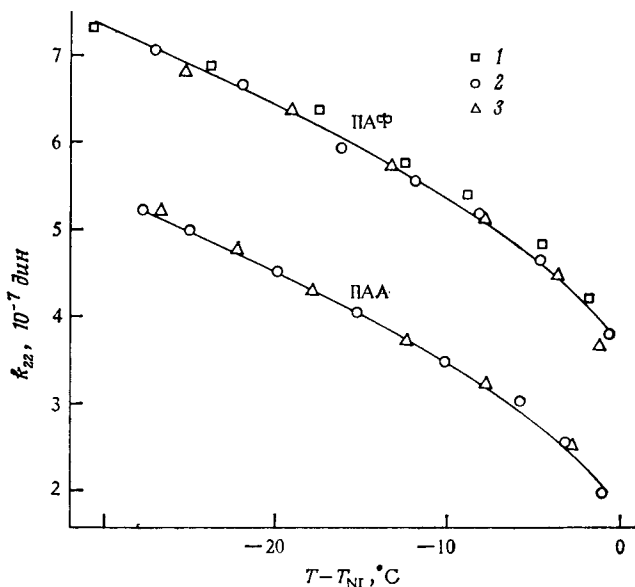


Рис. 3.4.4. Модуль кручения (k_{22}) в зависимости от температуры для ПАА и ПАФ. 1, 2 и 3 представляют собой независимые измерения на различных образцах [неопубликованные данные Карата (Karata P. P.)].

существенным, чтобы лучи составляли достаточно большой угол с осью закручивания и, следовательно, уменьшалось эффективное значение dn . Этот метод был применен Клади [24] для определения k_{22} .

Следует подчеркнуть, что, если магнитное поле не строго перпендикулярно начальной невозмущенной ориентации директора, искажение возникает не резко (рис. 3.4.5) и экспериментальное определение модулей упругости становится несколько ненадежным. Когда поле приложено точно под прямым углом, равновероятно, что директор повернется на угол φ или $-\varphi$ по отношению к H . Следовательно, в образце возникнет ряд стенок дисклинаций, разграничивающих домены, которые имеют

различные предпочтительные ориентации (см. разд. 3.5.2). Это явление служит полезным критерием для проверки ориентации поля.

Ориентация на поверхности стекла. Ошибки также могут быть вызваны слабым сцеплением образца с поверхностями стекол. Обычный способ получения планарной, или гомогенной, структуры — натирание поверхности сухой тканью для полировки линз или сукном в одном определенном направлении [25].

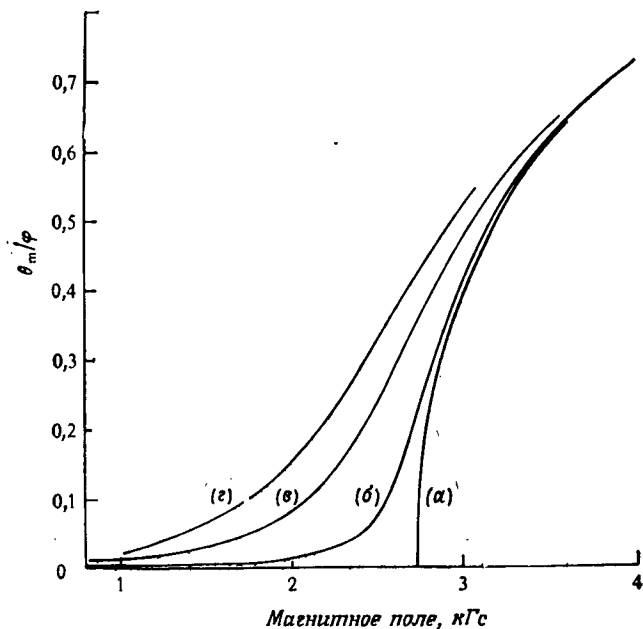


Рис. 3.4.5. Изменение теоретических кривых релаксации порога Фредерикса при отклонении направления магнитного поля от нормали к начальной ориентации директора. Расчеты были сделаны для ПАА в твист-ячейке толщиной 12,7 мкм. Угол φ между полем и директором: а) 90° , б) 89° , в) 85° и г) 80° . Величина θ_m — максимальная деформация в средней плоскости образца [неопубликованные данные Кини и Ранганата (Kini U. D., Ranganath G. S.)].

Берреман [25] показал, что геометрические факторы играют важную роль в ориентации, достигаемой таким способом, поскольку натирание приводит к гофрированию поверхности. Предположим, что оба конца молекулы имеют одинаковое сродство к веществу поверхности, так что они ложатся на поверхность плоско. Очевидно, упругая энергия состояния, в котором молекулы расположены поперек направления натирания, больше, чем при их расположении вдоль этого направления

(рис. 3.4.6). Простой расчет показывает, что эта избыточная энергия вещества *вблизи поверхности* достаточно велика и с помощью магнитного поля практически невозможно преодолеть этот энергетический барьер. Тем самым сцепление является жестким.

Если микрорельеф поверхности одинаков в обоих направлениях (это достигается травлением и тщательной очисткой), то молекулы будут иметь тенденцию ориентироваться перпендикулярно поверхности. Перпендикулярная, или гомеотропная, ориентация может быть достигнута при обработке поверхности поверхностно-активными веществами. В этом случае, видимо, существенную роль играют конкретные межмолекулярные силы. Существуют данные, что гомеотропная ориентация не всегда приводит к жесткому сцеплению. Влияние слабого сцепления на переход Фредерикса обсуждали Рапини и Папулар [26].

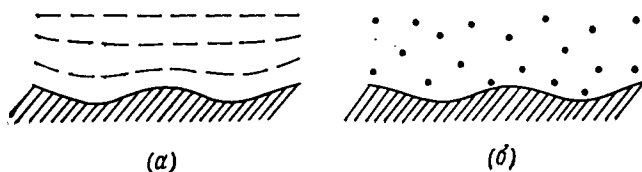


Рис. 3.4.6. Ориентирующий эффект «канавок». Для того чтобы директор нематика был расположен поперек канавок твердой поверхности, как в случае *a*, а не параллельно канавкам, как в случае *b*, необходима дополнительная упругая энергия.

† *Электрические поля.* Измерения также могут быть проведены в электрических полях [21]. При изучении порога имеет место полная аналогия между электрическим и магнитным полем, но на область выше порога эта аналогия не распространяется. Дело в том, что диэлектрические восприимчивости столь велики, что из-за искажений возникает неоднородность поля в среде. В случае магнитного поля такие эффекты отсутствуют. При измерениях в электрических полях важная мера предосторожности — тщательная очистка образца, чтобы избежать нестабильностей, вызываемых проводимостью (см. разд. 3.10).

Емкостные измерения. Деформацию при пороговом поле в геометриях *a* и *b* рис. 3.4.1 удобно регистрировать, измеряя изменение емкости [27]. Некоторый недостаток этого метода — необходимость однородной ориентации в относительно больших областях, что нелегко достижимо на практике. Неоднородность ориентации и краевые эффекты приводят к размытию границы порога. В то же время для оптических методов достаточно хорошая ориентация области площадью менее 1 мм².

3.4.2. Ячейка с закрученным нематиком

Другая конфигурация, весьма интересная для практического применения, — закрученная нематическая пленка [28, 29]. Жидкий кристалл помещают между двумя стеклянными пластинами так, чтобы директор был ориентирован однородно (параллельно стенкам). Затем, поворачивая одну из пластин (в плоскости пластины) вокруг оси, нормальной к пленке, закручивают жидкий кристалл. Приложение магнитного поля, превышающего критическое значение, вызывает деформацию. Это схематически будет показано на рис. 4.1.4.

Если $\mathbf{H} = 0$, имеем $\mathbf{n} = [\cos \{\varphi(z)\}, \sin \{\varphi(z)\}, 0]$, где $\varphi(0) = -\varphi_0$ и $\varphi(d) = \varphi_0$, а d — толщина пленки. Когда $\mathbf{H} = (0, 0, H)$, $\mathbf{n} = [\cos \{\theta(z)\} \cos \{\varphi(z)\}, \cos \{\theta(z)\} \sin \{\varphi(z)\}, \sin \{\theta(z)\}]$, где θ — угол, который составляет \mathbf{n} с плоскостью xy . Из (3.3.17) получим

$$f(\theta) \frac{d^2\theta}{dz^2} + \frac{1}{2} \frac{df(\theta)}{d\theta} \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 - \frac{1}{2} \frac{dg(\theta)}{d\theta} \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 + \chi_a H^2 \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (3.4.7)$$

и

$$g(\theta) \frac{d^2\varphi}{dz^2} + \frac{dg(\theta)}{d\theta} \frac{d\theta}{dz} \frac{d\varphi}{dz} = 0, \quad (3.4.8)$$

где

$$f(\theta) = k_{11} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta, \\ g(\theta) = (k_{22} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta) \cos^2 \theta.$$

Интегрируя (3.4.7) и (3.4.8), получаем

$$f(\theta) \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + g(\theta) \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 + \chi_a H^2 \sin^2 \theta = A \quad (3.4.9)$$

и

$$g(\theta) \frac{d\varphi}{dz} = B, \quad (3.4.10)$$

где A и B — постоянные. Уравнение (3.4.9) может быть переписано в виде

$$f(\theta) \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + \frac{B^2}{g(\theta)} + \chi_a (\sin^2 \theta) H^2 = A. \quad (3.4.11)$$

При $z = 0$ и $z = d$ из-за сильного сцепления со стенками $\theta = 0$; в середине ячейки при $z = d/2$ θ достигает максимального значения θ_m . Так как $d\theta/dz = 0$ при $z = d/2$, то

$$A = \{B^2/g(\theta_m)\} + \chi_a H^2 \sin^2 \theta_m.$$

Подставив в (3.4.11) это выражение, получим

$$f(\theta) \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + B^2 \left(\frac{1}{g(\theta)} - \frac{1}{g(\theta_m)}\right) + \chi_a H^2 (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_m) = 0$$

или

$$z = \int_0^{\theta} \left(\frac{f(\psi)}{\chi_a H^2 (\sin^2 \theta_m - \sin^2 \psi) + B^2 \{1/g(\theta_m)\} - \{1/g(\psi)\}} \right)^{1/2} d\psi = \\ = \int_0^{\theta} (N(\psi))^{1/2} d\psi.$$

Аналогично из (3.4.8) получим

$$\varphi = -\varphi_0 + \int_0^{\theta} (N(\psi))^{1/2} \frac{B}{g(\psi)} d\psi.$$

Следовательно,

$$d = 2 \int_0^{\theta_m} (N(\psi))^{1/2} d\psi \quad (3.4.12)$$

и

$$\varphi_0 = \int_0^{\theta_m} (N(\psi))^{1/2} \frac{B}{g(\psi)} d\psi. \quad (3.4.13)$$

Перейдя к новой переменной по соотношению

$$\sin \lambda = \sin \psi / \sin \theta_m,$$

получим (3.4.12) и (3.4.13) в виде

$$d = 2 \int_0^{\pi/2} \left(\frac{f(\psi)}{\chi_a H^2 - B^2 M(\psi)} \right)^{1/2} \frac{d\lambda}{(1 - \sin^2 \theta_m \sin^2 \lambda)^{1/2}}$$

и

$$\varphi_0 = \int_0^{\pi/2} \left(\frac{f(\psi)}{\chi_a H^2 - B^2 M(\psi)} \right)^{1/2} \frac{B d\lambda}{g(\psi) (1 - \sin^2 \theta_m \sin^2 \lambda)^{1/2}},$$

где

$$M(\psi) = \frac{1}{(\sin^2 \theta_m - \sin^2 \psi)} \left(\frac{1}{g(\theta)} - \frac{1}{g(\theta_m)} \right) = \\ = [k_{33} - 2k_{22} - (k_{33} - k_{22})(\sin^2 \psi + \sin^2 \theta_m)] / g(\theta) g(\theta_m).$$

Находим предел при $\theta_m \rightarrow 0$; имеем $\theta \rightarrow 0$, $f(\theta) \rightarrow k_{11}$, $g(\theta) \rightarrow k_{22}$, $d\varphi/dz \rightarrow 2\varphi_0/d$, $B \rightarrow 2k_{22}\varphi_0/d$, $M \rightarrow (k_{33} - 2k_{22})/k_{22}^2$ и в результате получаем

$$d = 2 \int_0^{\pi/2} \left(\frac{k_{11}}{\chi_a H^2 - (4\varphi_0^2/d^2)(k_{33} - 2k_{22})} \right)^{1/2} d\lambda$$

или

$$H_c = (2/\chi_a^{1/2} d) [k_{11} (\pi/2)^2 + (k_{33} - 2k_{22}) \varphi_0^2]^{1/2}, \quad (3.4.14)$$

т. е. критическое значение поля, которое нужно приложить, чтобы вызвать деформацию [28]. Таким образом, измерение H_c в этой геометрии дает величину k_{22} , если известны k_{11} и k_{33} [30]. Однако оптически при наблюдении в поляризованном свете с нормальным падением луча деформацию невозможно зарегистрировать до тех пор, пока поле существенно не превысит порогового значения H_c (рис. 4.1.5). Тем самым более удобным способом регистрации H_c оказывается измерение емкости.

Примечательная особенность закрученной нематической текстуры — это то, что интенсивность пропускания (через два поляризатора) в зависимости от поля обнаруживает осциллирующее поведение. Следовательно, такую текстуру (твистячейку) можно использовать как оптический затвор, и, что впервые было отмечено Шадтом и Хельффрихом [29] (разд. 4.1.1), она перспективна для применения в технике дисплеев.

3.5. Дисклинации

3.5.1. Шлирен-текстуры

Как уже было отмечено в гл. 1, нематическое состояние своим названием обязано нитям, которые видны в этой жидкости под микроскопом (фото 3, а). В тонких пленках, заключенных между двумя стеклянными пластинками, нити можно увидеть с торца. Типичный пример текстуры в плоской пленке (толщиной около 10 мкм) при скрещенных николях — *структура с ядрами*, или *шлирен-текстура*, — представлен на фото 3, б. Пучки темных полос, исходящих из точек, обусловлены «линейными сингулярностями», перпендикулярными слою. По аналогии с дислокациями в кристаллах Франк [3] предложил именовать эти «сингулярности» «дисинклинациями», а в настоящее время употребляется видоизмененный термин «дисклинации».

Темные полосы — это области, где директор (или локальная оптическая ось) параллелен или перпендикулярен плоскости поляризации падающего света. В этих областях вещество не меняет поляризацию света и поэтому при скрещенных николях наблюдается погасание. Некоторые точки имеют четыре темные полосы, иногда их только две. Положения этих точек не меняются при совместном повороте скрещенных николей, однако сами темные полосы плавно поворачиваются. Это означает, что ориентация директора около дисклинаций непрерывно меняется. Направление поворота может совпадать с направлением поворота николей (*положительные дисклинации*) или оказывается противоположным (*отрицательные дисклинации*). Скорость поворота полос приблизительно равна скорости поворота николей в случае четырех полос и в два раза больше, когда их всего две.

Сила дисклинации определяется как $s = 1/4 \times (\text{число полос})$. До сих пор наблюдались силы $s = +1/2, -1/2, +1$ и -1 . Соседние дисклинации, соединенные темными полосами, имеют противоположные знаки, и сумма сил всех дисклинаций в образце стремится быть близкой к нулю. Нередко, в частности при температурах, близких к T_{N1} , видно, что дисклинации противоположного знака притягиваются и сливаются. При этом они могут или целиком исчезнуть ($s_1 + s_2 = 0$), или сформировать новую сингулярность ($s_1 + s_2 = s'$).

Смысл этих тектур был понят Леманом [31] и Фриделем [32], однако математическое рассмотрение истинной конфигурации около дисклинации дали Озеен [1] и Франк [3]. Более полное обсуждение теории шлирен-тектур принадлежит Нерингу и Заупе [33].

Выберем пространственно-фиксированную систему координат xyz , ось z которой ориентирована перпендикулярно нематическому слою; при этом компоненты директора имеют вид $(\sin \theta \cos \psi, \sin \theta \sin \psi, \cos \theta)$. Рассмотрим плоскую структуру, т. е. считаем, что директор повсюду расположен в плоскости xy ($\theta = \pi/2$). Практически это допущение приблизительно справедливо всюду в области шлирен-текстур, за исключением непосредственной окрестности сингулярности, т. е. той области, где наблюдается уменьшение двулучепреломления, свидетельствующее об изменении знака θ . Таким образом, теория неприменима в непосредственной близости к дисклинации.

В цилиндрической системе координат raz компоненты директора имеют вид $n_r = \cos(\psi - \alpha)$, $n_\alpha = \sin(\psi - \alpha)$, $n_z = 0$. Из условия равновесия (3.3.17) мы получаем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (k_{11} + k_{33}) (\psi_{,rr} + r^{-1} \psi_{,r} + r^{-2} \psi_{,\alpha\alpha}) - \\ & - \frac{1}{2} (k_{11} - k_{33}) \{ [\psi_{,rr} - r^{-1} \psi_{,r} (1 - 2\psi_{,\alpha}) - r^{-2} \psi_{,\alpha\alpha}] \cos 2(\psi - \alpha) + \\ & + [2r^{-1} \psi_{,r\alpha} - \psi_{,r}^2 - r^{-2} \psi_{,\alpha} (2 - \psi_{,\alpha})] \sin 2(\psi - \alpha) \} + k_{33} \psi_{,zz} = 0, \end{aligned} \quad (3.5.1)$$

где индексы имеют смысл частных производных, например: $\psi_{,r} = \partial\psi/\partial r$, $\psi_{,rr} = \partial^2\psi/\partial r^2$, $\psi_{,r\alpha} = \partial^2\psi/\partial r \partial \alpha$ и т. д.

Ищем решения, не зависящие от r . Для этого приравняем нулю как все производные по r , так и сумму коэффициентов при одинаковых степенях r :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (k_{11} + k_{33}) \psi_{,\alpha\alpha} + \\ & + \frac{1}{2} (k_{11} - k_{33}) [\psi_{,\alpha\alpha} \cos 2(\psi - \alpha) + \psi_{,\alpha} (2 - \psi_{,\alpha}) \sin 2(\psi - \alpha)] = 0, \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

$$k_{33} \psi_{,zz} = 0. \quad (3.5.3)$$

Последнее уравнение дает

$$\psi = qz + b,$$

где q и b — функции α ; $q = 0$, $b = 0$ соответствуют однородно ориентированному нематику, а $q \neq 0$ (и постоянное) и $b = 0$ соответствуют однородно закрученному холестеричу. Обсудим теперь случай $q = 0$; $b \neq 0$, который описывает конфигурацию вокруг дисклинаций.

Сделаем допущение, что $k_{11} = k_{22} = k_{33}$, тогда

$$\psi_{,\alpha\alpha} = \partial^2 \psi / \partial \alpha^2 = 0. \quad (3.5.4)$$

Решениями (3.5.4) являются $\psi = \text{const}$, которое интереса не представляет, а также

$$\psi = s\alpha + c, \quad (3.5.5)$$

где c — постоянная. Если ориентационный порядок не имеет полярности, очевидно, что поворот директора ψ на $m\pi$ (где m —

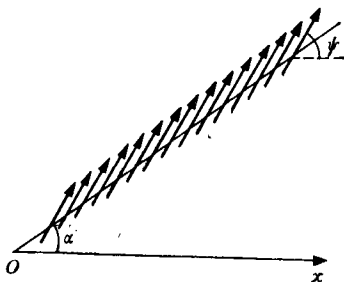


Рис. 3.5.1. Ориентация директора (изображена стрелками) вдоль радиального луча, составляющего угол α с осью x . Падающий свет, который линейно поляризован под углом ψ или $\psi \pm \pi/2$, не будет пропущен анализатором, и появляется темная полоса.

целое число) должен соответствовать повороту полярного угла α на 2π (рис. 3.5.1). С другой стороны, для полярной среды изменение ψ на $2m\pi$ должно соответствовать изменению α на 2π . В более общем виде

$$s = \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \pm \frac{3}{2} \quad \text{при } 0 < c < \pi \text{ (неполярная среда),}$$

$$s = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad \text{при } 0 < c < 2\pi \text{ (полярная среда);}$$

s называют силой дисклинации.

Покажем теперь, что $s = 1/4 \times (\text{число полос})$. Если падающий свет линейно поляризован под углом ψ к оси x , то из рис. 3.5.1 видно, что поляризация не изменится во всех точках радиального луча α , и поэтому анализатор не пропустит света, т. е. возникнет темная полоса под углом α . Подобное же явление происходит, когда ψ меняется на $\pi/2$. Угол между двумя соседними темными полосами составляет тогда $\Delta\alpha = \Delta\psi/s = \pi/2s$. Поэтому число темных полос на одну сингулярность

равно $2\pi/|\Delta\alpha| = 4|s|$. Далее, если николи повернуть на угол ω , полосы повернутся на угол ω/s . Скорость поворота полос в случае дисклинации с двумя полосами ($s = \pm 1/2$) в результате оказывается в два раза больше, чем в случае с четырьмя полосами ($s = \pm 1$). Если николи оставить неподвижными, а поворачивать столик микроскопа на угол ω , полосы повернутся на угол $\omega(s-1)/s$.

Итак, наблюдения в поляризованном свете позволяют нам определить s по величине и знаку. Существование $|s| = 1/2$ в нематических жидких кристаллах указывает на отсутствие полярности в этой фазе.

При $\theta \neq \pi/2$ полуцелые значения s невозможны, даже если молекулярное упорядочение соответствует неполярному случаю, и тогда

$$s = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots, \text{ причем } 0 < c < 2\pi \ (\theta \neq \pi/2).$$

Ориентация молекул в окрестностях дисклинации показана рис. 3.5.2 для нескольких значений s . Кривые представляют собой проекцию поля директора в плоскости xy . Для $s \neq 1$ изменение c просто вызывает поворот картины на угол $\Delta c/(1-s)$, тогда как для $s = 1$ картина совершенно не меняется.

Когда $k_{11} \neq k_{22} \neq k_{33}$, (3.5.5) уже не является решением (3.5.2), за исключением случая

$$\psi = \alpha \pm (n\pi/2) \quad (n - \text{целое число}),$$

а

$$\psi = 2\alpha + c.$$

При $s \neq 1$ решение в первом приближении [33] имеет вид

$$\psi = (s\alpha + c) + \frac{k_{11} - k_{33}}{k_{11} + k_{33}} \left[\frac{s(2-s)}{4(s-1)^2} \sin \{2\alpha(s-1) + 2\} + c' \right],$$

где c' — постоянная. Это приводит к неравномерности вращения полос при равномерном повороте николей. В принципе такой эффект можно использовать для определения анизотропии упругости [3], но это трудно осуществить, так как полосы часто оказываются искаженными вблизи центра дисклинации: молекулы в этой области имеют тенденцию ориентироваться нормально к поверхности, кроме того, сказывается возмущающее влияние соседних дисклинаций.

Если силы двух соседних дисклинаций равны, а знаки противоположны, то полосы, соединяющие их, замкнуты и имеют вид окружностей. Суперпозиция решений типа (3.5.5) дает

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 = s_1\alpha_1 + s_2\alpha_2 + \text{const.}$$

Подставляя сюда $s_1 = -s_2 = s$, получаем

$$\psi = s\beta + \text{const.}$$

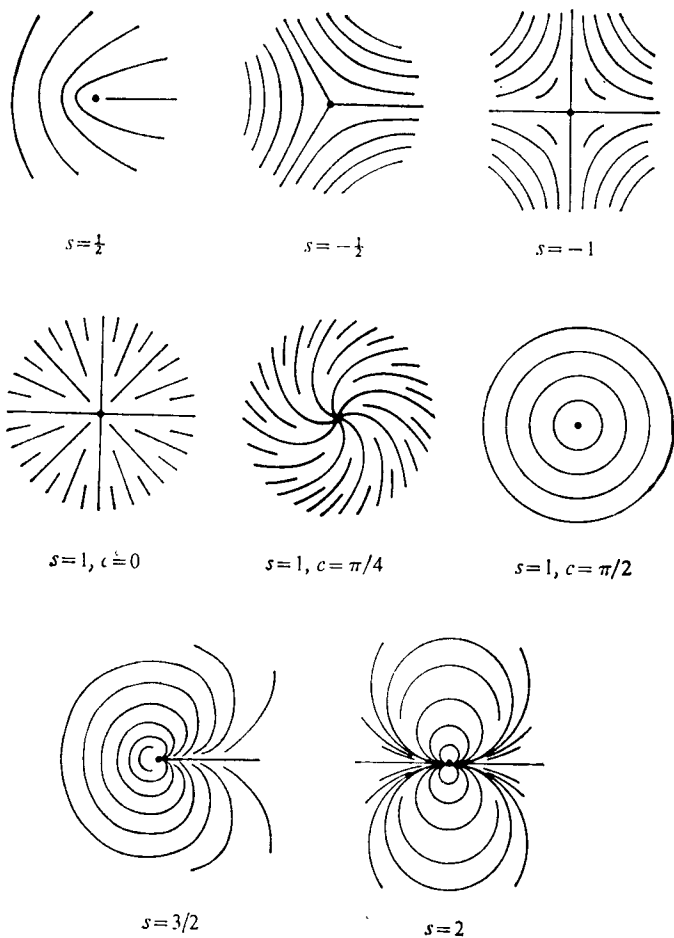


Рис. 3.5.2. Ориентация молекул в окрестности дисклинации (Франк [3]).

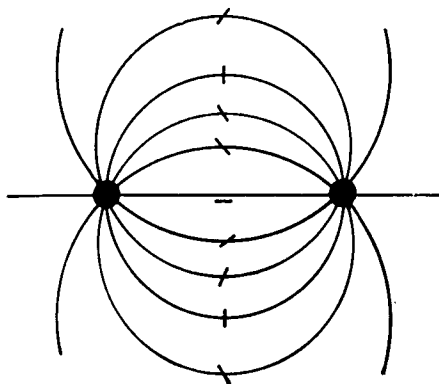


Рис. 3.5.3. Кривые равной ориентации вокруг пары сингулярностей, силы которых равны, но противоположны по знаку. Ориентация, отмеченная черточками на охружностях, относится к случаю $s = 1, c = 0$.

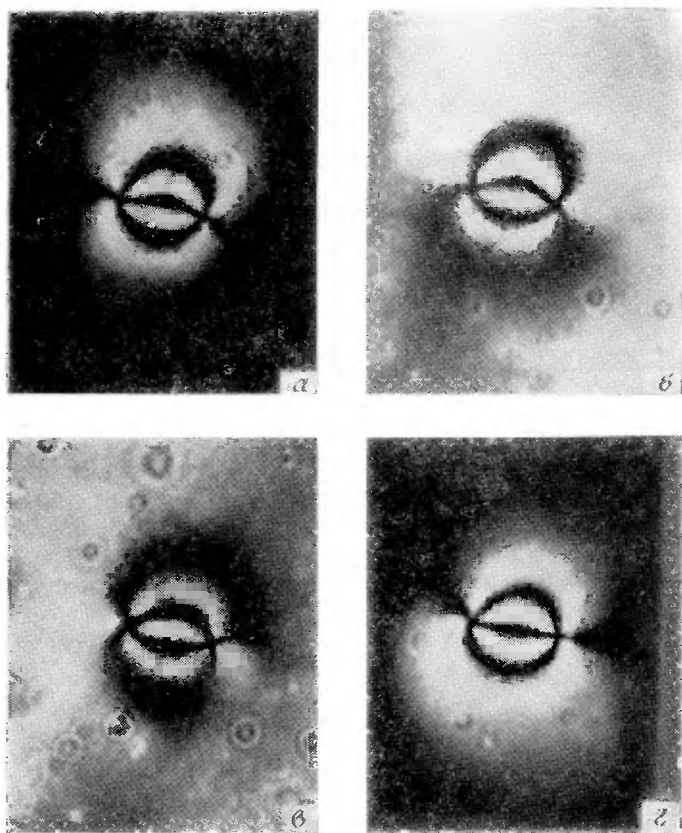


Фото 6. Полосы, соединяющие пару дисклинаций, силы которых равны, но противоположны по знаку ($s = 1$ и $s = -1$) в нематическом МББА. На каждой последующей фотографии скрещенные николи повернуты относительно предыдущей на угол $22,5^\circ$. В случае $г$ направления, соответствующие погасанию, параллельны краям фотографии (Неринг и Заупе [33]).

где $\beta = \alpha_1 - \alpha_2$. Таким образом, кривые при постоянном ψ будут дугами окружностей, проходящих через две дисклинации (рис. 3.5.3). Для $s = 1/2$ величина ψ меняется на $\pi/2$ при переходе от одной стороны хорды к другой (поскольку $\beta' = \pi - \beta$ или $\psi' = \pi s - \psi$), тогда как для $s = 1$ она не меняется. Примеры таких полос в виде полуокружностей даны на фото 6.

3.5.2. Инверсные стенки

Если образец однородно ориентирован поверхностями, то иногда обнаруживают другой тип шлирен-текстуры. Именно

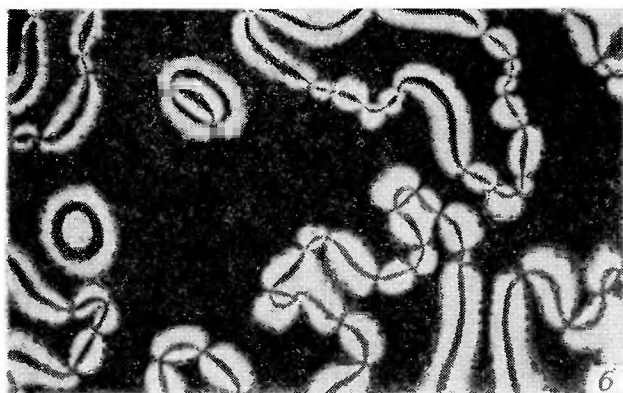


Фото 7. Инверсные линии первого типа в нематическом МББА. В случае *б* скрещенные николи повернуты по часовой стрелке на угол $67,5^\circ$ по отношению к *а* (Неринг и Заупе [33]).

так и происходит, если предварительно натереть стеклянные пластинки. В этом случае темные полосы выглядят как пары линий, почти параллельных друг другу, причем одна полоса каждой пары обычно бывает несколько более размытой, чем другая. При определенной ориентации скрещенных николей все точечные сингулярности соединены резкими черными линиями, и в то же время большие области образца выглядят черными (фото 7 и 8).

Такие текстуры возникают как инверсные стенки, нормальные к слою. Ориентация молекул вблизи инверсных стенок показана на рис. 3.5.4. Ориентация параллельна плоскостям по-

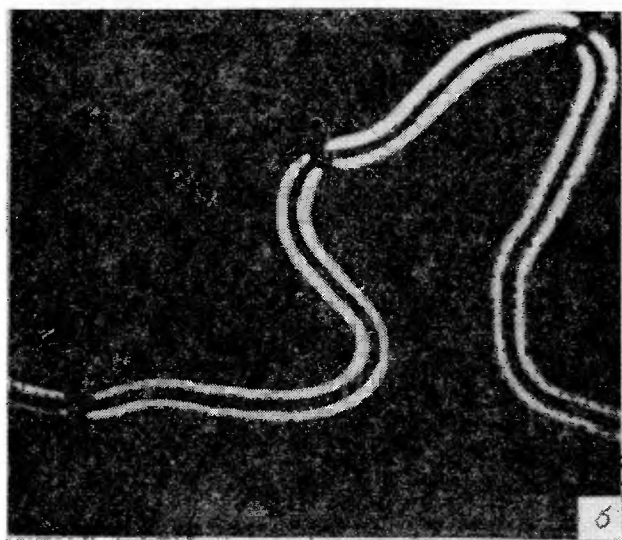
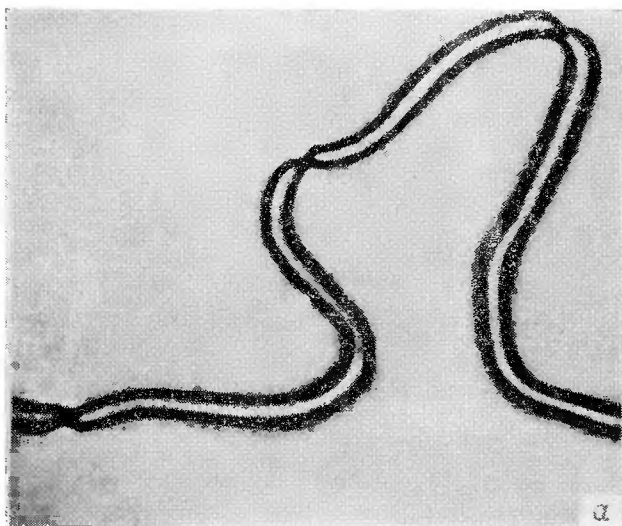


Фото 8. Узкая инверсная линия первого типа в образце нематического МБА без покровного стекла. В случае *б* скрещенные николи повернуты на 45° по отношению к *а* (Неринг и Заупе [33]).

верхностей всюду, за исключением стенки. Сплошными линиями показаны кривые ориентации директора, тогда как штриховыми указаны границы стенки. Общее изменение ориентации при пересечении стенки равно π , изменение на $\pi/2$ достигается в центре стенки, что показано еще одной штриховой линией. Обычно при скрещенных николях появляются две темные полосы, по одной с каждой стороны центральной линии $\pi/2$. Становится понятным, почему полосы обычно взаимно параллельны и встречаются парами. Форма контуров на рис. 3.5.4 также позволяет понять, почему полосы по обе стороны от центральной разъединенной

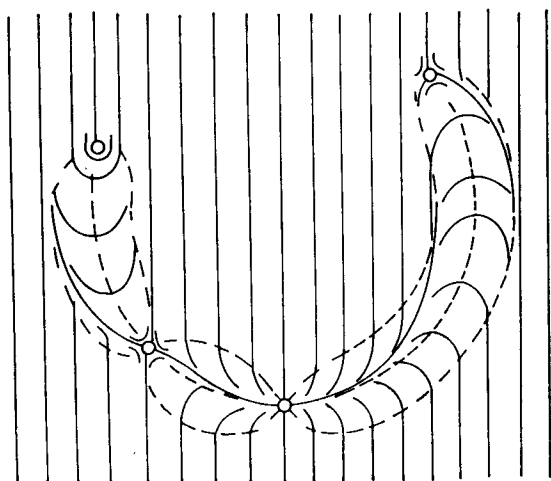


Рис. 3.5.4. Расположение молекул в окрестности инверсной стенки первого типа. Сплошной линией изображено векторное поле проекции \mathbf{n} на плоскость слоя; штриховые линии соответствуют выделенным кривым с одинаковым наклоном директора (Неринг и Заупе [33]).

линии не одинаково четки. В некоторых точках четкая и диффузная полосы меняются местами по отношению к центральной линии. Если николи параллельны или перпендикулярны направлению ориентации, наблюдающемуся по ту сторону стенки, то в центре стенки появляется одна черная полоса, а большие области образца становятся темными.

Поскольку при пересечении стенки ориентация молекул меняется на π , сингулярности, локализованные в инверсной стенке имеют целые значения величины s . Инверсные стенки могут образовывать замкнутые петли или исходить из дисклинаций типа $s = \pm 1/2$. Кривые на рис. 3.5.4 соответствуют различным типам сингулярностей, которые, как видно из сравнения

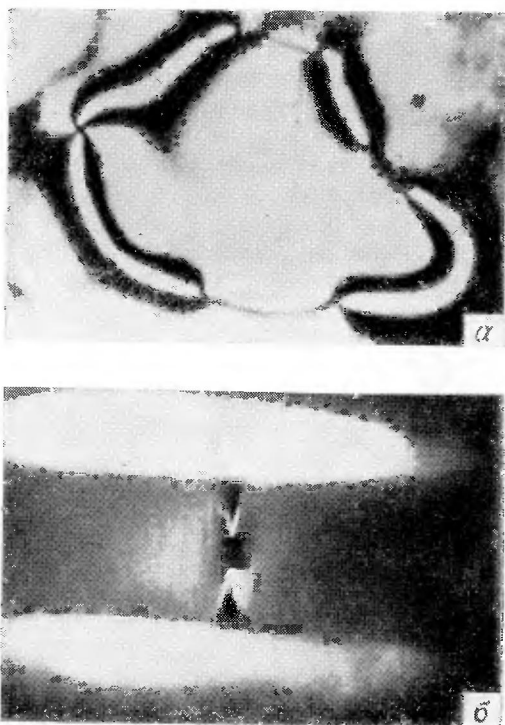


Фото 9. *a* — инверсные стенки второго типа в МББА. Николи скрещены (Неринг и Заупе [33]). *б* — точечная сингулярность в капилляре с МББА (Заупе [35]).

с рис. 3.5.2, имеют силу $s = +1/2, -1, +1$ и $-1/2$ (слева направо). Точки пересечения, где резкая и диффузная полосы меняются местами по отношению к центральной линии, представляют собой сингулярности силой $s = -1$ и $s = +1$.

Второй тип инверсных стенок представлен на фото 9, *a*. Кроме обычных темных полос, исходящих из точек, можно заметить три разные линии. Эти линии — инверсные стенки, возникающие вследствие наклона молекул, выводящего их из плоскости слоя образца, в котором молекулы обычно ориентированы параллельно поверхностям. Молекулы по разные стороны от стенок наклонены в противоположные стороны. В центре стенки они ориентированы параллельно поверхности, и двулучепреломление имеет максимум.

Дисклинации более общего типа были обсуждены Фриделем и Клеманом [34].

3.5.3. Взаимодействие дисклинаций

Энергия деформации изолированной дисклинации в сферическом слое радиуса R и единичной толщины имеет вид

$$W = \int_0^R \int_0^{2\pi} F(r) r dr d\alpha, \quad (3.5.6)$$

где в одноконстантном приближении ($k = k_{11} = k_{22} = k_{33}$) и при $\theta = \pi/2$

$$F = \frac{1}{2} (k/r^2) \psi_{,\alpha}^2 = \frac{1}{2} (k/r^2) s^2.$$

Конечно, вблизи центра дисклинации, где $\theta \neq \pi/2$, это выражение утрачивает смысл. Более того, предполагается, что в ядре также имеется сингулярность, энергия которой неизвестна. Чтобы учесть это обстоятельство, зададим некую окрестность радиуса r_c вокруг дисклинации и после интегрирования (3.5.6) на расстояниях, больших r_c , получим

$$W = W_c + \pi k s^2 \ln(R/r_c), \quad (3.5.7)$$

где W_c — энергия центральной области. При $R \rightarrow \infty$, $W \rightarrow \infty$ по логарифмическому закону, т. е. изолированная дисклинация в бесконечно протяженном слое имеет бесконечную энергию. Однако таких условий практически не возникает вследствие существования парных дисклинаций противоположного знака, как мы увидим ниже.

Рассмотрим две дисклинации силой s_1 и s_2 , расположенные соответственно в точках \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 . Используя принцип суперпозиции, запишем выражение для плотности энергии в любой точке \mathbf{r} :

$$F(r) = \frac{1}{2} k \left[\left(\sum_{i=1,2} s_i \right) \sum_{i=1,2} \frac{s_i}{(r - \mathbf{a}_i)^2} - s_1 s_2 \frac{r_{12}^2}{(r - \mathbf{a}_1)^2 (r - \mathbf{a}_2)^2} \right], \quad (3.5.8)$$

где $r_{12} = \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1$. В общем случае, если существует конечное число дисклинаций в слое и сумма их сил $\sum S_i = 0$, первый член в квадратных скобках (3.5.8) исчезает и общая энергия деформации становится конечной. Этот результат был впервые отмечен Эриксоном [36].

Второй член в квадратных скобках (3.5.8) представляет собой взаимодействие двух дисклинаций. Интегрируя, как и в вышеприведенном случае, получим общую энергию взаимодействия на единицу толщины пленки:

$$W_{12} = -2\pi k s_1 s_2 \ln(r_{12}/r_c).$$

Здесь мы предполагали, что $r_c \ll r_{12} \ll R$. Сила, действующая между двумя сингулярностями, тем самым оказывается равной $-2\pi k s_1 s_2 / r_{12}$. Соответственно этому сингулярности противоположных знаков притягиваются друг к другу, а сингулярности одинаковых знаков отталкиваются, причем сила взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию [33]. В таком случае напрашивается аналогия с силой, действующей между двумя проводниками с током.

3.5.4. Структура ядра

Структура в непосредственной близости от центра дисклинации подробно изучена для частного случая $s = 1$. Мейер

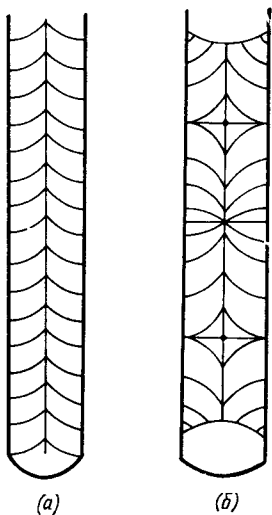


Рис. 3.5.5. *a* — структура в узком капилляре: ориентация у стенки гомеотропна и меняется на 90° на участке стенки — ось капилляра. *б* — точечные сингулярности в капилляре (Заупе [35]).

[37], а также Вильямс, Перански и Клади [38] показали, что эта так называемая линейная сингулярность почти наверняка заменится непрерывной структурой с более низкой энергией, не имеющей сингулярности. Как было отмечено выше, в этой области двулучепреломление убывает, свидетельствуя о том, что молекулы склонны ориентироваться нормально к поверхности. Ищем решения, которые совпадают с планарной структурой ($\theta = \pi/2$) при $r \geq r_{\pi/2}$. Запишем в цилиндрических координатах $n_r = \sin \theta \cos(\psi - \alpha)$, $n_\alpha = \sin \theta \sin(\psi - \alpha)$, $n_z = \cos \theta$. При $s = 1$ уравнение равновесия принимает вид

$$\frac{d^2\theta}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\theta}{dz} - \frac{\cos \theta \sin \theta}{r^2} = 0.$$

Сделаем простейшее предположение, что $\theta = 0$ при $r = 0$ и $\theta = \pi/2$ при $r = r_{\pi/2}$. Тогда решение имеет вид

$$\operatorname{tg}(\theta/2) = r/r_{\pi/2}. \quad (3.5.9)$$

Эта деформация включает как поперечный, так и продольный изгибы. Расчеты показывают, что величина W_c в (3.5.7) конечна — в одноконстантном приближении она равна $3\pi k$ [38], — тогда как линейная сингулярность ($s = 1$) приводит к расходимости логарифмического типа для энергии поперечного изгиба при $r \rightarrow 0$ (см. рис. 3.5.2). Структуры такого типа были экспериментально получены в тонких капиллярах (рис. 3.5.5, а). Вильямс и др. [38] доказали существование точек сингулярности вдоль оси капилляра (рис. 3.5.5, б и фото 9, б). Задача о точечных сингулярностях теоретически была рассмотрена Заупе [35].

3.6. Свойства течений

3.6.1. Эксперимент Месовича

Обсудим теперь применение теории Эриксона — Лесли к некоторым практическим задачам вискозиметрии [39]. По-видимому, впервые точное определение анизотропии вязкости нематического жидкого кристалла было проведено Месовичем [40]. Он ориентировал образец приложением сильного магнитного поля и измерял коэффициенты вязкости вискозиметром с осциллирующей пластиной для следующих трех видов геометрии:

- 1) n параллельно потоку,
- 2) n параллельно градиенту скорости,
- 3) n перпендикулярно потоку и градиенту скорости.

В присутствии сильного поля магнитная длина когерентности совсем мала, и без существенной ошибки можно пренебречь граничными эффектами и градиентами директора. Полученные экспериментальные данные для трех геометрий тогда можно легко интерпретировать на основе уравнений, приведенных в разд. 3.3. Кажущаяся вязкость для любой геометрии

$$\eta = \frac{\text{Напряжение сдвига}}{\text{Градиент скорости}} = \frac{t_{ij}}{2d_{ij}}.$$

Если считать, что поток направлен вдоль оси x , а градиент скорости — вдоль оси y , то получаем

$$v = v_x, \quad v_{i,j} = v_{x,y}, \\ \omega_{xy} = \frac{1}{2} v_{x,y}, \quad \omega_{yx} = -\frac{1}{2} v_{x,y}$$

и

$$d_{xy} = d_{yx} = \frac{1}{2} \sigma_{x,y}.$$

Поскольку градиентами директора мы пренебрегли, то упругая часть тензора напряжений $t_{ji}^0 = 0$. Таким образом, для $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$ из (3.3.5) имеем

$$t_{yx} = \mu_3 N_y n_x + \mu_4 d_{yx} + \mu_6 n_x^2 d_{xy} = \frac{1}{2} (\mu_3 + \mu_4 + \mu_6) \sigma_{x,y}$$

или

$$\eta_1 = \frac{1}{2} (\mu_3 + \mu_4 + \mu_6).$$

Аналогично

$$\eta_2 = \frac{1}{2} (-\mu_2 + \mu_4 + \mu_6),$$

$$\eta_3 = \frac{1}{2} \mu_4.$$

Результаты Месовича для двух соединений представлены в табл. 3.6.1.

Таблица 3.6.1

Коэффициенты вязкости Месовича (данные измерений приведены в 10^{-2} П)

| Наименование | Молекулы параллельны направлению потока | Молекулы параллельны градиенту скорости | Молекулы перпендикулярны направлению потока и градиенту скорости |
|----------------------------------|---|---|--|
| <i>n</i> -азоксианизол 122 °С | 2,4±0,05 | 9,2±0,4 | 3,4±0,3 |
| <i>n</i> -азоксифенетол 144,4 °С | 1,3±0,05 | 8,3±0,4 | 2,5±0,3 |

3.6.2. Эксперимент Цветкова

В этом эксперименте пробирка с нематическим жидким кристаллом была подвешена в однородном магнитном поле, действующем в горизонтальной плоскости, и при этом приводилась во вращение с постоянной угловой скоростью Ω вокруг вертикальной оси. Если ось вращения направлена вдоль z , а магнитное поле — вдоль y , компоненты скорости в объеме жидкости имеют вид

$$v_x = -\Omega y, \quad v_y = \Omega x \quad \text{и} \quad v_z = 0.$$

Поскольку директор расположен в плоскости xy , $\mathbf{n} = (\cos \varphi, \sin \varphi, 0)$. Если диаметр пробирки достаточно велик,

влиянием стенок и градиентами директора можно пренебречь. Поэтому (3.3.2) можно переписать следующим образом:

$$\rho_i \ddot{n}_i = g'_i + G_i,$$

где g'_i задается с помощью (3.3.13), а G_i — с помощью (3.4.1). Следовательно,

$$\rho_1 \ddot{\varphi} = \lambda_1 (\dot{\varphi} - \Omega) - \chi_a H^2 \sin \varphi \cos \varphi, \quad (3.6.1)$$

где $\lambda_1 = \mu_2 - \mu_3$. Ниже критической угловой скорости Ω_c (3.6.1) имеет простое решение

$$\sin 2\varphi = \Omega/\Omega_c, \quad (3.6.2)$$

где

$$\Omega_c = -(\chi_a H^2 / 2\lambda_1). \quad (3.6.3)$$

Тем самым при $\Omega < \Omega_c$ директор образует постоянный угол φ с направлением поля. Это было подтверждено с большой точностью Лесли, Лакхерстом и Смитом [41] при исследовании ЭПР спектра парамагнитной метки, растворенной в нематическом жидком кристалле, вращающемся в магнитном поле. Оказалось, что расстояние между линиями сверхтонкой структуры количественно согласуется с (3.6.2).

Если $\Omega > \Omega_c$, то (3.6.1) не имеет решения, соответствующего стационарному состоянию. Считая инерцию директора пренебрежимо малой, получаем

$$\dot{\varphi} - \Omega + \Omega_c \sin 2\varphi = 0. \quad (3.6.4)$$

При $\Omega > \Omega_c$

$$\operatorname{tg} \left(\varphi - \frac{\pi}{4} \right) = \left(\frac{\Omega - \Omega_c}{\Omega + \Omega_c} \right)^{1/2} \operatorname{tg} [(\Omega^2 - \Omega_c^2)^{1/2} t - t_0], \quad (3.6.5)$$

где

$$t_0 = \operatorname{arctg} \left(\frac{\Omega + \Omega_c}{\Omega - \Omega_c} \right)^{1/2},$$

при этом в качестве начальных условий взято $\varphi = 0$ при $t = 0$ [41]. Таким образом, директор вращается со средней угловой скоростью

$$\omega = (\Omega^2 - \Omega_c^2)^{1/2}. \quad (3.6.6)$$

Другой возможный способ постановки эксперимента — помещение неподвижного образца во вращающееся магнитное поле. Фактически Цветков [42] (и позднее Гаспару и Прост [43]) применил этот метод и измерил действующий на цилиндр со стороны жидкости вращающий момент в зависимости от Ω . С увеличением Ω вращающий момент вначале линейно возрастает, достигает максимума, а затем начинает убывать. Из (3.3.5) тензор напряжений получим в виде

$$t'_{r\varphi} = [-\mu_2 + (\mu_2 + \mu_3) \sin^2 \varphi](\Omega - \dot{\varphi}),$$

Отсюда и с учетом (3.6.4) полный вращающий момент, действующий на цилиндр длиной L и радиусом R , будет равен

$$\tau = R^2 L \int_0^{2\pi} t'_{r\varphi} d\varphi = -\pi R^2 L \lambda_1 (\Omega - \dot{\varphi}) = -V \lambda_1 \Omega_c \sin 2\varphi,$$

где $V = \pi R^2 L$ — объем цилиндра. Если $\Omega < \Omega_c$,

$$\tau = -V \lambda_1 \Omega. \quad (3.6.7)$$

Вращающий момент линейно возрастает с угловой скоростью, т. е. можно применить это соотношение как непосредственный метод определения λ_1 . Если $\Omega = \Omega_c$, то

$$\tau = \frac{1}{2} V \chi_a H^2. \quad (3.6.8)$$

Если $\Omega > \Omega_c$, то (3.6.5) приводит к соотношению

$$\sin 2\varphi = \frac{2 \operatorname{tg} \varphi}{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi} = \frac{2 [\Omega_c / \Omega + (1 - \Omega_c^2 / \Omega^2)^{1/2} \operatorname{tg} \{(\Omega^2 - \Omega_c^2)^{1/2} t - t_0\}]}{1 + [\Omega_c / \Omega + (1 - \Omega_c^2 / \Omega^2)^{1/2} \operatorname{tg} \{(\Omega^2 - \Omega_c^2)^{1/2} t - t_0\}]^2}.$$

Средняя величина вращающего момента таким образом имеет вид

$$\bar{\tau} = -\frac{\lambda_1 V \Omega_c^2}{\Omega + (\Omega^2 - \Omega_c^2)^{1/2}}. \quad (3.6.9)$$

Если $\Omega \gg \Omega_c$,

$$\bar{\tau} = -\frac{\lambda_1 V}{2\Omega} \Omega_c^2. \quad (3.6.10)$$

Когда угловая скорость становится выше критической, вращающий момент убывает с возрастанием Ω . Предсказания в целом согласуются с экспериментальными наблюдениями [43] (рис. 3.6.1). Однако оказывается, что форма экспериментальной кривой при высоких угловых скоростях довольно чувствительна к природе твердой поверхности, находящейся в контакте с жидким кристаллом. Это означает, что в законченном варианте теории необходимо принимать во внимание граничные эффекты, а также зарождение и миграцию стенок дисклинаций по поверхности [44].

3.6.3. Пуазейлево течение

Далее рассмотрим строгую теорию пуазейлева течения, т. е. теорию стационарного ламинарного течения несжимаемой жидкости по трубке круглого сечения, возникающего под влиянием градиента давления [45]. Будем предполагать, что трубка бесконечной длины, так что концевыми эффектами можно прене-

бречь. Выберем цилиндрическую полярную систему координат $r\varphi z$, причем направим z вдоль оси трубки. В стационарном состоянии единственной компонентой градиента скорости (скорости сдвига) является $v_z, r = dv/dr$. Естественно ожидать, что директор всюду в плоскости rz составляет с осью z угол $\theta(r)$.

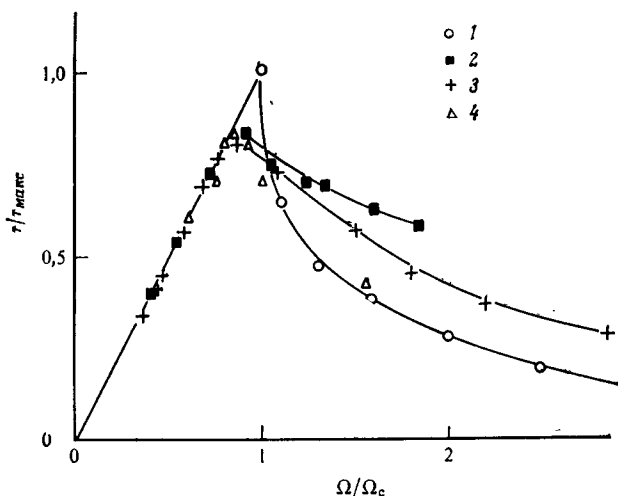


Рис. 3.6.1. Вращающий момент как функция угловой скорости вращения магнитного поля: 1 — теоретические значения; 2 — экспериментальные значения для ПАА, $T = 112^\circ\text{C}$, $H = 2900$ Гс (Цветков [42]); 3 — экспериментальные значения для МББА, $T = 24^\circ\text{C}$, $H = 2230$ Гс; 4 — экспериментальные значения для того же соединения, $T = 22^\circ\text{C}$, $H = 2230$ Гс, но для измерения вращающего момента применен твердый тефлоновый цилиндр, погруженный в жидкость (Гаспару и Прост [43]).

Таким образом, для компонент директора и поля скоростей мы ищем следующие решения:

$$\begin{aligned} n_r &= \sin \theta(r), & n_\varphi &= 0, & n_z &= \cos \theta(r), \\ v_r &= 0, & v_\varphi &= 0, & v_z &= v(r). \end{aligned}$$

Если приложено магнитное поле с компонентами напряженности $(H_r, 0, H_z)$, внешняя объемная сила имеет вид

$$\begin{aligned} G_r &= \chi_a (H_r \sin \theta + H_z \cos \theta) H_r, \\ G_z &= \chi_a (H_r \sin \theta + H_z \cos \theta) H_z, \end{aligned}$$

где χ_a — анизотропия диамагнитной восприимчивости на единицу объема. Подставляя эти выражения в (3.3.1) и (3.3.2),

в стационарном состоянии имеем

$$2f(\theta) \frac{d^2\theta}{dr^2} + \frac{df}{d\theta} \left(\frac{d\theta}{dr} \right)^2 + \frac{2j}{r} \frac{d\theta}{dr} - \frac{k_{11} \sin 2\theta}{r^2} + (\lambda_1 + \lambda_2 \cos 2\theta) \frac{dv}{dr} + \\ + 2\chi_a (H_r \sin \theta + H_z \cos \theta) (H_r \cos \theta - H_z \sin \theta) = 0, \quad (3.6.11)$$

$$\frac{dv}{dr} = \frac{1}{g(\theta)} \left(-\frac{ar}{2} + \frac{b}{r} \right), \quad (3.6.12)$$

где

$$f(\theta) = k_{11} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta, \quad (3.6.13)$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2} [2\mu_1 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + (\mu_5 - \mu_2) \sin^2 \theta + (\mu_6 + \mu_3) \cos^2 \theta + \mu_4], \quad (3.6.14)$$

$$a = -\frac{dp}{dz},$$

а b — постоянная. Уравнения (3.6.11) и (3.6.12) также применимы в случае течения через кольцевой зазор между двумя коаксиальными цилиндрами. В случае течения через капилляр мы полагаем $b = 0$, чтобы избежать сингулярности в (3.6.12) при $r = 0$. Тогда можно воспользоваться этими двумя уравнениями для нахождения профиля ориентации и профиля скоростей. При высоких скоростях потока вклад упругих членов становится малым и в отсутствие магнитного поля

$$\lambda_1 + \lambda_2 \cos 2\theta \simeq 0.$$

Ориентация директора тогда приближается к асимптотическому значению, задаваемому уравнением

$$\cos 2\theta_0 = -(\lambda_1/\lambda_2), \quad (3.6.15)$$

или, при учете соотношения Пароди (3.3.15), другим уравнением, именно

$$\operatorname{tg}^2 \theta_0 = \mu_3/\mu_2. \quad (3.6.16)$$

Количество жидкости, протекающей в секунду, («расход») имеет вид

$$Q = 2\pi \int_0^R v(r) r dr,$$

а кажущаяся вязкость выражается следующим образом:

$$\eta = \pi a R^4 / 8Q.$$

Перенормируя соответственно радиус и время: $r' = hr$ и $t' = kt$, где $k = h^2$, легко показать [46], что в отсутствие магнитного поля Q/R является однозначной функцией aR^3 . Следовательно, график зависимости η от Q/R должен быть одной и той же универсальной кривой для всех возможных радиусов трубок

и скоростей течения. Это было подтверждено экспериментально [47] (рис. 3.6.2). Кажущаяся вязкость несколько возрастает при малых градиентах давления.

Уравнения (3.6.11) и (3.6.12) при $H = 0$ были решены численным методом Ценгом, Сильвером и Финлейсоном [48] с уче-

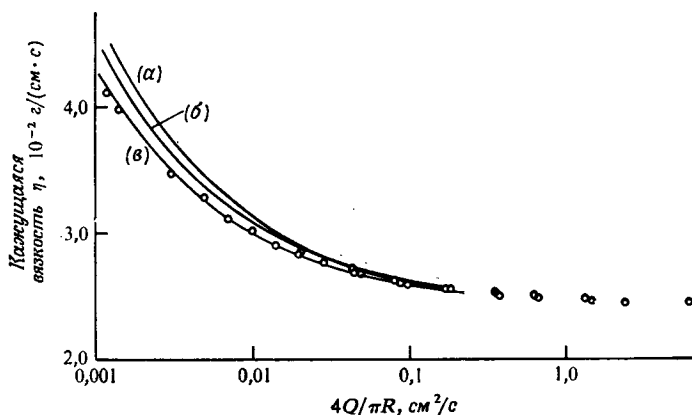


Рис. 3.6.2. Кажущаяся вязкость η для паузейлева течения ПАА при 122°C (гомеотропная ориентация стенок) в зависимости от отношения расхода к радиусу капилляра. Кружочками отмечены экспериментальные данные Фишера и Фредриксона [47]; кривая a — величины из табл. I; b — величины из табл. II при $\mu_1 = 0$; v — величины из табл. II при $\mu_1 = -0,038$ г/(см·с) (Ценг, Сильвер и Финлейсон [48]).

Таблица I

| |
|--------------------------------------|
| $\mu_1 = 0,043$ (г/см·с) |
| $\mu_2 = -0,069$ |
| $\mu_3 = -0,002$ |
| $\mu_4 = 0,068$ |
| $\mu_5 = 0,047$ |
| $\mu_6 = -0,023$ |
| $\mu_2 - \mu_3 = \lambda_1 = -0,067$ |
| $\mu_5 - \mu_6 = \lambda_2 = 0,0705$ |
| $\theta_0 = 9,1^\circ$ |

Таблица II

| |
|--------------------------------------|
| $\mu_1 = 0$ или $-0,038$ (г/см·с) |
| $\mu_2 = -0,068$ |
| $\mu_3 = 0$ |
| $\mu_4 = 0,068$ |
| $\mu_5 = 0,048$ |
| $\mu_6 = -0,020$ |
| $\mu_2 - \mu_3 = \lambda_1 = -0,068$ |
| $\mu_5 - \mu_6 = \lambda_2 = 0,068$ |
| $\theta_0 = 0$ |

том следующих граничных условий:

$$v(R) = 0,$$

$$\theta(R) = -\frac{\pi}{2}$$

и

$$\theta(0) = 0.$$

Вычисленная зависимость кажущейся вязкости от скорости сдвига представлена на рис. 3.6.2. Видно, что согласие с экспе-

риментальными данными достаточно хорошее. Кроме того, были сделаны расчеты для оценки влияния магнитного поля, направленного вдоль оси [49]. Кажущаяся вязкость существенно уменьшается в присутствии поля, однако публикаций, посвященных экспериментальным исследованиям этого эффекта, пока еще нет. Кривые, описывающие зависимость η распределения ориентаций и скоростей от скорости сдвига и магнитного поля представлены на рис. 3.6.3, 3.6.4 и 3.6.5.

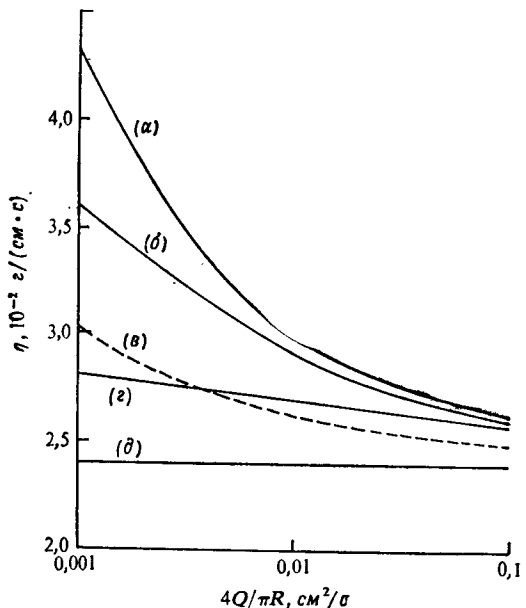


Рис. 3.6.3. Зависимость от $4Q/\pi R$ кажущейся вязкости η для пуазейлева течения ПАА, рассчитанная при радиусе капилляра $R = 55,5$ мкм. Значения величины $\chi_a H^2$ и ориентации на стенке $\theta(R)$ соответственно равны: а) $0, -\pi/2$; б) $1,23, -\pi/2$; в) $0, -\pi/4$; г) $24,2, -\pi/2$; д) $\infty, -\pi/2$ или $0, 0$. (По работе [49].)

Неидеальная упорядоченность или слабое сцепление могут стать серьезным источником ошибок при определении η [47]. Например, из рис. 3.6.3 ясно, что η при $\theta(R) = -(\pi/4)$ значительно меньше, чем η при $\theta(R) = -(\pi/2)$.

3.6.4. Сдвиговое течение

Рассмотрим стационарный ламинарный поток нематической жидкости между двумя параллельными пластинами. Если поток направлен вдоль оси x , а градиент скорости вдоль оси y , то

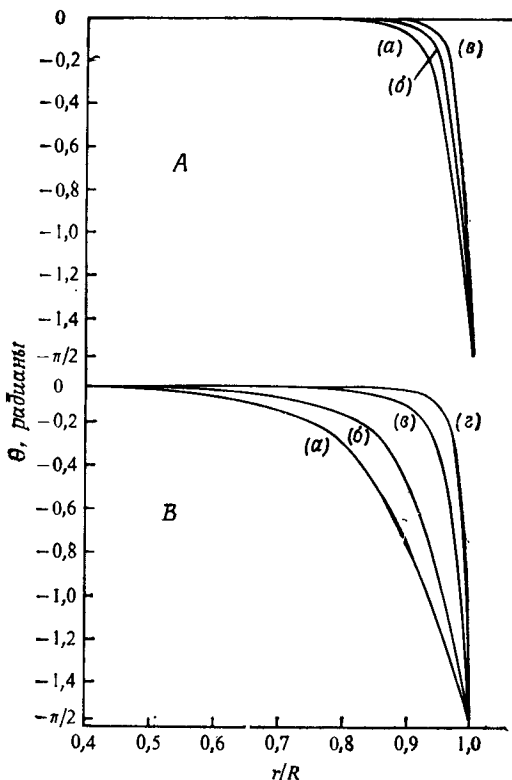


Рис. 3.6.4. Профиль ориентации для пуазейлева течения при различных градиентах скорости. Ориентация стенкой гомеотропная. Значения $\chi_a H^2$ составляют 24,2 для A и 1,23 для B. Значения $4Q/\pi R$ для A составляют: а) 0,003045, б) 0,03354, в) 0,1345; для B они составляют: а) 0,001245, б) 0,004167, в) 0,032438 и г) 0,1372. (По работе [49].)

компоненты скорости и директора записываются в виде

$$v_x = v(y), \quad v_y = 0, \quad v_z = 0,$$

$$n_x = \cos \theta(y), \quad n_y = \sin \theta(y), \quad n_z = 0,$$

где θ — угол между директором и осью x . Проведя те же вычисления, что и ранее, приходим к дифференциальным уравнениям для скорости и ориентации директора в присутствии магнитного поля $(H_x, H_y, 0)$, которые имеют вид [7]

$$2f(\theta) \frac{d^2\theta}{dy^2} + \frac{df}{d\theta} \left(\frac{d\theta}{dy} \right)^2 + (ay + c) \frac{\lambda_1 + \lambda_2 \cos 2\theta}{g(\theta)} +$$

$$+ 2\chi_a (H_x \cos \theta + H_y \sin \theta) (H_y \cos \theta - H_x \sin \theta) = 0, \quad (3.6.17)$$

$$g(\theta) \frac{dv}{dy} = ay + c, \quad (3.6.18)$$

где $f(\theta)$ и $g(\theta)$ определены с помощью (3.6.13) и (3.6.14) соответственно, $a = dp/dx$ — градиент давления, а c — постоянное напряжение сдвига, действующее в жидкости. Если обе пластины неподвижны, то $a \neq 0$. Если принять $y = 0$ в середине между пластинами, то $c = 0$. С другой стороны, если градиент давления отсутствует и течение вызвано движением одной из пластин с постоянной скоростью в плоскости этой пластины, то $a = 0$ и $c \neq 0$. Можно решить уравнения (3.6.17) и (3.6.18)

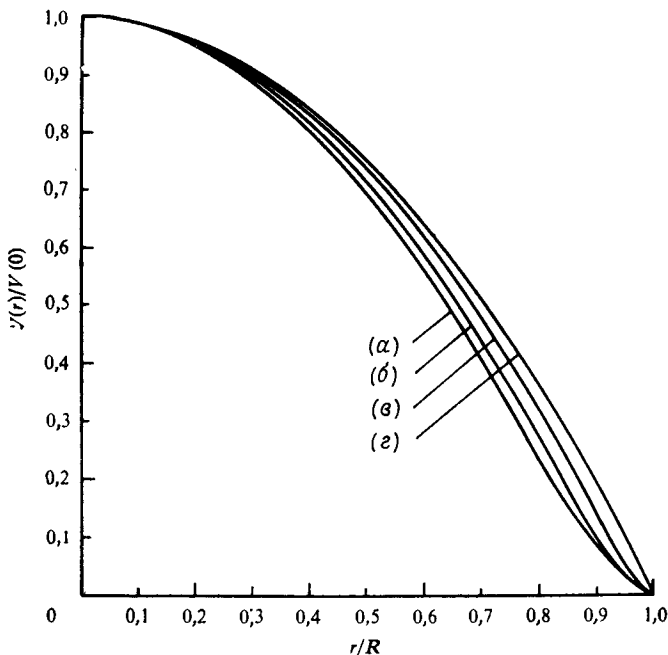


Рис. 3.6.5. Профили скорости для паузейлева течения; кривые a и b соответствуют различным значениям $4Q/\pi R$, но одной и той же величине поля, тогда как для кривых b и v $4Q/\pi R$ практически одинаковы, но поля различны. Величины $\chi_a H^2$ и $4Q/\pi R$ соответственно равны: a) 1,23, 0,001245; b) 1,23, 0,004167; v) 24,2, 0,003045 и z) $\chi_a H^2 = \infty$ или $4Q/\pi R = \infty$ (истинно параболический профиль). (По работе [49].)

с учетом различных граничных условий и найти кажущуюся вязкость, распределения скорости и ориентации [50].

Если расстояние между пластинами достаточно велико, то вполне законно можно пренебречь граничными эффектами и упругими членами в (3.6.17). Для больших скоростей сдвига и в отсутствие магнитного поля ориентация директора приближается к θ_0 , определяемому из (3.6.15). Однако если приложено магнитное поле умеренной силы, то распределение ориентации

слегка меняется. Гавиллер [51] исследовал это явление, регистрируя изменение двулучепреломления. Он использовал капилляры длиной 5 см прямоугольного сечения (4 мм \times 0,3 мм) и измерял скорость течения, вызванного градиентом давления. Если \mathbf{H} направлено вдоль потока и градиенты скорости велики, из (3.6.17) и (3.6.18) мы получим

$$(\lambda_1 + \lambda_2 \cos 2\theta) \frac{dv}{dy} = \chi_a H^2 \sin 2\theta. \quad (3.6.19)$$

Гавиллер предполагал, что распределение скорости можно приближенно представить обычной параболической зависимостью

$$v(y) = v_0 [1 - (4y^2/d^2)], \quad (3.6.20)$$

где v_0 — скорость при $y = 0$, в середине между пластинами, а d — расстояние между пластинами. Из (3.6.19) и (3.6.20) имеем

$$\operatorname{tg} \theta \simeq 8\mu_3 v_0 y / \chi_a H^2 d^2. \quad (3.6.21)$$

Разность фаз между двумя взаимно перпендикулярно поляризованными компонентами, если свет падает нормально к пластинам, выражается формулой

$$\delta_{\parallel} = (2\pi/\lambda) \int_{-d/2}^{d/2} (n(\theta) - n_o) dy,$$

где

$$1/n^2 = (\sin^2 \theta/n_o^2) + (\cos^2 \theta/n_e^2);$$

здесь n_o и n_e — показатели преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей. Если магнитное поле приложено вдоль градиента скорости, то

$$\operatorname{ctg} \theta \simeq 8\mu_2 v_0 y / \chi_a H^2 d^2, \quad (3.6.22)$$

а δ_{\perp} может быть рассчитано аналогично. В отсутствие магнитного поля

$$\delta_0 = (2\pi/\lambda) (n(\theta_0) - n_o) d.$$

Таким образом, три измерения δ_0 , δ_{\parallel} и δ_{\perp} позволяют получить μ_3/μ_2 , μ_3/χ_a и μ_2/χ_a .

В сильных магнитных полях эксперимент, по сути дела, сводится к методу Месовича, с тем различием, что Гавиллер распространил его на произвольные ориентации магнитного поля. Если θ — угол между направлением потока и директором, а φ —

угол между проекцией директора на плоскость yz и градиентом скорости, то

$$\begin{aligned} \eta(\theta, \varphi) &= \mu_1 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \mu_2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \frac{1}{2} \mu_3 \cos^2 \theta + \\ &+ \frac{1}{2} \mu_4 + \frac{1}{2} \mu_5 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \frac{1}{2} \mu_6 \cos^2 \theta = \\ &= \eta_1 \cos^2 \theta + (\eta_2 + \mu_1 \cos^2 \theta) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \eta_3 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

Соответствующим образом выбирая θ и φ , можно определить η_1 , η_2 , η_3 и μ_1 .

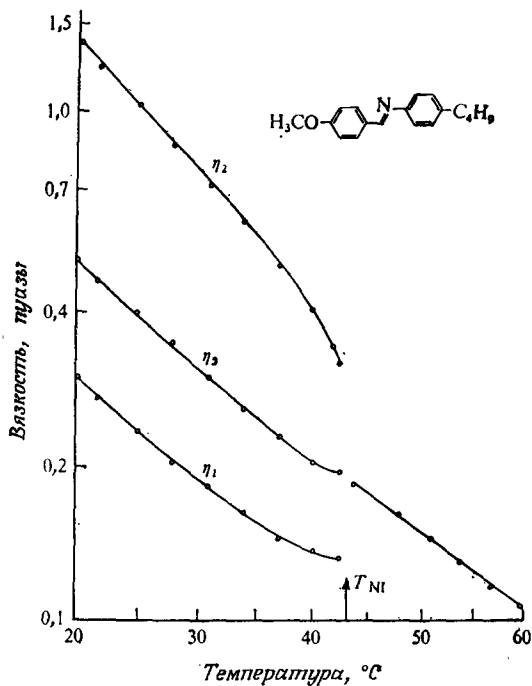


Рис. 3.6.6. Коэффициенты вязкости η_1 , η_2 и η_3 МББА как функции температуры. Шкала температур линейна по T^{-1} (Гавиллер [51].)

Используя эти два набора экспериментальных данных, Гавиллер смог определить все 5 независимых коэффициентов вязкости, а также χ_a . Некоторые из его результатов представлены на рис. 3.6.6 и 3.6.7.

Гавиллер обнаружил, что вещества с сильной положительной анизотропией диэлектрической проницаемости имеют необычную неустойчивость при низких температурах. Предельное значение ориентации директора при относительно высоких ско-

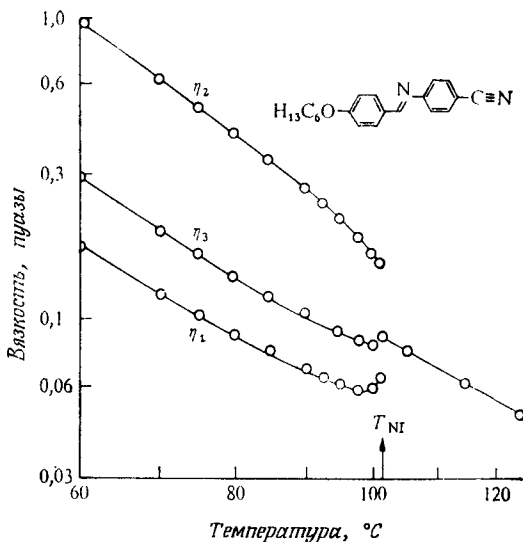


Рис. 3.6.7. Коэффициенты вязкости η_1 , η_2 и η_3 *n*-гексилоксибензилиден-*n*'-аминобензонитрила (ГБАБ) как функции температуры. Шкала температур линейна по T^{-1} (Гавиллер [51].)

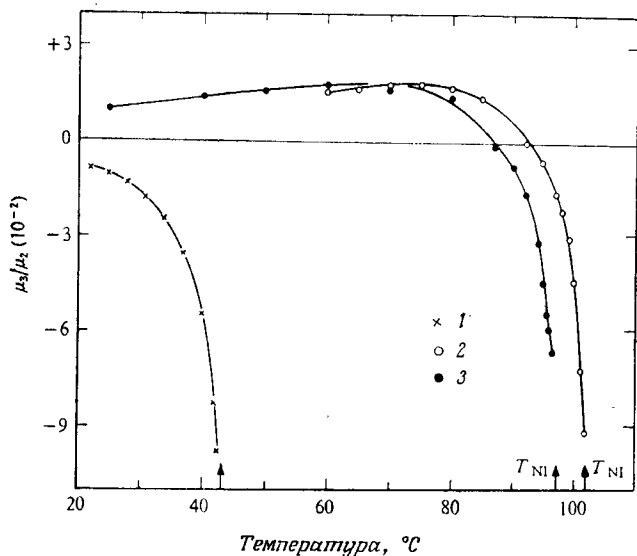


Рис. 3.6.8. Температурная зависимость отношения μ_3/μ_2 для МБА (1), ГБАБ (2) и для молярной смеси 1:1:1 ГБАБ, *n*-н-бутоксibenзилиден-*n*'-аминобензонитрила и *n*-н-октаилоксибензилиден-*n*'-аминобензонитрила (3) (Гавиллер [51]).

ростях потока θ_0 быстро уменьшается и становится равным нулю при некоторой температуре, ниже которой устойчивый ламинарный поток распадается на много нерегулярных доменов (рис. 3.6.8). Он интерпретировал этот эффект феноменологически как перемену знака μ_3 при температуре ниже критической. Эффект, по-видимому, связан с очень сильным взаимодействием постоянных диполей в таких веществах (см. разд. 2.5.3). С другой стороны, в МББА, где взаимодействие постоянных диполей пренебрежимо мало, упорядоченность потока устойчива во всем нематике.

Когда $|\lambda_1/\lambda_2| > 1$, (3.6.15), очевидно, несправедливо. В таком случае существуют стационарные решения, которые соответствуют многократному повороту директора при переходе от одной пластины к другой [80]. Такая циклоидальная конфигурация, вызванная потоком, пока еще экспериментально не наблюдалась.

3.7. Отражение сдвиговых волн

Коэффициенты вязкости также можно определять, изучая отражение ультразвуковых сдвиговых волн от поверхности раздела твердое тело — нематик. Метод был развит Мартиноти

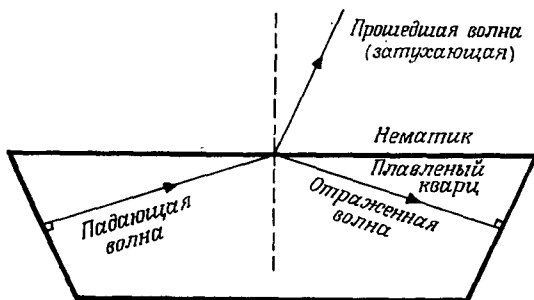


Рис. 3.7.1. Схема эксперимента для исследования отражения ультразвуковых сдвиговых волн от границы раздела твердое тело — нематик.

и Кандо [52]. Тонкая пленка нематика наносилась на поверхность стержня из плавленого кварца с косо срезанными торцами (рис. 3.7.1). К одному из торцов был присоединен кристалл кварца, генерирующий поперечную волну. На поверхности раздела твердое тело — нематик имеются прошедшая волна, которая быстро затухает, и отраженная волна, которая на другом торце образца попадает на приемник (второй кристалл кварца). Коэффициент отражения, полученный при измерении амплитуд отражения без нематического образца и с ним, непосредственно дает эффективный коэффициент вязкости.

Чтобы объяснить принцип этого метода, рассмотрим простейший случай нормального падения. Пусть сдвиговая волна падает вдоль z , колебания направлены вдоль оси x и пусть директор нематика жестко сцеплен с границей раздела ($z = 0$) вдоль направления y . Единственной неисчезающей компонентой скорости жидкости является $v_x = v$, а градиент скорости направлен вдоль z . Пренебрегая градиентами директора, из (3.3.5) получаем напряжение на границе раздела:

$$t_{zx} = \frac{1}{2} \mu_4 (\partial v / \partial z), \quad (3.7.1)$$

а из (3.3.1) получаем

$$t_{zx, x} = \rho \dot{v}. \quad (3.7.2)$$

Скорости, соответствующие падающей, отраженной и прошедшей волнам, могут быть выражены следующим образом:

$$\begin{aligned} v_i &= A_i \exp(-\Gamma_s z) \exp(i\omega t), \\ v_r &= A_r \exp(\Gamma_s z) \exp(i\omega t), \\ v_t &= A_t \exp(-\Gamma_n z) \exp(i\omega t), \end{aligned}$$

где Γ может быть комплексным числом, а индексы s и n введены соответственно для твердого тела и нематика. Таким образом, в нематической среде

$$t_{zx} = -Z_n A_t \exp(-\Gamma_n z) \exp(i\omega t),$$

где $Z_n = 1/2 \mu_4 \Gamma_n$ — механический импеданс, а

$$\rho \dot{v}_t = \frac{1}{2} \mu_4 (\partial^2 v / \partial z^2).$$

Следовательно,

$$\frac{1}{2} \mu_4 \Gamma_n^2 = i\rho\omega,$$

или

$$\Gamma_n = (1 + i)(\rho\omega/\mu_4)^{1/2}, \quad (3.7.3)$$

и

$$Z_n = \frac{1}{2} (1 + i)(\rho\omega\mu_4)^{1/2}. \quad (3.7.4)$$

Комплексный коэффициент отражения получим в виде

$$r = \frac{A_r}{A_i} = \frac{Z_s - Z_n}{Z_s + Z_n},$$

где Z_s — механический импеданс твердого тела, который можно считать действительной величиной. Если

$$r = |r| \exp(-i\theta),$$

то

$$Z_n = Z_s \frac{1 - |r| \exp(i\theta)}{1 + |r| \exp(i\theta)} = Z_s \frac{1 - |r|^2 + 2i|r| \sin \theta}{1 + |r|^2 + 2|r| \cos \theta}. \quad (3.7.5)$$

Так как в соответствии с (3.7.4) вещественная и мнимая части Z_n равны друг другу по абсолютной величине, то

$$\sin \theta = \frac{1 - |r|^2}{2|r|}. \quad (3.7.6)$$

Следовательно, измерение $|r|$ сразу дает Z_n , которое в свою очередь позволяет вычислить μ_4 . Аналогично для директора, ориентированного на границе раздела вдоль x , получим

$$Z_n = \frac{1}{2} (1 + i) \{ \rho \omega [(\mu_3 + \mu_4 + \mu_6) - \mu_3 (1 + (\lambda_2/\lambda_1))] \}^{1/2},$$

а для директора, ориентированного на границе раздела вдоль z , имеем

$$Z_n = \frac{1}{2} (1 + i) \{ \rho \omega [(\mu_4 + \mu_5 - \mu_2) + \mu_2 (1 - (\lambda_2/\lambda_1))] \}^{1/2}.$$

Эту теорию можно легко обобщить на случай наклонного падения. Мартиноти и Кандо обнаружили, что коэффициенты вязкости, определенные по ультразвуковому методу, достаточно хорошо согласуются с коэффициентами, полученными по данным изучения течения в капиллярах.

3.8. Динамика перехода Фредерикса

3.8.1. Деформация кручения

Распространим теорию эффекта Фредерикса на изучение динамического поведения, когда магнитное поле внезапно включают или выключают [53]. Анализ особенно упрощается в случае деформации кручения (рис. 3.4.1, б), поскольку кручение, наложенное на директор, не приводит к поступательному движению центров тяжести молекул. Пренебрегая инерцией директора в (3.3.2), мы получим следующее уравнение движения в этой геометрии:

$$k_{22} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \chi_a H^2 \sin \theta \cos \theta = \lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial t},$$

где λ_1 — вращательный коэффициент вязкости, определенный по (3.3.14). Если θ мал, то

$$\xi^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \theta - \frac{2}{3} \theta^3 = \lambda \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (3.8.1)$$

где

$$\xi^2 = k_{22}/\chi_a H^2, \quad \lambda = \lambda_1/\chi_a H^2.$$

Наиболее общее решение, удовлетворяющее граничным условиям $\theta = 0$ при $z = \pm d/2$, имеет вид

$$\theta = \sum_n C_n(t) \cos \{(2n + 1)(\pi z/d)\}.$$

Пренебрегая высшими гармониками разложения и учитывая, что θ имеет максимум θ_m при $z = 0$, в качестве решения берем

$$\theta = \theta_m(t) \cos(\pi z/d).$$

Тогда из уравнения (3.8.1) получим

$$[1 - (H_c^2/H^2)]\theta_m - (\theta_m^3/2) = \lambda \frac{\partial \theta_m}{\partial t},$$

или

$$\theta_m^2(t) = \frac{\theta^2(\infty)}{1 + \{\theta^2(\infty)/\theta^2(0) - 1\} \exp \left\{ -(2\chi_a H_c^2/\lambda_1)/(H^2/H_c^2 - 1)t \right\}}.$$

Таким образом, $\theta_m(t)$ достигает величины $\theta(\infty)$ за время $\tau(H)$, которое определено соотношением

$$\tau^{-1}(H) = (\chi_a/\lambda_1)(H^2 - H_c^2). \quad (3.8.2)$$

Если поле теперь уменьшить до значения ниже H_c , скорость релаксации также будет выражена тем же соотношением, только взятым с противоположным знаком.

Если поле выключают при $H > H_c$, то

$$k_{22} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial t},$$

и скорость релаксации имеет вид

$$\tau^{-1}(0) = (k_{22}/\lambda_1)(\pi^2/d^2).$$

По измерению τ может быть определена вращательная вязкость [53].

Обычно $\tau(0)$ для пленки толщиной 25 мкм равно 10^{-1} с. Это позволяет оценить порядок величины времени релаксации для большинства устройств на нематических жидких кристаллах. Исключение составляет так называемая «электрогидродинамическая мода быстрого выключения», которая приводит к появлению осциллирующих доменов (см. разд. 3.10); в этом случае образуется структура, имеющая пространственную периодичность порядка 1 мкм, так что время релаксации составляет всего несколько миллисекунд.

3.8.2. Переход гомеотропной текстуры в планарную: влияние обратных потоков

Два других типа геометрий, используемых при изучении перехода Фредерикса, представляют большой интерес, поскольку они приводят к новому эффекту, а именно гидродинамическому

течению, вызванному деформацией ориентации. Это эффект — «обратный» по отношению к более известному свойству ориентации потоком, которое уже обсуждалось в предыдущих разделах.

Рассмотрим переход гомеотропной текстуры в планарную (рис. 3.4.1, в). Для этой геометрии $\mathbf{n} = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$, $\theta = \theta(z)$, $\mathbf{v} = v_x(z)$ и $v_z(z) = 0$. Положив $k_{11} = k_{33} = k$, $\cos \theta \approx 1$, а $\sin \theta \approx \theta$, получим из (3.3.2)

$$\xi^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \theta = \lambda \frac{\partial \theta}{\partial t} + \lambda \lambda' \frac{\partial v_x}{\partial z}, \quad (3.8.3)$$

где

$$\xi^2 = k/\chi_a H^2, \quad \lambda = \lambda_1/\chi_a H^2$$

и

$$\lambda' = (\lambda_2 - \lambda_1)/2\lambda_1.$$

Пренебрегая инерционными эффектами, в данном случае (3.3.1) можно привести к виду

$$t_{zx, z} = 0,$$

где, согласно (3.3.3), в пренебрежении квадратами и высшими степенями θ ,

$$t_{zx} = \frac{1}{2} (\mu_4 + \mu_5 - \mu_2) \frac{\partial v_x}{\partial z} + \mu_2 \frac{\partial \theta}{\partial t}.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(a \frac{\partial v_x}{\partial z} + b \frac{\partial \theta}{\partial t} \right) = 0, \quad (3.8.4)$$

где $a = 1/2 (\mu_4 + \mu_5 - \mu_2)$ и $b = \mu_2$.

Граничные условия для \mathbf{n} и \mathbf{v} имеют вид $\theta = 0$ и $v_x = 0$ при $z = \pm d/2$. Решения получим в виде

$$\theta = \theta_0 [\cos qz - \cos(qd/2)] \exp(t/\tau), \quad (3.8.5)$$

$$v_x = v_0 [\sin qz - (2z/d) \sin(qd/2)] \exp(t/\tau). \quad (3.8.6)$$

Подставляя их в (3.8.3) и (3.8.4), получим следующие соотношения:

$$\frac{\lambda}{\tau} (1 - A) = 1 - \frac{4\psi^2}{\pi^2 (H/H_c)^2} \quad (3.8.7)$$

и

$$\left(\frac{H}{H_c} \right)^2 = \frac{4\psi^2}{\pi^2} \frac{(\psi/A) - \operatorname{tg} \psi}{\psi - \operatorname{tg} \psi}, \quad (3.8.8)$$

где $A = \lambda' b/a$ и $\psi = qd/2$. На основе численных расчетов Перански, Брошар и Гийон [53] показали, что скорость релаксации может быть выражена в виде

$$\tau^{-1}(H) = (\chi_a/\lambda_1^*) (H^2 - H_c^2),$$

где кажущаяся вязкость λ_1^* уже сильно зависит от H .

Скорость поступательного движения (3.8.6) в простейшем случае имеет две компоненты: одна из них линейна по z , а другая осциллирует, причем длина волны осцилляций уменьшается с увеличением конечного значения H . Профили скоростей в области перехода схематически показаны на рис. 3.8.1. Этот обратный поток стремится снять напряжения, т. е. снизить кажущуюся вязкость.

При переходе из планарной текстуры в гомеотропную (рис. 3.4.1, а) влияние обратных потоков вблизи порога обычно

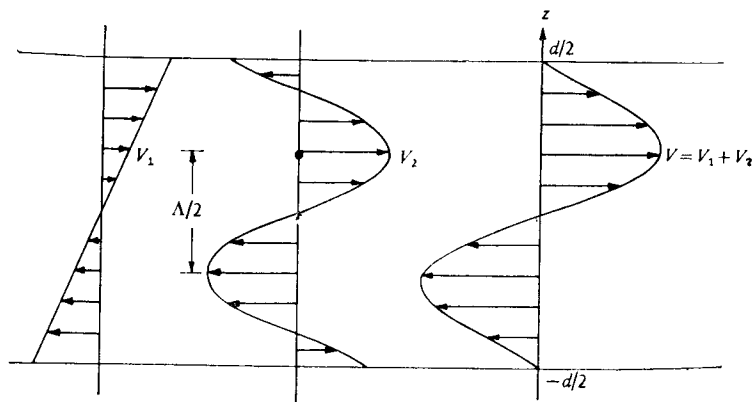


Рис. 3.8.1. Профиль скорости при переходе от гомеотропной ориентации к планарной (см. рис. 3.4.1, а). Скорость имеет две компоненты: одну линейную по z , а другую осциллирующую; длина волны осцилляций λ второй компоненты уменьшается с ростом H .

не столь резко выражено. В этой геометрии вращающий момент, действующий на директор в элементарном объеме жидкости, имеет вид

$$\Gamma = \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \Omega$$

и

$$\lambda' = (\lambda_1 + \lambda_2) / 2\lambda_1,$$

где Ω — угловая скорость (рис. 3.8.2).

Во многих нематических жидкостях λ_1 и λ_2 противоположны по знаку и соизмеримы по абсолютной величине (см., например, подпись к рис. 3.6.2), так что Γ имеет малое значение. Иными словами, A мало, и решения (3.8.7) и (3.8.8) переходят в $\psi = \pi/2$ и

$$\tau^{-1}(H) = (1/\lambda) (1 - H_c^2/H^2),$$

как для случая кручения.

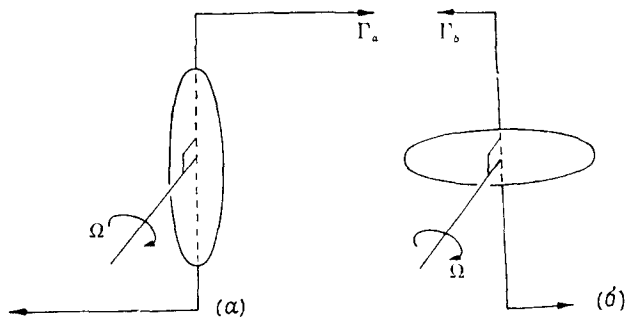


Рис. 3.8.2. Вращающие моменты, действующие на элементарный объем жидкости в случае, когда молекулы вращаются с угловой скоростью Ω : *a* — переход гомеотропной ориентации в планарную, $\Gamma_a = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)\Omega$; *b* — планарной в гомеотропную, $\Gamma_b = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)\Omega$. Как правило, $|\Gamma_a| \gg |\Gamma_b|$.

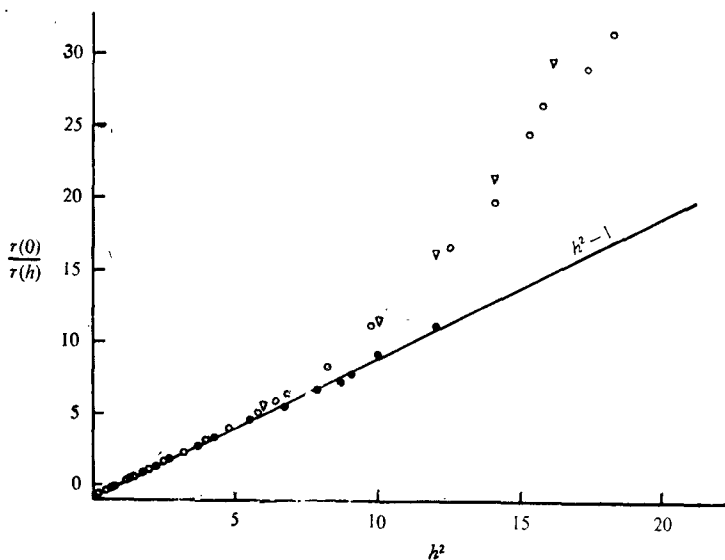


Рис. 3.8.3. Теоретическая и экспериментальная нормализованная скорость релаксации как функция величины $h^2 = H^2/H_c^2$. \circ и ∇ — соответственно экспериментальные и теоретические значения для перехода гомеотропной ориентации в планарную; \bullet — экспериментальные значения для перехода планарной ориентации в гомеотропную. Линия представляет собой зависимость, соответствующую соотношению (3.8.9). Причиной несовпадения экспериментальных точек с этой линией для перехода гомеотропной ориентации в планарную являются обратные потоки. Вещество: МББА (Перански, Брошар и Гийон [53]).

Значительное различие в скорости релаксации для двух геометрий при наложении сильных полей подтверждает существование обратного течения, как это предсказывается уравнениями Лесли (рис. 3.8.3). Обратное течение также изучалось путем непосредственного наблюдения движения стенок дисклиниаций, разделяющих две области с противоположным наклоном в пленке, находящейся в магнитном поле.

3.9. Рассеяние света

3.9.1. Флуктуации ориентации

Одно из наиболее замечательных свойств нематического жидкого кристалла — его мутность. В систематических исследованиях рэлеевского рассеяния на ориентированных образцах Шатлен [55] показал, что рассеянный свет сильно деполаризован и угловое распределение его интенсивности заметно меняется. В ранней модели, предложенной для объяснения этого явления, предполагалось, что среда состоит из роев диаметром порядка 1 мкм. Внутри роя молекулы упорядочены, а ориентации различных роев некоррелированы. Однако теперь достаточно хорошо известно [22, 56—58], что рассеяние света можно строго интерпретировать в терминах малоамплитудных флуктуаций ориентации в рамках континуальной теории. Интенсивность такого рассеяния оказывается значительно больше интенсивности рассеяния на флуктуациях плотности в обычной жидкости, поэтому вкладом этого последнего эффекта можно полностью пренебречь.

Пусть ω_0 , \mathbf{k}_0 и \mathbf{i} — соответственно угловая частота, волновой вектор и единичный вектор поляризации падающего света, а ω_1 , \mathbf{k}_1 и \mathbf{f} — соответствующие величины для рассеянного света. Процесс рассеяния связан с изменением угловой частоты

$$\omega = \omega_0 - \omega_1$$

и изменением волнового вектора

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1.$$

Определим дифференциальное сечение рассеяния на единицу объема рассеяния в единицу телесного угла (Ω) на единицу изменения угловой частоты в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \pi^2 \lambda^{-4} \int \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta \epsilon^2 \rangle \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] d\mathbf{r} dt, \quad (3.9.1)$$

где $\lambda = 2\pi c/\omega_0$ — длина волны в вакууме,

$$\langle \delta \varepsilon^2 \rangle = \langle \delta \varepsilon(0, 0) \delta \varepsilon(\mathbf{r}, t) \rangle$$

— средняя квадратичная флуктуация диэлектрической проницаемости в данной точке \mathbf{r} в данное время t .

Для одноосной нематической среды тензор диэлектрической проницаемости в любой точке \mathbf{r} может быть записан в виде (см. разд. 2.3.1)

$$\varepsilon_{if} = \bar{\varepsilon} + \varepsilon_a \left(n_i n_f - \frac{1}{3} \right), \quad (3.9.2)$$

где $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ — средняя диэлектрическая проницаемость (на *оптических* частотах), $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ — анизотропия диэлектрической проницаемости, которую считаем гораздо меньшей, чем $\bar{\varepsilon}$, $n_i = \mathbf{n} \cdot \mathbf{i}$ и $n_f = \mathbf{n} \cdot \mathbf{f}$. Вектор электрического поля, поляризованный вдоль \mathbf{i} , вызывает индукцию $D_f = \varepsilon_{if} E_i$ вдоль \mathbf{f} . Директор в точке \mathbf{r} равен

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 + \delta \mathbf{n},$$

где в первом приближении $\delta \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0$, так как мы считаем, что амплитуды флуктуаций малы. Тогда, пренебрегая флуктуациями плотности (т. е. считая, что $\bar{\varepsilon}$ и ε_a постоянны), из (3.9.2) получаем

$$\delta \varepsilon_{if} = \varepsilon_a [f_0 (\delta \mathbf{n} \cdot \mathbf{i}) + i_0 (\delta \mathbf{n} \cdot \mathbf{f})],$$

где $i_0 = \mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{i}$ и $f_0 = \mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{f}$. Следовательно,

$$\langle \delta \varepsilon^2 \rangle = \langle \delta \varepsilon_{if}(0, 0) \delta \varepsilon_{if}(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (3.9.3)$$

Флуктуации могут быть представлены в виде ряда Фурье. Когда фурье-компонента волнового вектора \mathbf{q} задана, нам удобнее разложить $\delta \mathbf{n}$ на две компоненты δn_1 и δn_2 , так чтобы первая лежала в плоскости \mathbf{q} , \mathbf{n}_0 , а вторая была ей перпендикулярна (рис. 3.9.1). Соответственно введем два единичных вектора

$$\mathbf{e}_2 = (\mathbf{n}_0 \times \mathbf{q}) q_{\perp}^{-1},$$

$$\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2 \times \mathbf{n}_0,$$

где q_{\perp} — компонента \mathbf{q} , перпендикулярная \mathbf{n}_0 . Вводя $i_{\alpha} = \mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{i}$ и $f_{\alpha} = \mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{f}$ ($\alpha = 1, 2$), получаем

$$\delta \varepsilon_{if} = \varepsilon_a \sum_{\alpha=1, 2} \delta n_{\alpha} (i_{\alpha} f_0 + f_{\alpha} i_0).$$

Отсюда

$$\langle \delta \varepsilon^2 \rangle = \varepsilon_a^2 \left[\sum_{\alpha} (i_{\alpha} f_0 + f_{\alpha} i_0)^2 \langle \delta n_{\alpha}(0, 0) \delta n_{\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle \right]. \quad (3.9.4)$$

Тогда сечение рассеяния имеет вид

$$d^2 \sigma / d\Omega d\omega = \pi^2 \lambda^{-4} \varepsilon_a^2 \sum_{\alpha} (i_{\alpha} f_0 + i_0 f_{\alpha})^2 I_{\alpha}(\mathbf{q}, \omega), \quad (3.9.5)$$

где

$$I_{\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta n_{\alpha}(-\mathbf{q}, 0) \delta n_{\alpha}(\mathbf{q}, t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (3.9.6)$$

и

$$\delta n_{\alpha}(\mathbf{q}, t) = \int \delta n_{\alpha}(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.9.7)$$

Здесь $(i_{\alpha}f_0 + i_0f_{\alpha})^2$ — чисто геометрический фактор, тогда как I_{α} — корреляционная функция, описывающая спектральную плотность флуктуаций.

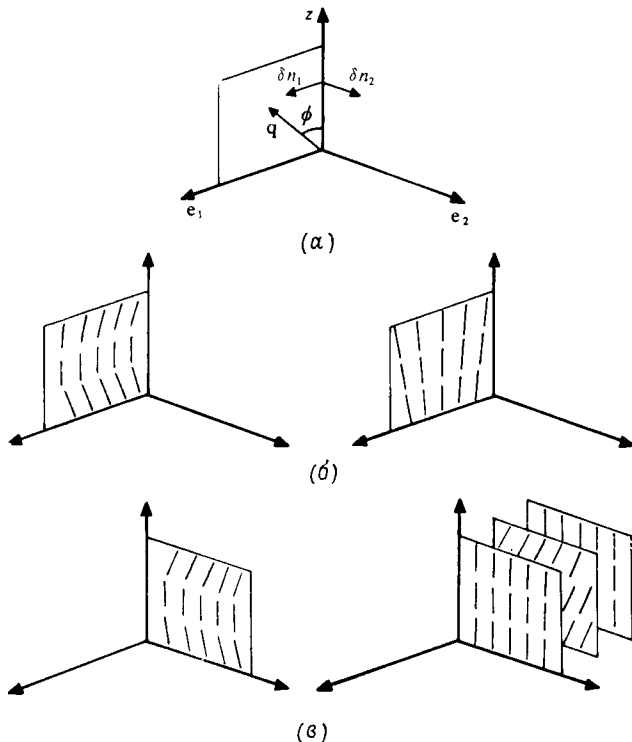


Рис. 3.9.1. *a* — две некоррелированные моды δn_1 и δn_2 . *б* — компоненты деформации моды δn_1 , продольный и поперечный изгибы. *в* — компоненты деформации моды δn_2 , продольный изгиб и кручение.

При $\alpha = 1$ директор колеблется в плоскости \mathbf{n}_0 , \mathbf{q} , а мода колебаний представляет собой суперпозицию продольного и поперечного изгибов. При $\alpha = 2$ колебания перпендикулярны плоскости \mathbf{n}_0 , \mathbf{q} , и мода представляет собой суперпозицию продольного изгиба и кручения. Обе эти моды схематически показаны на рис. 3.9.1.

3.9.2. Интенсивность и угловое распределение рассеяния

Интересно рассмотреть вначале интенсивность рассеянного света, проинтегрированную по времени (или частоте). В этом случае дифференциальное сечение рассеяния имеет вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \pi^2 \lambda^{-4} \varepsilon_a^2 \sum_{\alpha} (i_{\alpha} f_0 + i_0 f_{\alpha})^2 \langle \delta n_{\alpha}^2(\mathbf{q}) \rangle, \quad (3.9.8)$$

где

$$\langle \delta n_{\alpha}^2(\mathbf{q}) \rangle = \langle \delta n(-\mathbf{q}) \delta n(\mathbf{q}) \rangle.$$

Записав соотношение $\delta n(\mathbf{r}, t) = \delta n \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ и подставив его в (3.3.6), получим свободную энергию упругой деформации системы

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} k_{\alpha}(\mathbf{q}) |\delta n_{\alpha}|^2,$$

где

$$k_{\alpha}(\mathbf{q}) = k_{33} q_z^2 + k_{\alpha\alpha} q_{\perp}^2.$$

На основе теоремы о равномерном распределении энергии (которая, несомненно, выполняется в условиях данной задачи), получим

$$|\delta n_{\alpha}|^2 = \frac{k_B T}{k_{33} q_z^2 + k_{\alpha\alpha} q_{\perp}^2}, \quad (3.9.9)$$

где k_B — постоянная Больцмана. Чтобы оценить порядок величины сечения рассеяния, предположим, что $k_{11} \simeq k_{22} \simeq k_{33} = k$; тогда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \left(\frac{\pi \varepsilon_a}{\lambda^2} \right)^2 \frac{k_B T}{k q^2}. \quad (3.9.10)$$

С другой стороны, сечение рассеяния, обусловленное флуктуациями плотности, описывается хорошо известной формулой

$$\frac{d\sigma'}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} (\mathbf{i} \cdot \mathbf{f})^2 \langle \delta \rho^2 \rangle \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \rho} \right)^2 = \left(\frac{\pi}{\lambda^2} \rho \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \rho} \right)^2 \beta k_B T (\mathbf{i} \cdot \mathbf{f})^2, \quad (3.9.11)$$

где β — коэффициент изотермической сжимаемости. Приняв $\rho (\partial \bar{\varepsilon} / \partial \rho) \sim \varepsilon_a$, получим

$$\frac{d\sigma'}{d\Omega} \sim \beta k q^2.$$

Обычно $\beta = 10^{-11}$ см²/дин, $k \sim 10^{-6}$ дин, $q \sim 10^4$ см⁻¹, так что

$$\frac{d\sigma'}{d\Omega} \sim 10^{-8}.$$

Таким образом, флуктуации директора вносят основной вклад в рассеяние света, что впервые было отмечено де Женем [56].

Если сравнить поляризационные факторы в (3.9.5) и (3.9.11), то сразу становится понятно, почему свет, рассеянный немати-

ческим жидким кристаллом, сильно деполаризован. Угловая зависимость рассеяния света также непосредственно находит объяснение. Рассмотрим, например, одну из геометрий эксперимента, использованных Шатленом (рис. 3.9.2). Как падающий, так и рассеянный пучки нормальны к z ; падающий пучок света линейно поляризован в плоскости рассеяния, тогда как

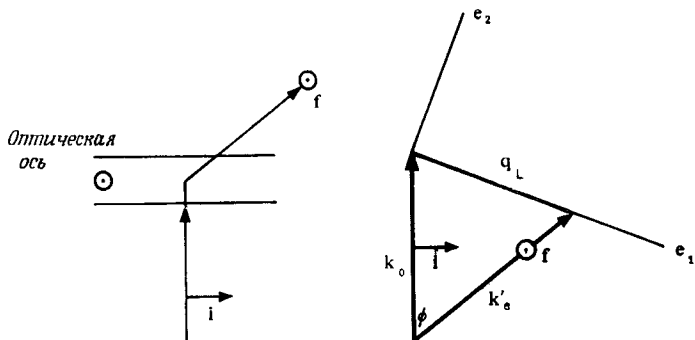


Рис. 3.9.2. Типичная схема эксперимента, использованная Шатленом при исследовании рассеяния света: k и i — волновой и единичный векторы поляризации падающего света, k' и f — соответствующие величины для рассеянного света; индексы e и o означают «необыкновенную» и «обыкновенную» поляризации по отношению к оптической оси нематической среды; q_{\perp} есть разность волнового вектора падающего и рассеянного света (вектор рассеяния).

рассеянный свет поляризован вдоль оси z , которая является оптической осью среды. Если угол рассеяния φ , то

$$\frac{1}{2} q_{\perp} \simeq k_0 \sin(\varphi/2), \quad q_z = 0, \quad i_1 = \cos(\varphi/2),$$

$$i_2 = \sin(\varphi/2), \quad i_z = f_1 = f_2 = 0, \quad f_z = 1.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left(\frac{\pi e_a}{\lambda^2} \right)^2 \left(\frac{k_B T \cos^2(\varphi/2)}{k_{11} q^2} + \frac{k_B T \sin^2(\varphi/2)}{k_{22} q^2} \right) = \\ &= \left(\frac{e_a}{4\lambda} \right) \frac{k_B T}{k_{11}} \left(\operatorname{ctg}^2 \frac{\varphi}{2} + \frac{k_{11}}{k_{22}} \right). \end{aligned} \quad (3.9.12)$$

На рис. 3.9.3 проведено сравнение результатов (3.9.12) с экспериментальными данными Шатлена, и, как можно видеть, согласие хорошее. В принципе измерение интенсивности рассеяния и ее углового распределения может служить методом определения модулей упругости.

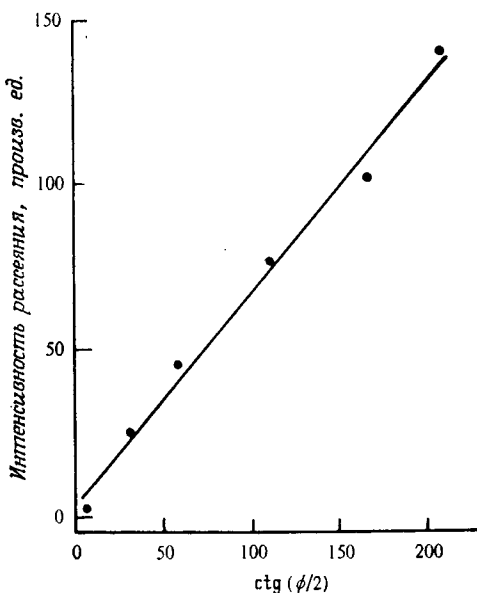


Рис. 3.9.3. Угловая зависимость интенсивности рассеяния для ПАА. Кружками представлены экспериментальные данные Шатлена, а линия дает теоретическую зависимость (де Жен [56]).

3.9.3. Собственные моды и частотный спектр рассеянного света

Для данной моды колебаний, обладающей угловой частотой ω и волновым вектором \mathbf{q} , можно записать

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = \delta n \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)],$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v} \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)].$$

Подставляя эти соотношения в основные уравнения движения (3.3.1) и (3.3.2), получаем

$$i\omega v_k = \mathcal{F}_k - q_k (q_j \mathcal{F}_j / q^2), \quad (3.9.13)$$

$$\lambda_1 N_k + \lambda_2 n_j d_{kj} - \frac{\partial F}{\partial n_k} + \left(\frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} \right)_{,j} = 0. \quad (3.9.14)$$

Пренебрегаем инерционными эффектами, а также членами, квадратичными по δn . Для \mathcal{F}_k выполняется $\mathcal{F}_k = i q_i t'_{jk}$, где t'_{jk} — «вязкий» тензор напряжений, определяемый по (3.3.5), а F — плотность упругой энергии. Поскольку жидкость считаем несжимаемой, $v_{k,k} = 0$ или $q_k v_k = 0$. Если v_1, v_2, v_z — компо-

ненты \mathbf{v} в системе отсчета e_1, e_2, z , то

$$\begin{aligned}d_{zz} &= iq_z v_z, & d_{11} &= iq_{\perp} v_1 = -iq_z v_z, \\d_{z1} &= i(q_{\perp}^2 - q_z^2) v_z / 2q_{\perp} = \frac{1}{2} i(q_{\perp} v_z + q_z v_1), \\d_{z2} &= \frac{1}{2} iq_z v_2, & q_{12} &= \frac{1}{2} iq_{\perp} v_2, \\ \omega_{12} &= -\frac{1}{2} iq_{\perp} v_2, & \omega_{1z} &= -iq^2 v_z / 2q_{\perp}, \\ \omega_{2z} &= \frac{1}{2} iq_z v_2,\end{aligned}$$

где $q^2 = q_{\perp}^2 + q_z^2$. Подставляя (3.9.13) в (3.9.14), получаем

$$iC_1(\mathbf{q}) v_z + (i\lambda_1 \omega + k_1(\mathbf{q})) \delta n_1 = 0, \quad (3.9.15)$$

$$iC_2(\mathbf{q}) v_2 + (i\lambda_1 \omega + k_2(\mathbf{q})) \delta n_2 = 0,$$

$$v_z (\rho \omega - iP_1(\mathbf{q})) - i\omega Q_1(\mathbf{q}) \delta n_1 = 0, \quad (3.9.16)$$

$$v_2 (\rho \omega - iP_2(\mathbf{q})) - i\omega Q_2(\mathbf{q}) \delta n_2 = 0,$$

где

$$C_1(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} [(\lambda_1 + \lambda_2) q_{\perp}^2 + (\lambda_1 - \lambda_2) q_z^2] / q_{\perp},$$

$$C_2(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} qz (\lambda_2 - \lambda_1) = \mu_2 qz,$$

$$k_{\alpha}(\mathbf{q}) = k_{33} q_z^2 + k_{\alpha\alpha} q_{\perp}^2,$$

$$P_1(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} (\eta_s q_{\perp}^4 + \eta_v q_z^4 + \eta_m q_{\perp}^2 q_z^2) / q^2,$$

$$P_2(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} (\eta_4 q_{\perp}^2 + \eta_v q_z^2),$$

$$Q_1(\mathbf{q}) = (q_{\perp} / q^2) (\mu_3 q_{\perp}^2 - \mu_2 q_z^2),$$

$$Q_2(\mathbf{q}) = \mu_2 q_z,$$

$$\eta_s = \mu_3 + \mu_4 + \mu_6,$$

$$\eta_v = -\mu_2 + \mu_4 + \mu_5,$$

$$\eta_m = 2(\mu_1 + \mu_4) + \mu_5 + \mu_6 + \mu_3 - \mu_2.$$

Для совместности (3.9.15) и (3.9.16) детерминант должен обращаться в нуль, и, следовательно,

$$(\rho \omega - iP_{\alpha}(\mathbf{q})) (i\omega \lambda_1 + k_{\alpha}(\mathbf{q})) - C_{\alpha}(\mathbf{q}) Q_{\alpha}(\mathbf{q}) = 0$$

или

$$i\lambda_1 \rho \omega^2 + \omega (\rho k_{\alpha}(\mathbf{q}) + \lambda_1 P_{\alpha}(\mathbf{q}) - C_{\alpha}(\mathbf{q}) Q_{\alpha}(\mathbf{q})) - iP_{\alpha}(\mathbf{q}) k_{\alpha}(\mathbf{q}) = 0. \quad (3.9.17)$$

Уравнение (3.9.17) имеет два корня. Обычно $k \sim 10^{-6}$ дин, $\rho \sim 1$ г/см³, $\eta \sim \mu \sim 0,1$ П,

$$P(\mathbf{q}) \sim \eta q^2, \quad C(\mathbf{q}) \sim Q(\mathbf{q}) \sim \eta q, \quad k_\alpha(\mathbf{q}) \sim k q^2.$$

Следовательно, $\rho k_\alpha(\mathbf{q})$ пренебрежимо мало по сравнению с $\lambda_1 P_\alpha(\mathbf{q})$ и $C_\alpha(\mathbf{q}) Q_\alpha(\mathbf{q})$, поэтому корни (3.9.17) имеют вид

$$\omega_{s\alpha} \simeq i \frac{k_\alpha(\mathbf{q}) P_\alpha(\mathbf{q})}{\lambda_1 P_\alpha(\mathbf{q}) - C_\alpha(\mathbf{q}) Q_\alpha(\mathbf{q})}, \quad (3.9.18)$$

$$\omega_{i\alpha} \simeq i \frac{\lambda_1 P_\alpha(\mathbf{q}) - C_\alpha(\mathbf{q}) Q_\alpha(\mathbf{q})}{\rho \lambda_1}. \quad (3.9.19)$$

Индексы s и i означают «медленная» и «быстрая» моды, при этом

$$\omega_s \sim ik^2/\eta,$$

$$\omega_i \sim i\eta q^2/\rho$$

и

$$\omega_s/\omega_i \sim \rho k/\eta^2 \ll 1$$

Отметим, что обе моды чисто диссипативные (не распространяются), в ω_s входят модули упругости, тогда как в ω_i они не входят. Таким образом, медленная мода представляет собой релаксацию ориентационного движения директора, а быструю моду можно рассматривать как диффузию вихрей, но такую диффузию, при которой вращающий момент не действует на молекулы. Как будет показано в дальнейшем, рассеяние света, поскольку оно определяется прежде всего флуктуациями ориентации, полностью управляется медленной модой.

Мы разделили флуктуации директора на компоненты δn_1 и δn_2 , которые, как легко понять из симметрии задачи, не коррелированы друг с другом. Если G_1 и G_2 — силы, приводящие к этим наклонам директора, то в первом приближении $\delta n_1 = \chi_1 G_1$, $\delta n_2 = \chi_2 G_2$, где χ_1 , χ_2 — восприимчивости; причем в более общем виде

$$\delta n_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \chi_\alpha(\mathbf{q}, \omega) G_\alpha.$$

Мы уже видели, что вследствие теплового возбуждения появляются спонтанные флуктуации \mathbf{n} , средний квадрат которых определен по соотношению

$$I_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \langle \delta n_\alpha(-\mathbf{q}, 0) \delta n_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \rangle.$$

Согласно флуктуационно-диссипативной теореме [59], соотношение между I_α и χ_α имеет вид

$$I_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \frac{k_B T}{\pi \omega} \text{Im}(\chi_\alpha(\mathbf{q}, \omega)), \quad (3.9.20)$$

где Im означает «мнимая часть».

Мы можем вывести выражение для $I_\alpha(\mathbf{q}, \omega)$ на основе уравнения движения директора в присутствии внешнего поля:

$$\lambda_1 N_k + \lambda_2 n_j d_{kj} - \frac{\partial F}{\partial n_k} + \left(\frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} \right)_{,j} - G_k = 0.$$

Соответственно (3.9.15) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} iC_1(\mathbf{q}) v_z + \delta n_1 [i\omega\lambda_1 + k_1(\mathbf{q})] &= G_1, \\ iC_2(\mathbf{q}) v_2 + \delta n_2 [i\omega\lambda_1 + k_2(\mathbf{q})] &= G_2. \end{aligned}$$

Совместно с (3.9.16) это выражение можно упростить; в результате получаем

$$\chi_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\rho\omega - iP_\alpha(\mathbf{q})}{(\rho\omega - iP_\alpha(\mathbf{q})) (i\lambda_1\omega + k_\alpha(\mathbf{q})) - C_\alpha(\mathbf{q}) Q_\alpha(\mathbf{q}) \omega}$$

и

$$I_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \frac{k_B T}{\pi \lambda_1 u_{i\alpha} \rho} \left[\frac{P_\alpha(\mathbf{q})}{\omega^2 + u_{s\alpha}^2} - \frac{C_\alpha(\mathbf{q}) Q_\alpha(\mathbf{q})}{(\omega^2 + u_{i\alpha}^2) \lambda_1} \right], \quad (3.9.21)$$

где

$$u_{s\alpha} = -i\omega_{s\alpha} \quad \text{и} \quad u_{i\alpha} = -i\omega_{i\alpha}. \quad (3.9.22)$$

Таким образом, I_α оказывается суперпозицией двух лоренцевых кривых. Однако, поскольку $u_{i\alpha} \gg u_{s\alpha}$, можно пренебречь вторым членом в квадратных скобках соотношения (3.9.21) и переписать выражение для спектральной плотности в виде

$$I_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \frac{k_B T}{\pi k_\alpha(\mathbf{q})} \left(\frac{u_{s\alpha}}{\omega^2 + u_{s\alpha}^2} \right). \quad (3.9.23)$$

Следовательно, рассеяние света полностью определяется медленной модой. Интегральная интенсивность выражается следующим образом:

$$\int I_\alpha(\mathbf{q}, \omega) d\omega = \frac{k_B T}{k_\alpha(\mathbf{q})},$$

что согласуется с (3.9.10). Кроме того, из (3.9.18), (3.9.19) и (3.9.22) имеем

$$\frac{k_1(\mathbf{q})}{u_{s1}} = \lambda_1 - \frac{2(\mu_3 q_\perp^2 - \mu_2 q_z^2)^2}{\eta_s q_\perp^4 + \eta_m q_\perp^2 q_z^2 + \eta_v q_z^4}, \quad (3.9.24)$$

$$\frac{k_2(\mathbf{q})}{u_{s2}} = \lambda_1 - \frac{2\mu_2^2 q_z}{\mu_4 q_\perp^2 + \eta_v q_z^2}. \quad (3.9.25)$$

Интегральная интенсивность позволяет получить модули упругости k_{ii} , тогда как полуширина спектральной линии дает $u_{s\alpha}$. Поэтому на основе анализа данных рассеяния света в соответствующей геометрии можно получить коэффициенты вязкости.

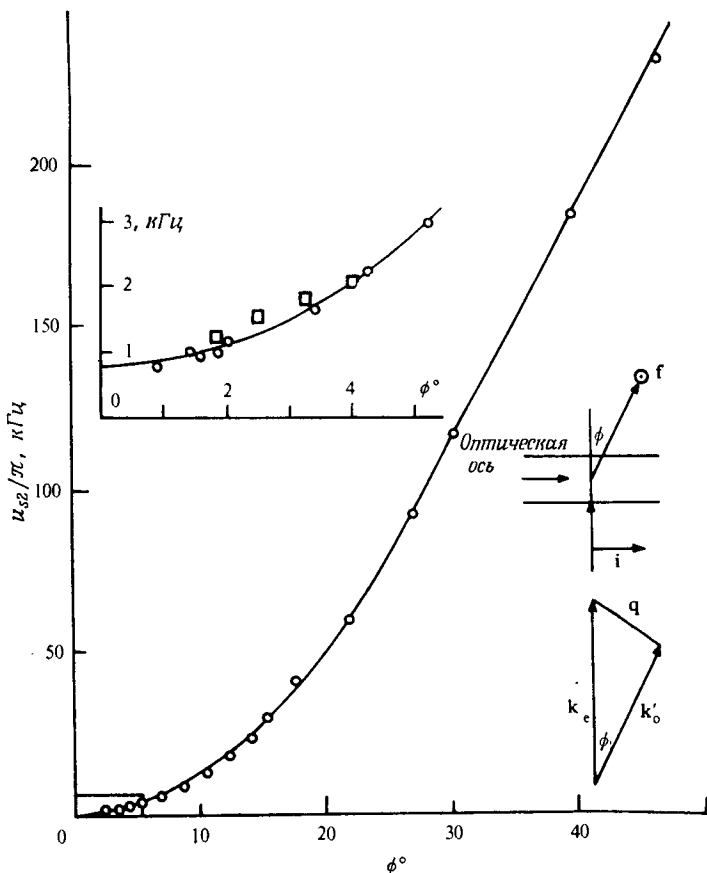


Рис. 3.9.4. Угловая зависимость ширины лоренцевой спектральной плотности для моды 2 в ПАА при 125°С. Кружками обозначены экспериментальные значения для конфигурации $[k_e, k'_o]$, а квадратиками — величины для конфигурации $[k_o, k'_e]$. Кривые получены из согласования с теорией по методу наименьших квадратов (группа Орсе [58]).

В качестве примера мы представили на рис. 3.9.4 наиболее удобную геометрию эксперимента для выделения моды 2. Директор при этом ориентирован параллельно стенкам стеклянных пластин. Свет в падающем пучке поляризован параллельно директору, а в рассеянном — перпендикулярно ему. Если n_e и n_o — показатели преломления жидкого кристалла для необыкновенного и обыкновенного лучей, а ϕ — угол рассеяния, то

$$k_e = 2\pi n_e / \lambda, \quad k'_o = 2\pi n_o / \lambda,$$

$$q_z = k'_o \sin \phi, \quad q_\perp = k_e - k'_o \cos \phi.$$

Для малых углов рассеяния

$$\varphi \rightarrow 0, \quad q_z \rightarrow 0, \quad q_{\perp} \rightarrow 2\pi(n_e - n_o)/\lambda,$$

а из (3.9.25) имеем

$$u_{s2} = k_{22} q_{\perp}^2 / \lambda_1,$$

что позволяет определить λ_1 . Переходя к большим углам, можно получить $\mu_4/2\mu_2^2$ и $\eta_o/2\mu_2^2$. Типичная кривая угловой зависимости ширины лоренцевой кривой спектральной плотности представлена на рис. 3.9.4. Эксперименты такого вида довольно сложны из-за сильного паразитного излучения (особенно в направлении «вперед»), которое возникает при рассеянии на дефектах упорядоченности образца. Однако, применяя очень тонкую экспериментальную методику, в частности метод оптического смещения частот в лазерной спектроскопии, а также различные геометрии эксперимента, Леже-Кэрсси [58] удалось определить четыре коэффициента вязкости ПАА, от μ_2 до μ_5 . Величины η_1 , η_2 и η_3 , рассчитанные из этих коэффициентов, оказываются в хорошем согласии с коэффициентами Месовича (см. табл. 3.6.1).

3.10. Электрогидродинамика

3.10.1. Состояние экспериментальных работ

На основе исследований диэлектрических свойств в диапазоне радиочастот уже давно стало известно, что ПАА обладает отрицательной анизотропией, т. е. $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$. Однако в ряде ранних исследований эффекта в постоянном электрическом внешнем поле было отмечено, что молекулы ПАА ориентируются параллельно полю, а не перпендикулярно ему, как следовало бы ожидать, исходя из отрицательной диэлектрической анизотропии вещества. Это наблюдение в 30-х годах вызвало несколько противоречивую реакцию специалистов, однако с тех пор оно нашло подтверждение в систематических экспериментальных исследованиях Карра [61]. Карр показал, что аномальная упорядоченность вызвана анизотропией электропроводности жидкого кристалла. В его работах было обнаружено, что существует критическая частота приложенного поля, ниже которой упорядоченность ПАА аномальна, а также, что эта частота увеличивается с увеличением электропроводности вещества, причем для исследованных образцов частота находится в диапазоне от 2 до 100 кГц.

Макроскопическое движение жидкости, вызванное электрическими полями, наблюдалось еще в работах Фредерикса и Золиной [19], Цветкова и Михайлова [62], Бьернстала [63]

и Нагьяра [64]. Цветков также отмечал, что поток убывает с увеличением частоты приложенного поля, и, по-видимому, осознавал тот факт, что явление может быть каким-либо образом связано с электропроводностью. Сравнительно недавно Вильямс [65] обнаружил, что тонкий слой нематика с отрицательной анизотропией диэлектрической проницаемости, помещенный между стеклянными пластинками с проводящими покрытиями, при наложении достаточно большого постоянного напряжения образует регулярную полосатую структуру. При еще более высоких напряжениях регулярная картина переходит в турбулентную, что сопровождается интенсивным рассеянием света. Этот эффект стал известен под названием *динамического*

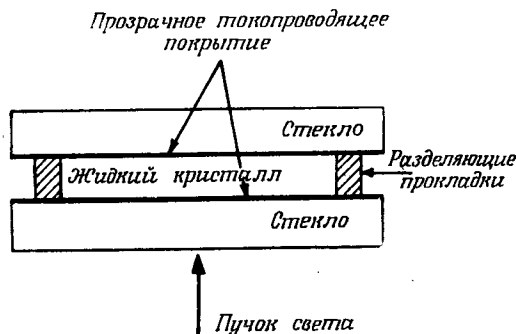


Рис. 3.10.1. Схема эксперимента по исследованию доменов Вильямса.

рассеяния; он уже нашел практическое применение в технике дисплеев [66]. Об аналогичных наблюдениях сообщалось в публикациях других авторов [67].

Экспериментальное устройство для наблюдения *доменов Вильямса*¹⁾ показано на рис. 3.10.1. Нематическая пленка, имеющая отрицательную анизотропию диэлектрической проницаемости (например, ПАА или МББА), ориентирована так, что директор параллелен поверхности стекол, покрытых прозрачным проводящим веществом. Когда к прозрачным электродам приложено постоянное поле или поле низкой частоты, при напряжениях выше порогового появляется регулярная картина параллельных полос, перпендикулярных начальной невозмущенной ориентации директора (фото 10, а). Можно заметить, что частицы пыли, находящиеся в поле зрения, участвуют в периодическом движении. Это свидетельствует о том, что домены возникают из-за гидродинамического движения. Искажение

¹⁾ Домены такого типа наблюдались впервые в работе Капустина и Зверевой (Зверева Г. Е., Капустин А. П., в сб. «Применение ультразвука к исследованию вещества», вып. 15, М., 1961, с. 69).— *Прим. ред.*

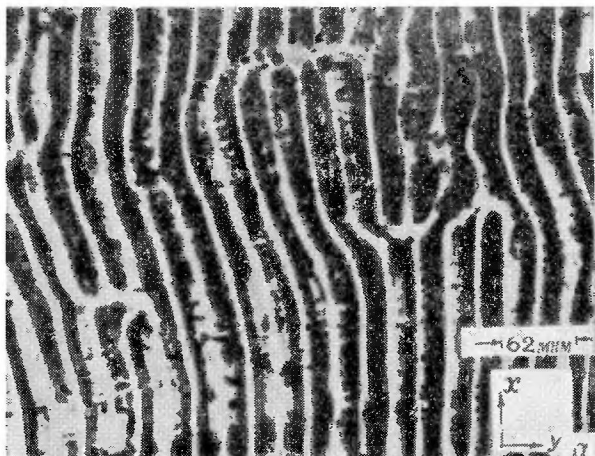


Фото 10. Картины электрогидродинамической неустойчивости в нематических жидких кристаллах. *a* — домены Вильямса в ПАА. Толщина образца 38 мкм; 7,8 В; 100 Гц (Пенц [81]), *б* — осциллирующие домены типа «шевронов» в МБА. Толщина образца ~ 100 мкм. Расстояние между светлыми линиями ~ 5 мкм; 260 В; 120 Гц (группа Орсе [69]).

ориентации директора, вызванное этим движением, приводит к фокусировке света, поляризованного параллельно директору [68] (рис. 3.10.2). Этим эффектом объясняется появление ряда ярких линий, расстояние между которыми приблизительно равно толщине пленки. Такая картина возникает, когда объектив микроскопа сфокусирован на верхнюю плоскость пластины. Линии сдвигаются примерно на половину периода, если фокальную плоскость переместить на нижнюю поверхность стекла.

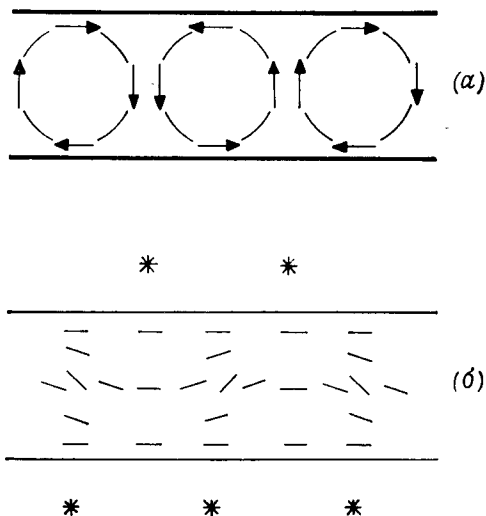


Рис. 3.10.2. Картина (а) течения и (б) ориентации молекул в доменах Вильямса. Периодичность ориентации и соответствующее изменение показателя преломления вызывает фокусировку света, поляризованного в плоскости рисунка. Это приводит к появлению светлых линий в доменах, на рисунке обозначенных звездочками над образцом и под образцом (Пенц [68]).

Картина исчезает, если свет поляризован в плоскости, перпендикулярной директору.

Пороговое напряжение обычно составляет несколько вольт и практически не зависит от толщины образца. Однако оно сильно зависит от частоты [69] (рис. 3.10.3). Существует граничная частота ω_c , выше которой домены не появляются, причем величина ω_c увеличивается с ростом электропроводности образца. Ниже ω_c , т. е. в так называемом режиме *проводимости*, регулярная картина доменов Вильямса становится неустойчивой при напряжениях, примерно в два раза превышающих пороговое, и вещество переходит в режим динамического рассеяния. Выше ω_c , в *диэлектрическом режиме*, наблюдается картина доменов другого типа. В средней части образца возникает система параллельных полос, также перпендикулярных начальной ори-

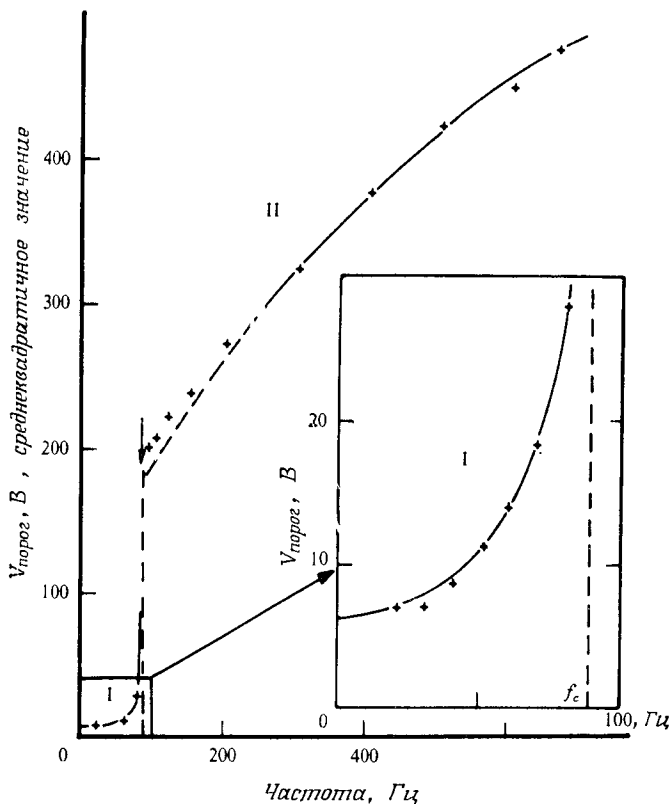


Рис. 3.10.3. Частотная зависимость порогового напряжения неустойчивости МББА в переменном поле. Толщина образца 100 мкм. Область I: режим проводимости (стационарные домены Вильямса); область II: диэлектрический режим («шевроны»). Сплошная линия — теоретическая кривая. Критическая частота $f = 89$ Гц (группа Орсе [69]).

ентации директора, но расстояние между полосами уже гораздо меньше (несколько микрометров). Если поле лишь немного выше порогового значения, полосы продольно изгибаются и перемещаются, образуя картину «шевронов» (фото 10, б). В этом режиме порог определяется критической напряженностью поля, а не критическим напряжением. Как критическая напряженность, так и пространственная периодичность картины доменов имеют частотную зависимость, причем первая величина растет с частотой (по закону $\omega^{1/2}$), а последняя с частотой уменьшается. Время релаксации осциллирующей картины шевронов составляет несколько миллисекунд, тогда как для стационарных доменов Вильямса оно обычно равно 0,1 с при толщине образца

25 мкм. Режим осциллирующих доменов поэтому иногда называют *модой быстрого выключения*. Картина «шевронов» также переходит в режим турбулентности при напряженности в два раза выше пороговой. Магнитное поле, приложенное параллельно исходной ориентации директора, увеличивает пороговое напряжение в режиме проводимости, но не оказывает влияния в диэлектрическом режиме, за исключением того, что расстояние между полосами увеличивается. Кривая зависимости порогового напряжения от частоты имеет четко выраженную S-образную форму при возбуждении прямоугольными импульсами

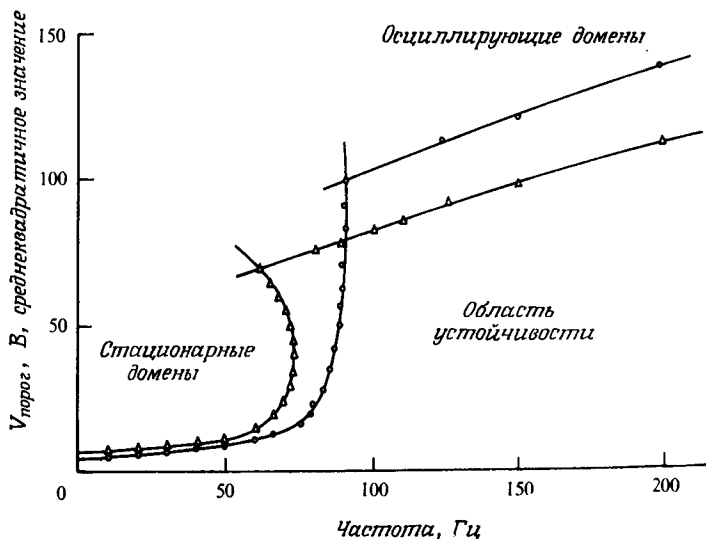


Рис. 3.10.4. Частотная зависимость порогового напряжения для МББА. Толщина образца 50 мкм. \circ — синусоидальное возбуждение; Δ — возбуждение прямоугольными импульсами (группа Орсе [69]).

(рис. 3.10.4). Это означает, что в сильных электрических полях происходит подавление неустойчивости, связанной с проводимостью, даже если $\omega < \omega_c$.

Постоянное напряжение и переменное напряжение низкой частоты вызывают появление электрогидродинамических неустойчивостей также и в изотропной фазе ($T > T_{NI}$), причем порог явления сравним с порогом для нематической фазы. Предполагают, что причина этого — инжекция зарядов с электродов. Обычно уже при частоте порядка 10 Гц эффект подавляется, т. е. инжекция зарядов не может быть основным механизмом возникновения неустойчивостей в переменном поле для нематической фазы.

Если исходная ориентация директора гомеотропна, то могут сформироваться как домены, так и турбулентность. Пороговое напряжение появления доменов несколько выше, чем в случае параллельной ориентации, но картина сохраняется, даже когда напряжение уменьшают до более низкого значения.

До сих пор мы обсуждали только вещества с отрицательной анизотропией диэлектрической проницаемости. Электрогидродинамические искажения наблюдаются даже в веществах, обладающих слабой положительной анизотропией [70], но только когда начальная ориентация директора перпендикулярна направлению приложенного поля. Полосы появляются

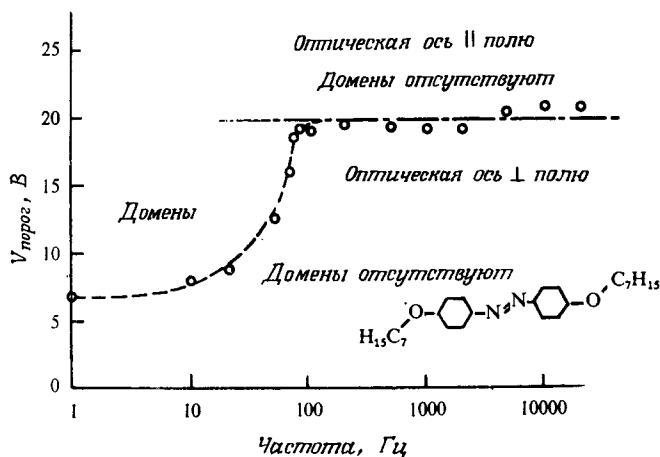


Рис. 3.10.5. Частотная зависимость порогового напряжения в n,n' -ди- n -гептоксиазобензоле, нематике с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости (Грулер и Мейер [70]).

выше порогового напряжения, но исчезают все же при более высоких напряжениях, а динамическое рассеяние отсутствует. Частотная зависимость порогового напряжения показана на рис. 3.10.5.

3.10.2. Теория Хельфриха

Основной механизм неустойчивостей, вызванных электрическим полем, теперь хорошо понятен. Носители тока в нематической фазе — ионы, подвижность которых вдоль длинной оси молекулы выше, чем подвижность перпендикулярно этой оси. Обычно отношение электропроводностей $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ составляет примерно $4/3$. Вследствие этой анизотропии, как впервые отметил Карр [61], в самой жидкости может образоваться простран-

ственный заряд за счет разделения ионов. Схема возможного формирования пространственного заряда, обусловленного флуктуациями продольного изгиба, представлена на рис. 3.10.6. Приложенное поле действует на заряды, вызывая появление потоков вещества в противоположных направлениях, что в свою очередь создает вращающий момент, действующий на молекулы. К этому добавляется диэлектрический вращающий момент, возникающий под действием поперечного поля, которое вызвано распределением пространственного заряда. В соответствующих условиях эти вращающие моменты могут превысить величину нормальных упругого и диэлектрического вращающих

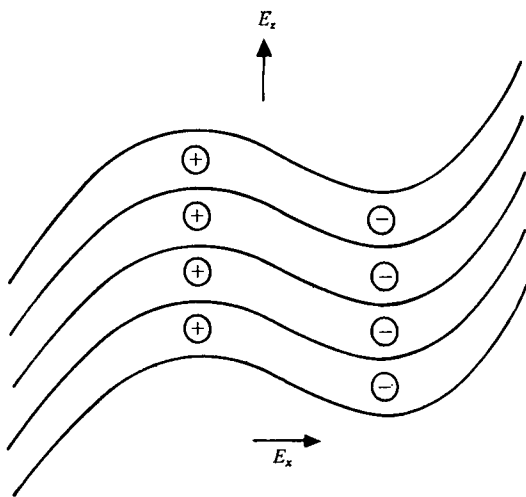


Рис. 3.10.6. Пространственное разделение зарядов в электрическом поле E_x , вызванное флуктуациями продольного изгиба в нематике с положительной анизотропией проводимости. В результате появляется поперечное поле E_x .

моментов, и система может стать неустойчивой. Возникающая в результате ячеистая структура потока и ориентация директора схематически представлены на рис. 3.10.2. Для того чтобы вызвать такой тип движения жидкости, уже достаточно проводимости даже порядка $10^{-9}\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$. В действительности же, если не принять особых мер предосторожности, проводимость за счет примесей обычно выше этого значения.

В случае постоянного поля на границе раздела твердое тело — жидкость может происходить инжекция носителей зарядов, хотя ее роль в электрогидродинамике нематической фазы еще полностью не понята. Однако, как было отмечено ранее, наложения переменного поля частотой около 10 Гц оказы-

вадается достаточно для подавления инъекции заряда. Поэтому в настоящем обсуждении мы пренебрежем этим эффектом.

Теперь коротко изложим основные положения теории электрогидродинамической неустойчивости. Ее предложил Хельфрех [71] и развили в дальнейшем Дюбуа-Виолетт, де Жен и Пароди [72], а также Смит с соавторами [73]. Рассмотрим пленку нематика толщиной d в плоскости xy , находящуюся под действием электрического поля E_z , которое направлено вдоль оси z . Пусть в начальный момент времени невозмущенный директор ориентирован вдоль оси x , и пусть вдоль того же направления действует стабилизирующее магнитное поле. Рассмотрим флуктуации деформации продольного изгиба, при которых директор расположен в плоскости xz и образует угол φ с осью x . Пренебрегаем пристеночными эффектами и предполагаем, что угловое отклонение φ — функция только x .

Вследствие анизотропии электропроводности пространственные заряды будут развиваться по схеме, изображенной на рис. 3.10.6, пока поперечное электрическое поле полностью не ограничит поперечный электрический ток. Легко видеть, что локальное поперечное поле в стационарном состоянии равно

$$E_x = - \left(\frac{\sigma_a \cos \varphi \sin \varphi}{\sigma_{\parallel} \cos^2 \varphi + \sigma_{\perp} \sin^2 \varphi} \right) E_z,$$

где $\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} > 0$, σ_{\parallel} и σ_{\perp} — главные значения тензора электропроводности в направлениях вдоль и перпендикулярно локальной оси директора. Кроме того, как только будет приложено электрическое поле, вследствие анизотропии диэлектрической проницаемости появится поперечное поле E_{ex} . Так как поперечная электрическая индукция равна нулю, то

$$E_{ex} = - [e_a \cos \varphi \sin \varphi / (e_{\parallel} \cos^2 \varphi + e_{\perp} \sin^2 \varphi)] E_z.$$

Пространственный заряд на единицу площади, образующийся на любой плоскости, нормальной к оси x , имеет вид

$$\pm (e_{\parallel} \cos^2 \varphi + e_{\perp} \sin^2 \varphi) (E_x - E_{ex}) / 4\pi,$$

где двум сторонам рассматриваемой плоскости приписываются положительный и отрицательный знаки. Приложенное поле E_z , действуя на эти заряды, вызывает поток вдоль оси z ; очевидно, что результирующее напряжение сдвига будет

$$t'_{xz} = (e_{\parallel} \cos^2 \varphi + e_{\perp} \sin^2 \varphi) (E_x - E_{ex}) E_z / 4\pi. \quad (3.10.1)$$

Из теории Эриксона — Лесли мы знаем, что вязкостный вращающий момент равен

$$\Gamma_{\text{вязк}} = \mathbf{n} \times \mathbf{g}', \quad (3.10.2)$$

где \mathbf{g}' задается выражением (3.3.13). Это момент трения, развиваемый молекулами при гидродинамическом движении. Ясно, что в рассматриваемой геометрии (3.10.2) преобразуется к виду

$$\Gamma_{\text{вязк., } y} = -\lambda_1 \left(\dot{\phi} - \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2\lambda_1} \frac{\partial v_z}{\partial x} \right), \quad (3.10.3)$$

где $\lambda_1 = \mu_2 - \mu_3$ и $\lambda_2 = \mu_5 - \mu_6$. Кроме того, в настоящей геометрии тензор вязких напряжений t'_{ij} , задаваемый соотношением (3.3.5), можно упростить:

$$t'_{xz} = \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2\lambda_1} \right) \Gamma_{\text{вязк., } y} + \eta' \frac{\partial v_z}{\partial x}, \quad (3.10.4)$$

где, согласно соотношению Пароди (3.3.15),

$$\eta' = [\lambda_1(2\mu_4 + \mu_5 + \mu_6) - \lambda_2^2]/4\lambda_1.$$

Если положить $\Gamma_y = \Gamma_{\text{упруг., } y} + \Gamma_{\text{диэл., } y} + \Gamma_{\text{магн., } y} - \Gamma_{\text{вязк., } y} = -A\phi$, где A — силовая константа, то можно записать условия устойчивости в виде [74]

$$A = -\Gamma_y/\phi = 0. \quad (3.10.5)$$

Упругий, диэлектрический и магнитный вращающие моменты можно определить из функциональной производной

$$\Gamma_y(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi(\mathbf{r})},$$

где

$$\mathcal{F} = \int_V F(\mathbf{r}) dV,$$

а F дается выражением (3.3.6). Тогда мы имеем

$$\Gamma_{\text{упруг., } y} = -(k_{33} \cos^2 \phi + k_{11} \sin^2 \phi) (d^2\phi/dx^2) - (k_{11} - k_{33}) \sin \phi \cos \phi (d\phi/dx)^2,$$

$$\Gamma_{\text{диэл., } y} = -(4\pi)^{-1} [\epsilon_a \cos \phi \sin \phi (E_z^2 - E_x^2) - \epsilon_a (\sin^2 \phi - \cos^2 \phi) E_x E_z],$$

$$\Gamma_{\text{магн., } y} = (\chi_a \cos \phi \sin \phi) H^2.$$

Поскольку мы интересуемся пороговыми условиями, то сохраняем только члены первого порядка относительно ϕ , т. е.

$$E_x = -\frac{\sigma_a}{\sigma_{\parallel}} \phi E_z,$$

$$E_{zx} = -\frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\parallel}} \phi E_z \quad \text{и т. д.}$$

Предполагая также, что пространственные периодические флуктуации будут иметь вид $\varphi = \varphi_0 \cos k_x x$, получаем

$$\Gamma_{\text{упруг.}} y = -k_{33} k_x^2 \varphi,$$

$$\Gamma_{\text{диэл.}} y = - (4\pi)^{-1} \varepsilon_a E_z^2 [\varphi + (E_x/E_z)] = - (4\pi)^{-1} \varepsilon_a E_z^2 (\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}) \varphi, \quad (3.10.6)$$

$$\Gamma_{\text{вязк.}} y = \chi_a H^2 \varphi.$$

3.10.3. Возбуждение постоянным током

В случае постоянного тока мы можем положить $\dot{\varphi} = 0$, и анализ упрощается. Используя соотношения (3.10.1), (3.10.3) и (3.10.4), имеем

$$\Gamma_{\text{вязк.}} y = \frac{\varepsilon_{\parallel}}{4\pi} \left(\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} - \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} \right) \frac{2\lambda_1^2}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 + \eta_0)} E_z^2 \varphi,$$

где $\eta_0 = \eta' [2\lambda_1/(\lambda_1 - \lambda_2)]^2$. Применяв соотношение (3.10.5), получаем выражение для порогового поля

$$E_{\text{порог}}(\text{пост. поле}) = \frac{E_0}{(\zeta^2 - 1)^{1/2}}, \quad (3.10.7)$$

где

$$E_0^2 = - \frac{4\pi\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_a \varepsilon_{\perp}} (\chi_a H^2 + k_{33} k_x^2), \quad (3.10.8)$$

а ζ — безразмерная величина, называемая *параметром Хельфриха*, которая дается выражением

$$\zeta^2 = \left(1 - \frac{\varepsilon_{\parallel} \sigma_{\perp}}{\varepsilon_{\perp} \sigma_{\parallel}} \right) \left(1 - \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_a} \frac{2\lambda_1^2}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 + \eta_0)} \right). \quad (3.10.9)$$

В обычных случаях ζ^2 — небольшое число; например, для МББА оно равно примерно 3. Для постоянного тока (и переменного тока низкой частоты) $k_x \approx \pi/d$. (Численное решение [75] двумерной задачи с соответствующими граничными условиями подтвердило предположение, что в точке порога $k_x = \pi/d$.) Таким образом, если $H = 0$, мы имеем пороговое *напряжение*, не зависящее от толщины пленки и определяемое как

$$V_{\text{порог}}^2(\text{пост. поле}) = \frac{V_0^2}{(\zeta^2 - 1)}, \quad (3.10.10)$$

где

$$V_0^2 = - \frac{4\pi^3}{\varepsilon_a} \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} k_{33}.$$

Мы рассмотрели искажение как чистый продольный изгиб, что не совсем строго. Поскольку толщина образца того же по-

рядка, что и период искажения, ориентация директора будет меняться также и в направлении z . Следовательно, будет существовать компонента поперечного изгиба, которой пренебречь нельзя. Чтобы учесть ее влияние, было сделано предположение [73], что упругую постоянную продольного изгиба k_{33} следует заменить суммой $k_{33} + k_{11}(k_z/k_x)^2$, где волновой вектор в направлении z $k_z \sim \pi/d$. С поправкой такого рода выражение для порога в постоянном поле, представляемое соотношением (3.10.10), хорошо согласуется с экспериментальным значением. Для МББА оно составляет около 8 В.

3.10.4. Возбуждение прямоугольными импульсами

В случае переменного тока зависимостью φ от времени пренебречь нельзя. Используя (3.10.3), (3.10.5) и (3.10.6), запишем

$$\Gamma_{\text{вязк.}, y} = -\frac{\varepsilon_a}{4\pi} \left[\left(\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} E_0^2 + E_z^2 \right) \varphi + E_z E_x \right]. \quad (3.10.11)$$

Кроме того, нам следует принять во внимание закон сохранения заряда. Уравнение баланса для заряда имеет вид

$$\dot{q} + \partial J_x / \partial x = 0, \quad (3.10.12)$$

где q — избыточный заряд на единицу объема, а J_x — электрический ток, определяемый выражением

$$J_x = \sigma_{\parallel} E_x + \sigma_a E_z \varphi,$$

которое содержит только члены первого порядка по φ и E_x . Предполагаем, что диффузионные токи вносят пренебрежимо малый вклад. Из соотношения

$$\frac{\partial D_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} [\varepsilon_{\parallel} E_x + \varepsilon_a E_z \varphi] = 4\pi q,$$

где D_x — x -я компонента индукции, мы получаем

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{4\pi q}{\varepsilon_{\parallel}} - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\parallel}} E_z \varphi, \quad (3.10.13)$$

при этом $\varphi = \partial \varphi / \partial x$ — локальная кривизна. Следовательно,

$$\dot{q} + (q/\tau) + \sigma_{\text{H}} E_z \varphi = 0, \quad (3.10.14)$$

где τ — время диэлектрической релаксации, определяемое выражением

$$1/\tau = 4\pi\sigma_{\parallel}/\varepsilon_{\parallel}$$

и

$$\sigma_{\text{H}} = \sigma_{\parallel} \left(\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} - \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \right).$$

Если пренебречь инерциальным членом, выражение (3.3.1) можно переписать в виде

$$t_{\mu, l} + \dot{f}_l = 0, \quad (3.10.15)$$

где f_l — объемная сила на единицу объема, которая в этом случае равна qE_z . Для нас интерес представляет только z -компонента этого уравнения. Так как мы предполагаем, что ориентация директора φ — функция только x , то t_{xz}^0 исчезает, а (3.10.15) принимает более простой вид

$$\frac{\partial}{\partial x} t'_{xz} + qE_z = 0,$$

или, согласно (3.10.4),

$$\left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2\lambda_1} \right) \frac{\partial}{\partial x} \Gamma_{\text{вязк.}, y} + \eta' \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + qE_z = 0. \quad (3.10.16)$$

В области порога мы получаем условие

$$\partial \Gamma_y / \partial x = 0. \quad (3.10.17)$$

Из (3.10.3) и (3.10.16) следует

$$-\frac{\partial \Gamma_{\text{вязк.}, y}}{\partial x} = \frac{\lambda_1 \eta_0}{\lambda_1 + \eta_0} \left(\dot{\psi} + \frac{1}{\eta_0} \frac{2\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} qE_z \right).$$

На основе (3.10.6) и (3.10.13) имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Gamma_{\text{диэл.}, y}}{\partial x} &= -\frac{\epsilon_a E_z}{4\pi \epsilon_{\parallel}} (4\pi q + \epsilon_{\perp} E_z \psi) - \frac{\epsilon_a \epsilon_{\perp}}{4\pi \epsilon_{\parallel}} E_z^2 - \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\parallel}} E_z q, \\ \frac{\partial}{\partial x} (\Gamma_{\text{упруг.}, y} + \Gamma_{\text{магн.}, y}) &= \frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} E_0^2 \psi. \end{aligned}$$

Таким образом, из (3.10.17) мы получаем следующее уравнение для кривизны:

$$\dot{\psi} + \gamma \psi + \frac{q}{\eta} E_z = 0, \quad (3.10.18)$$

где

$$\gamma = 1/T = \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\eta_0} \right) \left(-\frac{\epsilon_a \epsilon_{\perp}}{4\pi \epsilon_{\parallel}} E_z^2 + \chi_a H^2 + k_{33} k_x^2 \right) = (\Lambda E_z^2 + \Lambda_0), \quad (3.10.19)$$

T — время релаксации кривизны, а η — эффективный коэффициент вязкости, имеющий вид

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} \left(\frac{2\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) - \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\parallel}} \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\eta_0} \right).$$

Соотношения (3.10.14) и (3.10.18) — два связанных уравнения, которые не могут быть решены аналитически для произ-

вольного вида $E_z(t)$, так как γ само зависит от E_z и t . Однако для прямоугольного импульса

$$E_z(t) = \begin{cases} +E, & 0 < t < \pi/\omega, \\ -E, & \pi/\omega < t < 2\pi/\omega. \end{cases}$$

В этом случае γ остается постоянной для каждого полупериода, решения упрощаются и позволяют физически интерпретировать многие наблюдаемые влияния. Если искать экспоненциально растущие решения [73]

$$\psi = C_\psi \exp(At/\tau), \quad q = C_q \exp(At/\tau),$$

то общие решения принимают вид

$$\psi(t) = a \exp(A_1 t/\tau) + b \exp(A_2 t/\tau), \quad (3.10.20)$$

$$q(t) = -\frac{\sigma_H E \tau}{1 + A_1} a \exp(A_1 t/\tau) - \frac{\sigma_H E \tau}{1 + A_2} b \exp(A_2 t/\tau), \quad (3.10.21)$$

где

$$A_{1,2} = -\frac{1}{2}(1 + \gamma\tau) \pm \left[\frac{1}{4}(1 - \gamma\tau)^2 + \xi^2(\gamma\tau - \Lambda_0\tau) \right]^{1/2}.$$

Эти решения справедливы, пока E — константа. Мы видим, что когда

$$q = -\sigma_H \psi E \tau / (1 + A_1),$$

изменение знака E подразумевает, что меняют знак или q , или ψ , т. е. если (q, ψ) — некоторое решение для какого-либо полупериода, то для другого полупериода решением будет или $(q, -\psi)$ или $(-q, \psi)$. Если удовлетворить этим условиям, то получим два набора решений, представленных соотношениями (3.10.22) и (3.10.23), приводимыми ниже

$$\psi = \left[1 - \exp\left(\frac{s\tau - A_1}{2\nu\tau}\right) \right] \exp\left(\frac{A_2 t}{\tau}\right) + \left[\exp\left(\frac{s\tau - A_1}{2\nu\tau}\right) - \exp\left(\frac{A_2 - A_1}{2\nu\tau}\right) \right] \exp\left(\frac{A_1 t}{\tau}\right), \quad (3.10.22)$$

$$\frac{q}{E\sigma_H\tau} = \frac{1 - \exp\left(\frac{s\tau - A_1}{2\nu\tau}\right)}{-1 - A_2} \exp\left(\frac{A_2 t}{\tau}\right) + \frac{\exp\left(\frac{s\tau - A_1}{2\nu\tau}\right) - \exp\left(\frac{A_2 - A_1}{2\nu\tau}\right)}{-1 - A_1} \exp\left(\frac{A_1 t}{\tau}\right),$$

где $\nu = \omega/2\pi$ — частота напряжения. Здесь q меняет знак с изменением E , а ψ знака не меняет, что имеет место в режиме

проводимости.

$$\psi = \left[1 + \exp\left(\frac{s\tau - A_1}{2\nu\tau}\right) \right] \exp\left(\frac{A_2 t}{\tau}\right) - \left[\exp\left(\frac{s\tau - A_1}{2\nu\tau}\right) + \exp\left(\frac{A_2 - A_1}{2\nu\tau}\right) \right] \exp\left(\frac{A_1 t}{\tau}\right), \quad (3.10.23)$$

$$\frac{q}{E\sigma_{HT}} = \frac{1 + \exp\left(\frac{s\tau - A_1}{2\nu\tau}\right)}{-1 - A_2} \exp\left(\frac{A_2 t}{\tau}\right) + \left[\exp\left(\frac{s\tau - A_1}{2\nu\tau}\right) + \exp\left(\frac{A_2 - A_1}{2\nu\tau}\right) \right] \left(\frac{1}{1 + A_1}\right) \exp\left(\frac{A_1 t}{\tau}\right).$$

В этом случае ψ меняет знак с E , однако q знака не меняет. Это соответствует диэлектрическому режиму, при котором осциллирует директор.

В приведенных выше уравнениях s — вещественное число, которое определяет, устойчива система или нет, и которое равно нулю в точке порога. Положив $s = 0$ и введя обозначение

$$\Delta = [(1 - \nu\tau)^2 + 4\xi^2 E^2 \tau \Lambda]^{1/2} > 0,$$

можно легко показать, что в режиме проводимости

$$\Delta \operatorname{sh} \left[\frac{\pi}{2\omega} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{\tau} \right) \right] = \left(1 - \frac{\tau}{T} \right) \operatorname{sh} \frac{\pi\Delta}{2\omega\tau}, \quad (3.10.24)$$

а в диэлектрическом режиме

$$\Delta \operatorname{sh} \left[\frac{\pi}{2\omega} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{\tau} \right) \right] = \left(\frac{\tau}{T} - 1 \right) \operatorname{sh} \frac{\pi\Delta}{2\omega\tau}. \quad (3.10.25)$$

Из этих уравнений совершенно очевидно, что задача естественным образом распадается на две четко различающиеся части. При $T > \tau$ уравнение (3.10.25) не имеет решения и, следовательно, нет диэлектрического режима, тогда как при $T < \tau$, уравнение (3.10.24) не имеет решения и нет режима проводимости. При $T = \tau$ ни одно из уравнений не имеет решения (за исключением случая $\omega = 0$).

Теоретическая зависимость q и ψ от времени на протяжении полного периода волны возбуждения дана на рис. 3.10.7 для двух значений ω : одного значения в низкочастотном режиме проводимости ($\omega\tau \ll 1, T \gg \tau$), а другого — в высокочастотном диэлектрическом режиме ($\omega\tau \gg 1, T \ll \tau$). В первом случае получаем по существу стационарные домены и осциллирующие заряды, а во втором — наоборот. Переход от режима проводимости к диэлектрическому режиму происходит при критической частоте ω_c , такой, что $\omega_c \tau \sim 1$.

Из приведенных выше уравнений можно сделать некоторые другие интересные выводы. Например, даже на частотах, мень-

ших ω_c , может происходить подавление режима проводимости в сильных полях. Это происходит потому, что $T = (\Lambda E_z^2 + \Delta_0)^{-1}$ уменьшается с увеличением E_z , и когда T становится равным τ , может восстановиться устойчивость. В более сильных полях $T < \tau$, и система переходит в диэлектрический режим. Это приводит к физически правильной пониманию причины S-образного характера экспериментальной кривой порогового напряжения неустойчивости. Действительно, теоретически можно ожидать, что пороговое поле в зависимости от частоты для ре-

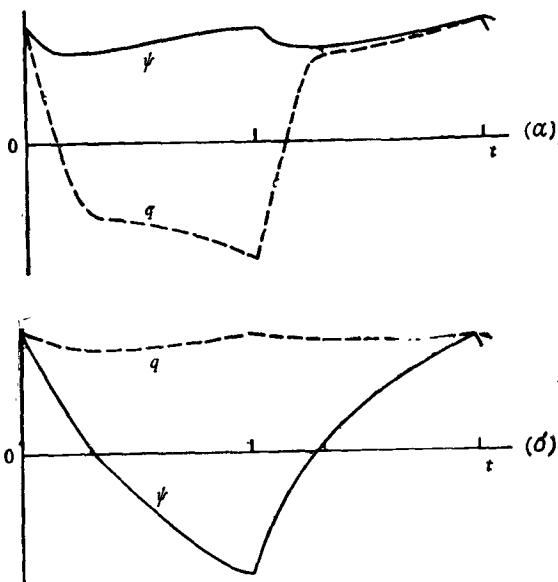


Рис. 3.10.7. Зависимость от времени заряда q и кривизны ψ на протяжении одного периода прямоугольного импульса возбуждения. a — режим проводимости ($\omega\tau \ll 1$, $T \gg \tau$), заряды осциллируют, а домены стационарны; b — диэлектрический режим ($\omega\tau \gg 1$, $T \ll \tau$), заряды стационарны, а домены осциллируют (Смйт с сотр. [73]).

жима проводимости неустойчивости будет выражаться кривой в виде замкнутой петли.

Другой вывод, который следует из теории, — это то, что режим проводимости может быть совершенно подавлен в очень тонких образцах. Мы уже видели, что на низких частотах $k_x \sim \pi/d$. Уменьшение толщины образца увеличивает Λ_0 , которое из (3.10.19) получается в виде

$$\Lambda_0 = \left(\frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\eta_0} \right) (\chi_a H^2 + k_{33} k_x^2).$$

Это в свою очередь уменьшает время релаксации кривизны T , и, когда $T < \tau$, режим проводимости неустойчивости исключается и возможен только диэлектрический режим неустойчивости. Аналогичное подавление может быть достигнуто приложением стабилизирующего магнитного поля.

Гройбель и Вольф [76] и Вистинь [77] наблюдали, что в тонких и чистых образцах пространственная периодичность картины доменов при возбуждении постоянным полем уменьшается с ростом напряжения выше порогового значения. Мори и др. [73] предположили, что эта мода (режим) *управляемой дифракционной решетки* [76] является следствием нелинейных эффектов (насыщения) при высоких напряжениях в образцах, которые столь тонки и чисты, что режим проводимости неустойчивости подавлен.

3.10.5. Синусоидальное возбуждение

Качественно аналогично рассмотрено поведение нематика и в случае, когда возбуждающее поле синусоидально. Если положить $E_z = E_M \cos \omega t$, система двух уравнений для заряда и кривизны будет иметь вид

$$\dot{q} + \frac{q}{\tau} + \sigma_H \psi E_M \cos \omega t = 0, \quad (3.10.26)$$

$$\dot{\psi} + \Lambda (E_0^2 + E_M^2 \cos^2 \omega t) \psi + \frac{E_M q}{\eta} \cos \omega t = 0, \quad (3.10.27)$$

где

$$\Lambda = -\frac{\varepsilon_a \varepsilon_{\perp}}{4\pi \varepsilon_{\parallel}} \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\eta_0} \right).$$

В предыдущем разделе мы убедились, что в режиме проводимости q меняет знак с изменением направления поля, а ψ не меняет. Сделаем упрощающее предположение, что ψ практически можно считать постоянной на протяжении периода. Поскольку $\omega \sim 1/\tau$ и $T \gg \tau$, мы можем заменить $\cos^2 \omega t$ средним значением, равным $1/2$. Разлагая $q(t)$ в ряд

$$q(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (q'_n \cos n\omega t + q''_n \sin n\omega t),$$

мы имеем

$$\langle q(t) \cos \omega t \rangle_{\text{период}} = \frac{1}{2} q'_1.$$

При этом из (3.10.27) получаем

$$\psi = -\frac{E_M q'}{\Lambda \eta (E_M^2 + 2E_0^2)}. \quad (3.10.28)$$

Интегрирование (3.10.26) дает

$$q = - \frac{\sigma_H E_M \Psi \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} (\cos \omega t + \omega \tau \sin \omega t)$$

так что

$$q'_1 = - \frac{\sigma_H E_M \Psi \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

С использованием (3.10.17), пороговое поле получается в виде

$$E_{\text{порог}}^2 (\text{перем. поле}) = \langle E^2(t) \rangle = \frac{1}{2} E_M^2 = \frac{E_0^2 (1 + \omega^2 \tau^2)}{\xi^2 - 1 - \omega^2 \tau^2}. \quad (3.10.29)$$

Таким образом, пороговое поле возрастает с ω . Хотя анализ, строго говоря, неприменим для случая, когда $\omega T \sim 1$, вычисления показывают, что соотношение (3.10.29) хорошо выполняется во всем интервале частот от 0 до ω_c , где

$$\omega_c = (\xi^2 - 1)^{1/2} / \tau, \quad (3.10.30)$$

что представляет собой критическую частоту, выше которой система переходит в диэлектрический режим (рис. 3.10.3). Чтобы обсудить влияние магнитного поля, перепишем (3.10.8) в виде

$$E_0^2 = - \frac{4\pi e_{\parallel}}{e_a e_{\perp}} \frac{k_{33} \pi^2}{d^2} \left(1 + \frac{d^2}{\pi^2 \xi^2} \right),$$

где ξ — магнитная длина когерентности (см. разд. 3.4.1). Для слабых магнитных полей ($\xi \gg d$) мы получаем, что *пороговое напряжение* не зависит от толщины образца:

$$V_{\text{порог}}^2(\omega) = \frac{V_0^2 (1 + \omega^2 \tau^2)}{\xi^2 - 1 - \omega^2 \tau^2}, \quad (3.10.31)$$

где

$$V_0 = \left(- \frac{4\pi e_{\parallel}}{e_a e_{\perp}} k_{33} \pi^2 \right)^{1/2}.$$

Для более сильных магнитных полей

$$\begin{aligned} V_{\text{порог}}(\omega, H) &= V_{\text{порог}}(\omega, 0) \left(1 + \frac{d^2}{\pi^2 \xi^2} \right)^{1/2} = \\ &= V_{\text{порог}}(\omega, 0) \left(1 + \frac{H^2}{H_c^2} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (3.10.32)$$

где

$$H_c = (\pi/d) (k_{33}/\chi_a)^{1/2}.$$

Следовательно, пороговое напряжение возрастает с H , что согласуется и с экспериментальными наблюдениями. Для очень

сильных магнитных полей, $H \gg H_c$, теория предсказывает существование порогового поля, не зависящего от толщины, но пропорционального H .

Когда $\omega\tau \gg 1$, можно считать, что величина q постоянна на протяжении периода. Разлагая $\psi(t)$ в ряд Фурье

$$\psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (\psi'_n \cos n\omega t + \psi''_n \sin n\omega t)$$

и заменяя $\psi(t) \cos \omega t$ на среднее значение, равное $1/2 \psi'_1$, получаем

$$q = -\frac{1}{2} \sigma_H E_M \tau \psi'_1.$$

Уравнение (3.10.27) теперь можно проинтегрировать, однако решение удастся получить только численными методами [72]. Вычисления показывают, что в диэлектрическом режиме: а) пороговое поле $E_{\text{порог}}$ не зависит от волнового вектора k_x , что приводит именно к порогу напряженности поля (точно так же отличающегося от порога напряжения, как и в режиме электропроводности); б) $E^2_{\text{порог}}$ меняется линейно в зависимости от ω ; в) для данного H величина k_x^2 меняется линейно в зависимости от ω ; г) для данного ω сумма $\chi_a H^2 + k_{33} k_x^2$ является постоянной. Эти предсказания нашли экспериментальные подтверждения.

Некоторые другие аспекты задачи, например зависимость неустойчивости от величины и знака анизотропии диэлектрической проницаемости и от электропроводности, поведение в окрестности порога, по ту или иную сторону от него, влияние внешних стабилизирующих полей, и т. д. подробно обсуждали Дюбуа-Виолетт и др. [72, 73].

3.11. Флексоэлектричество

Если молекула, кроме постоянного дипольного момента, обладает анизотропией формы, то существует возможность, что деформация — поперечный или продольный изгибы — вызовет поляризацию вещества, и наоборот — электрическое поле вызовет деформацию (рис. 3.11.1). Теоретически в первом приближении поляризация \mathbf{P} должна быть пропорциональна искажению:

$$\mathbf{P} = e_1 [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n})] + e_3 [\mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n}],$$

где e_1 и e_3 — флексоэлектрические коэффициенты, соответствующие продольному и поперечному изгибам. Предположение о существовании этого эффекта, аналога пьезоэлектричества в твердых телах, было впервые высказано Мейером [78].

Экспериментальное доказательство существования этого эффекта было представлено Шмидтом, Шадтом и Хельфрихом [79]. Тонкая пленка нематика МББА была гомеотропно ориентирована между двумя стеклянными пластинками. Листки алюминиевой фольги служили дистанционаторами и одновременно электродами; электрическое поле приложено вдоль оси x , нормальной к невозмущенной ориентации директора $(0, 0, n_z)$. Деформация регистрировалась с помощью оптического наблюдения нормально к пластинкам. Поскольку МББА обладает отрицательной анизотропией диэлектрических свойств, поле дополнительно стабилизирует начальную ориентацию. При этом тот

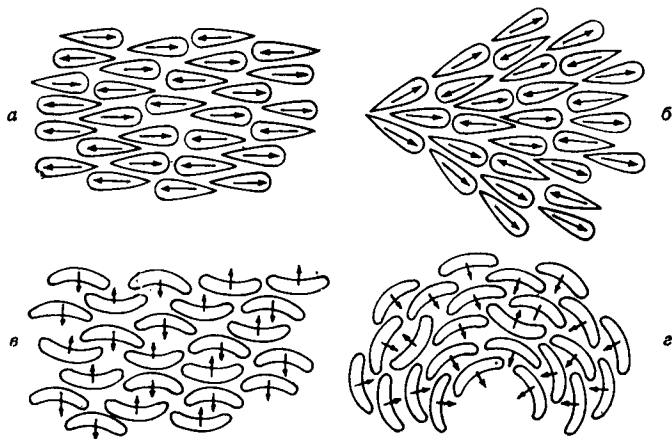


Рис. 3.11.1. Модель флексоэлектричества по Мейеру. Нематическая среда, состоящая из полярных молекул, неполярна в недеформированном состоянии (а) и (в), но полярна при поперечном (б) или продольном (г) изгибах (Мейер [78]).

факт, что деформация наблюдается даже при очень низких напряжениях и что не существует порога деформации, исключает возможность ориентации за счет электрогидродинамических механизмов. Измеряемое искажение, следовательно, может быть приписано только флексоэлектричеству.

В такой геометрии электрическое поле вызывает продольный изгиб, так что

$$P_x \simeq e_3 \frac{\partial \Phi}{\partial z}.$$

Приравнивая электрическую и упругую энергии, получаем

$$P_x E = k_{33} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)^2$$

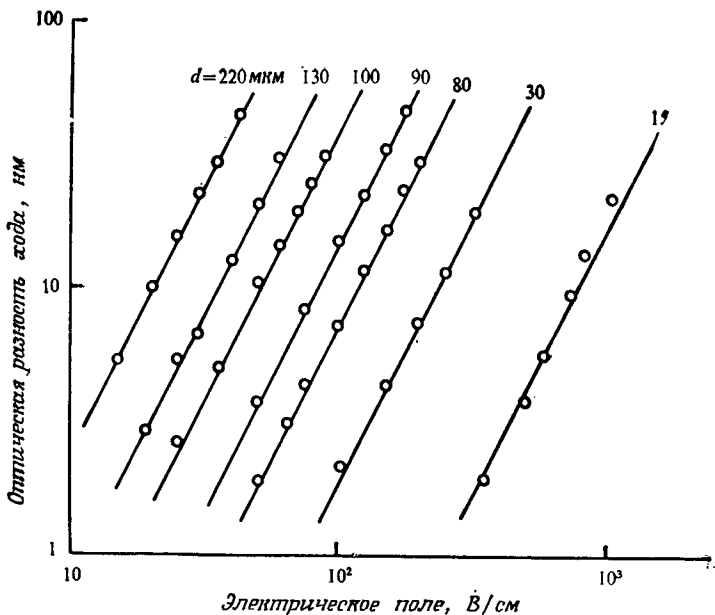


Рис. 3.11.2. Зависимость оптической разности хода от напряженности электрического поля в МБА при различных толщинах образца. Эта зависимость согласуется с законом $\delta \sim E^2$ (3.11.1) (Шмидт, Шадт и Хельфрих [79]).

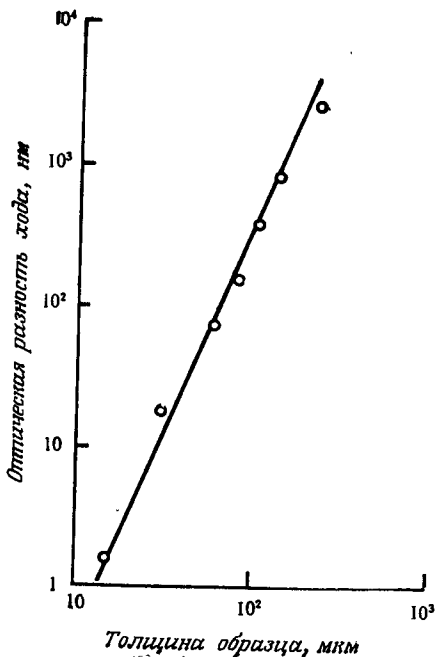


Рис. 3.11.3. Оптическая разность хода как функция толщины образца при постоянном электрическом поле напряженностью $E = 320$ В/см. Прямая, наилучшим образом согласующаяся с экспериментальными данными, соответствует закону $\delta \sim d^3$ (3.11.1) (Шмидт, Шадт и Хельфрих [79]).

или

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \left(\frac{e_3}{k_{33'}} \right) E.$$

Для света, поляризованного параллельно полю, показатель преломления в любой точке имеет вид

$$n = [\{ (\sin^2 \varphi) / n_o^2 \} + \{ (\cos^2 \varphi) / n_e^2 \}]^{-1/2},$$

или, так как φ мало,

$$n - n_o = \frac{1}{2} n_o [1 - (n_o^2 / n_e^2)] \varphi^2.$$

Общий сдвиг по фазе для света, поляризованного параллельно полю и перпендикулярно полю, равен

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{-d/2}^{d/2} (n - n_o) dz = \frac{2\pi}{\lambda} n_o \left[1 - \left(\frac{n_o^2}{n_e^2} \right) \right] \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \frac{d^3}{24},$$

где d — толщина пленки. Шмидт и соавторы предполагали, что сцепление образца со стенками слабое, и пренебрегали его влиянием на величину $\partial \varphi / \partial z$ вблизи границ раздела. При таких условиях

$$\delta \approx E^2 d^3, \quad (3.11.1)$$

что согласуется с наблюдениями (рис. 3.11.2 и 3.11.3). Обнаружено, что экспериментальное значение e_3 для МББА составляет $3,7 \cdot 10^{-5}$ дин^{1/2} при 22°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oseen C. W., Trans. Faraday Soc., **29**, 883 (1933).
2. Zöcher H., Trans. Faraday Soc., **29**, 945 (1933).
3. Frank F. C., Disc. Faraday Soc., **25**, 19 (1958).
4. Anzelius A., Uppsala Univ. Arsskr., Mat. Och Naturvet., **1** (1931).
5. Ericksen J. L., Arch. Rational Mech. Anal., **4**, 231 (1960).
6. Ericksen J. L., Trans. Soc. Rheol., **5**, 23 (1961).
7. Leslie F. M., Quart. Journ. Mech. Appl. Math., **19**, 357 (1966); Arch. Rational Mech. Anal., **28**, 265 (1968).
8. a. Martin P. C., Parodi O., Pershan P. S., Phys. Rev., A **6**, 2401 (1972).
b. Lee J. D., Eringen A. C., Journ. Chem. Phys. **54**, 5027 (1971); там же, **55**, 4504, 4509 (1971); там же, **58**, 4203 (1973).
c. Schmidt H., Jähnig J., Annals of Physics, **71**, 129 (1972). Полный перечень ссылок на работы по континуальной теории см. в обзоре: Lee J. D., Eringen A. C., в книге: Liquid Crystals and Ordered Fluids, vol. 2 (eds. J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, 1974, p. 315.
9. См., например, Truesdell C., Noll W., The Non-linear Field Theories of Mechanics, Handbuch der Physik, vol. 3/3, Springer-Verlag, 1965.
10. Onsager L., Phys. Rev., **37**, 405 (1931); там же, **38**, 2265 (1932).
11. Parodi O., Journ. de Physique, **31**, 581 (1970).
12. Truesdell C., Rational Thermodynamics, McGraw-Hill, 1969.
13. См. например, Currie P. K., Sol. State Commun., **12**, 31 (1973).

14. См. например, *Nye J. F.*, *Physical Properties of Crystals.*, Oxford University Press, 1957. [Имеется перевод: *Най Дж.* Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. — М.: Мир, 1967.]
15. *Ericksen J. L.*, *Phys. Fluids*, **9**, 1205 (1966).
16. См. например, *Ferrar W. L.*, *Algebra, A Text Book of Determinants, Matrices and Algebraic Forms*, Oxford University Press, 1941.
17. *Ericksen J. L.*, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **10**, 189 (1962).
18. *Nehring J.*, *Saupe A.*, *Journ. Chem. Phys.*, **54**, 337 (1971).
19. *Фредерикс В.*, *Цветков В.*, *Sov. Phys. JETP*, **6**, 490 (1934).
См. также: *Фредерикс В.*, *Золн.*, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 919 (1933).
20. *Saupe A.*, *Zs. Naturforsch.*, **15a**, 815 (1960).
21. *Gruler H.*, *Scheffer T. J.*, *Meier G.*, *Zs. Naturforsch.*, **27a**, 966 (1972).
См. также: *Haller I.*, *Journ. Chem. Phys.*, **57**, 1400 (1972).
22. *De Gennes P. G.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **12**, 193 (1971).
23. *Madhusudana N. V.*, *Karat P. P.*, *Chandrasekhar S.*, *Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Prama* supplement I, p. 225.
24. *Cladis P. E.*, *Phys. Rev. Letters*, **31**, 1200 (1973).
25. *Chatelain P.*, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, **66**, 105 (1943).
Dreyer J. F., в книге: *Third International Liquid Crystals Conference, Berlin, 1970.*
Bereman D., *Phys. Rev. Letters*, **28**, 1683 (1972).
Обнаружено, что наклонное напыление на стекло некоторых веществ, например золота или окиси кремния, вызывает тот же эффект, что и натирание: *Janning J. L.*, *Appl. Phys. Letters*, **21**, 173 (1972).
26. *Rapini A.*, *Papoular M.*, *Journ. de Physique*, **30**, C 4-54 (1971).
27. *Gerritsma C. J.*, *de Jeu W. H.*, *Van Zanten P.*, *Phys. Letters*, **36A**, 389 (1971).
28. *Leslie F. M.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **12**, 57 (1970).
29. *Schadt M.*, *Helfrich W.*, *Appl. Phys. Letters*, **18**, 127 (1971).
Первое практически важное устройство на полевом эффекте было сконструировано Фергасоном в 1971 г.; см.: *Arora S. L.*, *Fergason J. L.*, в книге: *Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Prama* supplement I, p. 520.
30. *Snyder W.*, *Saupe A.*, в книге: *Fourth International Liquid Crystal Conference Kent, USA, 1972.*
31. *Lehmann O.*, *Ann. Physik*, **2**, 649 (1900).
32. *Friedel G.*, *Ann. Physique*, **18**, 273 (1922).
33. *Nehring J.*, *Saupe A.*, *Journ. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, 68, 1 (1972).
34. *Friedel J.*, *Kléman M.*, в книге: *Fundamental Aspects of Dislocation Theory* (eds. J. A. Simmons, R. de Wit, R. Bullough), p. 607, *Nat. Bur. Stand. (US.) Spec. Publ.*, **317**, 1 (1970).
35. *Saupe A.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **21**, 211 (1973).
36. *Ericksen J. L.*, в книге: *Liquid Crystals and Ordered Fluids* (eds. J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, 1970, p. 189.
37. *Meyer R. B.*, *Phil. Mag.*, **27**, 405 (1973).
38. *Williams C.*, *Pieranski P.*, *Cladis P. E.*, *Phys. Rev. Letters*, **29**, 90 (1972).
39. Обзор вискозиметрических исследований мезофаз, см.: *Porter R. S.*, *Barra*ll E. M., *Jonhson J. F.*, *Journ. Chem. Phys.*, **45**, 1452 (1966).
40. *Miesowicz M.*, *Nature*, **158**, 27 (1946).
41. *Leslie F. M.*, *Luckhurst G. R.*, *Smith H. J.*, *Chem. Phys. Letters*, **13**, 368 (1972).
42. *Цветков В.*, *Acta Physicochim. (USSR)*, **10**, 557 (1939).
43. *Gasparoux H.*, *Prost J.*, *Journ. de Physique*, **32**, 65 (1971).
44. *De Gennes P. G.*, *Journ. de Physique*, **32**, 789 (1971).
45. *Atkin R. J.*, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **38**, 224 (1970).
46. *Ericksen J. L.*, *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 9 (1969).

47. Fischer J., Frederickson A. G., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 6, 255 (1969).
48. Tseng H. C., Silver D. L., Finlayson B. A., Phys. Fluids, 15, 1213 (1972).
49. Kini U. D., Ranganath G. S., Pramana, 4, 19 (1975).
50. Finlayson B. A., в книге: Liquid Crystals and Ordered Fluids, vol. 2 (eds. J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, 1974, p. 211.
51. Gähwiler Ch., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 20, 301 (1973).
52. Martinoty P., Candau S., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 14, 243 (1971).
53. Pieranski P., Brochard F., Guyon E., Journ. de Physique, 34, 35 (1973).
54. Léger L., Sol. State Comm., 10, 697 (1972); в книге: Fourth International Liquid Crystals Conference, Kent, USA (1972).
55. Chatelain P., Acta Cryst., 4, 453 (1951).
56. De Gennes P. G., Compt. rend., 266, 15 (1968).
57. Orsay Liquid Crystals Group, Journ. Chem. Phys., 51, 816 (1969).
58. Orsay Liquid Crystals Group, Phys. Rev. Letters, 22, 1361 (1969).
Léger-Quercy L., Etude expérimentale des fluctuations thermiques d'orientation dans un cristal liquide nématique par diffusion inélastique de la lumière, диссертация, University of Paris, France, 1970.
59. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. — М.: Наука, 1965.
60. Kast W., Angew. Chemie, 67, 592 (1955).
61. Carr E. F., Journ. Chem. Phys., 38, 1536 (1963); там же, 39, 1979 (1963); там же, 42, 738 (1965); там же, 43, 3905 (1965); Advances in Chemistry Series, 63, 76 (1967); Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 253 (1969).
62. Цветков В. Н., Михайлов Г. М., Acta Physicochim. (USSR), 8, 77 (1938).
63. Bjornstahl Y., Zs. Phys. Chem., A 175, 17 (1933).
64. Naggari V., Ann. Physique., 18, 5 (1943).
65. Williams R., Journ. Chem. Phys., 39, 384 (1963).
66. Heilmeyer G. H., Zanoni L. A., Barton L. A., Proc. IEEE, 56, 1162 (1968).
67. Капустин А. П., Вистинь Л. К., Кристаллогр., 10, 118 (1965).
Elliot G., Gibson J. G., Nature, 205, 995 (1965).
68. Penz P. A., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 15, 141 (1971).
69. Orsay Liquid Crystals Group, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 12, 251 (1971);
Phys. Rev. Letters, 39A, 181 (1972).
70. Gruler H., Meier G., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 16, 299 (1972).
71. Helfrich W., Journ. Chem. Phys., 51, 4092 (1969).
Краткий обзор эффектов в электрическом поле, см.: Helfrich W., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 21, 187 (1973).
72. Dubois-Violette E., De Gennes P. G., Parodi O., Journ. de Physique, 32, 305 (1971).
73. Smith I. W., Galerne Y., Lagerwall S. T., Dubois-Violette E., Durand G., Journ. de Physique, 36, C 1-237 (1975).
74. См., например, Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. — М.: Гостехиздат, 1954.
75. Penz P. A., Ford G. W., Phys. Rev., A6, 414 (1972).
76. Greubel W., Wolff U., Appl. Phys. Letters, 19, 213 (1971).
77. Вистинь Л. К., Кристаллогр., 15, 514 (1970).
78. Meyer R. B., Phys. Rev. Letters, 22, 918 (1969).
79. Schmidt D., Schadt M., Helfrich W., Zs. Naturforsch., 27A, 277 (1972).
80. de Gennes P. G., Phys. Letters, 41A, 479 (1972).
81. Penz P. A., Phys. Rev. Letters, 24, 1405 (1970).

ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

4.1. Оптические свойства

Уникальные оптические свойства холестерической фазы были обнаружены Рейнитцером и Леманом в их ранних работах, которые завершились открытием жидкокристаллического состояния. Когда белый свет падает на образец с планарной структурой (его оптическая ось перпендикулярна поверхностям стекол), происходит селективное отражение света, причем максимум длины волны отражения изменяется в зависимости от угла падения по закону Брэгга. При нормальном падении отраженный свет в значительной степени поляризован по кругу. Одна поляризованная по кругу компонента почти полностью отражается в спектральном интервале около 100 Å, тогда как другая проходит практически без изменений. Более того, в отличие от обычных случаев, отраженная волна имеет тот же знак круговой поляризации, что и падающая.

В направлении вдоль оптической оси среда обладает очень большим оптическим вращением, обычно порядка нескольких тысяч градусов на миллиметр. Вблизи области отражения дисперсия оптического вращения аномальна, и знаки вращения по разные стороны от полосы отражения противоположны. Такое поведение сходно с поведением оптически активной молекулы в окрестности полосы поглощения. На основе теоретических работ Могена [1], Озеена [2] и де Ври [3] эти замечательные свойства можно объяснить вполне строго, введя в рассмотрение спиральную структуру, схематически представленную на рис. 1.1.2.

4.1.1. Распространение излучения вдоль оптической оси для длин волн, значительно меньших шага спирали

Основы теории. Вначале рассмотрим распространение света вдоль оптической оси, когда длины волн гораздо меньше шага спирали, и поэтому отражением и интерференцией можно пренебречь. Эту задачу исследовал Моген [1], задавшись целью объяснить оптическое вращение, вызванное закручиванием нематика вокруг оси, перпендикулярной направлению преимущественной ориентации молекул. Моген использовал сферу Пуан-

каре¹⁾ [4] и метод катящегося конуса²⁾, мы же привлечем для рассмотрения эквивалентный формализм, а именно расчеты Джонса [5, 6].

Основной принцип, лежащий в основе метода Джонса, состоит в том, что любое эллиптически поляризованное колебание может быть представлено вектором в виде столбца

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix},$$

где A_1 и A_2 — компоненты разложения вектора электрической индукции \mathbf{D} вдоль осей x и y , которые в общем виде являются комплексными величинами. Интенсивность в этом случае выражается как $|A_1|^2 + |A_2|^2$, тогда как отношение комплексных величин A_1/A_2 описывает состояние поляризации. Азимут Λ (т. е. угол между главной осью эллипса и осью x) и эллиптичность ω связаны следующим образом: если $\operatorname{tg} \alpha = |A_1|/|A_2|$, а Δ — разность фаз между A_1 и A_2 , то

$$\operatorname{tg} 2\Lambda = \cos \Delta \operatorname{tg} 2\alpha,$$

$$\sin 2\omega = \sin \Delta \sin 2\alpha.$$

Воздействие оптической системы, состоящей, например, из двулучепреломляющей, поглощающей, и обладающей дихроиз-

¹⁾ Сфера Пуанкаре — геометрическое представление различных состояний поляризации среды, при котором каждому состоянию поляризации плоской монохроматической волны интенсивностью $S_0 = \text{const}$ соответствует одна точка на сфере радиуса S_0 . Параметры Стокса S_1 , S_2 и S_3 , зависящие от амплитуд двух взаимно перпендикулярных компонент электрического вектора и разности фаз, рассматриваются при этом как декартовы координаты точки. Угол 2χ ($-\pi/4 \leq \chi \leq \pi/4$), характеризующий эллиптичность и направление вращения, и угол 2ψ ($0 \leq \psi < \pi$), характеризующий ориентацию эллипса, являются сферическими угловыми координатами этой точки. Линейной поляризации соответствует $S_3 = 0$ — точки лежат в экваториальной плоскости. Правая круговая поляризация ($S_1 = S_2 = 0$; $S_3 = S_0$) — северный полюс сферы; левая круговая поляризация ($S_1 = S_2 = 0$; $S_3 = -S_0$) — южный полюс. — *Прим. перев.*

²⁾ Метод катящегося конуса — вариант применения метода сферы Пуанкаре для описания состояния эллиптически поляризованного света при прохождении через стопу m пластин, каждая из которых повернута на угол $d\alpha$ относительно предыдущей.

Поляризации света после n -й пластины соответствует точка A_n на экваторе сферы. Переход к A_{n+1} пластине соответствует построению отрезка $A_n A_{n+1}$ ломаной линии, которая составляет периметр многоугольника, лежащего в основании пирамиды с вершиной в центре сферы. Угол при вершине грани пирамиды равен $2d\alpha = (2\pi/p)dz$, где p — шаг спирали, dz — толщина пластины. Действие всей пластины эквивалентно перемещению по экватору точки с шагом $A_n A_{n+1}$, т. е. построению развертки поверхности пирамиды. В пределе при $d\alpha \rightarrow 0$ и $dz \rightarrow 0$ пирамида переходит в конус, качением поверхности которого по плоскости экватора моделируется прохождение света через закрученную стопу пластин. — *Прим. перев.*

мом пластинок, сводится к изменению A_1 и A_2 , так что

$$D' = JD,$$

где J — квадратная матрица вида 2×2 с комплексными элементами. В последующем изложении мы примем такое описание оптической системы, при котором наблюдатель смотрит на источник света против направления распространения волн.

Наша задача — найти матрицу J для холестерического жидкого кристалла, когда свет падает вдоль оптической оси. Как показал Джонс [7], задача такого типа может быть решена, если считать, что среда состоит из большого числа бесконечно тонких слоев. Каждый слой представляет собой оптический элемент, в данном случае пластинку с линейным двулучепреломлением или фазовой задержкой. Для этого расчета, таким образом, мы будем считать жидкий кристалл (рис. 1.1.2) стопкой параллельных весьма тонких двулучепреломляющих (квазинематических) слоев, причем главные оси каждого последующего слоя повернуты относительно осей предыдущего на малый угол β .

Пусть главные оси первого слоя составляют угол β с осями x , y . Если свет падает нормально к слоям, т. е. вдоль оси z , матрица фазовой задержки Джонса для первого слоя относительно его собственных главных оптических осей имеет вид

$$G = \begin{bmatrix} \exp(-i\gamma) & 0 \\ 0 & \exp(i\gamma) \end{bmatrix},$$

где γ — половина разности фаз, которая возникает после прохождения одного слоя толщиной p для волн, линейно-поляризованных вдоль оптических осей, т. е. $\gamma = p\delta n p/\lambda$, где $\delta n = n_a - n_b$ — двулучепреломление слоя, а λ — длина волны света в вакууме. Матрица фазовой задержки по отношению к x , y в таком случае

$$J_1 = SGS^{-1},$$

где

$$S = S(\beta) = \begin{bmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{bmatrix},$$

S^{-1} — матрица, обратная S , так что

$$SS^{-1} = S^{-1}S = E,$$

где E — единичная матрица.

Если D_0 — комплексный вектор в виде столбца (относительно x и y), соответствующий падающему свету, то для света,

выходящего после прохождения первого слоя, вектор \mathbf{D}_1 имеет вид

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{J}_1 \mathbf{D}_0.$$

Здесь, поскольку сейчас нас интересует только состояние поляризации света в выходящем пучке, мы пренебрегаем фазовым множителем $\exp(-i\eta)$, где $\eta = \pi(n_a + n_b)p/\lambda$. [Далее, всюду мы условимся представлять фазовый множитель в любой точке $+z$ как $\exp(-i2\pi n z/\lambda)$.] Пусть \mathbf{D}_1 теперь падает на второй двулучепреломляющий слой, главные оси которого составляют угол 2β с осями x, y . Для этого слоя матрица Джонса равна

$$\mathbf{S}(2\beta) \mathbf{G} \mathbf{S}^{-1}(2\beta) = \mathbf{S}^2 \mathbf{G} \mathbf{S}^2,$$

а вектор выходящего луча —

$$\mathbf{D}_2 = \mathbf{S}^2 \mathbf{G} \mathbf{S}^{-2} \mathbf{D}_1 = \mathbf{S}^2 \mathbf{G} \mathbf{S}^{-2} \mathbf{S} \mathbf{G} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{D}_0 = \mathbf{S}^2 (\mathbf{G} \mathbf{S}^{-1})^2 \mathbf{D}_0 = \mathbf{J}_2 \mathbf{D}_0,$$

где $\mathbf{J}_2 = \mathbf{S}_2 (\mathbf{G} \mathbf{S}^{-1})^2$ — соответствующая матрица Джонса для этой системы из двух слоев. В общем случае, если мы имеем стопку из m слоев, где главные оси s -го слоя составляют угол $s\beta$ с осями x, y ($s = 1, 2, \dots, m$), матрица Джонса для стопки, очевидно, есть

$$\mathbf{J}_m = \mathbf{S}^m (\mathbf{G} \mathbf{S}^{-1})^m = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}. \quad (4.1.1)$$

С помощью теории матриц [8, 9] можно показать, что

$$(\mathbf{G} \mathbf{S}^{-1})^m = \frac{\sin m\theta}{\sin \theta} (\mathbf{G} \mathbf{S}^{-1}) - \frac{\sin(m-1)\theta}{\sin \theta} \mathbf{E}, \quad (4.1.2)$$

где

$$\cos \theta = \cos \beta \cos \gamma.$$

Теперь, как было отмечено выше, считаем, что толщина слоев очень мала, например несколько ангстрем, а шаг спирали P считаем равным не меньше нескольких длин волн света, поэтому как $\beta (= 2\pi p/P)$, так и γ — малые величины. Следовательно,

$$\theta^2 \simeq \beta^2 + \gamma^2. \quad (4.1.3)$$

Из (4.1.1) и (4.1.2) получим

$$a = \cos m\beta \cos m\theta + \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \theta} \sin m\beta \sin m\theta - i \frac{\sin m\theta}{\sin \theta} \sin \gamma \cos(m+1)\beta, \quad (4.1.4)$$

$$b = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \theta} \cos m\beta \sin m\theta - \sin m\beta \cos m\theta - i \frac{\sin m\theta}{\sin \theta} \sin \gamma \sin(m+1)\beta, \quad (4.1.5)$$

$$c = -b^*, \quad d = a^*,$$

где a^* и b^* — величины комплексно-сопряженные a и b

Из оптики известно [6], что такую систему в общем случае можно заменить комбинацией среды с оптическим вращением и среды с фазовой задержкой. Если ρ — вращение, создаваемое системой, 2φ — фазовая задержка, а ψ — азимутальный угол главных осей фазозадерживающей среды, то

$$J_m = \begin{bmatrix} \cos \psi & -\sin \psi \\ \sin \psi & \cos \psi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \rho & -\sin \rho \\ \sin \rho & \cos \rho \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} \exp(-i\varphi) & 0 \\ 0 & \exp(i\varphi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \psi & \sin \psi \\ -\sin \psi & \cos \psi \end{bmatrix}. \quad (4.1.6)$$

Согласно (4.1.1) и (4.1.6), имеем

$$a = \cos \varphi \cos \rho - i \sin \varphi \cos (2\psi + \rho), \quad (4.1.7)$$

$$b = -\cos \varphi \sin \rho - i \sin \varphi \sin (2\psi + \rho), \quad (4.1.8)$$

$$c = -b^*, \quad d = a^*. \quad (4.1.9)$$

Приравнивая действительные и мнимые части (4.1.4) и (4.1.7), а также (4.1.5) и (4.1.8), после упрощений получаем [10]

$$\rho = m(\beta - \theta') \text{ рад}, \quad (4.1.10)$$

$$\varphi = \arccos(\sec^2 m\theta' / \sec^2 m\theta)^{1/2}, \quad (4.1.11)$$

$$\psi = \frac{1}{2} [(m+1)\beta - \rho], \quad (4.1.12)$$

где

$$\theta' = \frac{1}{m} \operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \beta \operatorname{tg} m\theta / \operatorname{tg} \theta). \quad (4.1.13)$$

В этих уравнениях m представляет собой общее число слоев в системе. Поскольку толщина слоя принимается равной нескольким ангстремам, практически оказывается, что даже в случае любых самых тонких образцов m — обычно очень большое число. Поэтому мы во всем последующем обсуждении считаем m большим числом.

Удельное оптическое вращение. При $\beta \gg \gamma$ $\theta' \simeq \theta$. Это условие удовлетворяется при $1/2 P \delta n \ll \lambda$, т. е. когда шаг спирали не слишком велик. Оптическое вращение, вызываемое действием m слоев, тогда имеет вид

$$\rho = m(\beta - \theta) = m[\beta - (\beta^2 + \gamma^2)^{1/2}] = -m\gamma^2/2\beta,$$

где фазовая задержка $2\varphi \simeq 0$.

Таким образом, действие системы эквивалентно чистому оптическому вращению. Если m — число слоев на каждый виток

спирали, $m\beta = 2\pi$ и $mr = P$, так что удельное вращение в радианах на единицу длины равно

$$\rho = -\pi (\delta n)^2 P / 4\lambda^2; \quad (4.1.14)$$

знак минус показывает, что направление вращения противоположно направлению закручивания винтовой структуры [11]. Обычно для холестериков $\delta n \simeq 0,05$; полагая $P = 5$ мкм, а $\lambda = 0,5$ мкм, получаем $\rho \sim 2000^\circ$ мм⁻¹. Уравнение (4.1.14) было подтверждено экспериментально достаточно детально в лиотропных системах Робинсоном [12] и в термотропных системах Кано и Шатленом [13].

Робинсон обнаружил, что растворы некоторых полипептидов в органических растворителях, например поли- γ -бензил-L-глутамат (ПБГЛ) в диоксане, метилхлориде, хлороформе и т. д., при концентрации выше некоторой спонтанно образуют холестерическую мезофазу. При определенных условиях в растворах при наблюдении под микроскопом можно заметить чередующиеся светлые и темные эквидистантные линии (фото 13). Такую картину можно интерпретировать как вид структуры при наблюдении под прямым углом к винтовой оси, так что периодичность линий равна половине шага пространственной спирали. Возможность такой интерпретации Робинсон подтвердил наблюдениями при скрещенных николях, а также с использованием кварцевого клина. Зависимость фазовой задержки от расстояния в направлении, перпендикулярном линиям, оказалась осциллирующей, как и следовало ожидать от такой структуры. Шаг спирали для любого данного полипептида зависит от таких факторов, как концентрация, тип растворителя, температура и т. д. При наблюдении вдоль винтовой оси структуры линии не видны, однако наблюдается весьма большое удельное оптическое вращение. Оказалось, что в очень широком диапазоне значений P в каждом из этих растворов вращение пропорционально $1/\lambda^2$ (рис. 4.1.1). Данные, полученные для ρ и P , Робинсон подставил в (4.1.14) и рассчитал двулучепреломление слоя δn , отнесенное к объемной доле полипептида в растворе. Замечательно, что такое двулучепреломление оставалось постоянным, хотя величины ρ и P менялись в значительных пределах. Тогда Робинсон приготовил раствор, содержащий равное количество L- и D-изомеров (ПГБЛ и ПГБД), который также при определенных условиях образовывал спонтанно двулучепреломляющую фазу. Только теперь это была не закрученная холестерическая, а незакрученная нематическая структура. Тем самым он смог непосредственно измерить двулучепреломление; при этом найденная величина хорошо совпала со значением, вычисленным по формуле (4.1.14).

Аналогичные исследования, но для смесей нематических и холестерических жидких кристаллов, проводили Кано и Шатлен [13]. Поскольку двулучепреломление нематика очень велико, δn без существенной ошибки может считаться равным двулучепреломлению собственно нематика. Шаг спирали P смеси непосредственно измерялся с помощью клина Гранжана — Кано (см. разд. 4.2). Значения δn и P при подстановке в (4.1.14) приводили к такой величине удельного вращения, которая качественно соответствовала наблюдениям.

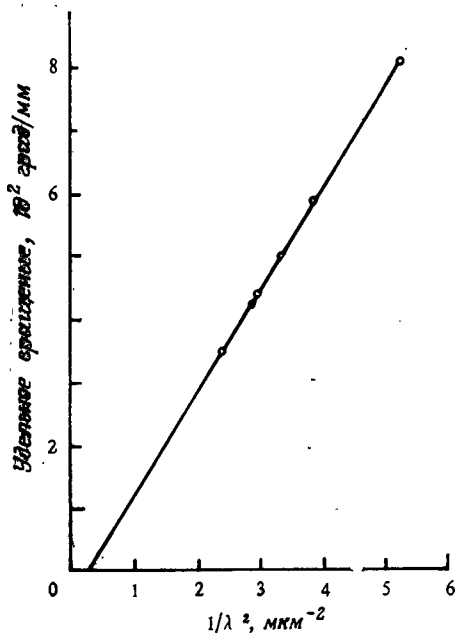


Рис. 4.1.1. Дисперсия удельного вращения холестерического жидкого кристалла для длин волн, много меньших шага спирали. Раствор поли- γ -бензил-L-глутамата (ПГБЛ) в хлороформе (концентрация 18 г/100 г) (Робисон [12]).

Если β сравнимо с γ или менее γ , систему нельзя считать чисто вращающей. Удельное вращение тогда дается соотношением (4.1.10). Оптическое поведение в этой области было исследовано для смеси правовращающего холестерилхлорида и левовращающего холестерилмирилата [10, 14]. Такая смесь приобретает винтовую структуру холестерического жидкого кристалла, но шаг чувствителен к химическому составу и температуре. Для данного химического состава с изменением температуры происходит перемена знака удельного вращения, свидетельствующая об изменении направления закручивания структуры. Закман и др. [15] непосредственно измерили шаг спирали в зависимости от температуры, направляя луч лазера перпендикулярно винтовой оси и наблюдая дифракционные максимумы

в прошедшем пучке света (см. разд. 4.1.6). Величина, обратная шагу спирали, меняется почти линейно с температурой, проходя через нуль при $T_N = 42,5^\circ\text{C}$ (рис. 4.1.20). На рис. 4.1.2 представлены кривые температурной зависимости ρ для этой смеси, рассчитанные по формуле (4.1.10) с использованием указанных данных. Здесь ρ предполагается равным 10 \AA , а величина δl при 20 и 55°C определялась с помощью подстановки экспериментальных величин ρ при этих значениях температуры в (4.1.14). Этот метод вполне обоснован, так как (4.1.14) хорошо выполняется при температурах гораздо выше или ниже T_N . Двухлучепреломление слоя при промежуточных температурах получают линейной интерполяцией в области от 20 до 55°C . Получены два интересных результата. Во-первых, для образца данной толщины вращающая способность обнаруживает макси-

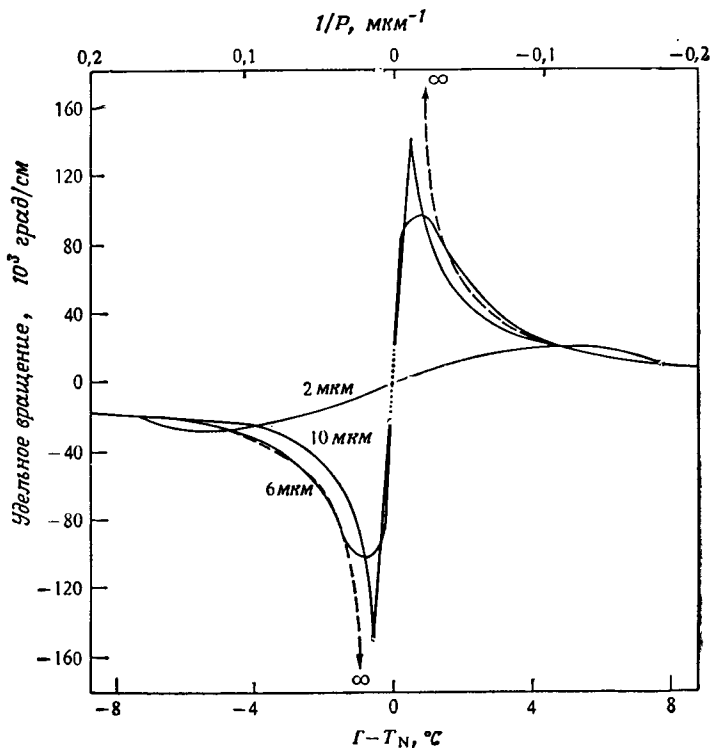


Рис. 4.1.2. Теоретическая зависимость удельного вращения от обратного шага спирали (или от температуры), рассчитанная по (4.1.10), для образцов толщиной 2, 6 и 10 мкм (сплошные линии). Штриховыми линиями представлено удельное вращение, предсказанное по (4.1.14). Для всех случаев вращение по часовой стрелке при наблюдении в направлении на источник света считается положительным вращением.

мумы в положительной и отрицательной областях при некоторых определенных значениях шага спирали. Во-вторых, эти пики возрастают по высоте и приближаются к T_N с ростом толщины образца. Предсказанные тенденции подтвердились экспериментально [10, 14] (рис. 4.1.3). Правда, теория не описывает поведения образца по обе стороны от T_N в очень малом температурном интервале, обозначенном пунктиром на рис. 4.1.2. Точные измерения в этой области, по-видимому, также довольно трудны, так как было обнаружено [14], что в окрестности T_N однодоменный образец имеет тенденцию распадаться на ряд

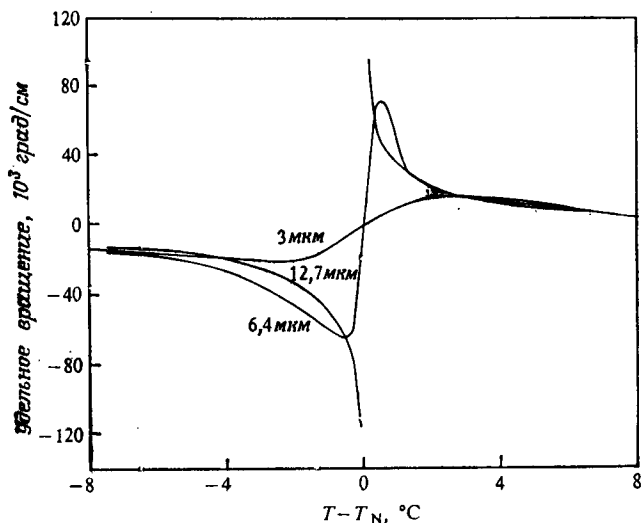


Рис. 4.1.3. Экспериментальное удельное вращение как функция температуры в смеси 1,6:1 (по весу) холестерилхлорида и холестерилмиристана. Толщина образцов 3, 6, 4 и 12,7 мкм; $\lambda = 0,5893$ мкм [23].

доменов, причем в плоскости, параллельной подложке, направления преимущественной ориентации молекул в различных доменах различны. Более того, удельное вращение меняет знак (из отрицательного становится положительным) в очень малом температурном интервале вблизи T_N , так что, если только температура не поддерживается действительно постоянной, измерения становятся практически невозможными. Оптическое поведение в этом режиме ($\beta \ll \gamma$) будет обсуждено ниже.

Нематическая твист-ячейка. Если $\beta \ll \gamma$, т. е. когда P очень велико, (4.1.1), (4.1.4) и (4.1.5) позволяют получить

$$J_m \simeq \begin{bmatrix} \cos m\beta & -\sin m\beta \\ \sin m\beta & \cos m\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \exp(-im\gamma) & 0 \\ 0 & \exp(im\gamma) \end{bmatrix}. \quad (4.1.15)$$

Это означает, что в любой точке среды имеются две волны, линейно-поляризованные вдоль локальных главных осей. Направления поляризации двух волн испытывают поворот в соответствии с поворотом главных осей нематика при перемещении волн вдоль оси кручения, в то же время разность фаз этих двух волн остается той же, что и в незакрученной нематической среде. Этот вывод, который иногда называют адиабатическим приближением, впервые сделал Моген [1].

Именно это оптическое свойство положено в основу конструкции *нематической твист-ячейки* [16]. Однородно ориентированный нематик с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости помещают между двумя параллельными

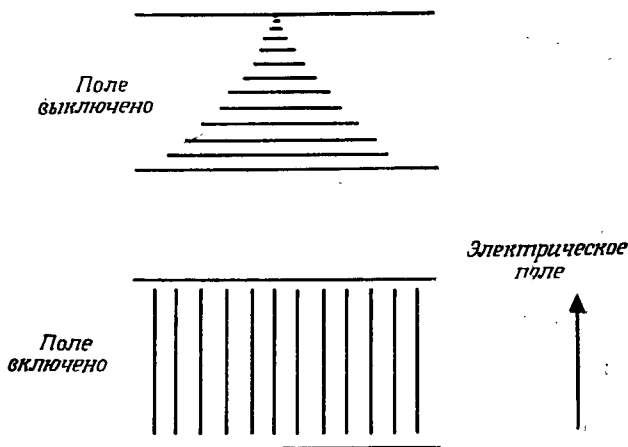


Рис. 4.1.4. Нематическая твист-ячейка.

прозрачными токопроводящими пластинами. Затем закручивают жидкий кристалл, поворачивая на 90° одну из пластин (в плоскости пластины) вокруг оси, перпендикулярной пленке. Плоскость поляризации луча, линейно-поляризованного параллельно директору, при прохождении через ячейку поворачивается на 90° . Добавив к такой ячейке два николя, можно использовать ее как электрически управляемый световой затвор. Например, при параллельных николях при выключении электрического поля ячейка не будет пропускать свет, но при включении поля молекулы в объеме образца будут ориентироваться перпендикулярно поверхностям стекол (рис. 4.1.4), и свет будет пропущен. По аналогии с соотношением (3.4.14) пороговое напряжение (при $2\varphi_0 = \pi/2$) дается уравнением

$$V_c^2 = E_c^2 d^2 = [\pi^2 / (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})] \left[k_{11} + \frac{1}{4} (k_{33} - 2k_{22}) \right],$$

где $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ — анизотропия диэлектрической проницаемости. Обычно V_c составляет несколько вольт.

Если учесть искажения, вносимые полями выше порогового значения, и для расчетов применить матричный метод Джонса, можно рассчитать интенсивность оптического пропускания в зависимости от величины магнитного поля. На рис. 4.1.5 представлены результаты такого расчета, проведенного Ван Доорном [17]. Очевидно, порог оптического пропускания выше

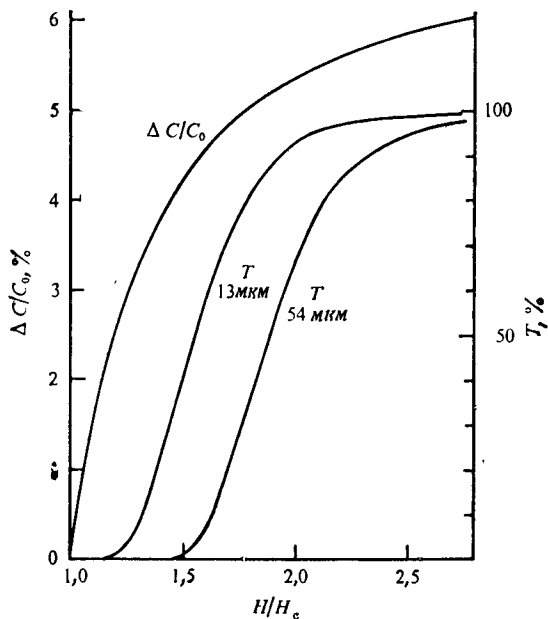


Рис. 4.1.5. Расчетное относительное изменение емкости $\Delta C/C_0$ и оптическое пропускание T в параллельных николях (оба параллельны директору на одной из границ) для нематической твист-ячейки как функция отношения H/H_c . Полный угол закручивания равен $\pi/2$. Толщина пленки 13 и 54 мкм. Порог оптического пропускания возрастает с толщиной пленки (Ван Доори [17]).

порога упругого искажения, определенного по относительному изменению емкости, причем различие порогов зависит от толщины образца. Причина этого станет понятной, если привлечь теорию, которую мы только что обсудили. Пока $\gamma \gg \beta$, справедливо адиабатическое приближение (4.1.15), и оптическое поведение образца остается неизменным. Лишь только в случае, когда искажение становится достаточно большим и эффективное значение γ снижается до достаточно малой величины (причем это происходит в достаточно большом объеме образца), только тогда имеет место существенное воздействие образца на

состояние поляризации выходящего света, и искажение проявляется оптически. Все же следует подчеркнуть, что как β , так и γ меняются не только в зависимости от поля, но и от координаты z .

Закрученные нематики применяются в технике дисплеев [16, 18]. В отличие от режима динамического рассеяния, в котором электропроводность играет решающую роль (см. разд. 3.10), в основе действия нематической твист-ячейки лежит чисто полевой эффект. Поэтому в таких устройствах выгоднее применять высокоочищенные вещества (с низкой электропроводностью); соответственно в них и потребление энергии значительно ниже, чем в режиме динамического рассеяния, и электрохимическое разложение сведено к минимуму. Если угол поворота равен точно 90° , то реализация средой как правого, так и левого поворотов равновероятна, и формируются стенки дисклинаций. Чтобы избежать этого, нематик закручивают на угол, несколько отличный от 90° , или добавляют небольшое количество холестерика, чтобы получить нужный знак поворота по всему объему пленки.

Разработаны также многоцветные дисплеи с применением плеохроичных фильтров [19]. Динамическое поведение нематической твист-ячейки обсуждалось в работах Бауэра, Штайба и Мейера [20], а также Берремана [21].

Поглощающие системы: круговой дихроизм. Если молекулы красителя, обладающего линейным дихроизмом, растворены в холестерическом жидком кристалле, среда обнаруживает круговой дихроизм, поскольку молекулы растворенного вещества приобретают винтовую упорядоченность [22]. Теорию, изложенную выше, можно распространить на этот случай, если принять во внимание поглощение, считая слои как линейно-двулучепреломляющим, так и линейно-дихроичными [23, 24]. Считая, что главные оси линейного двулучепреломления и линейного дихроизма одни и те же, получим матрицу Джонса любого слоя относительно его главных осей:

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= \begin{bmatrix} \exp(-i\gamma) & 0 \\ 0 & \exp(i\gamma) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \exp(-k_a \rho) & 0 \\ 0 & \exp(-k_b \rho) \end{bmatrix} = \\ &= \exp(-\xi) \begin{bmatrix} \exp(-i\hat{\gamma}) & 0 \\ 0 & \exp(i\hat{\gamma}) \end{bmatrix}, \end{aligned}$$

где k_a , k_b — главные коэффициенты поглощения слоя, а

$$\xi = \frac{1}{2} (k_a + k_b) \rho,$$

$$\hat{\gamma} = \gamma - \frac{1}{2} i (k_a - k_b) \rho = \gamma - i\mu.$$

Так же, как и раньше, матрица Джонса для m слоев имеет вид

$$\mathbf{J}_m = \mathbf{S}^m (\mathbf{GS}^{-1})^m. \quad (4.1.16)$$

Если λ_1 и λ_2 — собственные значения $(\mathbf{GS})^{-1}$, то можно показать, что

$$(\mathbf{GS}^{-1})^m = \frac{\lambda_1^m - \lambda_2^m}{\lambda_1 - \lambda_2} \mathbf{GS}^{-1} - \lambda_1 \lambda_2 \frac{\lambda_1^{m-1} - \lambda_2^{m-1}}{\lambda_1 - \lambda_2} \mathbf{E}, \quad (4.1.17)$$

где

$$\lambda_1 = \exp(-\xi) \exp(i\hat{\theta}),$$

$$\lambda_2 = \exp(-\xi) \exp(-i\hat{\theta}),$$

$$\cos \hat{\theta} = \cos \hat{\psi} \cos \beta.$$

Пользуясь (4.1.16) и (4.1.17), имеем

$$\mathbf{J}_m = \exp(-m\xi) \mathbf{S}^m \left[\frac{\sin m\hat{\theta}}{\sin \hat{\theta}} \mathbf{GS}^{-1} - \frac{\sin(m-1)\theta}{\sin \hat{\theta}} \mathbf{E} \right]. \quad (4.1.18)$$

Такая система может быть представлена произведением характеристических матриц, соответствующих пластинкам, обладающим вращением, фазовой задержкой, линейным и круговым дихроизмом. Это произведение однозначно определено

$$\mathbf{J}_m = \exp(-\chi) \mathbf{\Psi} \mathbf{R} \mathbf{\Sigma} \mathbf{\Phi} \mathbf{K} \mathbf{\Sigma} \mathbf{\Psi}^{-1}, \quad (4.1.19)$$

где

$$\mathbf{\Psi} = \begin{bmatrix} \cos \psi & -\sin \psi \\ \sin \psi & \cos \psi \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \cos \rho & -\sin \rho \\ \sin \rho & \cos \rho \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{\Sigma} = \begin{bmatrix} \operatorname{ch} \sigma/2 & i \operatorname{sh} \sigma/2 \\ -i \operatorname{sh} \sigma/2 & \operatorname{ch} \sigma/2 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{\Phi} = \begin{bmatrix} \exp(-i\varphi) & 0 \\ 0 & \exp(i\varphi) \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} \exp(-\varkappa) & 0 \\ 0 & \exp(\varkappa) \end{bmatrix}.$$

Здесь ρ — оптическое вращение, σ — круговой дихроизм, 2φ — линейная фазовая задержка, $2\varkappa$ — линейный дихроизм, χ — коэффициент ослабления (поглощения), ψ — азимутальный угол

фазовой задержки пластинки (или, что то же самое, линейно-дихроичной пластинки). Согласно (4.1.18) и (4.1.19),

$$\begin{aligned} \rho - i\sigma &= m(\beta - \hat{\theta}), \\ \varphi - i\kappa &= \arccos\left(\frac{\sec^2 m\hat{\theta}'}{\sec^2 m\hat{\theta}}\right)^{1/2}, \\ \psi &= \frac{1}{2}[(m+1)\beta - \rho], \\ \chi &= m\xi, \end{aligned} \quad (4.1.20)$$

причем

$$\hat{\theta}' = \frac{1}{m} \operatorname{arctg}\left(\frac{\operatorname{tg} \beta \operatorname{tg} m\hat{\theta}}{\operatorname{tg} \hat{\theta}}\right).$$

Когда β гораздо больше γ , то

$$\varphi = \kappa \simeq 0,$$

и

$$\rho - i\sigma = -m\gamma^2/2\beta.$$

Отсюда

$$\rho = -m(\gamma^2 - \mu^2)/2\beta,$$

и

$$\sigma = -m\gamma\mu/\beta.$$

Следовательно, линейный дихроизм слоев не только приводит к появлению кругового дихроизма системы, но также вносит небольшой вклад в оптическое вращение, который противоположен по знаку вращению, обусловленному линейным двулучепреломлением. Однако этот вклад обычно пренебрежимо мал. Дальнейшее следствие данной теории — то, что σ изменяет знак, если b или u меняют знак. Это было экспериментально подтверждено Закманом и Фоссом [22].

Если β очень мало, среда ведет себя как поглощающий закрученный нематик. При промежуточных значениях β необходимо пользоваться общими выражениями (4.1.20). Параметр σ обнаруживает значительную зависимость от шага спирали и толщины образца. На практике σ обычно не измеряют непосредственно: экспериментальная процедура обычно состоит в измерении интенсивности пропущенного средой света I_R и I_L соответственно при поляризации падающего света по кругу вправо и влево (причем задается одинаковая интенсивность в падающем пучке). Затем рассчитывают величину

$$D_0 = \frac{I_R - I_L}{I_R + I_L + 2(I_R I_L)^{1/2}}.$$

Чтобы теоретически оценить D_0 , воспользуемся следующими соотношениями, которые описывают состояние поляризации

света на выходе из среды, если падающий свет поляризован по кругу вправо или влево:

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = 2^{-1/2} J_m \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \quad (\text{для света, поляризованного по кругу вправо}),$$

$$\begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \end{bmatrix} = 2^{-1/2} J_m \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} \quad (\text{для света, поляризованного по кругу влево}).$$

Тогда

$$I_R = |A_1|^2 + |A_2|^2,$$

$$I_L = |B_1|^2 + |B_2|^2.$$

На рис. 4.1.6 представлена теоретическая зависимость удельного дихроизма $D (=D_0/t, \text{ где } t \text{ — толщина образца})$ от обрат-

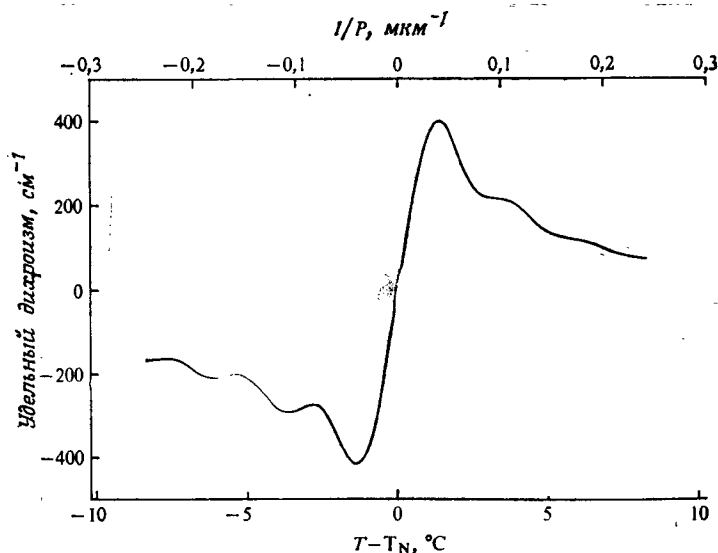


Рис. 4.1.6. Теоретическая зависимость удельного дихроизма от обратного шага спирали (или от температуры) для образца толщиной 6 мкм [24].

ного шага спирали. Расчеты проведены для смеси холестерил-хлорид — холестерилмиристан, причем использованы те же параметры, что и на рис. 4.1.2. Кроме того, считаем, что величина линейного дихроизма равна $(k_a - k_b)\rho = 10^{-4}$ при $\beta = 3 \cdot 10^{-3}$, при $T < T_N$ и что дихроизм слоя и двулучепреломление слоя с температурой убывают с одинаковой скоростью. В точке перехода в нематик D меняет знак и также обнаруживает интересные изменения с изменением толщины образца (табл. 4.1.1).

Таблица 4.1.1

**Теоретическая зависимость максимума удельного дихроизма
от толщины образца**

| Толщина образца (мкм) | Величина отрицательного максимума D (см^{-1}) | Толщина образца (мкм) | Величина отрицательного максимума D (см^{-1}) |
|--------------------------|---|--------------------------|---|
| 2 | 299,8 | 11 | 341,0 |
| 3 | 382,5 | 13 | 305,9 |
| 4 | 430,2 | 15 | 298,5 |
| 5 | 441,3 | 17 | 272,8 |
| 7 | 366,5 | 19 | 253,6 |
| 9 | 348,6 | | |

В этом отношении среда резко отличается от обычных оптически активных веществ, для которых ρ и D не зависят от толщины.

Эти предсказания качественно согласуются с экспериментами [24] (рис. 4.1.7). Слабые осцилляции, имеющиеся на теоретических кривых, в эксперименте не наблюдались, видимо, из-за небольших неоднородностей образца или малых изменений его толщины.

4.1.2. Распространение излучения вдоль оптической оси для длин волн, соизмеримых с шагом спирали: аналогия с динамической теорией Дарвина для дифракции рентгеновских лучей

Когда длина волны сопоставима с шагом спирали, оптические свойства коренным образом меняются. Прежде чем обсуждать строгую электромагнитную теорию проблемы, поучительно вначале рассмотреть ее с точки зрения теории дифракции рентгеновских лучей [9, 25]. Поскольку динамическая теория дифракции рентгеновских лучей (и ее приложения) для идеальных кристаллов в настоящее время исчерпывающим образом разработана и понята, то этот подход может быть полезным при объяснении оптического поведения холестериков, а также для нахождения новых оптических аналогий некоторых эффектов, хорошо известных в рентгеновской области. Примером такого нового явления может служить сообщение об эффекте Боррмана в холестерических веществах [26].

Кинематическая теория отражения. Теория, которую мы обсудили в разд. 4.1.1, показывает, что пока шаг спирали не слишком велик по сравнению с длиной волны, т. е. когда

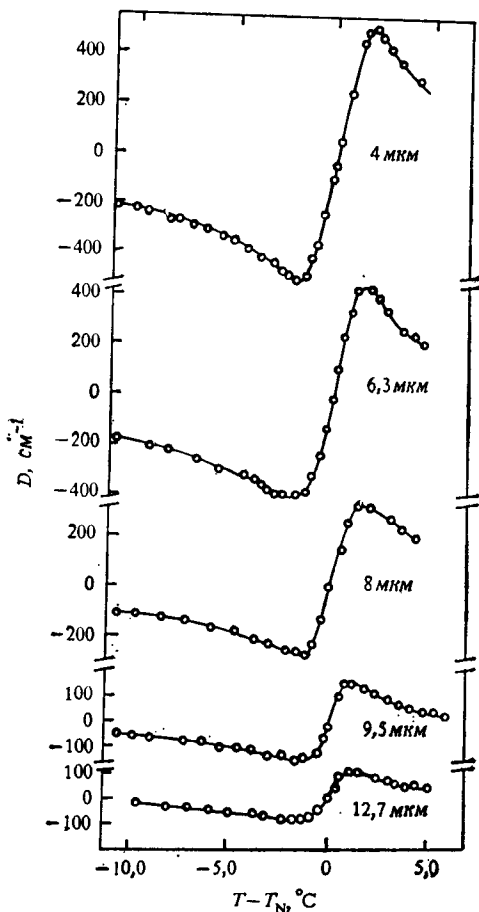


Рис. 4.1.7. Экспериментальная температурная зависимость удельного дихроизма смеси 1,64 : 1 (по весу) холестерилхлорида и холестерилмиристеата, содержащей 1,48 вес. % β -каротина для образцов толщиной 4; 6,3; 8; 9,5 и 12,7 мкм; $\lambda = 0,5$ мкм [24].

$\frac{1}{2}P\delta n \ll \lambda$ в случае распространения света вдоль оси спирали, с хорошей степенью точности жидкий кристалл можно считать чисто вращающей средой. Иными словами, волны, поляризованные по кругу вправо и влево¹⁾, распространяются без измене-

¹⁾ Поляризация по кругу вправо и влево определена с точки зрения наблюдателя, смотрящего на источник света против направления распространения волн. Если с течением времени электрический вектор вращается по часовой стрелке, это — правая круговая поляризация. Таким образом, при правой круговой поляризации в любой момент времени конец электрического вектора образует в пространстве правый винт.

ния формы, но с несколько различными скоростями. Показатели преломления для этих двух компонент соответственно будут

$$\begin{aligned} n_R &= n - [(\delta n)^2 P/8\lambda], \\ n_L &= n + [(\delta n)^2 P/8\lambda], \end{aligned}$$

а удельное вращение имеет вид

$$\rho = -\pi (\delta n)^2 P/4\lambda^2, \quad (4.1.21)$$

где $\delta n = n_a - n_b$ и $n = 1/2(n_a + n_b)$.

Теперь дадим простую интерпретацию причин, по которым при некоторых условиях отражается лишь одна из компонент, поляризованных по кругу. Пусть вдоль оси z падает поляризованный по кругу вправо свет, заданный вектором $D_0 = \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$ по отношению к осям x и y . Считаем структуру правовращающей, т. е. пусть β положительно. Чтобы рассчитать коэффициент отражения на границе $(s+1)$ - и $(s+2)$ -го слоев, разложим вектор падающего света вдоль главных осей $(s+1)$ -го слоя, которые образуют угол $(s+1)\beta$ с осями x, y . Компоненты разложения имеют вид

$$\begin{bmatrix} \xi \\ \eta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \exp[i\{(s+1)\beta - \varphi_{s+1}\}], \quad (4.1.22)$$

где

$$\varphi_{s+1} = 2\pi n_R (s+1) p/\lambda,$$

а p — толщина каждого слоя. На границе раздела колебание ξ выходит из среды с показателем преломления n_a , а колебание η выходит из среды с показателем преломления n_b . Качественно, очевидно, что, поскольку главные оси $(s+2)$ -го слоя слегка повернуты по отношению к осям $(s+1)$ -го слоя, одна из компонент (4.1.22) по выходе из $(s+1)$ -го слоя попадает в «менее плотную» среду, тогда как другая попадет в «более плотную» среду. Поэтому одна компонента отразится без изменения фазы, а другая изменит фазу на π . Таким образом, в отличие от отражения, известного для обычных диэлектриков, знак круговой поляризации после отражения остается неизменным. Применяя обычную формулу для отражения при нормальном падении на поверхность непоглощающего анизотропного кристалла, получаем компоненты отраженной волны ξ' и η' , разложенные по главным осям $(s+2)$ -го слоя, в виде

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \xi' \\ \eta' \end{bmatrix} &= -\frac{\beta \delta n}{2n} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \exp[i\{(s+1)\beta - \varphi_{s+1}\}] = \\ &= -iq \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} \exp[i\{(s+1)\beta - \varphi_{s+1}\}], \end{aligned}$$

где $q = \beta \delta n / 2n$. Здесь использовано приближение, согласно которому $\sin \beta \approx \beta$, так как β считается очень малым ($\sim 10^{-2}$ рад). При отражении в прошедший свет вносится небольшая эллиптичность, но в настоящем обсуждении мы будем этим эффектом пренебрегать. Возвращаясь снова к осям x , y , найдем, что отраженная волна по достижении поверхности жидкого кристалла будет иметь вид

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = -iq \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} \exp [i \{ (2s + 2)\beta - 2\varphi_{s+1} \}],$$

т. е. представляет собой волну, *поляризованную по кругу вправо*, распространяющуюся в направлении z . Очевидно, разность фаз между этой волной и волной, отраженной на границе между первым и вторым слоями, равна $2(s\beta - \varphi_s)$. Если $\lambda = n_R P$, имеем $2\pi n_R P / \lambda = \beta$ и $\varphi_s = s\beta$ (поскольку $m\beta = 2\pi$, где m — число слоев на один виток спирали).

Таким образом, фазовый множитель $\exp [2i(s\beta - \varphi_s)]$ становится равным единице независимо от величины s , и появляется сильный интерференционный максимум. Для левовращающейся структуры β отрицательно, и $(s\beta - \varphi_s)$ не исчезает; следовательно, волны от различных слоев будут не в фазе, и колебания будут пропущены практически без изменений.

В кинематическом приближении, т. е. если пренебречь многократными отражениями от m слоев, коэффициент отражения на один виток спирали будет равен

$$|Q| = m|q| = \pi \delta n / n. \quad (4.1.23)$$

Динамическая теория отражения. Для полного решения задачи необходимо принять во внимание эффект многократных отражений. Это можно сделать, составив разностные уравнения, весьма сходные с теми, которые были выведены Дарвином [27] в его динамической теории дифракции рентгеновских лучей. Для построения нашей теории мы будем считать жидкий кристалл состоящим из совокупности эквидистантных параллельных плоскостей, отстоящих одна от другой на расстояние P . Тем самым каждая плоскость заменяет собой m слоев, приходящихся на один виток пространственной спирали. Считаем $-iQ$ коэффициентом отражения плоскости для нормального падения света, поляризованного по кругу вправо. Если для m слоев считать справедливым кинематическое приближение, то Q задается соотношением (4.1.23). Тогда мы простым образом можем записать разностные уравнения, поскольку, как уже отмечалось выше, поляризованные по кругу волны распространяются практически без изменения формы. Тем самым можно будет непосредственно рассчитать интерференцию многократно отраженных волн друг с другом и с первичной волной.

Как и ранее, будем считать структуру правовращающей и свет падающим нормально и поляризованным по кругу вправо. Пусть T_r и S_r — комплексные амплитуды первичной и отраженной волн в точке непосредственно над r -й плоскостью, при этом самой верхней плоскости припишем порядковый номер нуль (рис. 4.1.8). Пренебрегая поглощением, можно записать разностные уравнения

$$S_r = -iQT_r + \exp(-i\varphi) S_{r+1}, \quad (4.1.24)$$

$$T_{r+1} = \exp(-i\varphi) T_r - iQ \exp(-2i\varphi) S_{r+1}, \quad (4.1.25)$$

где $\varphi = 2\pi n_R P / \lambda$. Здесь мы считаем коэффициент отражения одинаковым с обеих сторон плоскости. Заменяя r на $r-1$

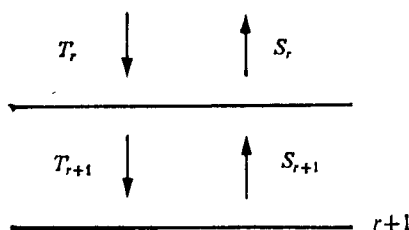


Рис. 4.1.8. Схематическое обозначение первичных (T) и отраженных (S) волн в динамической теории.

в (4.1.24) и (4.1.25), производя подстановки и упрощения, получаем

$$T_{r+1} + T_{r-1} = yT_r, \quad (4.1.26)$$

$$S_{r+1} + S_{r-1} = yS_r, \quad (4.1.27)$$

где

$$y = \exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi) + Q^2 \exp(-i\varphi). \quad (4.1.28)$$

Положим, что жидкий кристалл представляет собой пленку, состоящую из ν плоскостей. Положив $S_\nu = 0$, из (4.1.27) имеем

$$S_{\nu-2} = yS_{\nu-1},$$

$$S_{\nu-3} = yS_{\nu-2} - S_{\nu-1} = (y^2 - 1) S_{\nu-1},$$

$$S_{\nu-4} = (y^3 - 2y) S_{\nu-1} \text{ и т. д.},$$

причем

$$\begin{aligned} S_0 &= \left(y^{\nu-1} - \frac{\nu-2}{1!} y^{\nu-3} + \frac{(\nu-4)(\nu-3)}{2!} y^{\nu-5} - \dots \right) S_{\nu-1} = \\ &= f_\nu(y) S_{\nu-1}. \end{aligned} \quad (4.1.29)$$

Аналогично из (4.1.25), (4.1.26) и (4.1.28), получаем

$$\begin{aligned} T_{v-1} &= \exp(i\varphi) T_v, \\ T_{v-2} &= (y \exp(i\varphi) - 1) T_v, \\ T_{v-3} &= [(y^2 - 1) \exp(i\varphi) - y] T_v \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

и

$$T_0 = (f_v(y) \exp(i\varphi) - f_{v-1}(y)) T_v. \quad (4.1.30)$$

Так как из (4.1.24) следует

$$S_{v-1} = iQT_{v-1} = -iQ \exp(i\varphi) T_v,$$

то отношение амплитуд отраженной и падающей волн равно

$$\frac{S_0}{T_0} = -\frac{iQf_v(y) \exp(i\varphi)}{f_v(y) \exp(i\varphi) - f_{v-1}(y)}. \quad (4.1.31)$$

Ищем решение в виде

$$T_{r+1} = xT_r, \quad (4.1.32)$$

где x не зависит от r . Тем самым x должно удовлетворять уравнению

$$x + (1/x) = y = \exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi) + Q^2 \exp(-i\varphi).$$

Мы видели, что условие отражения имеет вид $n_R P = \lambda_0$ или $\varphi_0 = 2\pi$. Соответственно можно записать

$$\varphi = 2\pi\lambda_0/\lambda = \varphi_0 + e,$$

где

$$e = -2\pi(\lambda - \lambda_0)/\lambda,$$

причем эта величина мала в окрестности области поглощения. Поэтому

$$x + (1/x) = \exp(ie) + \exp(-ie) + Q^2 \exp(-ie). \quad (4.1.33)$$

Отсюда следует, что в окрестности области поглощения можно положить

$$x = \exp(-\xi) \exp(-i\varphi_0) = \exp(-\xi), \quad (4.1.34)$$

где ξ мало и может быть комплексным. Из (4.1.33) и (4.1.34) имеем

$$\xi = \pm (Q^2 - e^2)^{1/2}.$$

Если

$$y = \exp(\xi) + \exp(-\xi) = 2 \operatorname{ch} \xi,$$

ряд в (4.1.29) выражается в виде [28]:

$$f(y) = \frac{\operatorname{sh} v \xi}{\operatorname{sh} \xi}. \quad (4.1.35)$$

Подставляя его в (4.1.31) и упрощая, получаем

$$\frac{S_0}{T_0} \simeq \frac{-iQ \exp(ie)}{ie + \xi \operatorname{cth} v \xi} \quad (4.1.36)$$

или

$$\mathcal{R} = \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 = \frac{Q^2}{e^2 + \xi^2 \operatorname{cth}^2 v \xi}.$$

Для полупространства $v = \infty$ в (4.1.36) и

$$\frac{S_0}{T_0} = - \frac{Q}{e \pm i(Q^2 - e^2)^{1/2}}. \quad (4.1.37)$$

Если $-Q < e < Q$, ξ действительно, и

$$\mathcal{R} = \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 = 1.$$

Отражение в этом диапазоне полное. Спектральная ширина области полного отражения, таким образом, $\Delta\lambda = Q\lambda_0/\pi$. Пользуясь (4.1.23), имеем

$$\Delta\lambda = P\delta n, \quad (4.1.38)$$

Этот результат впервые был получен де Ври [3]. Вне этого диапазона отражение быстро уменьшается по обе стороны от него. Если $\lambda > \lambda_0$, то e отрицательно, и поэтому в знаменателе (4.1.37) следует брать знак минус перед квадратным корнем, поскольку \mathcal{R} не может быть больше единицы; если $\lambda < \lambda_0$, следует брать знак плюс.

На рис. 4.1.9 представлены кривые зависимости \mathcal{R} от длины волны. Для полубесконечной среды (полупространства) получается хорошо известная из динамической теории кривая с плоским максимумом, тогда как для тонкой пленки получается главный максимум и дополнительные полосы. Эти полосы довольно трудно наблюдать, так как малейшая неоднородность образца и малые отклонения его толщины приводят к их исчезновению. Однако тщательно поставленные эксперименты Дреера, Мейера и Заупе [29] подтвердили их существование (рис. 4.1.10).

Первичная экстинкция и аномальная вращательная дисперсия. Если пренебречь отражениями, то оптическое вращение на длине P жидкого кристалла будет $1/2(\varphi_R - \varphi_L)$ и удельное вращение определено соотношением (4.1.21). Вблизи области отражения, согласно динамической теории, компонента, поляризованная по кругу вправо, испытывает аномальную фазовую задержку и при определенных условиях ослабление при распространении в среде. С другой стороны, поляризованный по кругу влево свет всюду обнаруживает нормальное поведение, и, как следствие, вращательная дисперсия вблизи области отражения аномальная.

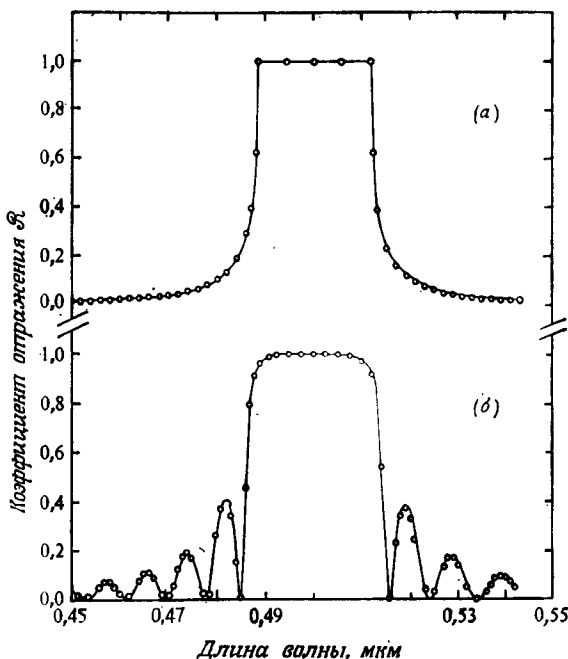


Рис. 4.1.9. Зависимость коэффициента отражения света \mathcal{R} при нормальном падении от длины волны для непоглощающего холестерика: *a* — полубесконечная среда; *b* — пленка толщиной $25P$, где P — шаг спирали. Кривые рассчитаны по динамической теории; кружки представляют собой значения, рассчитанные по точной теории (разд. 4.1.3) в предположении, что внешняя для холестерика среда (например, стекло) имеет показатель преломления 1,5. Параметры, использованные в расчете: $n = 1,5$; $\delta n = 0,07$; $\lambda_0 = nP = 0,5$ мкм [25].

1. Рассмотрим вначале случай полупространства. В соответствии с (4.1.32) амплитуда волны с правой круговой поляризацией при распространении от одной плоскости к другой задается в виде

$$T_{r+1} = xT_r,$$

где

$$x = \exp(-\xi) \exp(-i\varphi_0),$$

$$\xi = \pm (Q^2 - e^2)^{1/2},$$

$$\varphi_0 = \varphi_R - e = 2\pi.$$

Внутри области полного отражения ξ — действительная величина, и волна сильно ослаблена. В теории дифракции рентгеновских лучей это явление называют *первичной экстинкцией* Длина экстинкции, т. е. расстояние, на котором амплитуда па-

дающей волны уменьшается до $1/e$ первоначального значения, равна P/Q в центре полосы отражения.

Вне области полного отражения ξ — мнимая величина, и первичная экстинкция исчезающе мала. На рис. 4.1.11 представлена зависимость волновых векторов $K_R (= 2\pi n_R/\lambda)$ и $K_L (= 2\pi n_L/\lambda)$ от длины волны соответственно для света с правой и левой круговой поляризацией. В действительной части

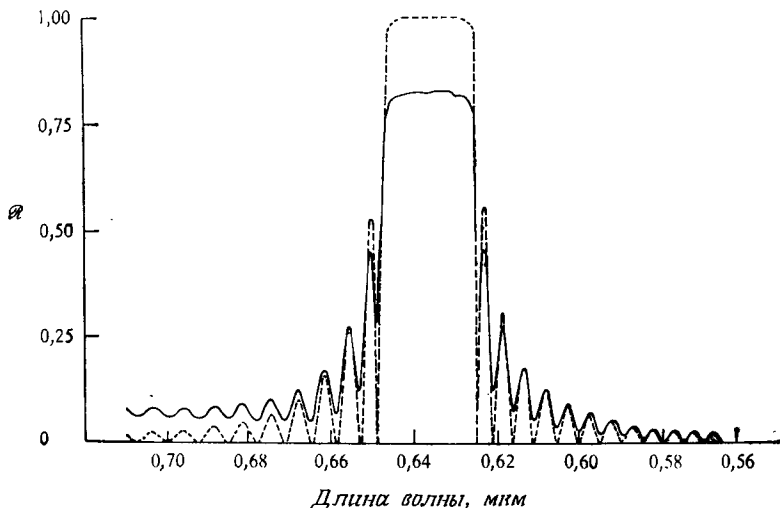


Рис. 4.1.10. Спектр отражения от однодоменной холестерической пленки при нормальном падении. Сплошная линия — экспериментальный спектр для смеси 21:15:6 (по весу) холестерилнонаоата, холестерилхлорида и холестерил-ацетата при 24°C (интенсивность в произвольных единицах). Штриховая линия — спектр, рассчитанный по точной теории; толщина пленки равна 21 мкм; шаг спирали — 0,4273 мкм (Дреер, Мейер и Заупе [29]).

K_R обнаруживается щель в полосе отражения, аналогично известной из физики твердого тела запрещенной зоне в энергетическом спектре. При этом мнимая часть в этой области быстро растет.

Если $e^2 > Q^2$, $\xi = i(e^2 - Q^2)^{1/2}$ и может стать как положительной, так и отрицательной величиной. Очевидно, оптическое вращение на шаг спирали выражается в виде

$$\frac{1}{2} [(e^2 - Q^2)^{1/2} + \varphi_0 - \varphi_1] = \frac{1}{2} (\varphi_R - \varphi_L) - \frac{1}{2} e \left[1 - \left(1 - \frac{Q^2}{e^2} \right)^{1/2} \right],$$

и, следовательно, удельное вращение в радианах на единицу длины равно

$$\rho = - \frac{\pi (\delta n)^2 P}{4\lambda^2} + \frac{\pi (\lambda - \lambda_0)}{P} \left[1 - \left(1 - \frac{Q^2}{e^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (4.1.39)$$

Когда $Q^2 > e^2$, т. е. внутри области полного отражения, ρ , задаваемое соотношением (4.1.39), становится комплексным. Это показывает, что среда теперь обладает круговым дихроиз-

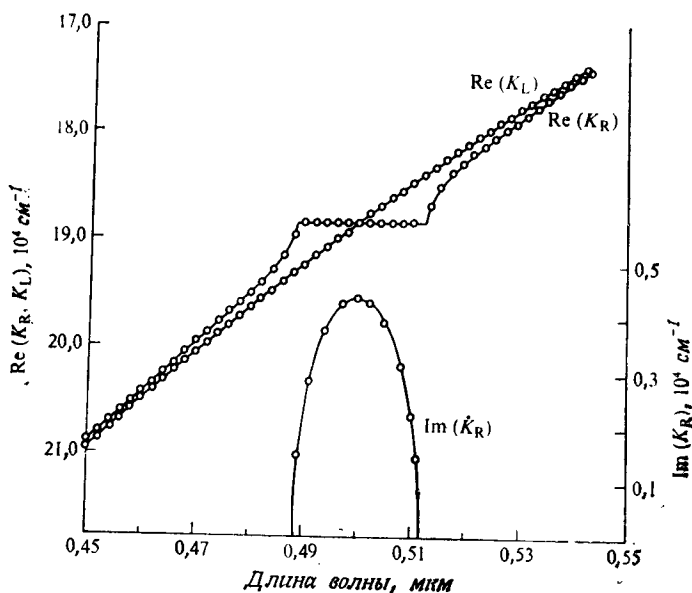


Рис. 4.1.11. Волновые векторы K_R и K_L нормальных волн как функция длины волны в полубесконечной непоглощающей среде. Кривые построены по результатам динамической теории; кружки — значения, рассчитанные на основе точной теории. Значения n , δn и λ_0 те же, что и на рис. 4.1.9. [25].

мом. Действительная часть, которая представляет собой удельное вращение, равна

$$\rho = -\frac{\pi(\delta n)^2 P}{4\lambda^2} + \frac{\pi(\lambda - \lambda_0)}{P\lambda}. \quad (4.1.40)$$

2. Для тонкой пленки из (4.1.30) и (4.1.35) имеем

$$\frac{T_V}{T_0} = \left[\exp(i\epsilon) \frac{\text{sh } v\xi}{\text{sh } \xi} - \frac{\text{sh } (v-1)\xi}{\text{sh } \xi} \right]^{-1} \approx \frac{\xi \text{csch } v\xi}{ie + \xi \text{cth } v\xi} \quad (4.1.41)$$

и

$$\left| \frac{T_V}{T_0} \right|^2 + \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 = 1.$$

Следовательно, периодические осцилляции интенсивности, появляющиеся на кривой отражения, должны быть видимы как в прошедшем свете, так и при наблюдении кругового дихро-

изма. Уравнение (4.1.41) можно записать в виде

$$\frac{T_\nu}{T_0} = A \exp[-i\nu(\varphi_0 + \psi)].$$

где

$$\operatorname{tg} \nu\psi = \frac{e}{\xi \operatorname{cth} \nu\xi}.$$

Тем самым оптическое вращение, приходящееся на толщину P , равно

$$\frac{1}{2}(\varphi_0 + \psi - \varphi_L) = \frac{1}{2}[(\varphi_R - \varphi_L) + (\psi - e)].$$

и

$$\rho = -\frac{\pi(\delta n)^2 P}{4\lambda^2} + \frac{\psi - e}{2P}.$$

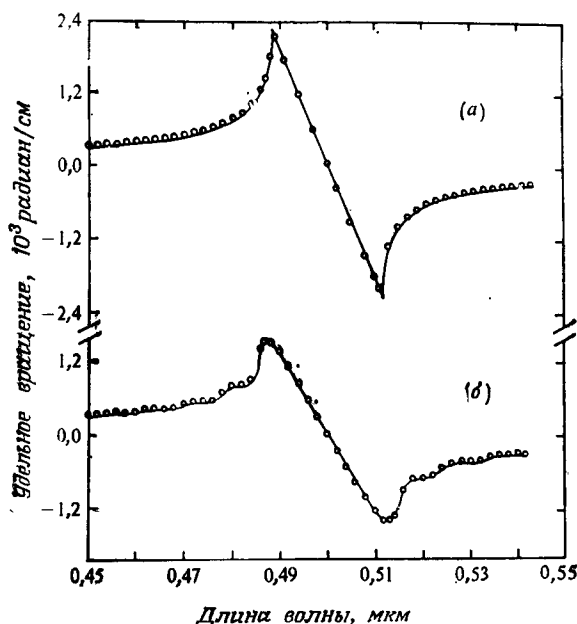


Рис. 4.1.12. Зависимость удельного вращения от длины волны для непоглощающего холестерика: *a* — полубесконечная среда; *b* — пленка толщиной $25P$. Кривые построены по данным динамической теории; кружки — значения, рассчитанные по точной теории. Значения n , δn и λ_0 те же, что и на рис. 4.1.9. [25].

Теоретическая зависимость ρ от λ показана на рис. 4.1.12. Как уже было отмечено в разд. 4.1.1 (см. рис. 4.1.3), удельное вращение холестерического жидкого кристалла в отличие от обычных оптически активных веществ есть функция толщины образца. Результаты сравнительно недавних исследований [30],

оптического вращения во всей области полосы отражения для тонких пленок представлены на рис. 4.1.13. Осцилляции, присутствующие на теоретической кривой для ρ , оказываются полностью размытыми, видимо, вследствие неоднородностей в образце, но общий ход кривой согласуется с теорией. Кроме того, видны дополнительные максимумы для кругового дихроизма, что также следует ожидать на основе теории.

Поглощающие системы: эффект Боррмана. Эффект Боррмана состоит в аномальном возрастании интенсивности пропускания рентгеновских лучей при исследовании отражения

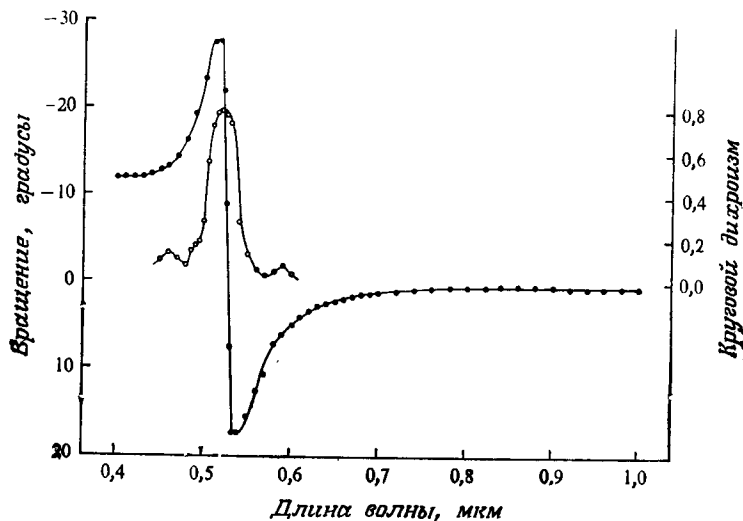


Рис. 4.1.13. Экспериментальные данные по круговому дихроизму (светлые кружки) и дисперсии оптического вращения (черные кружки) для холестерилцианамата при 177°C. Толщина образца ~ 3 мкм [30].

кристалла в режиме Брэгга [31]. В поглощающей холестерической среде аналогичный оптический эффект был предсказан и нашел экспериментальное подтверждение [26, 32]. Происхождение этого эффекта можно легко понять, если распространить динамическую теорию на случай поглощения. Однако в противоположность рентгеновским лучам в оптическом диапазоне поляризация волны и линейный дихроизм играют существенную роль.

Положим, что двулучепреломляющие слои также обладают линейным дихроизмом и главные оси линейного двулучепреломления и линейного дихроизма одни и те же. Все уравнения, полученные для непоглощающей среды, хорошо выполняются в этом случае, за исключением того, что Q , φ_R , φ_L и т. д. сле-

дует заменить на соответствующие комплексные величины:

$$\begin{aligned}\widehat{Q} &= \pi \delta \hat{n} / \hat{n}, \\ \widehat{\Phi}_R &= \frac{2\pi \hat{n}_R}{\lambda} P = \frac{2\pi \hat{n} P}{\lambda} - \frac{\pi (\delta \hat{n})^2 P^2}{4\lambda^2}, \\ \widehat{\Phi}_L &= \frac{2\pi \hat{n}_L P}{\lambda} = -\frac{2\pi \hat{n} P}{\lambda} + \frac{\pi (\delta \hat{n})^2 P^2}{4\lambda^2},\end{aligned}$$

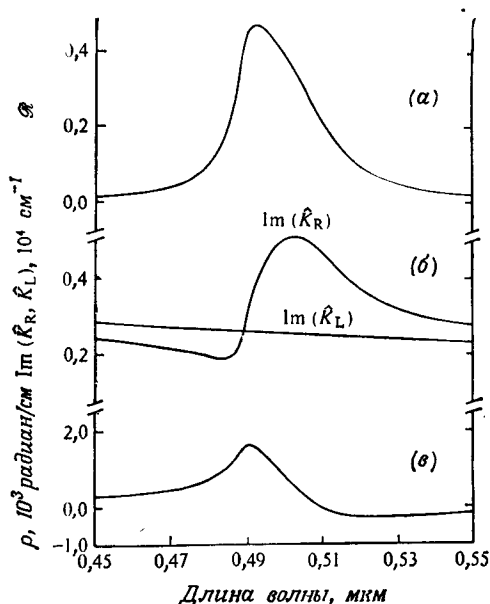


Рис. 4.1.14. *a* — коэффициент отражения \mathcal{R} при нормальном падении, *b* — мнимые части K_R и K_L , *c* — удельное вращение ρ (действительная часть $\widehat{\rho}$) в зависимости от длины волны для поглощающей полубесконечной среды, рассчитанные на основе динамической теории. $\kappa = 0,02$; $\delta\kappa = 0,028$, а другие параметры те же, что и на рис. 4.1.9 [25].

$$\begin{aligned}\hat{\varepsilon} &= \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{n}_R P - \lambda), \quad \hat{\xi} = \pm (\widehat{Q}^2 - \hat{\varepsilon}^2)^{1/2}, \\ \widehat{K}_R &= 2\pi \hat{n}_R / \lambda, \quad \widehat{K}_L = 2\pi \hat{n}_L / \lambda \text{ и т. д.},\end{aligned}$$

причем

$$\begin{aligned}\delta \hat{n} &= \hat{n}_a - \hat{n}_b, \quad \hat{n} = \frac{1}{2} (\hat{n}_a + \hat{n}_b), \\ \hat{n}_a &= n_a - i\kappa_a, \quad \hat{n}_b = n_b - i\kappa_b,\end{aligned}$$

где κ_a , κ_b — главные коэффициенты поглощения. На рис. 4.1.14 показана зависимость коэффициента отражения \mathcal{R} и зависимость действительной части $\widehat{\rho}$ и мнимых частей K_R и K_L от

длины волны. Здесь δn , n и P считаются такими же, как и для непоглощающей среды (см. рис. 4.1.12), а кроме того, предполагается, что $\kappa = \frac{1}{2}(\kappa_a + \kappa_b) = 0,02$ и $\delta\kappa = \kappa_a - \kappa_b = 0,028$. Интересно, что со стороны коротких длин волн $\text{Im}(K_R)$ меньше, чем $\text{Im}(K_L)$, т. е. компонента, поляризованная по кругу вправо, ослабляется меньше, чем поляризованная по кругу влево, тогда как со стороны длинных волн наблюдается обратный эффект. Чтобы можно было наблюдать этот эффект, необходимо применять тонкие пленки.

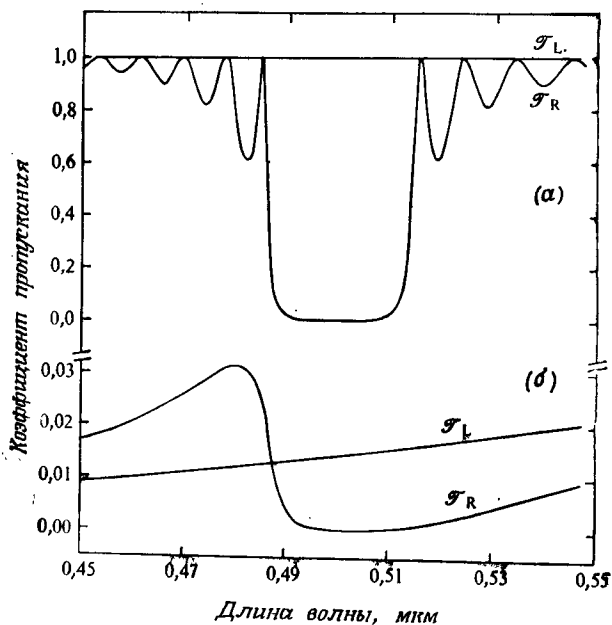


Рис. 4.1.15. Коэффициенты пропускания \mathcal{T}_R и \mathcal{T}_L для право- и левополяризованных волн, рассчитанные для пленки толщиной $25P$. *a* — непоглощающая пленка; *b* — поглощающая пленка. Параметры те же, что на рис. 4.1.14. Увеличение пропускания правополяризованной компоненты в случае *b* — аналогично эффекту Боррмана [25].

Для поглощающей пленки толщиной νP получим

$$\mathcal{T}_R = \left| \frac{T_\nu}{T_0} \right|^2 = \left| \frac{\frac{1}{2} \operatorname{csch} \nu \frac{\hat{\epsilon}}{2}}{i\delta + \frac{1}{2} \operatorname{cth} \nu \frac{\hat{\epsilon}}{2}} \right|^2,$$

$$\mathcal{T}_L = \left| \exp(-i\nu\hat{\phi}_L) \right|^2.$$

Теоретическая зависимость \mathcal{T}_R и \mathcal{T}_L от λ представлена на рис. 4.1.15 как для непоглощающей, так и для поглощающей пленки. Если структура правовращающая, то отражается волна

с правой круговой поляризацией и, следовательно, в непоглощающей пленке ($\kappa = \delta\kappa = 0$) \mathcal{F}_R всегда меньше \mathcal{F}_L . С другой стороны, при наличии поглощения \mathcal{F}_R увеличивается в области с коротковолновой стороны от полосы отражения; это — аналог

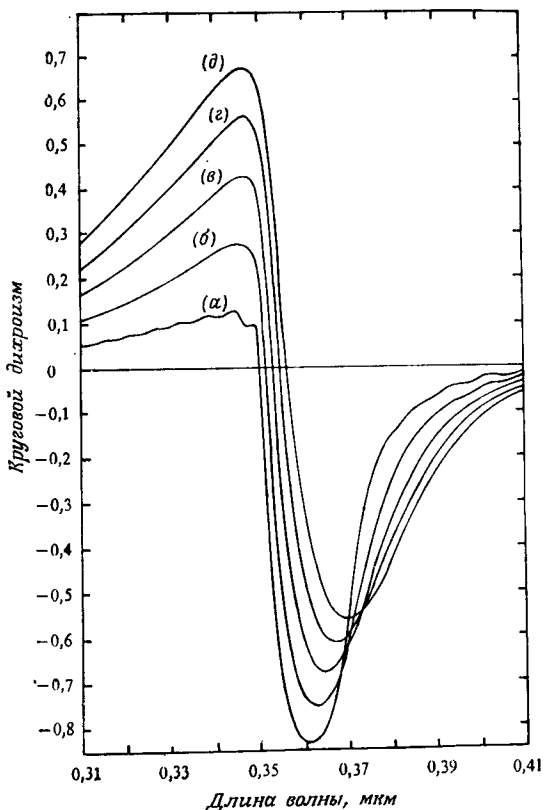


Рис. 4.1.16. Зависимость кругового дихроизма от длины волны, рассчитанная для различных κ и $\delta\kappa$. Толщина образца $25P$, $n = 1,5$; $\delta n = 0,007$, а $\lambda_0 = 0,36$ мкм. Коэффициенты поглощения представляются гауссовой кривой с максимумом при $0,36$ мкм и полушириной $0,06$ мкм. Максимальные значения κ и $\delta\kappa$ соответственно следующие: а) $0,0125$, $0,0157$; б) $0,0250$, $0,0314$; в) $0,0375$, $0,0471$; г) $0,0500$, $0,0628$; д) $0,0625$, $0,0785$ [32].

эффекта Боррмана. Более убедительно это явление заметно на кривых кругового дихроизма (рис. 4.1.16). Можно показать, что \mathcal{F}_L обнаружит аномальное возрастание для левовращающей структуры (т. е. отрицательного β), а также, что максимум пропускания окажется со стороны больших длин волн от полосы поглощения, если $\delta\kappa$ отрицательно.

Эксперименты проводились на холестерилнонаноате, в котором были растворены малые количества ПАА или *n*-*n*-метоксибензилиден-*n*-фенилазоанилина [26, 32]. Температура системы

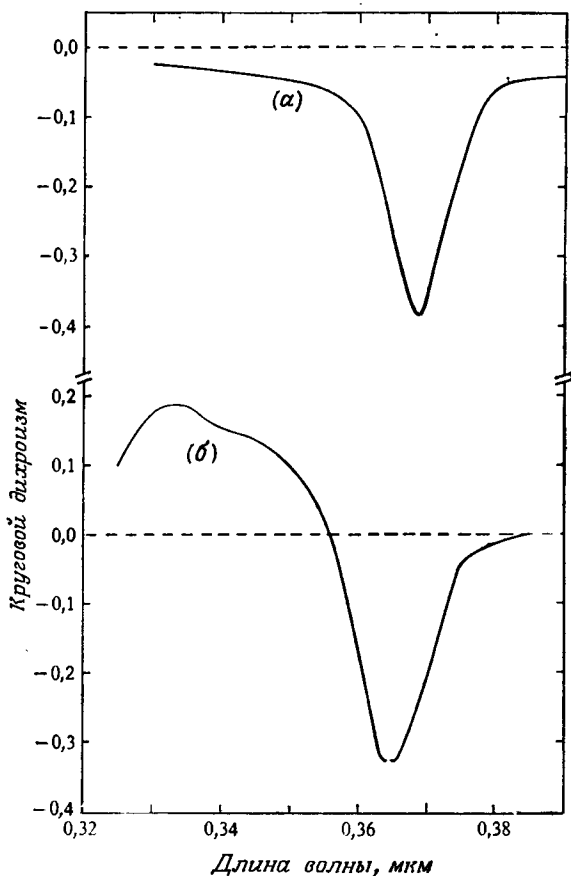


Рис. 4.1.17. Экспериментальные кривые кругового дихроизма в зависимости от длины волны: а) чистый холестерилнонаноат (ХН); б) ХН + 0,98% ПАА (по весу). Толщина образцов в обоих случаях равна 6,5 мкм [32].

была подобрана так, что полоса отражения перекрывалась с полосой поглощения молекулы растворенного вещества, обладавшей сильным линейным дихроизмом. В этих условиях круговой дихроизм обладает особенностями, предсказанными теорией (рис. 4.1.17).

4.1.3. Точное решение волнового уравнения для случая распространения излучения вдоль оптической оси: модель Могена — Озеена — де Ври

Рассмотрим теперь точное решение волнового уравнения для распространения вдоль оптической оси. Полное изложение теории содержится в работах Могена [1], Озеена [2] и де Ври [3], и затем было представлено в различных вариантах другими авторами [33—36]. Обсудим элегантную трактовку теории, недавно предложенную Кацем [33] и Нитьянандой [34].

Представим диэлектрический тензор «звинчивающимся эллипсоидом», главная ось которого Oz всегда параллельна z , тогда как концы двух других главных осей Oa и Ob (с главными компонентами ϵ_a и ϵ_b тензора ϵ) описывают пространственную спираль, поворачиваясь на угол $q = 2\pi/P$ на единицу длины вдоль оси z . Если Oa , Ob откладываются вдоль направлений x и y от начала координат, то тензор ϵ в любой точке оси z может быть выражен по отношению к x и y в форме

$$\begin{aligned} \epsilon &= \begin{bmatrix} \cos qz & -\sin qz \\ \sin qz & \cos qz \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_a & 0 \\ 0 & \epsilon_b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos qz & \sin qz \\ -\sin qz & \cos qz \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} \epsilon + \alpha \cos 2qz & \alpha \sin 2qz \\ \alpha \sin 2qz & \epsilon - \alpha \cos 2qz \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (4.1.42)$$

где

$$\epsilon_a = n_a^2, \quad \epsilon_b = n_b^2, \quad \epsilon = \frac{1}{2}(\epsilon_a + \epsilon_b),$$

$$\alpha = \frac{1}{2}(\epsilon_a - \epsilon_b) = \frac{1}{2}(n_a + n_b)(n_a - n_b) = n\delta n.$$

Волновое уравнение для распространения вдоль оси z имеет вид

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \mathbf{E}. \quad (4.1.43)$$

Введем новые переменные

$$E' = 2^{-1/2}(E_x + iE_y),$$

$$E'' = 2^{-1/2}(E_x - iE_y).$$

При распространении вдоль оси $+z$ величина E' относится к волне с правой, а E'' к волне с левой круговой поляризацией, при распространении вдоль оси $-z$ наоборот. Подставляя их

в (4.1.43), получаем

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E'}{\partial z^2} \\ \frac{\partial^2 E''}{\partial z^2} \end{bmatrix} = -\frac{\omega^2}{c^2} \begin{bmatrix} \varepsilon & \alpha \exp(2iqz) \\ \alpha \exp(-2iqz) & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E' \\ E'' \end{bmatrix}. \quad (4.1.44)$$

Решение (4.1.44) имеет вид

$$u = \begin{bmatrix} A' \exp[i(k+q)z] \\ A'' \exp[i(k-q)z] \end{bmatrix} \quad (4.1.45)$$

и представляет собой суперпозицию двух волн с противоположной круговой поляризацией, волновые векторы которых различаются на $2q$. Легко показать, что при подстановке в (4.1.44) $k+q$ -я компонента (4.1.45) испытывает сдвиг волнового вектора на $2q$ и превращается в $k-q$ -волну, и наоборот, так что вместе эти две компоненты образуют замкнутую систему. Уравнение (4.1.45) тем самым представляет собой истинную нормальную волну, которая может удовлетворить (4.1.44) при подходящем выборе A' и A'' . Из (4.1.44) и (4.1.45) имеем

$$\begin{bmatrix} (k+q)^2 - K_m^2 & -\alpha K^2 \\ -\alpha K^2 & (k-q)^2 - K_m^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A' \\ A'' \end{bmatrix} = 0, \quad (4.1.46)$$

где $K = 2\pi/\lambda$ и $K_m = 2\pi n/\lambda$, а λ — длина волны света в вакууме. Условие для (4.1.46), которое приводит к ненулевым решениям для A' и A'' , имеет вид

$$[(k+q)^2 - K_m^2][(k-q)^2 - K_m^2] - \alpha^2 K^4 = 0;$$

корни его

$$k_2, k_1 = [(K_m^2 + q^2) \pm (4K_m^2 q^2 + \alpha^2 K^4)^{1/2}]^{1/2}. \quad (4.1.47)$$

Решения, соответствующие k_1 и k_2 , имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{A'}{A''} &= \frac{\alpha K^2}{(k_1 + q)^2 - K_m^2}, \\ \frac{A'}{A''} &= \frac{\alpha K^2}{(k_2 - q)^2 - K_m^2}. \end{aligned} \quad (4.1.48)$$

Если α мало, (4.1.47) и (4.1.48) дают для решения k_2 $A'/A'' \sim \sim \alpha$, а для решения k_1 $A''/A' \sim \alpha$. Иными словами, каждая нормальная волна состоит из двух противоположно поляризованных по кругу компонент, причем одна из компонент обычно преобладает. Смешение этих двух компонент, волновые векторы которых различаются на $2q$, есть следствие отражения по за-

кону Брэгга. Уравнение (4.1.45) удобно записать в форме

$$\mathbf{u}_1 = \begin{bmatrix} \exp(iK_1 z) \\ d \exp i(K_1 - 2q) z \end{bmatrix}, \quad (4.1.49)$$

$$\mathbf{u}_2 = \begin{bmatrix} f \exp i(K_2 + 2q) z \\ \exp(iK_2 z) \end{bmatrix}, \quad (4.1.50)$$

где

$$K_1 = k_1 + q = q + [K_m^2 + q^2 - (4K_m^2 q^2 + \alpha^2 K^4)^{1/2}]^{1/2}, \quad (4.1.51)$$

$$K_2 = k_2 - q = -q + [K_m^2 + q^2 + (4K_m^2 q^2 + \alpha^2 K^4)^{1/2}]^{1/2}, \quad (4.1.52)$$

$$d = \frac{K_1^2 - K_m^2}{\alpha K^2}, \quad (4.1.53)$$

$$f = \frac{K_2^2 - K_m^2}{\alpha K^2}.$$

Тот факт, что волновые векторы K_1 и K_2 различны, и есть причина оптической активности среды, причем оптическое вращение на единицу длины оказывается равным $\rho = 1/2(K_1 - K_2)$. Однако, как уже подчеркивалось в предыдущих разделах, это явление не идентично естественной оптической активности, поскольку нормальные волны не чисто круговые.

Уравнение де Ври. Если теперь мы будем считать, что $(K_1 - K_2)/q \ll 1$ или что вращение на шаг спирали мало по сравнению с π (что, безусловно, справедливо для большинства холестериков), то получим

$$\rho = \frac{1}{2}(K_1 - K_2) = -\frac{x - (x^2 - \alpha^2 K^4)^{1/2}}{4q},$$

где $x = K_m^2 - q^2$.

Если $x^2 < \alpha^2 K^4$, то ρ становится комплексной величиной. Действительная часть дает удельное вращение, а мнимая — круговой дихроизм. Модель не содержит никакого диссипативного механизма, и, следовательно, мнимая часть ρ связана с отражением одной из компонент. Центр полосы поглощения лежит при $x = 0$, т. е. при $K_m = q$ или $\lambda_0 = nP$, где λ_0 — длина волны света в вакууме. Область отражения простирается от $x = +\alpha K^2$ до $x = -\alpha K^2$, т. е. от $+q^2(\delta n/n)$ до $-q^2(\delta n/n)$. Поскольку

$$\delta x = \delta(K_m)^2 = 2K_m(\delta K_m) \simeq 2q(\delta K_m),$$

спектральная ширина области полного отражения дается уравнением

$$\Delta\lambda = P\delta n, \quad (4.1.54)$$

как было впервые показано де Ври [3] [см. (4.1.38)].

Если $x^2 \gg \alpha^2 K^4$ (что несправедливо вблизи или внутри полосы отражения), то

$$\rho = -\frac{\alpha^2 K^4}{8qx} = -\frac{\pi (\delta n)^2 P}{4\lambda^2 [1 - (\lambda^2/\lambda_0^2)]}. \quad (4.1.55)$$

Это соотношение известно как *уравнение де Ври*. Знак удельного вращения меняется при переходе через полосу отражения (λ_0). Если $\lambda \ll \lambda_0$, (4.1.55) переходит в (4.1.21), а если $\lambda \gg \lambda_0$, ρ асимптотически стремится к нулю. Такое поведение системы по обе стороны от полосы отражения было подтверждено экспериментально [30] (рис. 4.1.13).

Тонкие пленки. Нитьянанда и Кини [37] применили эту теорию, чтобы получить точные решения для отражения и пропускания плоскопараллельной пленкой, по обе стороны граничащей с изотропной средой. В их интерпретации учитывается вклад отражения от границы раздела холестерик — изотропная фаза. В общем, каков бы ни был тип круговой поляризации при нормальном падении света, отраженная и прошедшая волны состоят из волн с обеими круговыми поляризациями. Для полного описания задачи необходимо ввести четыре коэффициента: два для отражения и два для пропускания; а решение состоит в согласовании входящей и отраженной волн по одну сторону от слоя образца с четырьмя волнами внутри слоя (две в прямом направлении и две в обратном) и с прошедшей волной по другую сторону образца. Обобщение теории на случай поглощающей среды приводит к теории эффекта Боррмана [26].

Некоторые расчеты для полубесконечной среды и для тонкой пленки представлены на рис. 4.1.9, 4.1.11 и 4.1.12. В этих расчетах изотропной среде вне жидкого кристалла приписывается показатель преломления, равный $n = 1/2(n_a + n_b)$, и это исключает вклад от обычного коэффициента отражения по Френелю на границе раздела холестерик — изотропная жидкость. Из этих графиков видно, что результаты точной теории лишь незначительно отличаются от результатов динамической модели, а это означает, что последняя, видимо, достаточно точна для большинства практических расчетов. Однако простой формулировке динамической модели, представленной в разд. 4.12, все же присущи некоторые внутренние ограничения: 1) она справедлива только для целочисленных значений отношения шага спирали к толщине слоя; 2) она развита для малых e ($= -2\pi(\lambda - \lambda_0)/\lambda$), и поэтому не точна для длин волн вдали от полосы отражения и 3) она неприменима, когда толщина пленки очень мала, или если длина экстинкции порядка шага спирали. Эти ограничения в первую очередь обусловлены тем, что кинематическое приближение было применено к случаю отражения от m слоев на виток спирали. Теперь мы по-

кажем, что если учесть также многократные отражения внутри m слоев, то простые разностные уравнения переходят в матричные разностные уравнения и соответствующие решения оказываются полностью эквивалентными результатам применения к задаче строгой электромагнитной теории. Этот вывод был сделан в работах Жоли [35] и Нитьянанды [34, 38]. Рассмотрим последнюю работу [38], где подход более прост.

4.1.4. Эквивалентность континуальной и динамической теорий

Вернемся к модели, обсуждавшейся в разд. 4.1.1, а именно к закрученной стопке тонких двулучепреломляющих слоев. Главные значения показателя преломления для каждого слоя равны n_a и n_b , а угол поворота каждого последующего слоя равен β . Пусть r_a , t_a , r_b и t_b — коэффициенты отражения и пропускания одного слоя для света, линейно-поляризованного вдоль главной оси, при нормальном падении. Для поляризации вдоль оси a получим

$$r_a = -\frac{(n_a^2 - 1)(1 - \tau_a^2)}{(n_a + 1)^2 - (n_a - 1)^2 \tau_a^2},$$

$$t_a = \frac{4n_a \tau_a}{(n_a + 1)^2 - (n_a - 1)^2 \tau_a^2},$$

где $\tau_a = \exp(in_a K p)$, K — волновой вектор в вакууме и p — толщина слоя [39]. Точно такие же выражения могут быть записаны для другой поляризации.

Будем считать I_s и \mathcal{I}_s амплитудами волн, падающих на слой s соответственно в направлениях $+z$ и $-z$; аналогично E_s и \mathcal{E}_s — амплитуды волн, выходящих из слоя s соответственно в направлениях $+z$ и $-z$ (рис. 4.1.18). Тогда для слоя s имеем

$$\begin{aligned} E_s^a &= t_a I_s^a + r_a \mathcal{I}_s^a, \\ E_s^b &= t_b I_s^b + r_b \mathcal{I}_s^b, \\ \mathcal{E}_s^a &= r_a I_s^a + t_a \mathcal{I}_s^a, \\ \mathcal{E}_s^b &= r_b I_s^b + t_b \mathcal{I}_s^b. \end{aligned} \tag{4.1.56}$$

Можно скомбинировать друг с другом первые два уравнения системы (4.1.56) и переписать в виде

$$\begin{bmatrix} E_s^a \\ E_s^b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_a & 0 \\ 0 & t_b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_s^a \\ I_s^b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} r_a & 0 \\ 0 & r_b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{I}_s^a \\ \mathcal{I}_s^b \end{bmatrix}.$$

Вторую пару уравнений можно преобразовать аналогичным образом. Однако далее мы будем записывать их в следующей форме:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s &= \mathbf{t} \mathbf{I}_s + \mathbf{r} \mathcal{I}_s, \\ \mathcal{E}_s &= \mathbf{r} \mathbf{I}_s + \mathbf{t} \mathcal{I}_s, \end{aligned} \quad (4.1.57)$$

понимая под \mathbf{E} , \mathbf{I} , \mathcal{E} и \mathcal{I} векторы в виде столбцов и считая \mathbf{r} и \mathbf{t} квадратными диагональными матрицами 2×2 .

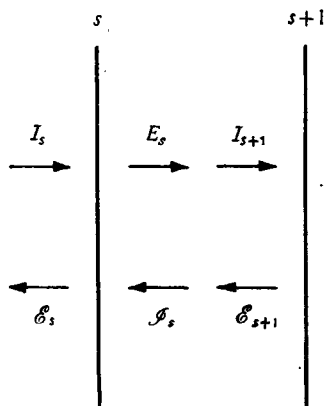


Рис. 4.1.18. Схематическое обозначение падающих и отраженных волн. I_s и \mathcal{I}_s — амплитуды волн, падающих на s -й слой соответственно в положительном и отрицательном направлениях; E_s и \mathcal{E}_s — амплитуды волн, выходящих из слоя s в этих двух направлениях.

Далее, волна E_s , выходящая из s -го слоя в направлении $+z$, физически тождественна волне I_{s+1} , падающей на слой $s+1$, но уравнения (4.1.57) будут применимы к $(s+1)$ -му слою, только если волна I_{s+1} будет отнесена к его собственным главным осям, которые повернуты на угол β по отношению к s -му слою. Следовательно, запишем

$$\mathbf{I}_{s+1} = \mathbf{S} \mathbf{E}_s \quad (4.1.58)$$

и аналогично

$$\mathcal{I}_s = \mathbf{S}^{-1} \mathcal{E}_{s+1}, \quad (4.1.59)$$

где

$$\mathbf{S} \equiv \mathbf{S}(\beta) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{bmatrix}$$

Строго говоря, эти уравнения должны содержать фазовый множитель, учитывающий воздушные зазоры между слоями, однако этот зазор можно считать бесконечно малым по сравнению с толщиной слоя, которая сама стремится к нулю. Пользуясь (4.1.57) — (4.1.59), получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s &= \mathbf{t} \mathbf{S} \mathbf{E}_{s-1} + \mathbf{r} \mathcal{I}_s, \\ \mathcal{I}_{s-1} &= \mathbf{r} \mathbf{S} \mathbf{E}_{s-1} + \mathbf{t} \mathcal{I}_s. \end{aligned}$$

Вследствие периодичности по s решение разностных уравнений может быть получено в виде

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E} \exp(is\varphi).$$

Это приводит к системе

$$\mathbf{E} = t\mathbf{S} \exp(-i\varphi)\mathbf{E} + r\mathcal{G},$$

$$\mathcal{G} = \mathbf{S}^{-1}r\mathbf{S}\mathbf{E} + \mathbf{S}^{-1}t \exp(i\varphi)\mathcal{G}.$$

Тогда полное выражение для поля в зазоре будет $\mathbf{F} = \mathbf{E} + \mathcal{G}$ так что

$$\mathbf{F} - \mathcal{G} = t\mathbf{S} \exp(-i\varphi)(\mathbf{F} - \mathcal{G}) + r\mathcal{G}, \quad (4.1.60)$$

$$\mathcal{G} = \mathbf{S}^{-1}r\mathbf{S}(\mathbf{F} - \mathcal{G}) + \mathbf{S}^{-1}t \exp(i\varphi)\mathcal{G}. \quad (4.1.61)$$

Из (4.1.60) получаем

$$\mathcal{G} = (1 + r - t\mathbf{S} \exp(-i\varphi))^{-1} (1 - t\mathbf{S} \exp(-i\varphi))\mathbf{F}.$$

Пользуясь этим выражением, исключим \mathcal{G} из (4.1.61):

$$[(1 + \mathbf{S}^{-1}r\mathbf{S} - \mathbf{S}^{-1}t \exp(i\varphi))(1 + r - t\mathbf{S} \exp(-i\varphi))^{-1} \times \\ \times (1 - t\mathbf{S} \exp(-i\varphi)) - \mathbf{S}^{-1}r\mathbf{S}]\mathbf{F} = 0. \quad (4.1.62)$$

Как и ранее, сделаем замену переменных

$$F_{\pm} = 2^{-1/2} (F_a \pm iF_b),$$

т. е. получим выражение

$$\begin{bmatrix} F_+ \\ F_- \end{bmatrix} = 2^{-1/2} \begin{bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_a \\ F_b \end{bmatrix} = \mathbf{A} \begin{bmatrix} F_a \\ F_b \end{bmatrix}.$$

Матрицы в этих разностных уравнениях следует также преобразовать к новым переменным. Например, r должно быть заменено выражением

$$\mathbf{A}r\mathbf{A}^{-1} \equiv \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(r_a + r_b) & \frac{1}{2}(r_a - r_b) \\ \frac{1}{2}(r_a - r_b) & \frac{1}{2}(r_a + r_b) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{r} & \delta r/2 \\ \delta r/2 & \bar{r} \end{bmatrix},$$

где $\bar{r} = 1/2(r_a + r_b)$, а $\delta r = r_a - r_b$, а \mathbf{S} заменим выражением

$$\mathbf{A}\mathbf{S}\mathbf{A}^{-1} \equiv \begin{bmatrix} \exp(-i\beta) & 0 \\ 0 & \exp(i\beta) \end{bmatrix}.$$

Поскольку r и t — функции толщины слоя ρ , разложим их в ряд по степеням ρ . В каждом случае достаточно оставить

только член первой степени

$$\bar{r} = \frac{1}{2} (\varepsilon - 1) iK\rho,$$

$$\bar{t} = \frac{1}{2} (t_a + t_b) = 1 + \frac{1}{2} (\varepsilon + 1) iK\rho,$$

$$\delta r/2 = \frac{1}{2} i\alpha K\rho, \quad \delta t/2 = (t_a - t_b)/2 = \frac{1}{2} i\alpha K\rho,$$

где, как и ранее, $\varepsilon = 1/2(\varepsilon_a + \varepsilon_b)$ и $\alpha = 1/2(\varepsilon_a - \varepsilon_b)$. Если перейти к обозначениям $\beta = q\rho$ и $\varphi = k\rho$ (и вспомнить, что поскольку \mathbf{r} порядка ρ , то $\mathbf{rS} \sim \mathbf{r}$ того же порядка), то (4.1.62) может быть выражено в форме

$$\mathbf{R} \begin{bmatrix} F_+ \\ F_- \end{bmatrix} = 0, \quad (4.1.63)$$

где \mathbf{R} приводится к следующему виду:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{K^2} \begin{bmatrix} \left(\frac{k+q}{K} - 1\right)^{-1} & 0 \\ 0 & \left(\frac{k-q}{K} - 1\right)^{-1} \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} (k+q)^2 - \varepsilon K^2 & -\alpha K^2 \\ -\alpha K^2 & (k-q)^2 - \varepsilon K^2 \end{bmatrix}. \quad (4.1.64)$$

Поскольку первая из матриц в правой части соотношения не-сингулярная, мы можем умножить ее слева на обратную матрицу и получить соотношение (4.1.63) в другой форме:

$$\begin{bmatrix} (k+q)^2 - \varepsilon K^2 & -\alpha K^2 \\ -\alpha K^2 & (k-q)^2 - \varepsilon K^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_+ \\ F_- \end{bmatrix} = 0,$$

что в точности идентично (4.1.46). Итак, динамическая теория, примененная описанным образом к закрученной стопке двулучепреломляющих слоев, строго верна для образца любой толщины во всем диапазоне длин волн.

4.1.5. Наклонное падение

Теория распространения излучения под углом к оптической оси, конечно, значительно более сложна, и аналитические решения этой задачи до сих пор еще не найдены [40]. Первая попытка численного решения задачи принадлежит Топену [41], однако наиболее законченные расчеты выполнены Берремано и Шеффером [42], которые также провели тщательные экспериментальные исследования отражения от однодоменных образцов при наклонном падении света. На рис. 4.1.19 представ-

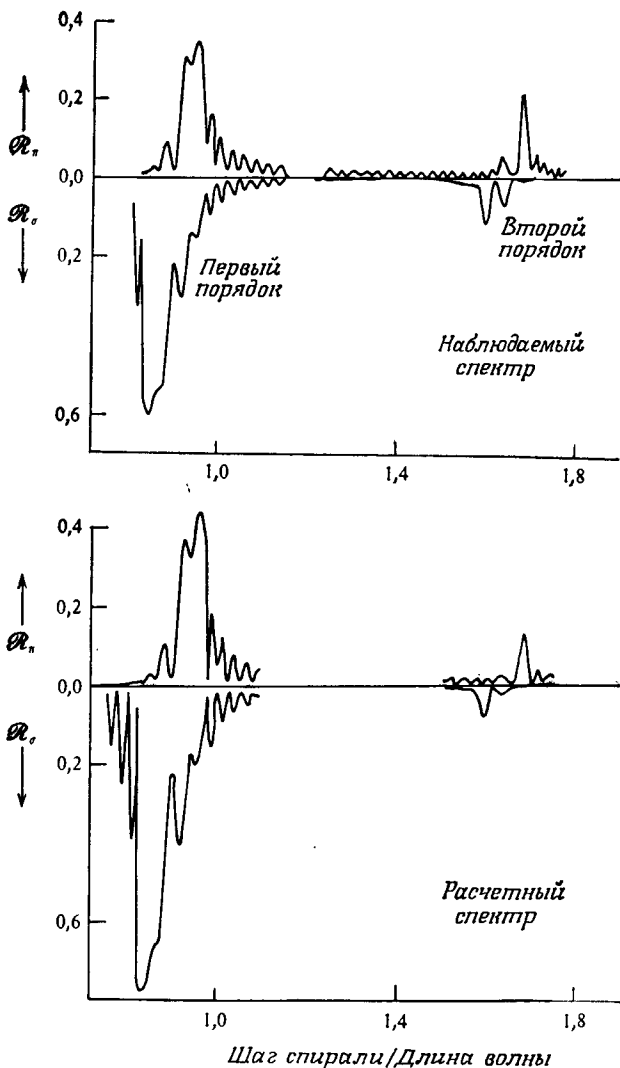


Рис. 4.1.19. Спектры отражения первого и второго порядка от пленки холестерического жидкого кристалла [смесь 0,45 : 0,55 (молярные доли) 4'-бис(2-метилбутокс) азоксибензола и 4,4'-ди-*n*-гексоксиазоксибензола]; пленка толщиной в 15 шагов спирали, т. е. 11,47 мкм. Угол падения света 45°. Поляризатор и анализатор параллельны плоскости отражения при измерении R_p и нормальны к ней при измерении R_s . Небольшие осцилляции являются следствием интерференции на двух границах раздела холестерик — стекло (Берреман и Шеффер [42]).

лены наблюдавшиеся ими спектры отражения для поляризации двух типов.

Берреман воспользовался методом перемножения квадратных матриц вида (4×4) . Если считать, что волновые векторы падающей и отраженной волн находятся в плоскости xz , а ось z направлена вдоль винтовой оси холестерика, то зависимостью от координаты y можно полностью пренебречь. Если принять обозначения $E_x = E_x^0 \exp[i(\omega t - kz)]$ и т. д., то легко показать, что уравнения Максвелла можно записать в матричном виде

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} E_x \\ iH_y \\ E_y \\ -iH_x \end{bmatrix} = \frac{\omega}{c} \times$$

$$\times \begin{bmatrix} -i \frac{kce_{xz}}{\omega \epsilon_{zz}} & 1 - \frac{1}{\epsilon_{zz}} \left(\frac{kc}{\omega}\right)^2 & -i \frac{kce_{yz}}{\omega \epsilon_{zz}} & 0 \\ -\epsilon_{xx} + \frac{\epsilon_{xz}^2}{\epsilon_{zz}} & -i \frac{kc}{\omega} \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{zz}} & \frac{\epsilon_{xz}\epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \frac{\epsilon_{xz}\epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} - \epsilon_{xy} & -i \frac{kc}{\omega} \frac{\epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} & \frac{\epsilon_{yz}^2}{\epsilon_{zz}} - \epsilon_{yy} + \left(\frac{kc}{\omega}\right)^2 & 0 \end{bmatrix} \times$$

$$\times \begin{bmatrix} E_x \\ iH_y \\ E_y \\ -iH_x \end{bmatrix}$$

или

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = \frac{\omega}{c} \mathcal{D} \Psi,$$

где, если принять модель ввинчивающегося эллипсоида, компоненты тензора диэлектрической проницаемости даются уравнениями

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= \epsilon + \alpha \cos 2qz, \\ \epsilon_{yy} &= \epsilon - \alpha \cos 2qz, \\ \epsilon_{xy} &= \epsilon_{yx} = \alpha \sin 2qz, \\ \epsilon_{zz} &= \epsilon_c, \end{aligned}$$

а все другие компоненты равны нулю (см. (4.1.42)).

В первом приближении

$$\Psi(z + \delta z) \equiv \mathcal{P}(z, \delta z) \Psi(z) = \left(\mathbf{E} + \frac{\omega}{c} \delta z \mathcal{D}(z) \right) \Psi(z),$$

где \mathcal{P} — матрица распространения (4×4), E — единичная матрица (4×4). Последовательное перемножение матриц с очень малым шагом δz дает матрицу для всей пленки, а если учесть соответствующие граничные условия по обе стороны от пленки на границе со стеклом, то можно получить соответствующие выражения для прошедшей и отраженной волн. Конечно, цикличность и другие свойства симметрии $\mathcal{P}(z)$ в практических случаях уменьшают общее число перемножений до разумного предела. В реальных расчетах Берреман и Шеффер включили в рассмотрение член второго порядка малости, обладающий следующей симметрией:

$$\mathcal{P}(z, \delta z) = \mathcal{P}^{-1}(z, -\delta z).$$

Результаты их расчетов показаны на рис. 4.1.19. Как видно, согласно с экспериментальными спектрами хорошее. Существует различие в интенсивностях, которое можно вполне объяснить существованием тонких областей вблизи поверхности, имеющих аномальные диэлектрические свойства. Второй возможной причиной различия может стать тот факт, что мы пренебрегли поглощением.

Важное следствие этой работы — то, что наблюдавшиеся явления описываются теоретически наилучшим образом, когда в качестве локального эллипсоида диэлектрической проницаемости взят вытянутый сфероид, главная ось которого Oz параллельна z и $\epsilon_c = \epsilon - \alpha$. Итак, обычное предположение о том, что локальный эллипсоид диэлектрической проницаемости одноосен, оказывается справедливым с большой степенью точности, когда речь идет об оптических расчетах (см. тем не менее разд. 4.8.4).

4.1.6. Распространение излучения нормально к оптической оси

При падении излучения нормально к оптической оси прошедший свет поляризован и наблюдаются дифракционные максимумы интенсивности [15]. Если электрический вектор поляризован параллельно z , то показатель преломления не зависит от координаты z , тогда как для вектора, поляризованного перпендикулярно оси, показатель преломления периодически изменяется между n_a и n_b . Следовательно, волновой фронт для поляризации последнего типа претерпевает изменения фазы, которая меняется вдоль z с периодом, равным половине шага спирали. Кроме того, амплитуда также может меняться, так как параллельные лучи имеют тенденцию к легкому искривлению при распространении в среде, в которой градиент показателя преломления нормален к направлению распространения

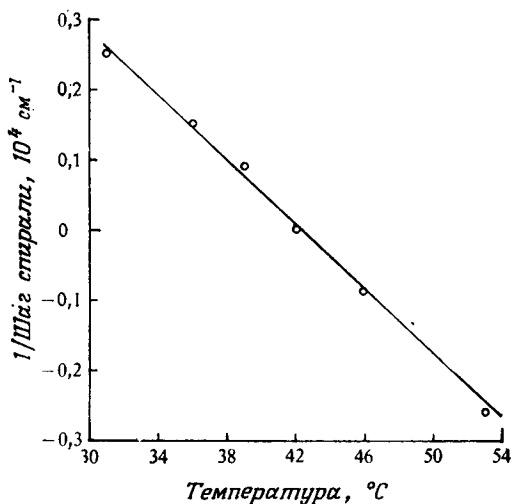


Рис. 4.1.20. Температурная зависимость обратного шага спирали, измеренная по методу дифракции лазерного излучения, для смеси 1,75 . l (по весу) правовращающего холестерилхлорида с левовращающим холестерилмиририлатом. Смесь становится нематической при 42 °C (Закман с сотр. [15]).

[43]. Эта периодичность по фазе и амплитуде приводит к дифракции поляризованного света. Приближенные выражения для интенсивности максимумов могут быть выведены на основе теории Рамана — Ната [44] дифракции света на ультразвуковых волнах.

Закман и др. [15] исследовали этим методом температурную зависимость шага спирали смеси правовращающего холестерилхлорида с левовращающим холестерилмиририлатом. При некоторой температуре (T_N) происходит полная компенсация влияния двух винтовых структур противоположного направления вращения, и образец становится нематическим. При этой температуре наблюдается только центральное пятно (нулевой порядок дифракции), тогда как при других температурах в дифракционном спектре поляризованного света наблюдаются максимумы высших порядков. Величина, обратная шагу спирали, меняется почти линейно с температурой, проходя через нуль при T_N (рис. 4.1.20).

4.2. Дисклинации

4.2.1. Стенки Гранжана — Кано

По причине спонтанной закрученности директора поля в холестерических жидких кристаллах следует ожидать, что в них характер дисклинаций достаточно сильно отличается от дискли-

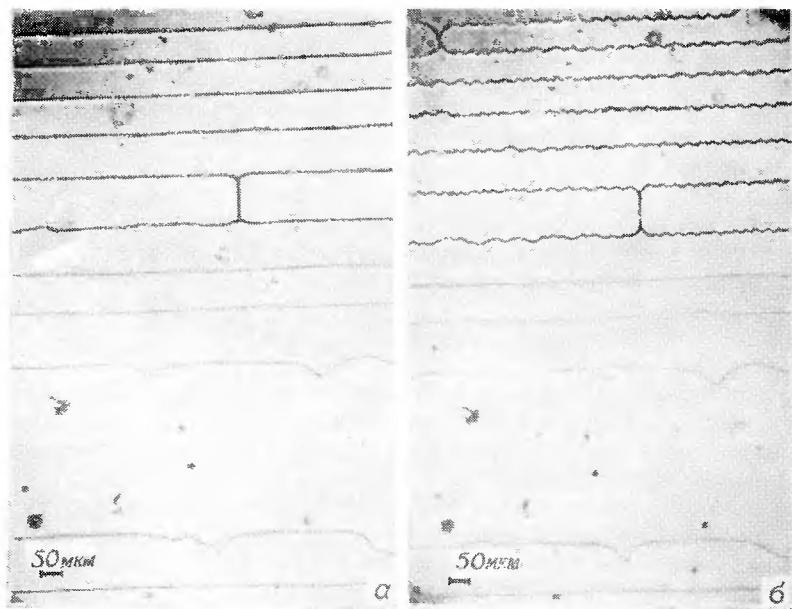


Фото 11. Стенки Гранжана — Кано в узком клине, содержащем холестерический жидкий кристалл с большим шагом спирали: *a* — магнитное поле отсутствует; *б* — магнитное поле нормально к оси спирали. Двойные дисклинации — более темные линии — становятся зигзагообразными в присутствии магнитного поля, тогда как одиночные дисклинации остаются устойчивыми (группа Орсе [49]).

наций в нематиках. Сначала рассмотрим дисклинации, которые приводят к появлению так называемых *стенок Гранжана — Кано* [45, 46]. Эти стенки появляются, когда холестерическому препарату придана форма тонкого клина между двумя стеклянными пластинами. Поверхности обеих пластин натерты в одном и том же направлении, так что директор на обеих пластинах имеет одинаковую ориентацию, а винтовая ось приблизительно нормальна к плоскостям пластин. При наблюдении в поляризационном микроскопе обнаруживаются регулярные полосы, проходящие через всю пленку (фото 11, *a*). На основе оптических исследований Кано [46] показал, что директор совершает пол-оборота при переходе от одной полосы к другой ($s = \pm 1/2$). Механизм этого перехода был предложен де Женом [47], который постулировал, что в средней плоскости пленки расположен линейный разрыв, параллельный пластинам (рис. 4.2.1). Используя одноконстантное приближение, он также рассчитал упругую энергию деформации вокруг дисклинации. Вслед за

ним несколько более подробный расчет был сделан Шеффером [48], теорию которого мы рассмотрим ниже.

Выберем декартову систему координат, ось z которой нормальна пленке (в настоящем расчете предположим, что пленка плоскопараллельная). Считаем повсюду директор нормальным к z и не зависящим от y , так что

$$\mathbf{n} = (\cos \varphi(x, z), \sin \varphi(x, z), 0).$$

Плотность упругой свободной энергии для структуры с шагом, равным $2\pi/q_0$, удобно записать в виде

$$F = \frac{1}{2} k_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} k_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2} k_{33} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \mathbf{n})]^2, \quad (4.2.1)$$

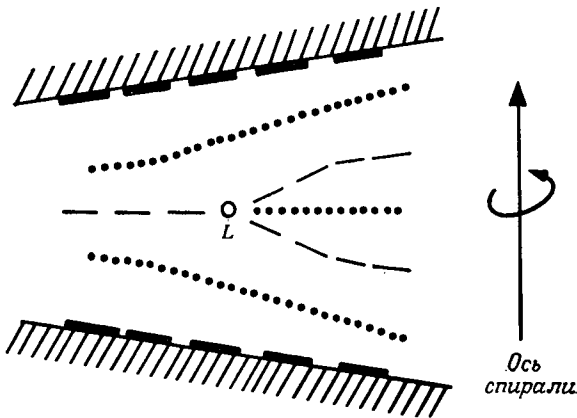


Рис. 4.2.1. Стенки Гранжана—Кано в клиновидном образце холестерика. L — линейная сингулярность в средней плоскости образца. Директор совершает пол-оборота при переходе от одной стороны сингулярности к другой. Точки — директор нормален к плоскости рисунка; штрихи — параллелен этой плоскости.

что идентично (3.2.7), за исключением постоянного члена $\frac{1}{2} k_{22} q_0^2$. Если для упрощения предположить, что $k_{11} = k_{33}$, (4.2.1) переходит в

$$F = \frac{1}{2} \left[k_{11} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + k_{22} \left(q_0 - \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right].$$

Полная энергия тогда имеет вид

$$\mathcal{F} = \iint F dx dz,$$

а уравнение равновесия выглядит следующим образом:

$$k_{11} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + k_{22} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0,$$

или, при замене $\xi = x(k_{22}/k_{11})^{1/2}$,

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0, \quad (4.2.2)$$

и

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} k_{22} \iint \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right)^2 + \left(q_0 - \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] d\xi dz. \quad (4.2.3)$$

Поместим начало координат прямо на линию дисклинации. Тогда решением уравнения (4.2.2) будет выражение

$$\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left\{ \frac{\operatorname{tg}(\pi z/d)}{\operatorname{th}(\pi \xi/d)} \right\} + q_0 z + \varphi_0, \quad (4.2.4)$$

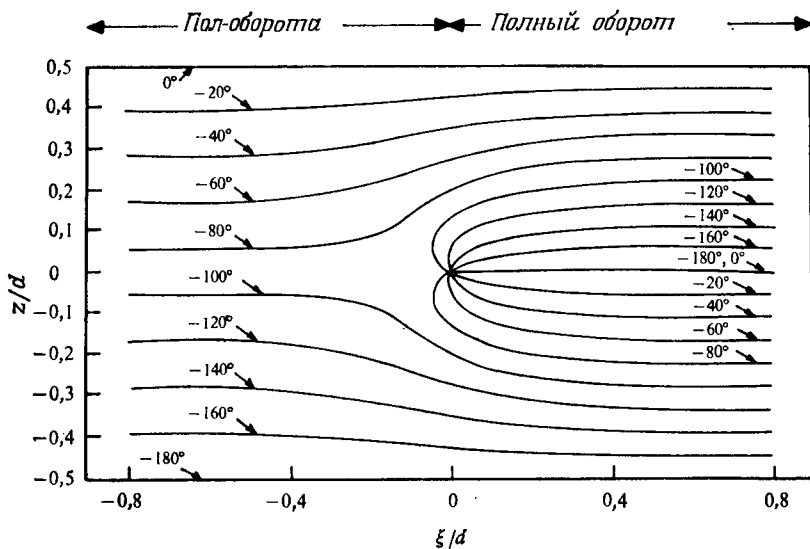


Рис. 4.2.2. Линии постоянной ориентации директора, рассчитанные по (4.2.4) для $q_0 = 3\pi/2d$ (Шеффер [48]).

где d — толщина пленки, а

$$\varphi_0 = \begin{cases} -\pi/2 & \text{для } \xi > 0, z > 0, \\ 0 & \text{для } \xi < 0, \\ +\pi/2 & \text{для } \xi > 0, z < 0. \end{cases}$$

Контуры постоянной ориентации директора, рассчитанные по (4.2.4), представлены на рис. 4.2.2. Искажение холестерической структуры главным образом сосредоточено в круговой области вблизи сингулярности и простирается примерно на расстояние, равное половине толщины пленки.

Выражение для энергии дисклинации может быть выведено подстановкой (4.2.4) в (4.2.3) и последующим интегрированием. Шеффер проделал некоторые расчеты, приняв во внимание тот факт, что в действительности пластины не параллельны, а образуют клин. В отсутствие каких-либо сведений о структуре ядра расчеты неизбежно будут неполными, тем не менее они показывают, что дисклинация Гранжана стабилизирует структуру клина.

Наблюдались также двойные дисклинации [49], около которых директор совершает полный оборот при обходе линии сингулярности (силой $s = \pm 1$). Это — более контрастные линии на фото 11, а.

4.2.2. λ -, τ - и χ -дисклинации

Можно легко составить наглядное представление о топологических особенностях дисклинаций, если привлечь некоторые понятия теории дислокаций, как это было впервые показано

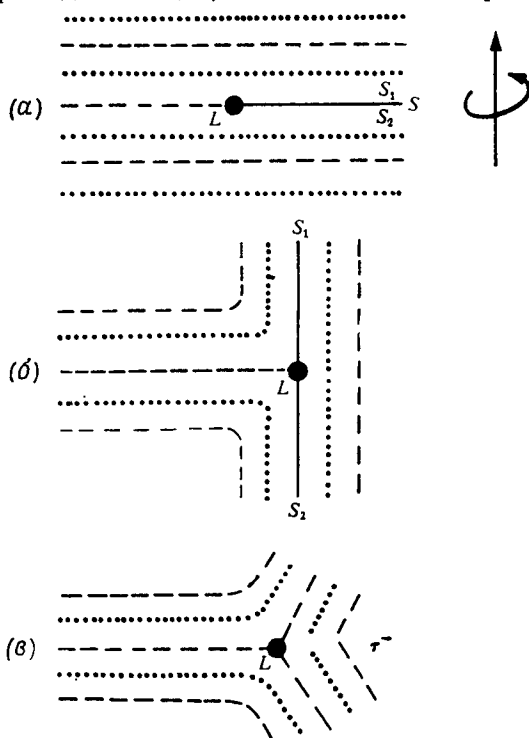


Рис. 4.2.3. Образование дисклинации τ (процесс Вольтерра). Точки — директор нормали к плоскости рисунка, штрихи — параллель этой плоскости.

Клеманом и Фриделем [50]. Будем считать линией дисклинации L предел разреза, сделанного в холестерике (рис. 4.2.3, *a*). Считаем, что расположение молекул не возмущено этим разрезом, и что они прочно сцеплены с S_1 и S_2 теми двумя поверхностями, которые образовались в результате разреза. Повернем S_1 на угол $\pi/2$, а S_2 на $-\pi/2$ (рис. 4.2.3, *b*), добавим некоторое количество вещества, чтобы заполнить пустое пространство справа, и затем позволим системе вязко релаксировать (рис. 4.2.3, *в*). Поскольку в этом случае молекулы в плоскости

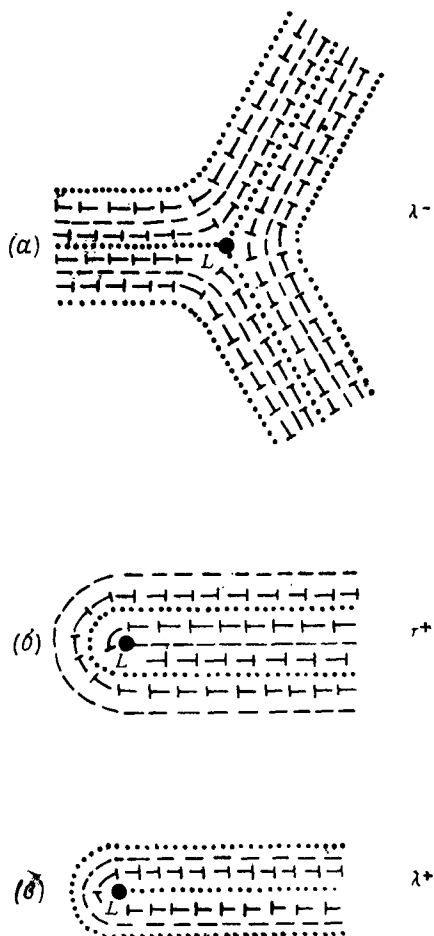


Рис. 4.2.4. Конфигурации дисклинаций: *a*) λ^- , *б*) τ^+ и *в*) λ^+ . Точки — директор нормален к плоскости рисунка, штрихи — параллелен этой плоскости, «гвоздики» — наклонен к плоскости рисунка.

разреза нормальны к линии L , будем называть конфигурацию, изображенную на рис. 4.2.3, τ -дисклинацией, где τ означает «поперечная» (transverse), а знак минус означает, что для достижения конечной конфигурации необходимо было *добавить* холестерическое вещество. Если, напротив, разрез сделан так, что молекулы параллельны линии L , то имеем λ -дисклинацию, где λ означает «продольная» (longitudinal) (рис. 4.2.4, a).

Чтобы получить положительные дисклинации, поворачиваем S_1 на угол $-\pi/2$, а S_2 на $+\pi/2$ и *удаляем* те области вещества, которые при этом накладываются друг на друга. Вновь получаем два случая, а именно τ^+ и λ^+ (рис. 4.2.4, $b, в$). Изолированные λ и τ неизбежно прямые.

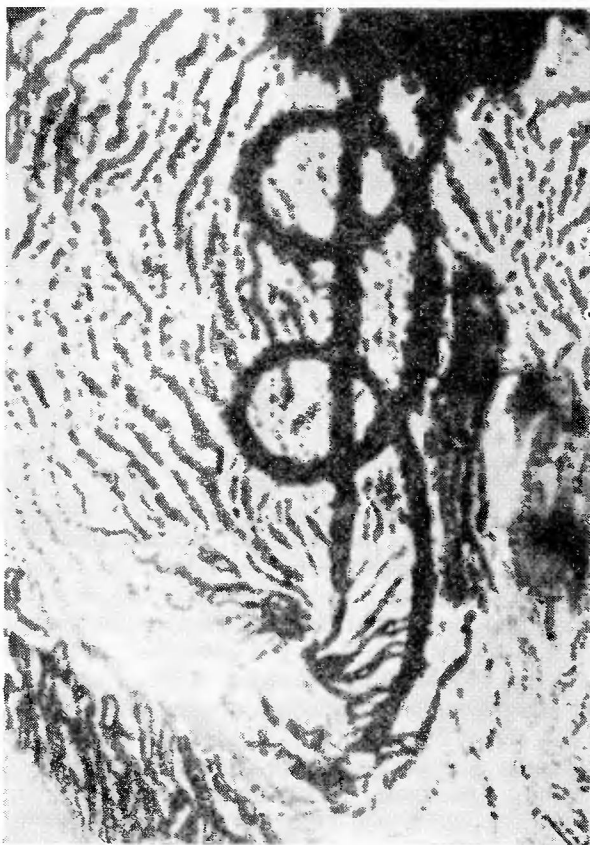


Фото 12. Винтовая дисклинация χ ($s = -1$), накрученная на линейную дисклинацию χ ($s = +1$), в холестерическом жидком кристалле (Ро [51]).

Как для λ , так и для τ ось поворота перпендикулярна оси спирали. Если ось поворота параллельна оси спирали, то получают χ -дискликации. Они могут иметь любую форму, поскольку вязкость в плоскостях холестерика (т. е. в плоскостях, нормальных оси спирали) сопоставима с вязкостью нематика. Простейший пример χ -дисклинаций был использован де Женом для объяснения стенок Гранжана — Кано (рис. 4.2.1). Замечательный пример винтовой χ -дискликации (силой $s = -1$), которая накручена на прямолинейную χ -дисклинацию (силой $s = +1$), представлен на фото 12 [51].

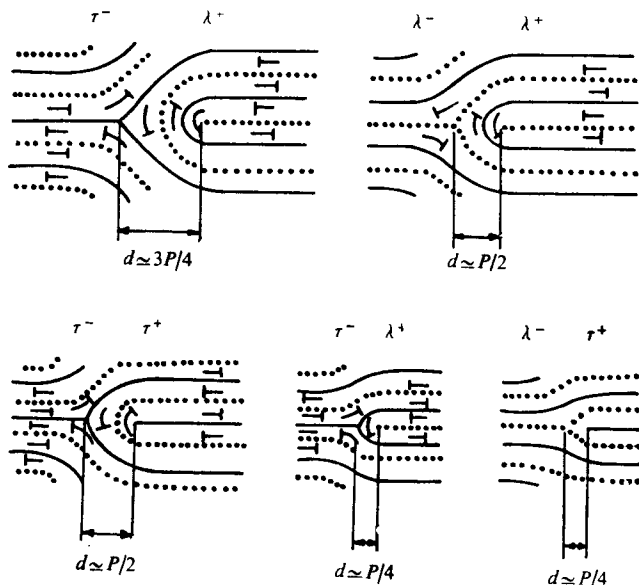


Рис. 4.2.5. Примеры парных τ - и λ -дисклинаций противоположных знаков. С некоторого расстояния они эквивалентны χ -дискликации (см. рис. 4.2.1) (Булиган и Клеман [52]).

Дискликации λ и τ противоположного знака обычно встречаются парами [52] (рис. 4.2.5). Примеры такого спаривания представлены на фото 13 и рис. 4.2.6. С некоторого расстояния такие пары эквивалентны χ -дисклиинациям де Жена, но их ядро, конечно, иное. Клеман и Фридель [50] предположили, что двойная дисклинация в текстуре Гранжана в действительности может быть парой линейных дисклинаций. Когда магнитное поле приложено нормально к оси спирали, пара стремится поворачиваться на угол $\pi/2$, причем эффект тем ярче выражен, чем больше размеры ядра. Простой расчет показывает, что для искажения двойной линии необходимо приложить магнитное

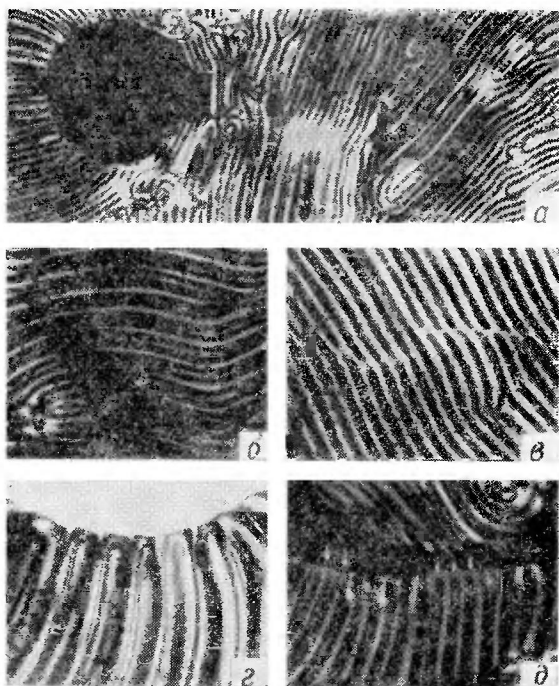


Фото 13. Расположение слоев и дисклинаций в холестерическом жидком кристалле с большим шагом спирали (Бульган и Клеман [52]).

поле по величине в 2 раза меньше, чем для искажения одиночной линии, которая может быть как χ -дисклинацией, так и парной. Следовательно, в магнитном поле двойные дисклинации могут образовывать зигзаги, когда одиночные дисклинации еще останутся устойчивыми [49] (фото 11, б).

Разделение холестерической структуры на отдельные полосы приводит также к появлению конфокальных текстур, аналогичных текстурам смектических жидких кристаллов (см. разд. 5.3.1). Иногда образуются сетки более сложного строения [53]. Воздействие на них внешними магнитными полями оказалось полезным методом определения их структуры [54].

4.3. Теория Лесли термомеханического взаимодействия

То обстоятельство, что свойства холестерического жидкого кристалла не инвариантны относительно отражения, привносит некоторые дополнительные усложнения в уравнения континуальной теории. Здесь появляется возможность взаимодей-

ствия термических и механических эффектов, которая в теории нематического состояния автоматически исключается по соображениям симметрии. Так, поступательное или вращательное движение жидкости может в принципе вызвать перенос тепла, и точно так же градиент температуры может вызвать движение [55].

Рассмотрим несжимаемую холестерическую жидкость с постоянным по величине неполярным директором. Из-за отсутствия плоскости симметрии основные уравнения, выведенные

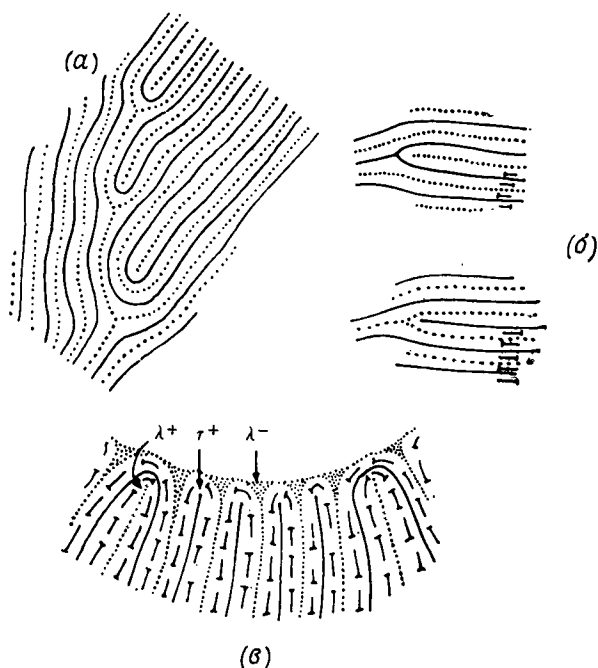


Рис. 4.2.6. Интерпретация случаев *a*, *b* и *г* фото 13 (Булиган и Клеман [52]).

в разд. 3.1, следует несколько изменить. С учетом теплового потока и градиентов температуры уравнения баланса имеют вид

$$\dot{\rho} = 0, \quad (4.3.1)$$

$$\rho \dot{v}_i = f_i + t_{ji,j}, \quad (4.3.2)$$

$$\dot{U} = Q - q_{i,i} + t_{ji}d_{ij} + \pi_{ji}N_{ij} - g_i N_i, \quad (4.3.3)$$

$$\rho_i \dot{n}_i = G_i + g_i + \pi_{ji,j}, \quad (4.3.4)$$

где Q — выделение тепла в единице объема, q_i — вектор теплового потока через единицу площади в единицу времени, а дру-

где обозначения имеют обычный смысл (см. разд. 3.3). Если p_i — вектор потока энтропии через единицу площади в единицу времени, удобно ввести вектор φ_i такой, что

$$\varphi_i = q_i - T p_i.$$

Тогда неравенство для энтропии может быть записано в виде

$$t_{ij} d_{ij} + \pi_{ji} N_{ij} - g_i N_i - p_i T_{,i} - \dot{F} - S\dot{T} - \varphi_{i,i} \geq 0, \quad (4.3.5)$$

где $F = U - TS$ — свободная энергия. Воспользовавшись тем, что $T_{,i}$, d_{ij} и $n_{i,j}$ могут быть выбраны произвольно и независимо друг от друга, получим следующие уравнения:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial n_{k,j}} + \frac{\partial \varphi_j}{\partial n_{k,i}} = 0,$$

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial T_{,j}} + \frac{\partial \varphi_j}{\partial T_{,i}} = 0,$$

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial d_{jk}} + \frac{\partial \varphi_j}{\partial d_{kj}} + n_k \frac{\partial \varphi_j}{\partial N_i} + n_j \frac{\partial \varphi_k}{\partial N_i} - n_i \frac{\partial \varphi_j}{\partial N_k} - n_i \frac{\partial \varphi_k}{\partial N_j} = 0,$$

а также

$$\varphi_i = \alpha e_{ijk} n_j (N_k + d_{kp} n_p),$$

где α — постоянная. Тогда неравенство (4.3.5) преобразуется к виду

$$\left(t_{ji} + \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} \right) d_{ij} + \left(\pi_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} - \frac{\partial \varphi_j}{\partial N_i} \right) N_{ij} - \\ - \left(g_i + \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) N_i - \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} n_{j,i} - \left(p_i + \frac{\partial \varphi_i}{\partial T} \right) T_{,i} \geq 0, \quad (4.3.6)$$

Разделяя t_{ij} , g_i и p_i на статические и гидродинамические части, получаем

$$t_{ij} = t_{ij}^0 + t'_{ij},$$

$$g_i = g_i^0 + g'_i,$$

$$p_i = p_i^0 + p'_i,$$

$$t'_{ij} = -p \delta_{ij} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} + \alpha e_{jkp} (n_p n_i)_{,k}, \quad (4.3.7)$$

$$g_i^0 = \gamma n_i - \beta_j n_{i,j} - \frac{\partial F}{\partial n_i} - \alpha e_{ijk} n_{k,j}, \quad (4.3.8)$$

$$\pi_{ji} = \beta_j n_i + \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} + \alpha e_{ijk} n_{k,j}, \quad (4.3.9)$$

$$p_i^0 = 0.$$

а (4.3.6) преобразуется к виду

$$t'_{ji}d_{ij} - g'_i N_i - \left(p'_i + \frac{\partial \Phi_i}{\partial T} \right) T_{,i} \geq 0. \quad (4.3.10)$$

Также имеем

$$i'_j + g'_i n_j = t'_{ji} + g'_j n_i, \quad (4.3.11)$$

а прирост энтропии на единицу объема равен

$$T\dot{S} = Q - q_{i,i} + \alpha e_{ijk} [n_j (N_k + d_{kp} n_p)], i + t'_{ji} d_{ij} - g'_i N_i. \quad (4.3.12)$$

Гидродинамические компоненты тензора напряжений и т. д., таким образом, равны

$$t'_{ji} = \mu_1 n_k n_p d_{kp} n_i n_j + \mu_2 N_i n_j + \mu_3 N_j n_i + \mu_4 d_{ji} + \\ + \mu_5 d_{ik} n_k n_j + \mu_6 d_{jk} n_k n_i + \mu_7 e_{ipq} T_{,q} n_j n_p + \mu_8 e_{j pq} T_{,q} n_i n_p, \quad (4.3.13)$$

$$g'_i = \lambda_1 N_i + \lambda_2 d_{ij} n_j + \lambda_3 e_{ipq} n_p T_{,q}, \quad (4.3.14)$$

$$q_i = K_1 T_{,i} + K_2 n_k T_{,k} n_i + K_3 e_{ipq} n_p N_q + K_4 e_{ipq} n_p d_{qr} n_r, \quad (4.3.15)$$

$$\lambda_1 = \mu_2 - \mu_3,$$

$$\lambda_2 = \mu_5 - \mu_6, \quad (4.3.16)$$

$$\lambda_3 = \mu_7 - \mu_8,$$

где $\mu_1 \dots \mu_6$ — шесть коэффициентов вязкости, уже определенные ранее в континуальной теории нематического состояния; μ_7, μ_8 — два добавочных коэффициента вязкости, связывающие термические и механические эффекты; $K_1 \dots K_4$ — коэффициенты теплопроводности.

Свободная энергия упругой деформации на единицу объема дается соотношением (3.2.7).

4.4. Эффект вращения Лемана

Пример термомеханического взаимодействия такого типа, видимо, наблюдал Леман [56] в холестерических жидких кристаллах вскоре после их открытия. Он обнаружил, что вещество, заключенное между двумя стеклянными поверхностями, приводилось в движение тепловым потоком, идущим снизу. Отдельные капли жидкости, казалось, быстро вращались, однако по данным оптических наблюдений Леман сделал вывод, что вращались не капли в целом, а структура внутри капли (фото 14). Теория Лесли [55] дает простое объяснение этому явлению.

Пусть холестерическая пленка ограничена двумя плоскостями $z = 0$ и $z = h$, а градиент температуры направлен вдоль винтовой оси z . Компоненты директора в правой декартовой системе координат будут иметь вид $\{\cos \theta(z, t), \sin \theta(z, t), 0\}$.

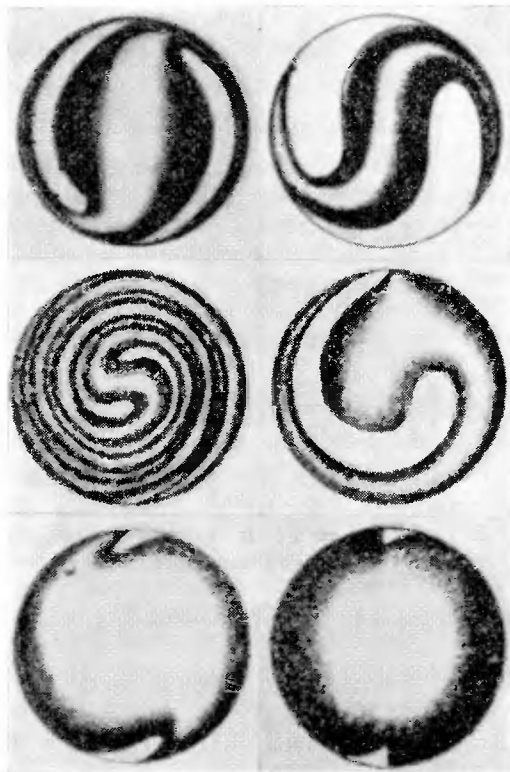


Фото 14. Диаграммы Лемана, иллюстрирующие явление вращения в каплях холестерика при нагревании снизу (Леман [56]).

Считаем, что внутри жидкого кристалла нет источников тепла, внешние объемные силы отсутствуют и вектор скорости равен нулю. Отсюда $T = T(z)$, $f_i = G_i = d_{ij} = w_{ij} = 0$. Таким образом, из (4.3.4) следует

$$\rho_1 \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = \lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} - \lambda_3 \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha - k_2 + k_{22} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right). \quad (4.4.1)$$

а из (4.3.12) следует

$$T \frac{\partial S}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \theta}{\partial z \partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left(K_1 \frac{\partial T}{\partial z} + K_3 \frac{\partial \theta}{\partial t} \right) - \left(\lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} - \lambda_3 \frac{\partial T}{\partial z} \right) \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (4.4.2)$$

где

$$S = - \frac{\partial}{\partial T} \left[F_0 - k_2 \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{1}{2} k_{22} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right],$$

а F_0 — свободная энергия в отсутствие упругой деформации. В статических условиях $\partial^2\theta/\partial t^2 = \partial\theta/\partial t = 0$, и (4.4.1) и (4.4.2) приводят к соотношениям

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha - k_2 + k_{22} \frac{\partial\theta}{\partial z} \right) - \lambda_3 \frac{\partial T}{\partial z} &= 0, \\ - \frac{\partial}{\partial z} \left(K_1 \frac{\partial T}{\partial z} \right) &= 0, \end{aligned}$$

что дает

$$\int_0^T K_1 d\xi = Az + B$$

и

$$\theta = \frac{1}{A} \int_0^T \frac{K_1}{k_{22}} \left(\int_0^\xi \lambda_3 d\eta - \alpha + k_2 \right) d\xi + C \int_0^T \frac{K_1}{k_{22}} d\xi + D,$$

где A, B, C, D — постоянные, которые могут быть определены из граничных условий.

Если $T(0) = T_0$, $T(h) = T_1$ и вращающие моменты $\tau_{il} = \epsilon_{ijk} n_j \pi_{ik}$ на границах раздела равны нулю, то

$$\left(k_{22} \frac{\partial\theta}{\partial z} - k_2 + \alpha \right)_{z=0} = \left(k_{22} \frac{\partial\theta}{\partial z} - k_2 + \alpha \right)_{z=h} = 0.$$

Тогда можно получить простое решение, если считать, что материальные константы не зависят от температуры. Пусть $\theta = \omega t + f(z)$, а $T = g(z)$, тогда (4.4.1) и (4.4.2) преобразуются к виду

$$k_{22} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \lambda_3 \frac{\partial g}{\partial z} + \lambda_1 \omega = 0, \quad (4.4.3)$$

$$K_1 \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} - \lambda_3 \omega \frac{\partial g}{\partial z} + \lambda_1 \omega^2 = 0. \quad (4.4.4)$$

Уравнение (4.4.4) имеет решение

$$g = (\lambda_1/\lambda_3) \omega z + A \exp(\lambda_3 \omega z / K_1) + B,$$

а (4.4.3) дает

$$f = (K_1 A / \omega k_{22}) \exp(\lambda_3 \omega z / K_1) + Cz + D$$

Окончательно из граничных условий получаем

$$T = T_0 + \{(T_1 - T_0) z/h\}, \quad (4.4.5)$$

$$\theta = \theta_0 + \omega t + \{(k_2 - \alpha) z/k_{22}\}, \quad (4.4.6)$$

где θ_0 — ориентация при $z = 0$, а

$$\omega = \lambda_3 (T_1 - T_0) / \lambda_1 h. \quad (4.4.7)$$

Таким образом, директор вращается вокруг оси Oz с угловой скоростью ω , что и объясняет эффект, наблюдавшийся Леманом.

В отсутствие градиента температур (4.4.6) переходит в

$$\theta = \theta_0 + \{(k_2 - \alpha) z / k_{22}\},$$

что описывает нормальную холестерическую структуру с шагом $P = 2\pi k_{22} / (k_2 - \alpha)$. Коэффициент α экспериментально пока не определен, и не известно, имеет ли он какое-либо практическое значение. Согласно уравнениям Озеена — Цохера — Франка, $\alpha = 0$, и поскольку пока нет каких-либо оснований для противоположного утверждения, обычно в большинстве теоретических рассмотрений им пренебрегают.

4.5. Свойства течения

Свойства течения холестерических жидких кристаллов удивительно отличаются от свойств нематиков. Вязкость их возрастает почти в миллион раз, когда градиент скорости падает до очень малого значения [57] (рис. 4.5.1). Одна из трудностей интерпретации этого ярко выраженного неньютоновского поведения состоит в неопределенности ориентации, вносимой стенками, которой не так легко управлять, как в случае нематика. Недавно были проделаны тщательные измерения кажущейся вязкости $\eta_{\text{каж}}$ при паузейловом течении в работе Кандо, Мартиноти и Дебове [58] со смесью холестерик — нематик, шаг спирали которой можно было менять, изменяя состав. При наблюдениях под микроскопом выяснилось, что винтовые оси ориентировались в капилляре радиально, так что холестерические слои сворачивались, образуя коаксиальные цилиндры. Тем самым направление потока в каждой точке было перпендикулярно оси спирали. В этой геометрии эксперимента существует слабая зависимость вязкости от градиента скорости и от шага спирали, но существенно то, что $\eta_{\text{каж}}$ имеет приблизительно тот же порядок величины, что и для нематика даже при низких градиентах скорости (рис. 4.5.2 и 4.5.3).

Применение уравнений Эриксона — Лесли к течению холестерика не столь очевидно, как в случае нематиков, и даже для простых геометрий эксперимента до сих пор не удалось получить подробных решений. Однако их поведение в некоторых предельных случаях качественно можно объяснить.

4.5.1. Течение вдоль оси спирали

Хельфрих [59] предложил простой физический механизм, которому он дал название *просачивание*, для объяснения очень высокой величины кажущейся вязкости при низких скоростях

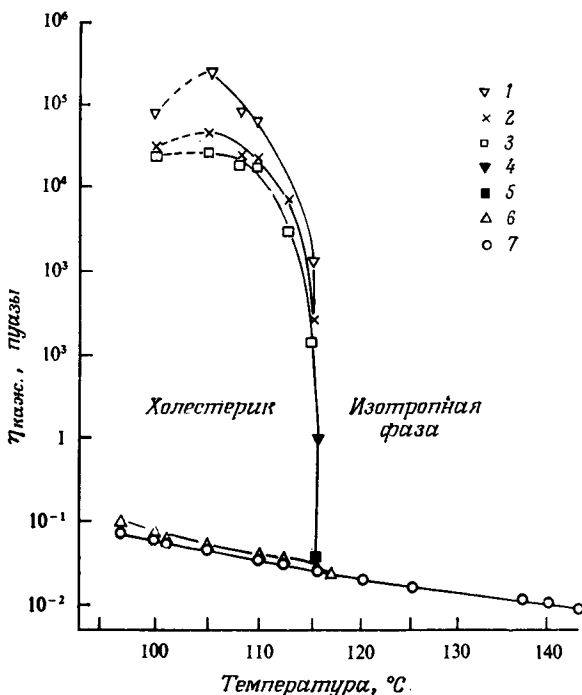


Рис. 4.5.1. Температурная зависимость кажущейся вязкости холестериллацетата. Градиент скорости в капилляре (в с^{-1}): 1 — 10; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 1000; 5 — 5000. Вращательный градиент скорости (в с^{-1}): 6 — 10^4 ; 7 — большие градиенты скорости и поведение, характерное для обычной жидкости (Портер, Баррелл и Джонсон [57]).

сдвига. Он предположил, что вдоль оси спирали существует течение, причем сама винтовая структура остается неподвижной из-за эффекта сцепления со стенками (рис. 4.5.4). Профиль скоростей при этом скорее плоский, нежели параболический. В этих условиях поступательное движение жидкости вдоль капилляра может быть непосредственно связано с вращательным движением директора. Энергия, приобретаемая за счет движения под действием градиента давления, должна быть равна энергии, диссипируемой при вращательном движении. Тогда вязкий вращающий момент, действующий на директора, будет

$$\Gamma = \mathbf{n} \times \mathbf{g}',$$

где \mathbf{g}' задано соотношением (3.3.13). В отсутствие градиентов скорости этот вращающий момент, очевидно, равен $-\lambda_1 qv$, где v — линейная скорость, а $q = 2\pi/P$ — кручение холестерической

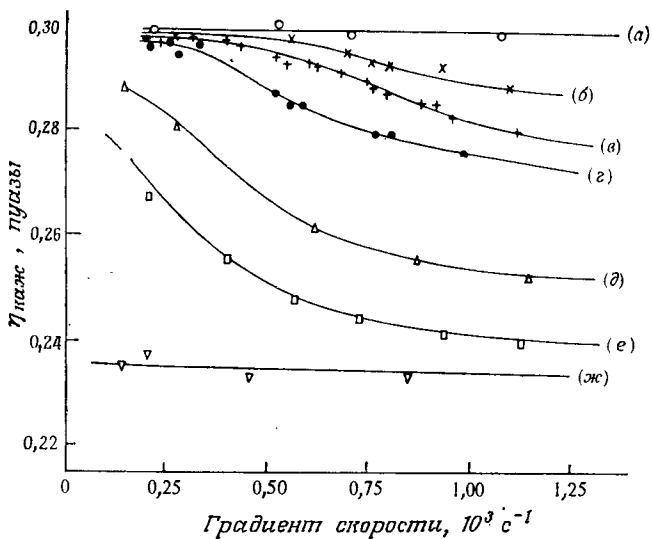


Рис. 4.5.2. Кажущаяся вязкость при паузейловом течении как функция градиента скорости. Поток нормален к оси спирали (см. текст). Шаг спирали (в мкм): а) 1,9; б) 2,6; в) 3; г) 3,9; д) 6; е) 9,1; ж) ∞ (Кандо, Мартиноти и Дебове [58]).

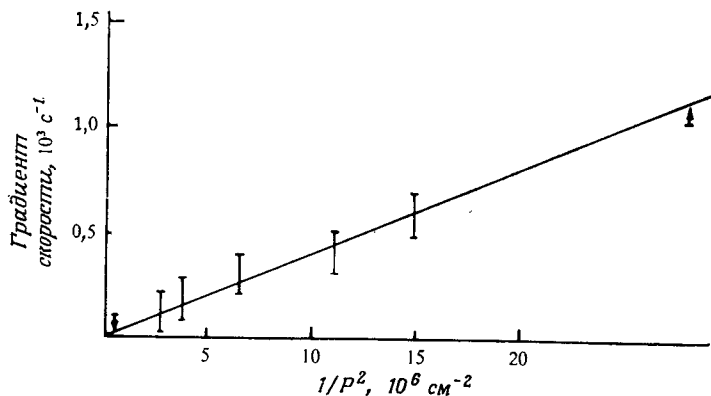


Рис. 4.5.3. Пороговое значение градиента скорости, выше которого жидкость становится неньютоновской, в зависимости от $1/P^2$, где P — невозмущенное значение шага спирали. Стрелками представлены верхний и нижний пределы градиента скорости (см. рис. 4.5.2) (Кандо, Мартиноти и Дебове [58]).

спирали на единицу длины. В нематиках $\lambda_1 < 0$; считаем, что это справедливо и в нашем случае. Тогда

$$\lambda_1 (qv)^2 = \frac{dp}{dz} v,$$

где dp/dz — градиент давления. Количество жидкости, протекающей в секунду, равно

$$Q = - \frac{\pi R^2 (dp/dz)}{\lambda_1 q^2},$$

где R — радиус капилляра. Применяя закон Пуазейля, получаем

$$\eta_{\text{каж}} = - \frac{\lambda_1 q^2 R^2}{8}. \quad (4.5.1)$$

Обычно $R \sim 500$ мкм, а $P = 2\pi/q \sim 1$ мкм, так что $\eta_{\text{каж}} \sim -10^6 \lambda_1$; тогда становится понятно, почему вязкость велика

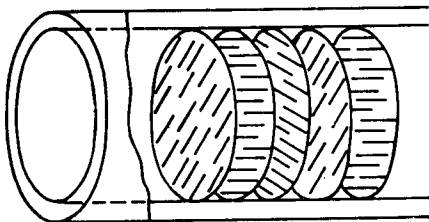


Рис. 4.5.4. Модель эффекта «просачивания» в холестерическом жидком кристалле по Хельфриху. При малых градиентах скорости вдоль оси спирали возникает течение без перемещения самой спиральной структуры.

при малых градиентах давления. Теперь покажем, что наиболее существенные элементы модели Хельфриха можно получить на основе теории Эриксона — Лесли [60].

Течение между параллельными пластинами. Рассмотрим течение между двумя параллельными пластинами, происходящее под действием градиента давления. Выбрав правую декартову систему координат так, чтобы пластины имели координаты $x = \pm h$, будем искать решение в виде

$$n_x = \cos(qz + \varphi) \cos \theta, \quad n_y = \sin(qz + \varphi) \cos \theta, \quad n_z = \sin \theta, \\ v_x = 0, \quad v_y = 0, \quad v_z = w,$$

причем $\theta = \theta(x, z)$, $\varphi = \varphi(x, z)$ и $w = w(x)$. Это дает шаг холестерической спирали $P = 2\pi/q$, а ось спирали будет направлена вдоль оси z для $\theta = \varphi = 0$. Строго говоря, в полной теории необходимо учитывать ненулевые значения v_x и v_y , но вскоре мы увидим, что настоящее приближение справедливо всюду, за исключением пренебрежимо тонкого слоя в непосредственной близости от границы.

Рассмотрим случай очень малых градиентов давления и сохраним в разложении члены только с первыми степенями θ , φ и ω . Тогда

$$n_x = C - \varphi S, \quad n_y = S + \varphi C, \quad n_z = \theta,$$

где $C = \cos qz$ и $S = \sin qz$. Пренебрегая инерцией директора и произведениями вида ω , $x\theta$, i , $\omega\theta$, ω , $x\theta$, i , θ , $xx\theta$ и т. д., преобразуем (4.3.4) к следующей форме:

$$\begin{aligned} \theta_{,zx} (k_{11} - k_{22}S^2) - \varphi_{,xx} (k_{11}S + k_{33}SC^2) - \varphi_{,zz} k_{22}S - \\ - \theta_{,x} (k_{33} + 3k_{22}) qSC - 2\varphi_{,z} k_{22}qC - \lambda_1 \omega qS + \gamma (C - S\varphi) = 0, \end{aligned} \quad (4.5.2)$$

$$\begin{aligned} \theta_{,zx} k_{22}SC + \varphi_{,xx} k_{33}C^3 + \varphi_{,zz} k_{22}C + \theta_{,x} [k_{33}qC^2 + k_{22}(C^2 - 2S^2)q] - \\ - 2\varphi_{,z} k_{22}qS + \lambda_1 \omega qC + \gamma (S + C\varphi) = 0, \end{aligned} \quad (4.5.3)$$

$$\begin{aligned} \theta_{,xx} (k_{22}S^2 + k_{33}C^2) + \varphi_{,zx} (k_{22} - k_{11})S + \theta_{,zz} k_{11} - \varphi_{,x} (k_{11} + k_{33})qC - \\ - \theta k_{33}q^2 + \frac{1}{2} (\lambda_2 - \lambda_1) \omega_{,x} C + \gamma \theta = 0. \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

В уравнениях, приведенных выше, $\theta_{,x} = \partial\theta/\partial x$, $\theta_{,xz} = \partial^2\theta/\partial x\partial z$ и т. д. Аналогично в том же приближении (4.3.2) приобретает вид

$$p_{,x} = - \left[\frac{1}{2} (\mu_6 + \mu_3) + \mu_2 \right] qSC\omega_{,x}, \quad (4.5.5)$$

$$p_{,y} = \left[\mu_2 C^2 - \frac{1}{2} \mu_3 + \frac{1}{2} \mu_6 (C^2 - S^2) \right] q\omega_{,x}, \quad (4.5.6)$$

$$\begin{aligned} p_{,z} = \theta_{,zx} (k_{11} - k_{22})qS - \varphi_{,xx} (k_{11}S^2 + k_{33}C^2)q - \varphi_{,zz} k_{22}q - \\ - \theta_{,x} (k_{22} + k_{33})q^2C + \frac{1}{2} \omega_{,xx} [\mu_4 + (\mu_5 - \mu_2)C^2]. \end{aligned} \quad (4.5.7)$$

Из (4.5.2) и (4.5.3) получаем

$$\begin{aligned} \theta_{,zx} (k_{11} - k_{22})S - \varphi_{,xx} (k_{11}S^2 + k_{33}C^2) - \varphi_{,zz} k_{22} - \\ - \theta_{,x} (k_{22} + k_{33})qC - \lambda_1 \omega q = 0, \end{aligned} \quad (4.5.8)$$

а из (4.5.7) и (4.5.8) —

$$\frac{1}{2} \omega_{,xx} [\mu_4 + (\mu_5 - \mu_2)C^2] + \omega \lambda_1 q^2 - p_{,z} = 0. \quad (4.5.9)$$

Примем крупномасштабное приближение, заменим $\frac{1}{2} [\mu_4 + (\mu_5 - \mu_2)C^2]$ средней величиной $\bar{\eta}$ и перепишем (4.5.9) в виде

$$\bar{\eta} \omega_{,xx} + \omega \lambda_1 q^2 - p_{,z} = 0. \quad (4.5.10)$$

Решение (4.5.10) с учетом граничных условий $\omega(\pm h) = 0$ будет [60]

$$\omega(x) = \frac{p_{,z}}{\lambda_1 q^2} \left(1 - \frac{\text{ch } Kx}{\text{ch } Kh} \right), \quad (4.5.11)$$

где $K^2 = -\lambda_1 q^2 / \bar{\eta}$. Скорость симметрична относительно оси $x = 0$. Количество жидкости, вытекающей в секунду в направлении z , равно

$$Q = \int_{-h}^h \omega(x) dx = 2 \int_0^h \omega(x) dx = \frac{2p_{,z} h}{\lambda_1 q^2} \left(1 - \frac{\text{th} Kh}{Kh} \right). \quad (4.5.12)$$

Поэтому кажущаяся вязкость будет иметь вид

$$\eta_{\text{каж}} = -\frac{2p_{,z} h^3}{3Q} = -\frac{\lambda_1 q^2 h^2}{3(1 - \text{th} Kh/Kh)}. \quad (4.5.13)$$

Если положить $2h = 100$ мкм, а $P = 1$ мкм, то скорость достигает 0,99 от максимального значения на расстоянии 0,5 мкм от границы раздела. Тем самым во всех практических случаях профиль скоростей в большей части зазора между пластинами плоский и

$$\eta_{\text{каж}} \simeq -\frac{\lambda_1 q^2 h^2}{3}, \quad (4.5.14)$$

что аналогично (4.5.1).

Пуазейлево течение. В цилиндрических полярных координатах мы ищем решения в виде

$$\begin{aligned} n_r &= \cos(qz - \psi + \varphi) \cos \theta, \\ n_\psi &= \sin(qz - \psi + \varphi), \quad n_z = \sin \theta, \end{aligned}$$

где θ и φ — функции r , ψ и z . Если рассматривать очень малые градиенты давления, получим, оставляя члены первой степени по θ и φ ,

$$n_r = C - \varphi S, \quad n_\psi = S + \varphi C, \quad n_z = \theta,$$

где $C = \cos(qz - \psi)$ и $S = \sin(qz - \psi)$. Для поля скоростей предположим

$$v_r = 0, \quad v_\psi = 0, \quad v_z = \omega(r).$$

Аналогично предыдущему случаю получим

$$\begin{aligned} p_{,z} &= \frac{1}{2} \omega_{,rr} [\mu_4 + (\mu_5 - \mu_2) C^2] + \\ &+ \frac{\omega_{,r}}{2r} [\mu_4 + (\mu_5 - \mu_2) S^2] + \lambda_1 \omega q^2. \end{aligned} \quad (4.5.15)$$

Вновь, заменив коэффициенты при $\omega_{,rr}$ и $\omega_{,r}$ на средние значения, найдем

$$\omega_{,rr} + \frac{1}{r} \omega_{,r} + \frac{\lambda_1 q^2 \omega}{\bar{\eta}} - \frac{p_{,z}}{\bar{\eta}} = 0. \quad (4.5.16)$$

Несингулярное решение (4.5.16) имеет вид [60]

$$\frac{\lambda_1 q^2 \omega}{\bar{\eta}} = \frac{p_{,z}}{\bar{\eta}} + A I_0(Kr),$$

где A — константа, I_0 — модифицированная функция Бесселя первого рода нулевого порядка, а $K^2 = -\lambda_1 q^2 / \eta$. Используя граничное условие $\omega(R) = 0$, получаем

$$A = -\frac{p, z}{\eta I_0(KR)}$$

и

$$\omega(r) = \frac{p, z}{\lambda_1 q^2} \left(1 - \frac{I_0(Kr)}{I_0(KR)} \right),$$

где R — радиус капилляра. Количество жидкого кристалла, протекающего в секунду, равно

$$Q = \frac{2\pi p, z}{\lambda_1 q^2} \left(\frac{R^2}{2} - \frac{RI_1(KR)}{KI_0(KR)} \right),$$

где I_1 — модифицированная функция Бесселя первого рода первого порядка. Следовательно,

$$\eta_{\text{каж}} = -\frac{\lambda_1 q^2 R^2}{8 \{1 - [2I_1(KR)/KR I_0(KR)]\}}.$$

Снова для практических случаев получаем, что всюду профиль скоростей плоский, кроме области, близкой к границе, и

$$\eta_{\text{каж}} \simeq -\frac{\lambda_1 q^2 R^2}{8},$$

что идентично (4.5.1). Таким образом, идея Хельфриха о просачивании молекул жидкого кристалла вдоль оси спирали холестерика может быть подтверждена в рамках уравнений Эрика-сена — Лесли.

4.5.2. Течение нормально к оси спирали

Общая теория течения с градиентом скорости, нормального к оси спирали, была обсуждена Лесли [61]. Интересная новая особенность, которая следует из этого анализа, — это то, что градиент в плоскости xz может вызвать вторичное течение вдоль оси y . (В принципе вторичное течение может возникнуть также и в конфигурации модели Хельфриха, но лишь в бесконечно малом слое вблизи границы раздела, где профиль скоростей не плоский.) Теперь дадим упрощенный вариант теории Лесли, в котором пренебрежем термомеханическим взаимодействием.

Рассмотрим холестерическую пленку между двумя плоскопараллельными пластинами, одна из которых движется с постоянной скоростью V параллельно своей плоскости. Пластины

имеют координаты $z = \pm h$. Исследуем решение вида

$$n_x = \cos \theta \cos \varphi, \quad n_y = \cos \theta \sin \varphi, \quad n_z = \sin \theta, \quad (4.5.17)$$

$$v_x = u(z), \quad v_y = v(z), \quad v_z = 0, \quad (4.5.18)$$

где $\theta = \theta(z)$ и $\varphi = \varphi(z)$. Тогда $t_{zx} = a$ (постоянный сдвиг), $t_{zy} = 0$, а $t_{zz} = -p$ (произвольная постоянная). Пользуясь (4.3.7) и (4.3.13), получаем

$$(H_1 + H_2 \cos^2 \varphi) \xi + H_2 \eta \sin \varphi \cos \varphi = a, \quad (4.5.19)$$

$$H_2 \xi \sin \varphi \cos \varphi + (H_1 + H_2 \sin^2 \varphi) \eta = 0. \quad (4.5.20)$$

где

$$2\xi = \frac{du}{dz}, \quad 2\eta = \frac{dv}{dz},$$

$$H_1 = \mu_4 + (\mu_5 - \mu_2) \sin^2 \theta$$

и

$$H_2 = (2\mu_1 \sin^2 \theta + \mu_3 + \mu_6) \cos^2 \theta.$$

Из (4.3.4) следует

$$F_1 \frac{d^2 \theta}{dz^2} + \frac{1}{2} \frac{dF_1}{d\theta} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{dF_2}{d\theta} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - 2k_2 \sin \theta \cos \theta \frac{d\varphi}{dz} + \\ + (\lambda_1 + \lambda_2 \cos 2\theta) (\xi \cos \varphi + \eta \sin \varphi) = 0 \quad (4.5.21)$$

и

$$F_2 \frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \frac{dF_2}{d\theta} \frac{d\theta}{dz} \frac{d\varphi}{dz} + 2k_2 \sin \theta \cos \theta \frac{d\theta}{dz} + \\ + (\lambda_1 - \lambda_2) \sin \theta \cos \theta (\xi \sin \varphi - \eta \cos \varphi) = 0, \quad (4.5.22)$$

где

$$F_1 = k_{11} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta,$$

$$F_2 = (k_{22} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta) \cos^2 \theta.$$

Из симметрии задачи ясно, что θ и v должны быть четными функциями z , тогда как $u - \frac{1}{2}V$ и φ — нечетными. Уравнения (4.5.19) и (4.5.20) приводят к соотношениям

$$\xi = a [1 + (H_2/H_1) \sin^2 \varphi] / (H_1 + H_2), \quad (4.5.23)$$

$$\eta = -a [(H_2/H_1) \sin \varphi \cos \varphi] / (H_1 + H_2), \quad (4.5.24)$$

что сразу позволяет получить профиль скоростей:

$$u = 2 \int_{-h}^z \xi dz, \quad v = -2 \int_{-h}^z \eta dz. \quad (4.5.25)$$

Очевидно, что $v \neq 0$, даже если сдвиг происходит только в плоскости zx , иными словами, возникает вторичное течение.

Пользуясь (4.5.23) и (4.5.24), можно упростить (4.5.21) и (4.5.22):

$$F_1 \frac{d^2\theta}{dz^2} + \frac{1}{2} \frac{dF_1}{d\theta} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{dF_2}{d\theta} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - 2k_2 \sin \theta \cos \theta \frac{d\varphi}{dz} + aQ \cos \varphi = 0 \quad (4.5.26)$$

и

$$F_2 \frac{d^2\varphi}{dz^2} + \frac{dF_2}{d\theta} \frac{d\theta}{dz} \frac{d\varphi}{dz} + 2k_2 \sin \theta \cos \theta \frac{d\theta}{dz} - aP \sin \varphi = 0, \quad (4.5.27)$$

где

$$Q = (\lambda_1 + \lambda_2 \cos 2\theta)/(H_1 + H_2)$$

и

$$P = (\lambda_2 - \lambda_1) \sin \theta \cos \theta / H_1.$$

Лесли принял следующие граничные условия:

$$\begin{aligned} \theta(h) = \theta(-h) = 0, \\ \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_h = \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_{-h} = \frac{k_2}{k_{22}}. \end{aligned} \quad (4.5.28)$$

Далее,

$$V = 4 \int_0^h \xi dz,$$

и кажущаяся вязкость

$$\eta_{\text{каж}} = \frac{a}{V/2h} = \left[\frac{2}{h} \int_0^h \frac{[1 + (H_2/H_1) \sin^2 \varphi] dz}{H_1 + H_2} \right]^{-1}. \quad (4.5.29)$$

Для очень малых значений a [62]

$$\eta_{\text{каж}} \simeq \frac{\mu_4 (\mu_3 + \mu_6)}{2\mu_4 + \mu_3 + \mu_6 - (\mu_3 + \mu_6) (\sin qh/qh)}. \quad (4.5.30)$$

На практике qh обычно так велико, что $\sin qh/qh$ пренебрежимо мало, а $\eta_{\text{каж}}$ достигает максимального предельного значения, которое не зависит от шага спирали или ширины зазора. Это значение на несколько порядков меньше, чем значение для течения вдоль оси спирали, и сравнимо с такой же величиной для нематика.

Если a достаточно велико, то

$$\varphi = 0 \quad \text{и} \quad \theta = \theta_0 = \frac{1}{2} \arccos(\lambda_1/\lambda_2),$$

т. е. спираль полностью раскручивается, за исключением слоя толщиной порядка q^{-1} на границах, и

$$\eta_{\text{каж}} \simeq \frac{1}{2} (H_1(\theta_0) + H_2(\theta_0))$$

(также независимо от шага спирали или ширины зазора). Этот нижний предел достигается, когда $a \simeq k_{22}q^2$ и более. Все эти предсказания качественно согласуются с данными Кандо и др. [58] (см. рис. 4.5.2).

4.6. Искажение структуры внешними полями

4.6.1. Магнитное поле, нормальное к оси спирали: переход холестерик — нематик

Когда магнитное поле приложено под прямым углом к оси спирали неограниченного холестерического жидкого кристалла,

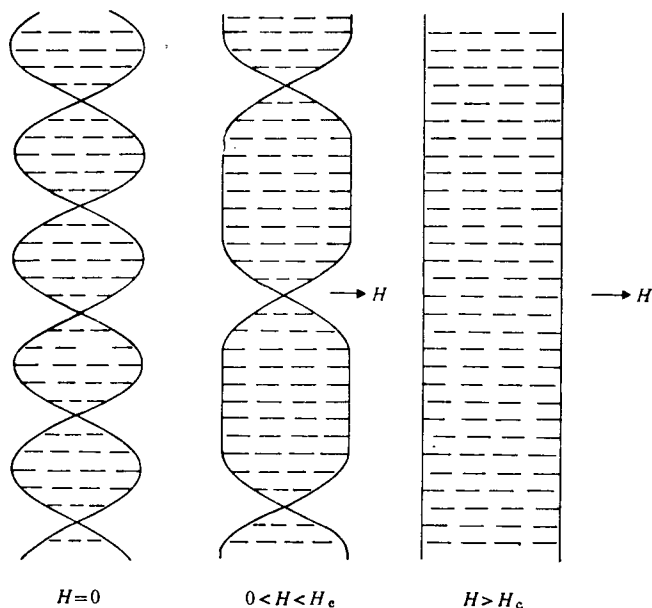


Рис. 4.6.1. Схематическое представление эффекта магнитного поля, приложенного нормально к оси спирали холестерического жидкого кристалла, молекулы которого обладают положительной диамагнитной анизотропией. При $H > H_c$ холестерик переходит в нематик.

состоящего из молекул с положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости ($\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} > 0$), структура искажается, как схематически показано на рис. 4.6.1. По мере приближения поля к некоторому критическому значению H_c , шаг спирали возрастает логарифмически; для $H > H_c$ спираль полностью разрушается и структура становится нематической [63]. Зависимость шага спирали от величины поля была рассчитана де Женом [64] и Мейером [65].

Если принять за направление оси спирали ось z , то $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$ и $\mathbf{n} = (\cos \varphi, \sin \varphi, 0)$, а свободная энергия системы

$$\mathcal{F} = \int F dz = \frac{1}{2} \int \left[\left(\frac{d\varphi}{dz} - q_0 \right)^2 k_{22} - \chi_a H^2 \sin^2 \varphi \right] d\varphi + \text{const.}$$

где $q_0 = 2\pi/P_0$ (P_0 — шаг спирали невозмущенной структуры в отсутствие магнитного поля). Следовательно, уравнение равновесия принимает вид

$$k_{22} \left(\frac{d^2 \varphi}{dz^2} \right) - \chi_a H^2 \sin \varphi \cos \varphi = 0.$$

Из него следует

$$z = 2A\xi K(A),$$

где

$$\xi = \left(\frac{k_{22}}{\chi_a} \right)^{1/2} H^{-1},$$

а

$$K(A) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{(1 - A^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}$$

есть полный эллиптический интеграл первого рода; A — постоянная, которая может быть определена из условия минимума \mathcal{F} , $z = P/2$ — половина шага спирали искаженной полем структуры. Считается, что образец имеет толщину, достаточную, чтобы можно было пренебречь граничными эффектами. Следовательно,

$$\mathcal{F} = \left(\frac{1}{2} k_{22} q_0^2 \int dz \right) \left[1 - \frac{2\pi}{q_0 z} + \frac{2hJ_0}{q_0 z} - h^2 (1 + B) \right],$$

где

$$1 + B = A^{-2}, \quad h = (\xi q_0)^{-1},$$

$$J_0 = 2 \int_0^{\pi/2} (B + \cos^2 \varphi)^{1/2} d\varphi = \frac{4}{A} E(A),$$

и

$$E(A) = \int_0^{\pi/2} (1 - A^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} d\varphi$$

— эллиптический интеграл второго рода. Условие $\partial \mathcal{F} / \partial B = 0$ приводит к соотношениям

$$J_0 = 2 \frac{\pi}{h} \quad \text{и} \quad \frac{\partial J}{\partial B} = z q_0 h.$$

Считая $z_0 = \pi/q_0 = 1/2 P_0$, имеем

$$\frac{z}{z_0} = \frac{P}{P_0} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 K(A) E(A) \quad (4.6.1)$$

и

$$h = \frac{\pi}{2} \frac{A}{E(A)}. \quad (4.6.2)$$

Если $z \rightarrow \infty$, то $A \rightarrow 1$, $E(A) \rightarrow 1$, $K(A) \rightarrow \infty$, а $H \rightarrow H_c$, так что $h = \pi/2$ или

$$H_c = \frac{1}{2} \pi q_0 \left(\frac{k_{22}}{\chi_a}\right)^{1/2} \quad (4.6.3)$$

(значение критического поля, при котором структура становится нематической).

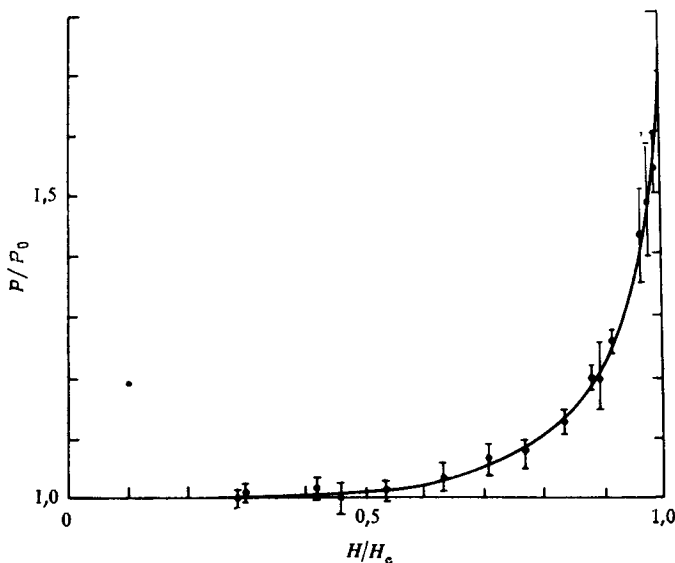


Рис. 4.6.2. Зависимость шага спирали P от напряженности магнитного поля H в смеси ПАА с малым количеством холестерилацетата. Кривая представляет собой теоретическую зависимость, предсказываемую уравнением де Жена (4.6.1) (Мейер [66]).

Изменение шага спирали в зависимости от величины магнитного поля, предсказанное соотношением (4.6.1), согласуется с экспериментом [66, 67] (рис. 4.6.2). Было также подтверждено, что H_c обратно пропорционально P_0 (шагу спирали неискаженной структуры) [67]. Оказывается, что в обычных доступных для эксперимента магнитных полях явление легко наблюдается только для холестериков с достаточно большим

шагом спирали. Например, в типичном эксперименте, где использовался нематик ПАА с малыми добавками холестерилацетата, H_c составляло 8,3 кГс для $P_0 = 26$ мкм.

4.6.2. Магнитное поле, направленное вдоль оси спирали: картина деформации в виде квадратной решетки

Проанализируем теперь, как влияет магнитное поле, направленное вдоль оптической оси, на холестерическую пленку, имеющую планарную текстуру. Если $\chi_a > 0$ и отсутствует граничный эффект сцепления, то возможен поворот оси спирали на

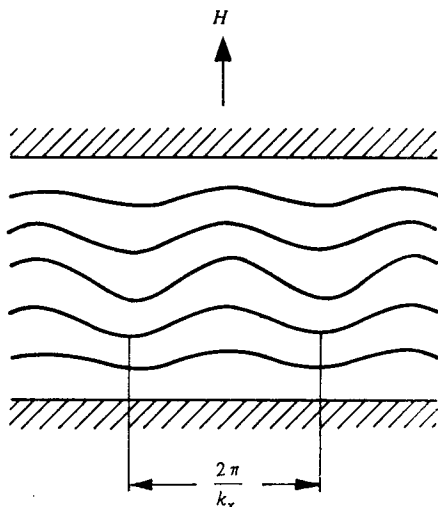


Рис. 4.6.3. Деформация планарной структуры магнитным полем, действующим вдоль оси спирали холестерического жидкого кристалла, молекулы которого обладают положительной диамагнитной анизотропией. Если подобная деформация наложена и в перпендикулярном направлении, возникает картина квадратной решетки (см. фото 15) (Хельфрих [69]).

90° , так как $\frac{1}{2}(\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}) > \chi_{\perp}$. Если, с другой стороны, граничные эффекты способствуют сохранению ориентации спирали, следует ожидать такой тип деформации, при котором в каждой точке директор стремится повернуться к направлению поля, т. е. должно появиться коническое искажение [65, 68]. Однако, как было отмечено Хельфрихом [69], может появиться еще один тип деформации, а именно гофрированные слои (рис. 4.6.3). Это было подтверждено экспериментально как для магнитных [70], так и для электрических полей [71, 72], причем эффект возникает при значительно более низком пороговом поле. В результате деформации появляется так называемая *квадратная решетка* (фото 15), теория которой впервые была предложена Хельфрихом [69] и впоследствии подробно разработана Юро [74]. Вначале обсудим случай магнитного поля.

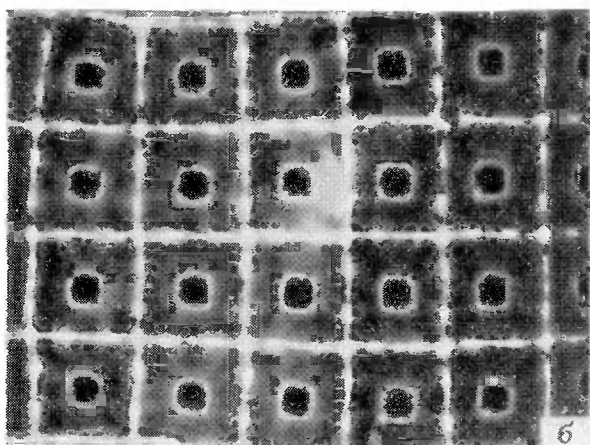
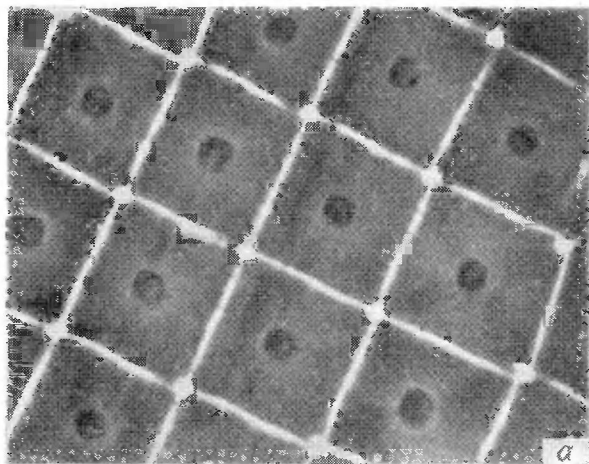


Фото 15. Картина квадратной решетки в холестерическом жидком кристалле при наложении *а*) магнитного поля, *б*) электрического поля (Ронделес [73]).

Для неискаженного холестерика

$$\mathbf{n} = (\cos q_0 z, \sin q_0 z, 0),$$

где z выбрано нормально к пленке. При малых возмущениях можно положить

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + \varphi) \simeq \cos q_0 z - \varphi \sin q_0 z, \\ n_y &= \sin(q_0 z + \varphi) \simeq \sin q_0 z + \varphi \cos q_0 z, \\ n_z &= \theta \cos q_0 z. \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

Подставляя эти выражения в (4.2.1), получим локальную плотность энергии

$$F = \frac{1}{2} \left[(k_{11} \sin^2 q_0 z + k_{33} \cos^2 q_0 z) \left(q_0 \theta + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 + \right. \\ \left. + k_{11} \cos^2 q_0 z \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 - k_{11} \sin 2q_0 z \frac{\partial \theta}{\partial z} \left(q_0 \theta + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + \right. \\ \left. - k_{22} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} + \sin q_0 z \cos q_0 z \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + k_{33} \cos^4 q_0 z \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (4.6.5)$$

и полную энергию

$$\mathcal{F} = \int F dV.$$

Тогда

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \Phi} = \int A dV, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} = \int B dV, \quad (4.6.6)$$

где

$$A = - (k_{11} \sin^2 q_0 z + k_{33} \cos^2 q_0 z) \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + q_0 \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - \\ - k_{22} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + q_0 \cos 2q_0 z \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{1}{2} (k_{11} - k_{22}) \sin 2q_0 z \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial z} \quad (4.6.7)$$

и

$$B = q_0 \left(q_0 \theta + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) (k_{11} + k_{33}) \cos^2 q_0 z - k_{33} \cos^4 q_0 z \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \\ - \frac{1}{4} k_{22} \sin^2 2q_0 z \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{1}{2} (k_{22} - k_{11}) \sin 2q_0 z \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} + \\ + k_{11} q_0 \sin 2q_0 z \frac{\partial \theta}{\partial z} - k_{11} \cos^2 q_0 z \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}. \quad (4.6.8)$$

При заданном θ \mathcal{F} достигает минимума, если $\partial \mathcal{F} / \partial \Phi = 0$ или $A = 0$. Считаем, что возмущения θ и Φ зависят от z и x (где x — любое произвольное направление в плоскости слоев); запишем их в виде

$$\theta = \theta_0 \sin k_x x \cos k_z z, \\ \Phi = (\Phi_0 + \Phi_1 \cos 2q_0 z) \cos k_x x \sin k_z z, \quad (4.6.9)$$

где $k_z = m\pi/d$, при этом d — толщина пленки, m — целое число. Ограничимся рассмотрением случая $m = 1$. Практически всегда выполняется соотношение

$$k_z \ll k_x \ll q_0, \quad (4.6.10)$$

и мы в последующем изложении будем считать, что эти неравенства всюду соблюдаются. Условие $\partial\mathcal{F}/\partial\varphi = 0$ дает

$$\frac{1}{2}(k_{11} + k_{33})(k_x^2\varphi_0 - q_0 k_x \theta_0) + k_{22}k_z^2\varphi_0 + \frac{1}{4}(k_{33} - k_{11})k_x^2\varphi_1 = 0, \quad (4.6.11)$$

$$k_{22}(4q_0^2\varphi_1 - q_0 k_x \theta_0) + \frac{1}{2}(k_{33} - k_{11})(k_x^2\varphi_0 - q_0 k_x \theta_0) + \frac{1}{2}(k_{33} + k_{11})k_x^2\varphi_1 = 0, \quad (4.6.12)$$

где мы пользуемся крупномасштабным приближением, т. е. будем принимать во внимание только медленно меняющиеся части A . Для плотности энергии будет

$$B = \left[\frac{1}{2}q_0(q_0\theta_0 - k_x\varphi_0)(k_{11} + k_{22}) + \frac{1}{8}(3k_{33} + k_{22})k_x^2\theta_0 - \frac{1}{4}q_0 k_x \varphi_1(2k_{22} + k_{33} - k_{11}) \right] \cos k_z z \sin k_x x. \quad (4.6.13)$$

Из (4.6.11) и (4.6.12) мы получаем

$$\varphi_1 \simeq \frac{k_x}{4q_0} \theta_0 \quad (4.6.14)$$

и

$$\frac{kq_0\theta_0}{x\varphi_0} \simeq \left[\frac{1}{2}(k_{11} + k_{33}) + k_{22} \frac{k_z^2}{k_x^2} \right] \times \times \left[\frac{1}{2}(k_{11} + k_{33}) - \frac{1}{16}(k_{33} - k_{11}) \frac{k_x^2}{q_0^2} \right]^{-1} \simeq 1,$$

поскольку выполняется (4.6.10). Следовательно,

$$\varphi_0 \simeq q_0\theta_0/k_x. \quad (4.6.15)$$

Таким образом, в крупномасштабном приближении плотность энергии оказывается равной

$$F_{\text{кр. масштаб}} = \frac{1}{2} \left(k_{22} \frac{q_0^2 k_z^2}{k_x^2} + \frac{3}{8} k_{33} k_x^2 \right) \theta^2. \quad (4.6.16)$$

Другой вариант вывода уравнения (4.6.16) был предложен де Женом. Считаем холестерик квазислоистой структурой и запишем плотность энергии через смещение $u(r)$ каждой плоскости

$$F = \frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \dots, \quad (4.6.17)$$

где B — упругая постоянная, соответствующая сжатию слоев. Члены, содержащие $(\partial u/\partial x)^2$ и $(\partial u/\partial y)^2$, не включены, поскольку они соответствуют однородному вращению слоев и не вносят вклада в свободную энергию. Если ввести единичный вектор \mathbf{h} , направленный вдоль оси спирали, то (4.6.17) можно выразить в виде

$$F = \frac{1}{2} B (P/P_0 - 1)^2 + \frac{1}{2} K (\nabla \cdot \mathbf{h})^2, \quad (4.6.18)$$

где P — локальная величина шага спирали. Мы знаем, что энергия деформации кручения холестерической структуры может быть выражена через шаг спирали в виде $\frac{1}{2} k_{22} (q - q_0)^2$, где $q = 2\pi/P$ и $q_0 = 2\pi/P_0$. Если сопоставить это с первым членом в правой части (4.6.18), очевидно,

$$B \simeq k_{22} q_0^2. \quad (4.6.19)$$

Чтобы оценить K , можно воспользоваться следующими соображениями. Пусть пленка свернута в цилиндр, т. е. винтовые оси ориентированы по радиусу вокруг оси цилиндра, а слои образуют коаксиальные цилиндры. В цилиндрических координатах компоненты директора теперь имеют вид

$$n_r = 0, \quad n_\psi = \cos \theta(r), \quad n_z = \sin \theta(r),$$

а локальная свободная энергия выражается как

$$F = \frac{1}{2} k_{22} \left(\frac{d\theta}{dr} - q_0 - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \right)^2 + \frac{1}{2} k_{33} \frac{\cos^4 \theta}{r^2}. \quad (4.6.20)$$

Оптимальное значение $\theta(r)$, совместное с периодичностью $\theta(r) = \theta(r + P_0)$, соответствует

$$\frac{d\theta}{dr} = q_0 + \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta.$$

Усредняя $\cos^4 \theta$, получаем

$$K = \frac{3}{8} k_{33}, \quad (4.6.21)$$

так что

$$F_{\text{кр. масштаб.}} = \frac{1}{2} k_{22} q_0^2 \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{3}{16} k_{33} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2. \quad (4.6.22)$$

Можем выбрать u в качестве переменной и напомним

$$u = u_0 \cos k_x x \cos k_z z, \quad (4.6.23)$$

где $k_z = \pi/d$. Очевидно сразу, что (4.6.22) становится эквивалентным (4.6.16), если θ заменим на $k_x u$.

В присутствии магнитного поля, нормального к слоям, полная свободная энергия равна

$$F = F_{\text{кр. масштаб.}} + F_m,$$

где

$$F_m = -\frac{1}{4} \chi_a \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 H^2, \quad (4.6.24)$$

причем $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ — анизотропия диамагнитной восприимчивости. Из условия $\partial F / \partial u = 0$, пользуясь (4.6.22) — (4.6.24), получаем

$$\left(k_{22} q_0^2 \frac{k_z^2}{k_x^2} + \frac{3}{8} k_{33} k_x^2 - \frac{1}{2} \chi_a H^2 \right) u = 0. \quad (4.6.25)$$

Таким образом, $H \rightarrow \infty$, когда $k_x \rightarrow \infty$, а также когда $k_x \rightarrow 0$. Это происходит потому, что искажение u состоит из двух компонент, именно продольного изгиба и кручения: при $k_x \rightarrow \infty$ возбуждается мода продольного изгиба, а при $k_x \rightarrow 0$ возбуждается мода кручения, амплитуда которой в этом пределе бесконечно возрастает. Оптимальный волновой вектор соответствует смеси обеих мод и определяется соотношением

$$k_x^4 = \frac{8k_{22}}{3k_{33}} q_0^2 k_z^2, \quad (4.6.26)$$

или

$$k_x \sim (P_0 d)^{-1/2}, \quad (4.6.27)$$

и пороговое поле дается формулой

$$H_H^2 = \frac{1}{\chi_a} (6k_{22}k_{33})^{1/2} q_0 k_z, \quad (4.6.28)$$

или

$$H_H \sim (P_0 d)^{-1/2}. \quad (4.6.29)$$

Интересно отметить, что это пороговое поле ниже как поля, вызывающего коническое искажение, так и поля, вызывающего переход холестерик — нематик (раскручивание). Для случая конического искажения теория довольно сходна с теорией, обсужденной в разд. 3.4.2, и была рассмотрена Лесли [68]; критическое поле дается выражением

$$H_F^2 = \frac{1}{\chi_a} (k_{11} k_z^2 + k_{33} q_0^2).$$

Для перехода холестерик — нематик из (4.6.3) имеем

$$H_G^2 = \frac{\pi^2}{4\chi_a} k_{22} q_0^2,$$

а принимая во внимание (4.6.10), получаем, что H_H гораздо меньше H_F или H_G .

Экспериментально наблюдаемая картина в виде квадратной решетки соответствует двум таким искажениям, ортогональным друг другу.

4.6.3. Электрическое поле, направленное вдоль оси спирали

Эффекты в электрическом поле усложнены электропроводностью [74]. В этом случае также можно ожидать проявления неустойчивости Карра — Хельфриха (см. разд. 3.10.2), однако деформации продольного изгиба и кручения теперь связаны. Более того, движение текучей среды вдоль оси z может происходить только по механизму просачивания (разд. 4.5.1).

Сначала рассмотрим случай постоянного электрического поля (конечно, пренебрегаем любой инжекцией заряда на границах). Если $\sigma_{\parallel h}$ и $\sigma_{\perp h}$ — компоненты электропроводности, параллельная и нормальная к оси спирали (которую, как и ранее, выберем параллельной оси z), то электрический ток равен

$$J_x = \sigma_{\perp h} E_x - (\sigma_{\parallel h} - \sigma_{\perp h}) E_0 \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (4.6.30)$$

Он должен быть равен нулю ($\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$). Здесь E_0 — приложенное поле, E_x — поле, вызванное механизмом Карра — Хельфриха. Следовательно,

$$E_x = -E_0 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\sigma_{\perp h} - \sigma_{\parallel h}}{\sigma_{\perp h}}. \quad (4.6.31)$$

Плотность заряда дается соотношением

$$\rho_c = \frac{1}{4\pi} \nabla \cdot (\epsilon \cdot \mathbf{E}) = \frac{\epsilon_{\perp h} E_0}{4\pi} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \left(\frac{\sigma_{\parallel h}}{\sigma_{\perp h}} - \frac{\epsilon_{\parallel h}}{\epsilon_{\perp h}} \right), \quad (4.6.32)$$

а электрическая сила

$$f_c = \rho_c E_0. \quad (4.6.33)$$

Вращающий момент, связанный с анизотропией диэлектрической проницаемости, выражается следующим образом:

$$\Gamma_{\text{диэл}} = \frac{\epsilon_{\parallel h} - \epsilon_{\perp h}}{4\pi} E_0^2 \left(\frac{E_x}{E_0} + \frac{\partial u}{\partial x} \right),$$

откуда следует, что вклад его в вертикальную силу равен

$$f_{\text{диэл}} \frac{\partial \Gamma_{\text{диэл}}}{\partial x} = \frac{\epsilon_{\parallel h} - \epsilon_{\perp h}}{4\pi} E_0^2 \frac{\sigma_{\parallel h}}{\sigma_{\perp h}} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Полная электрическая сила равна

$$f_{\text{эл}} = f_c + f_{\text{диэл}}.$$

Из (4.6.22) упругая возвращающая сила может быть выражена как

$$f_{\text{упр., } z} = - \left(k_{22} q_0^2 k_z^2 + \frac{3}{8} k_{33} k_x^4 \right) u.$$

Пороговое поле получаем, положив $f_{эл} + f_{упр} = 0$. Оптимальный волновой вектор k_x дается (4.6.26), а пороговое поле имеет вид

$$E_{\text{порог}}^2 = \frac{8\pi^3}{\epsilon_{\parallel\text{h}}} \frac{\sigma_{\perp\text{h}}}{\sigma_{\perp\text{h}} - \sigma_{\parallel\text{h}}} \left(\frac{3}{2} k_{22} k_{33} \right)^{1/2} (P_0 d)^{-1} = \\ = \frac{8\pi^3}{\epsilon_{\perp}} \frac{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}} \left(\frac{3}{2} k_{22} k_{33} \right)^{1/2} (P_0 d)^{-1}, \quad (4.6.34)$$

где σ_{\parallel} и σ_{\perp} — электропроводности параллельно и перпендикулярно направлению преимущественной ориентации молекул, а ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} — определенные аналогично диэлектрические проницаемости. Следует отметить, что мы полностью пренебрегли вкладом «вязкого» вращающего момента. Причина этого, как уже было отмечено выше, — то обстоятельство, что движение текучей среды происходит только по механизму просачивания и, более того, искажения бесконечно малы и имеют столь большую длину волны ($k_x \ll q_0$), что влияние течения с градиентом скорости будет, в самом деле, чрезвычайно мало. Зависимость пространственной периодичности картины и порогового поля от d и P_0 подобна зависимости для случая магнитного поля и подтверждена экспериментами [71, 72, 75] (рис. 4.6.4 и 4.6.5).

Юро [74] распространил эту теорию на переменные поля. Его метод несколько напоминает обсужденный в разд. 3.10 метод для неустойчивостей в нематике и в режиме проводимости приводит к следующему пороговому полю искажения:

$$E_{\text{порог}}^2 = \frac{8\pi^3}{\epsilon_{\perp}} \frac{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}} \frac{1 + \omega^2 \tau^2}{1 - \zeta + \omega^2 \tau^2} \left(\frac{3}{2} k_{22} k_{33} \right)^{1/2} (P_0 d)^{-1}, \quad (4.6.35)$$

где

$$1 - \zeta = \frac{\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}} \frac{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}},$$

а τ — время диэлектрической релаксации, выражаемое в виде

$$\frac{1}{\tau} = 4\pi \frac{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}}{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}}.$$

При отрицательной анизотропии диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$) режим проводимости наступает, когда $\omega < \omega_c$, где

$$\omega_c = 4\pi (\zeta - 1)^{1/2} \frac{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}}{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}},$$

Эти результаты количественно согласуются с экспериментальными наблюдениями [75] (рис. 4.6.6). Однако поведение на высоких частотах, по-видимому, еще полностью не понято.

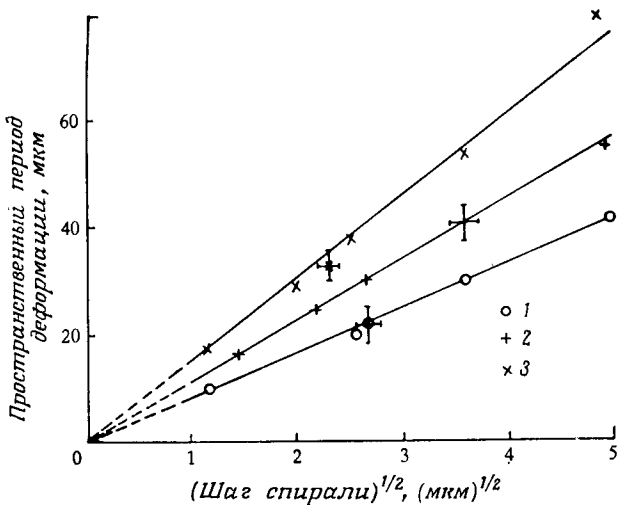


Рис. 4.6.4. Зависимость пространственного периода деформации Хельфриха от корня квадратного из шага спирали в смесях нематического МББА и холестерилнонаноата. Частота переменного поля 10 Гц. Толщина образца 30 мкм (1), 50 мкм (2) и 105 мкм (3). На рисунке показано несколько типичных доверительных интервалов для оценок абсолютных ошибок измерений. Прямые — теоретическая зависимость (Арнольд-Нетийяр и Ронделес [75]).

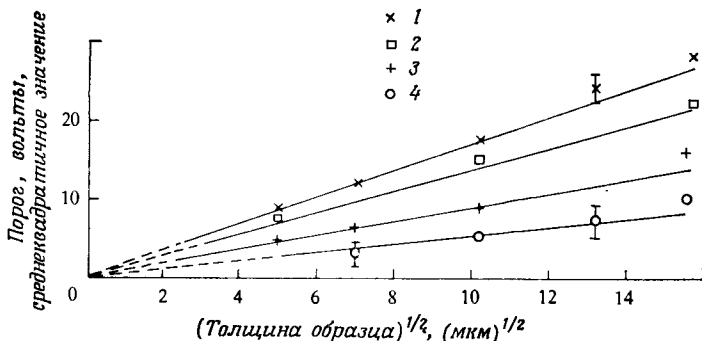


Рис. 4.6.5. Пороговое напряжение как функция корня квадратного из толщины образца при деформации Хельфриха (см. рис. 4.6.4). Шаг спирали 3,5 мкм (1); 6,5 мкм (2); 13 мкм (3) и 23 мкм (4). Указано несколько типичных доверительных интервалов для оценки абсолютной ошибки. Частота переменного поля 3 Гц. Прямые — теоретическая зависимость (Арнольд-Нетийяр и Ронделес [75]).

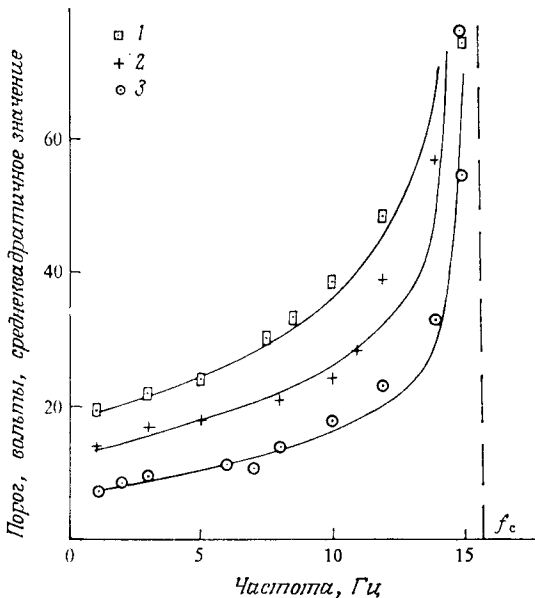


Рис. 4.6.6. Частотная зависимость порогового напряжения при деформации Хельфриха (см. рис. 4.6.4). Толщина образца 250 мкм. Шаг спирали 6,5 мкм (1); 13 мкм (2) и 23 мкм (3). Сплошные линии — теоретическая зависимость при $\zeta = 1,5$. Критическая частота $f_c = 15,5$ Гц для всех образцов (Арнольд-Нетийяр и Ройделес [75]).

4.6.4. Режим накопления (или эффект памяти)

В случае отрицательной анизотропии диэлектрической проницаемости молекул картина квадратной решетки меняется, когда напряжение поднимают выше порогового и оптическая ось поворачивается на 90° . (Наклонная структура метастабильна и при выключении поля релаксирует к планарной текстуре только спустя продолжительное время.) При еще более высоких напряжениях наступает турбулентность и происходит переход к режиму динамического рассеяния. После выключения поля жидкий кристалл релаксирует с образованием конфокальной текстуры, а рассеяние остается. Это явление было описано как *режим накопления*, или *эффект памяти*, в холестерических жидких кристаллах [76]. Наложение переменного поля звукового диапазона частот (~ 10 кГц) возвращает образец к планарной текстуре. В сочетании с фотопроводимостью этот эффект был использован при создании оптических панелей с памятью [77].

4.7. Аномальное оптическое вращение в изотропной фазе

В разд. 2.4 мы увидели, что ориентационные корреляции между молекулами вызывают некоторые замечательные пред-переходные явления в изотропной фазе нематических жидких кристаллов. Подобные корреляции существуют и в холестерической фазе, с той лишь разницей, что вследствие хиральной природы взаимодействия локальный порядок не обладает центром инверсии. Ченг и Мейер [78] обнаружили, что эти корреляции вызывают усиление оптической активности в изотропной фазе. Корреляционная длина возрастает по мере того, как температура приближается к точке перехода изотропная фаза — холестерик, образуется локальный спиральный порядок и соответственно увеличивается оптическое вращение. Этот эффект с трудом поддается наблюдению в большинстве холестериков, поскольку анизотропия поляризуемости молекулы этих соединений обычно довольно мала. По этой причине Ченг и Мейер использовали специально синтезированный нематоген, имевший оптически активную концевую группу: *n*-этоксibenзол-*n*-(β -метилбутил)анилин. Эта молекула образует холестерическую фазу, и преимущество ее — высокая анизотропия. Результаты Ченга и Мейера представлены на рис. 4.7.1. Естественная оптическая активность данной молекулы (в отсутствие корреляций), которая определялась путем измерения удельного вращения в разбавленных растворах различной концентрации и экстраполяции к 100%-ной концентрации, оказалась порядка 1 град/см, тогда как полное вращение вблизи перехода составляло ~ 40 град/см. Это показывает, что корреляции играют преобладающую роль.

Теория Ченга и Мейера разработана довольно подробно, и здесь в деталях обсуждаться не будет. Наметим лишь основные этапы расчетов. Считаем, что система состоит из идентичных молекул, и для простоты будем пренебрегать вкладом естественной оптической активности в общее вращение. Если E_0 — поле, наложенное извне, то суммарное поле F , действующее на молекулу в точке x , равно

$$F(x) = E_0 + \int_v P(x') \cdot G(x - x', k_0) d^3x',$$

где $P(x) = Na(x) \cdot F(x)$ — поляризация (или дипольный момент на единицу объема) в точке x ; α — поляризуемость молекулы в точке x ; $G(x - x', k_0)$ — тензор, описывающий поле в точке x , обусловленное диполем, находящимся в точке x' ; k_0 — волновой вектор падающего излучения; v — объем лоренцевой полости,

которая, как мы полагаем, не вносит вклад в эффективное поле; V — полный объем. Записав

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{x}) + \delta\mathbf{P}(\mathbf{x}),$$

где \mathbf{P}_0 — поляризация в отсутствие корреляций, а $\delta\mathbf{P}$ — малая поправка, имеем

$$\langle \delta\mathbf{P} \rangle = N \langle \delta\mathbf{a}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{F}_0(\mathbf{x}) \rangle + N^2 \int_v^V d^3x' \langle \delta\mathbf{a}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{G} \cdot \delta\mathbf{a}(\mathbf{x}') \rangle \cdot \mathbf{F}(\mathbf{x}'),$$

причем членами высших порядков по $\delta\mathbf{a}$ пренебрегаем. Если для поляризационного поля в среде принять соотношение ло-

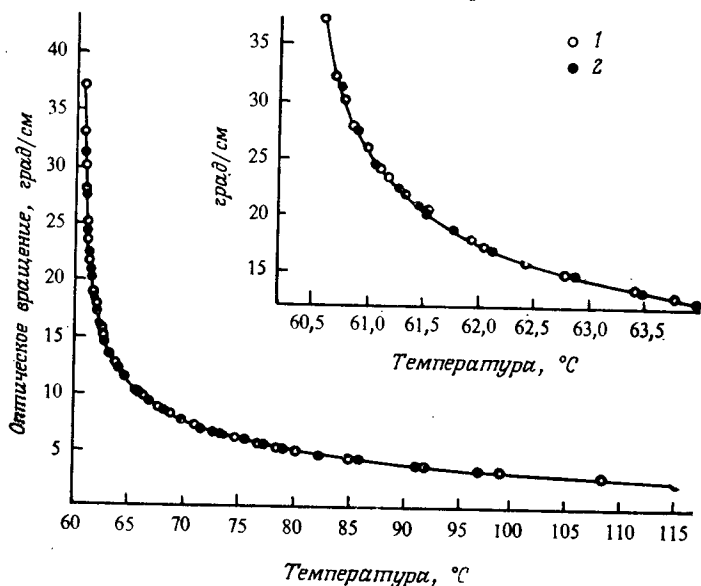


Рис. 4.7.1. Аномальное оптическое вращение в изотропной фазе холестерического жидкого кристалла. 1 и 2 — соответственно нормализованные результаты измерений для двух различных образцов. Температура перехода холестерик — изотропная жидкость 60,57 °C; $\lambda = 0,6328$ мкм (Ченг и Мейер [78]).

ренц-лоренцева типа и выразить $\delta\mathbf{a}$ с помощью тензора параметра порядка (см., например, разд. 2.3.1), то восприимчивость примет вид

$$\chi = \frac{n^2 + 2}{3} \left[N\alpha + \left(\frac{2}{3} N\alpha_a \right)^2 \int d^3R \mathbf{G}(\mathbf{R}, \mathbf{k}_0) \times \right. \\ \left. \times \exp(i n \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}) \langle \mathbf{s}(0) \cdot \mathbf{s}(\mathbf{R}) \rangle \right],$$

где n — показатель преломления изотропной фазы, α — средняя поляризуемость молекулы, а $\alpha_a = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ — анизотропия поляризуемости.

Выразив интеграл через компоненты разложения Фурье, получим

$$\chi = \frac{n^2 + 2}{3} \left[N\alpha + \left(\frac{2}{3} N\alpha_a \right)^2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \mathbf{G}(\mathbf{n}\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}) \cdot \langle \mathbf{s}^*(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{s}(\mathbf{q}) \rangle \right].$$

Следовательно, тензор диэлектрической проницаемости может быть выражен так:

$$\epsilon + \bar{\epsilon} + \Lambda,$$

где Λ — тензор вида

$$\Lambda_{ij} = \Lambda'_{ij} + i\Lambda''_{ij}.$$

Чтобы среда была непоглощающей, мы должны положить

$$\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ji},$$

так что для изотропной среды

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \bar{\epsilon} + \Lambda'_{xx} & i\Lambda''_{xy} & i\Lambda''_{xz} \\ -i\Lambda''_{xy} & \bar{\epsilon} + \Lambda'_{yy} & i\Lambda''_{yz} \\ -i\Lambda''_{xz} & -i\Lambda''_{yz} & \bar{\epsilon} + \Lambda'_{zz} \end{bmatrix}.$$

Такая система будет обладать круговым двулучепреломлением

$$n_{\pm}^2 = [\bar{\epsilon} + \Lambda'_{xx} \pm \Lambda''_{xy}]$$

или оптическим вращением

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\pi}{\lambda} (n_+ - n_-) = \frac{\pi}{n\lambda} \Lambda''_{xy} = \\ &= \frac{4\pi^2}{n\lambda} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \left(\frac{2}{3} N\alpha_a \right)^2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} G_{\alpha\beta} \operatorname{Im} \langle s_{x\beta}^* s_{y\beta} \rangle. \end{aligned}$$

Вращение существует вследствие корреляций $\langle s_{x\beta}^* s_{y\beta} \rangle$, которые не исчезают в случае холестерика. Средние величины могут быть найдены на основе модели де Жена [79] (см. разд. 2.4). Чтобы учесть нецентросимметричную упорядоченность в холестерике, добавим дополнительный член вида $\mathbf{s} \cdot \nabla \times \mathbf{s}$ в выражение для свободной энергии изотропной фазы

$$F_{1C} = F_{1N} + 2q_0 L' e_{\alpha\beta\gamma} s_{\alpha\mu} \frac{\partial s_{\beta\mu}}{\partial x_{\gamma}},$$

где F_{1N} — свободная энергия в единице объема в изотропной фазе нематика, даваемая выражениями (2.4.15) и (2.4.22); q_0 —

псевдоскаляр, а L' — постоянная. Затем можно произвести усреднение. Например,

$$\langle s'_{xz} s''_{yz} \rangle = - \langle s''_{xz} s'_{yz} \rangle = \frac{k_B T}{4A} \frac{\gamma_2 q \xi_2}{[1 + (q \xi_2)^2]^2 - (\gamma_2 q \xi_2)^2},$$

где

$$A = a(T - T^*),$$

$$\xi_1^2 = L_1/A,$$

$$\xi_2^2 = \left(L_1 + \frac{1}{2} L_2 \right) / A,$$

$$\gamma_2 = 2L' q_0^2 \xi_1^2 / L_1 \xi_2,$$

а L_1 , L_2 — постоянные, встречающиеся в (2.4.22). Поэтому оптическое вращение быстро возрастает с приближением температуры к T^* .

4.8. Некоторые факторы, влияющие на шаг спирали

Закончим эту главу кратким обзором экспериментальных фактов, касающихся зависимости шага от температуры, химического состава и т. д.

4.8.1. Температурная зависимость шага спирали: приложение к термографии

Для большинства чистых холестерических веществ шаг спирали — убывающая функция температуры. Элементарная картина температурной зависимости шага может быть дана по аналогии с теорией теплового расширения кристаллов [80]. Если принять во внимание ангармоничность угловых колебаний молекул около оси спирали, средний угол между соседними слоями будет равен

$$\langle \theta \rangle = Ak_B T / 2I \omega_0^4,$$

где A — коэффициент при слагаемом, описывающем кубическую ангармоничность [81], ω_0 — угловая частота, I — момент инерции молекулы. Таким образом, следует ожидать, что шаг P ($\sim 1/\langle \theta \rangle$) слегка уменьшится с температурой. Для многих веществ, однако, скорость изменения чрезвычайно велика.

На рис. 4.8.1 представлены экспериментальные данные для чистого соединения холестерилнонаноата и его смесей с некоторыми эфирами холестерина [82]. В настоящее время доказано, что если холестерической фазе при более низкой температуре предшествует смектическая, как в случае холестерилнонаноата,

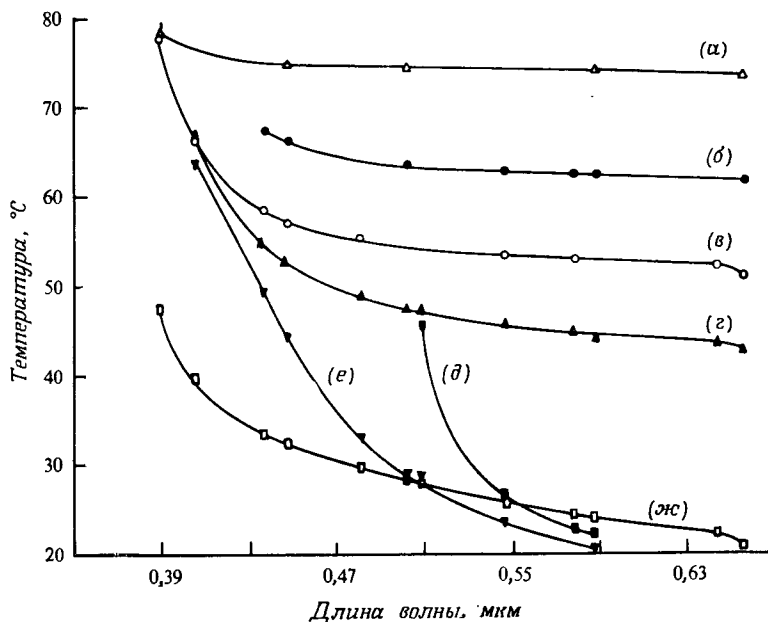


Рис. 4.8.1. Температурная зависимость длины волны в максимуме рассеяния для ряда смесей эфиров холестерина и холестерилнаноата: *а* — чистый холестерилнаноат (ХН); *б* — 20% холестерилгидроциннамата, 80% ХН; *в* — 20% холестерилбутирата, 80% ХН; *г* — 20% холестерилпропионата, 80% ХН; *д* — 20% холестерилхлорида, 80% ХН; *е* — 20% холестерилацетата, 80% ХН; *ж* — 20% холестерилметилкарбоната, 80% ХН (Фергасон, Голдберг и Надален [82]).

то, когда образец охлаждают до точки перехода смектик — холестерик, шаг спирали растет очень быстро. Это обусловлено ростом смектоподобных кластеров в холестерической фазе (см. разд. 5.4.2).

Сильная температурная зависимость шага спирали имеет практическое приложение в термографии, что впервые показал Фергасон [83]. Вещество должно быть выбрано таким образом, чтобы шаг спирали был порядка длины волны видимого света в интересующем нас температурном интервале. Это достигается путем приготовления подходящих смесей. Малые изменения температуры проявляют себя как изменения цвета рассеянного света и могут быть использованы для визуальной индикации температуры поверхности [84], визуализации инфракрасного излучения [85], оптической индикации микроволнового поля [86] и т. д.

В термографии и других прикладных устройствах неизбежно работают с многодоменными образцами. Фергасон дал следующую

щее простое выражение для длины волны брэгговского рассеяния от многодоменной пленки:

$$\lambda = nP \cos \left[\frac{1}{2} \arcsin (n^{-1} \sin \varphi_i) + \frac{1}{2} \arcsin (n^{-1} \sin \varphi_s) \right],$$

где φ_i и φ_s — углы падения и рассеяния (они показаны на рис. 4.8.2), n — средний показатель преломления.

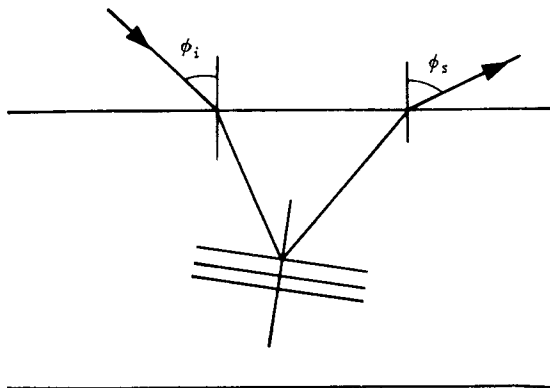


Рис. 4.8.2. Брэгговское рассеяние света в многодоменном образце холестерического жидкого кристалла.

4.8.2. Зависимость шага спирали от давления

Полльман и Стегемейер [87] исследовали влияние давления на шаг спирали холестерилолеилкарбоната (ХОК) в смеси с холестерилхлоридом. С давлением шаг спирали растет очень быстро, причем эффект тем более выражен, чем выше концентрация ХОК (рис. 4.8.3). На первый взгляд это кажется весьма удивительным, но в действительности объяснение вполне простое [101]. Мы уже отмечали, что, когда температура приближается к точке перехода холестерик — смектик, шаг аномально возрастает. Известно, что чистый ХОК существует в смектической фазе А ниже 14°C при атмосферном давлении. В случае смеси эта температура, конечно, может быть несколько ниже. Однако, когда давление растет, температура перехода повышается [88, 89] (см. рис. 5.4.3); поэтому следует ожидать, что шаг спирали при комнатной температуре также соответственно возрастет.

4.8.3. Смеси: зависимость шага спирали от состава

Смесь право- и левовращающего холестериков имеет спиральную структуру, шаг которой чувствителен к температуре и составу [90]. Для данного состава с изменением температуры

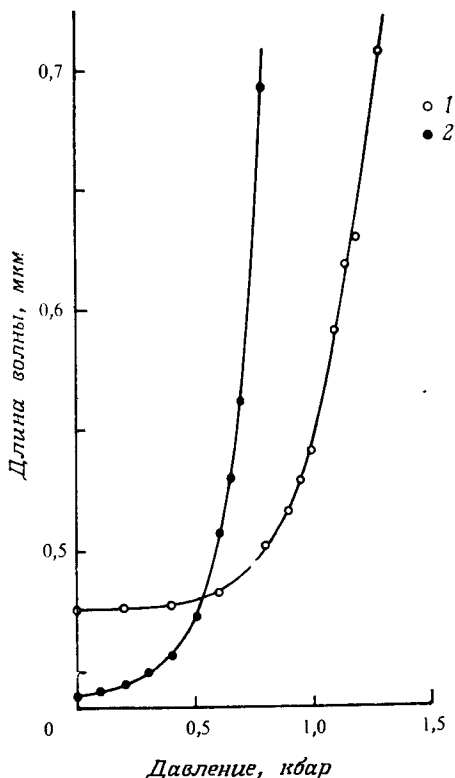


Рис. 4.8.3. Длина волны в максимуме отражения в зависимости от давления для смесей холестерилолеилкарбоната (ХОК) и холестерилхлорида (ХХ) при комнатной температуре. 1 — ХОК/ХХ = 74,8/25,2 (мольные проценты), 2 — ХОК/ХХ = 80,1/19,9 (мольные проценты) (Полльман и Стегемейер [87]).

происходит перемена знака удельного вращения, что свидетельствует об изменении направления закручивания спирали [15]. Величина, обратная шагу спирали, линейно зависит от температуры, проходит через нуль в точке перехода в нематик, где имеет место полная компенсация право- и левовращающей форм (рис. 4.1.20). Теория оптического поведения такой системы в зависимости от шага спирали уже была подробно обсуждена в разд. 4.1.1.

Аналогичная перемена знака вращения происходит и при изменении состава [91] (рис. 4.8.4). Величина, обратная шагу спирали, почти линейно зависит от состава вблизи точки перехода в нематик, однако есть существенные отступления от линейной зависимости, когда один из компонентов смеси при более низкой температуре образует смектическую фазу [92]. Анома-

лию вновь можно приписать существованию смектоподобного эффекта ближнего порядка.

Нематический жидкий кристалл легко приобретает спиральную конфигурацию, если к нему добавить небольшое количество холестерина. Для низких концентраций холестерина величина, обратная шагу спирали, — линейная функция концентрации, но при более высоких концентрациях линейный закон не выполняется. На рис. 4.8.5 показан ход зависимости кручения

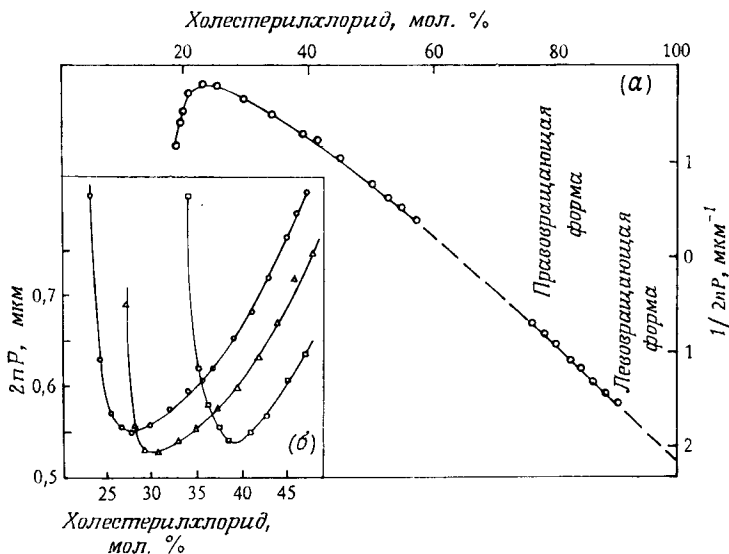


Рис. 4.8.4. *а* — зависимость обратного шага спирали от состава смесей холестерилхлорида и холестерилноаноата при комнатной температуре (Адамс и Хаас [91]).

б — зависимость шага спирали от состава смесей холестерилхлорида и холестериллаурата (□), холестерилдеcanoата (Δ) и холестерилноаноата (○) (Адамс, Хаас и Высоцки [92]).

на единицу длины спирали (или величины, обратной шагу) от концентрации в смеси нематического МББА с холестерилпропионатом [93]. При некоторой концентрации кривая достигает максимума, а затем спадает. Это означает, что для чистого холестерилпропионата кручение на единицу длины спирали меньше, чем для смеси, содержащей небольшое количество МББА. По наблюдениям Саевы и Высоцки [94] компенсация происходит даже в смеси МББА с холестерилхлоридом, когда концентрация МББА составляет около 30% по весу. Они предположили, что некоторые оптически неактивные молекулы могут стать хиральными в «спиральном окружении» холестерического жидкого кристалла. В этом случае МББА в смеси, видимо, должен иметь

хиральность, противоположную хиральности холестерилхлорида.

Небольшое количество немезоморфного оптически активного вещества также может перевести нематик в холестерик [95]. Однако направление закручивания спирали, по-видимому, не связано непосредственно с абсолютной конфигурацией молекул растворенного вещества, как было показано Саевой [96]. Например, (S)-s-амил-n-аминоциннамат и (S)-2-(октил)-n-аминоциннамат, абсолютная конфигурация молекул которых одинакова при растворении в МББА, дают спирали противоположных знаков. Сильно влияют на шаг спирали и примеси, даже когда это — пары органической жидкости, которые находятся в контакте с холестериком [83].

4.8.4. Молекулярные модели

Справедливости ради следует заметить, что факторы, влияющие на шаг спирали на молекулярном уровне, еще далеко не объяснены. Этим вопросом начали заниматься лишь недавно. Гуссенс [97], развивая теорию Майера — Заупе, учел хиральную природу межмолекулярного взаимодействия в холестерической фазе и показал, что для объяснения спиральности в выражение для дисперсионной энергии необходимо включить перекрестные члены, учитывающие вклад диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий. Однако из теории в ее нынешнем виде следует, что шаг спирали должен расти с температурой, тогда как в большинстве холестериков он падает. Вулф [98] провел модельные расчеты, чтобы выяснить, какова роль асимметрии формы молекулы в возникновении кручения. Кроме того, он правильно отметил, что, хотя допущение об одно-

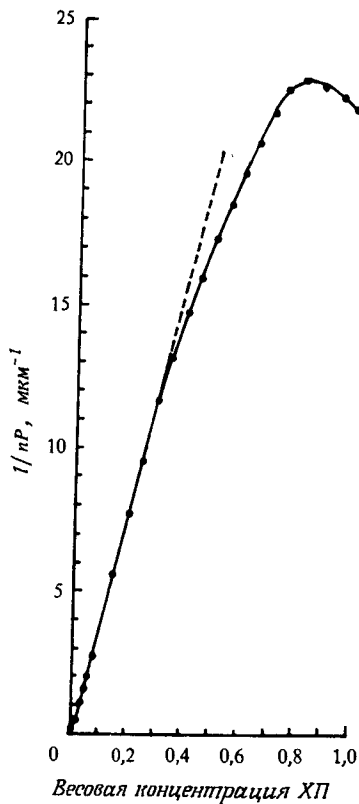
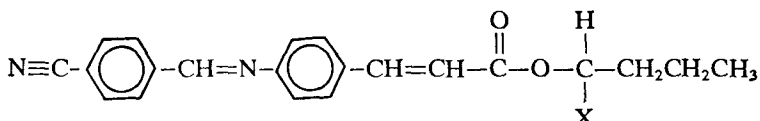


Рис. 4.8.5. Зависимость обратной длины волны в максимуме отражения ($1/nP$) от весовой концентрации для холестерилпропионата (ХП) в смесях МББА с ХП. Все измерения проведены при температуре ниже точки перехода холестерик — изотропная фаза на 8°C (Накагири, Кодама и Кобаяши [93]).

осности локального порядка в холестерической фазе в большинстве случаев может служить достаточно хорошим приближением (см. разд. 4.1.5), его нельзя считать строгим, когда речь идет о передаче информации о знаке спирали от слоя к слою.

Важные сведения о факторах, от которых зависит спиральное расположение молекул, недавно опубликовали Коутс и Грэй [99]. Они показали, что водородно-дейтериевая асимметрия в молекуле достаточна для того, чтобы вещество стало холестерогеном. Ниже приведен пример:



При $\text{X} = \text{H}$ это — нематоген, при $\text{X} = \text{D}$ — холестероген. Отметим, что с учетом ангармоничности колебаний длины связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{D}$ одинаковы и равны 1,085 Å [100]. Таким образом, для спирального расположения стерические эффекты, по-видимому, несущественны.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mauguin M. C.*, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., **34**, 71 (1911).
2. *Oseen C. W.*, Trans. Faraday Soc., **29**, 883 (1933).
3. *De Vries A.*, Acta Cryst., **4**, 219 (1951).
4. *Poincaré H.*, Théorie mathématique de la lumière, vol. 2, chap. 12 (1892). [Имеется перевод: *Пуанкаре А.* Избранные труды, т. 1—3. — М.: Наука, 1971—1974.]
5. *Jones R. C.*, Journ. Opt. Soc. Am., **31**, 488 (1941); там же, **31**, 493 (1941).
6. *Ramachandran G. N.*, *Ramaseshan S.*, Handbuch der Physik, vol. 25/1, Crystal Optics, 1961.
7. *Jones R. C.*, Journ. Opt. Soc. Am., **32**, 486 (1942).
8. *Abeles F.*, Ann. Physique, **5**, 777 (1950).
9. *Chandrasekhar S.*, *Srinivasa Rao K. N.*, Acta Cryst., **A 24**, 445 (1968).
10. *Chandrasekhar S.*, *Ranganath G. S.*, *Kini U. D.*, *Suresh K. A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **24**, 201 (1973).
11. Аналогичные выражения для закрученной стопы кристаллических пластин были выведены: *Sohncke L.*, Math. Ann., **9**, 504 (1876); *Pockels F.* Lehrbuch der Kristallogoptik, Teubner, Leipzig, 1906, p. 289; *Jones R. C.*, Journ. Opt. Soc. Am., **31**, 500 (1941).
12. *Robinson C.*, Tetrahedron, **13**, 219 (1961).
13. *Cano R.*, *Chatelain P.*, Compt. rend., **259**, 352 (1964).
14. *Baessler H.*, *Laronge T. M.*, *Labes M. M.*, Journ. Chem. Phys., **51**, 3213 (1969).
15. *Sackmann B.*, *Melboom S.*, *Snyder L. C.*, *Meixner A. E.*, *Dietz R. E.* Journ. Am. Chem. Soc., **90**, 3567 (1968).
16. *Schadt M.*, *Helfrich W.*, Appl. Phys. Letters, **18**, 127 (1971).
17. *Van Doorn C. Z.*, Phys. Letters, **42A**, 537 (1973).
18. См., например, *Arora S. L.*, *Ferguson J. L.*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Prana supplement I, p. 520.
См. также *Sussman A.*, IEEE Transactions, PHP-8, **24** (1972).

19. *Scheffer T. J.*, Journ. Appl. Phys., **44**, 4799 (1973).
20. *Kobayashi S., Shimotura T.*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement 1, p. 530.
Baur G., Steib A., Meier G., в книге: Liquid Crystals and Ordered Fluids, vol. 2 (eds. J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, 1974, p. 645.
21. *Berreman D. W.*, Appl. Phys. Letters, **25**, 12 (1974).
Волне полный расчет с учетом обратных потоков был проделан в работе: *Van Doorn C. Z.*, Journ. de Physique, C 1-261 (1975).
22. *Sackmann E., Voss J.*, Chem. Phys. Letters, **14**, 528 (1972).
23. *Ranganath G. S., Chandrasekhar S., Kini U. D., Suresh K. A., Ramaseshan S.*, Chem. Phys. Letters, **19**, 556 (1973).
24. *Ranganath G. S., Suresh K. A., Rajagopalan S. R., Kini U. D.*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement 1, p. 353.
25. *Chandrasekhar S., Ranganath G. S., Suresh K. A.*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement 1, p. 341.
26. *Nityananda R., Kini U. D., Chandrasekhar S., Suresh K. A.*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement 1, p. 325.
27. *Darwin C. G.*, Phil. Mag., **27**, 315, 675 (1914); там же, **43**, 800 (1922).
28. *Градштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — М.: Наука, 1971.
29. *Dreher R., Meier G., Saupe A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **13**, 17 (1971).
30. *Chandrasekhar S., Shashidhara Prasad J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **14**, 115 (1971).
Martin J. C., Cano R., Compt. rend., B278, 219 (1974).
31. *Borrmann G.*, Physik Zs., **42**, 157 (1941).
Ewald P. P., Rev. Mod. Phys., **37**, 46 (1965).
32. *Suresh K. A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **35**, 267 (1976).
33. *Кац Е. И.*, ЖЭТФ, **32**, 1004 (1971).
34. *Nityananda R.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **21**, 315 (1973).
35. *Joly G.*, Contribution à l'étude de la propagation de certaines ondes électromagnétiques dans les piles de reusch, диссертация, University of Science and Technology, Lille, France, 1972.
36. *Aihara M., Inaba H.*, Optics Commun., **3**, 77 (1971).
Marathay A. S., Journ. Opt. Soc. Am., **61**, 1363 (1971).
37. *Nityananda R., Kini U. D.*, в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement 1, p. 311.
38. *Nityananda R.*, Study of some novel optical effects in periodic structures, диссертация, Bangalore University, India, 1975.
39. См., например, *Born M., Wolf E.*, Principles of Optics, Pergamon (1959). [Имеется перевод: *Борн М., Вулф Э.*, Основы оптики. — М.: Наука, 1970.]
40. Решение задачи в аналитическом виде для случая приближения двух волн было получено в работах:
Беляков В. А., Дмитриенко В. Е., ФТТ, **15**, 1811 (1974).
Дмитриенко В. Е., Беляков В. А., ФТТ, **15**, 2365 (1974).
41. *Taupin D.*, Journ. de Physique, **30**, C 4-32 (1969).
42. *Berreman D. W., Scheffer T. J.*, Phys. Rev. Letters, **25**, 577 (1970).
43. См. например, *Wood R. W.*, Physical Optics, 3rd edition, Macmillan, 1934. [Имеется перевод: *Вуд Р.* Физическая оптика. — М.: ОНТИ, 1936.]
44. *Chandrasekhar S., Shashidhara Prasad J.*, в книге: Physics of the Solid State (eds. S. Balakrishna, M. Krishnamurthi, B. R. Rao), Academic, 1969, p. 77.
45. *Grandjean F.*, Compt. rend., **172**, 71 (1921).

46. *Cano R.*, Bull. Franc. Miner. Crist., **91**, 20 (1968).
47. *De Gennes P. G.*, Compt. rend., **266B**, 571 (1968).
48. *Scheffer T. J.*, Phys. Rev., A **5**, 1327 (1972).
49. *Orsay Liquid Crystals Group*, Journ. de Physique, **30**, C 4-38 (1969).
50. *Kleman M., Friedel J.*, Journ. de Physique, **30**, C 4-43 (1969).
51. *Rault J.*, Sol. State Commun., **9**, 1965 (1971).
52. *Bouligand Y., Kleman M.*, Journ. de Physique, **31**, 1041 (1970).
53. *Saupe A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **21**, 211 (1973).
54. *Rault J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **16**, 143 (1972).
Liquid Crystals and Ordered Fluids, v. 2 (eds. J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, 1974, p. 677.
55. *Leslie F. M.*, Proc. Roy. Soc., A **307**, 359 (1968).
56. *Lehmann O.*, Ann. Physik, **4**, 649 (1900).
57. *Porter R. S., Barrall E. M., Johnson J. F.*, Journ. Chem. Phys., **45**, 1452 (1966).
58. *Candau S., Martinoty P., Debeauvais F.*, Compt. rend., B **277**, 769 (1973).
59. *Helfrich W.*, Phys. Rev. Letters, **23**, 372 (1969).
60. *Kini U. D., Ranganath G. S., Chandrasekhar S.*, Pramana, **5**, 101 (1975).
61. *Leslie F. M.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **7**, 407 (1969).
62. *Kini U. D.* (неопубликованные данные).
63. *Wysocki J. J., Adams J., Haas W.*, Phys. Rev. Letters, **20**, 1024 (1968).
Baessler H., Labes M. M., Phys. Rev. Letters, **21**, 1791 (1968).
64. *De Gennes P. G.*, Sol. State Commun., **6**, 163 (1968).
65. *Meyer R. B.*, Appl. Phys. Letters, **12**, 281 (1968).
66. *Meyer R. B.*, Appl. Phys. Letters, **14**, 208 (1969).
67. *Durand G., Leger L., Rondelez F., Veysse M.*, Phys. Rev. Letters, **22**, 227 (1969).
Эксперимент с применением электрического поля был проведен в работе:
Kahn J. F., Phys. Rev. Letters, **24**, 209 (1970).
68. *Leslie F. M.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **12**, 57 (1970).
69. *Helfrich W.*, Journ. Chem. Phys., **55**, 839 (1971).
70. *Rondelez F., Hulin J. P.*, Sol. State Commun., **10**, 1009 (1972).
71. *Rondelez F., Arnould H.*, Compt. rend., B **273**, 549 (1971).
72. *Gerritsma C., Van Zanten P.*, Phys. Letters, A **37**, 47 (1971). См. также:
Scheffer T. J., Phys. Rev. Letters, **28**, 593 (1972).
73. *Rondelez F.*, Contribution a l'étude des effets de champ dans les cristaux liquides nématiques et cholestériques, диссертация, University of Paris, 1973.
74. *Hurault J. P.*, Journ. Chem. Phys., **59**, 2068 (1973).
75. *Arnould-Netillard H., Rondelez F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **26**, 11 (1974).
76. *Heilmeyer G. H., Goldmacher J. E.*, Appl. Phys. Letters, **13**, 132 (1968).
77. *Haas W. E., Adams J. E., Dir G. A., Mitchell C. W.*, Proceedings of the SID 14/4, Fourth quarter, 121 (1973).
78. *Cheng J., Meyer R. B.*, Phys. Rev., **A9**, 2744 (1974).
79. *De Gennes P. G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **12**, 193 (1971).
80. *Keating P. N.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **8**, 315 (1969).
81. См. например, *Kittel C.*, Introduction to Solid State Physics, 3rd edition, John Wiley, 1968, p. 184. [Имеется перевод: Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: ИЛ, 1957.]
82. *Ferguson J. L., Goldberg N. N., Nadalin R. J.*, Mol. Cryst., **1**, 309 (1966).
83. *Ferguson J. L.*, Scientific American, **211**, 77 (1964).
84. *Selawry O. S., Selawry H. S., Holland J. F.*, Mol. Cryst., **1**, 495 (1966).
Gautherie M., Journ. de Physique, **30**, C 4-122 (1969).
Woodmansee W. E., Appl. Optics, **7**, 1721 (1968).
85. *Hansen J., Ferguson J. L., Okaya A.*, Appl. Opt., **3**, 987 (1964).
Keilmann F., Appl. Opt., **9**, 1319 (1970).
Ennulat R. D., Ferguson J. L., Mol. Cryst. Liquid Cryst., **13**, 149 (1971).

86. Iizuka K., Electronics Letters, 5, 26 (1969).
87. Pollmann P., Stegemeyer H., Chem. Phys. Letters, 20, 87 (1973).
88. Keyes P. H., Weston H. T., Daniels W. B., Phys. Rev. Letters, 31, 628 (1973).
89. Shashidhar R., Chandrasekhar S., Journ. de Physique, 36, C 1-49 (1975).
90. Friedel G., Ann. Physique, 18, 273 (1922).
91. Adams J. E., Haas W. E. L., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 15, 27 (1971).
92. Adams J. E., Haas W. E. L., Wysocki J. J., Phys. Rev. Letters, 22, 92 (1969).
93. Nakagiri T., Kodama H., Kobayashi K. K., Phys. Rev. Letters, 23, 540 (1969).
94. Saeva F. D., Wysocki J. J., Journ. Am. Chem. Soc., 93, 5298 (1971).
95. Buckingham A. D., Ceaser G. P., Dunn M. B., Chem. Phys. Letters, 3, 540 (1969).
Stegemeyer H., Mainusch K. J., Steigner E., Chem. Phys. Letters, 8, 425 (1971).
96. Saeva F. D., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 23, 171 (1973).
97. Goossens W. J. A., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 12, 237 (1971).
98. Wulf A., Journ. Chem. Phys., 59, 1487 (1973).
99. Coates D., Gray G. W., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 24, 163 (1973).
100. Interatomic Distances Supplement. Special publication 18, The Chemical Society. London, 1965, p. 5.
101. Chandrasekhar S., Ratna B. R., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 35, 109 (1976).

СМЕКТИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

5.1. Классификация смектических фаз

Современная классификация смектических жидких кристаллов в значительной степени основана на оптических исследованиях и исследованиях смешиваемости, проведенных Закманом и Демусом [1]. Критерий смешиваемости опирается на следующий постулат: если диаграмма концентрация — температура (при постоянном давлении) соответствует непрерывной смешиваемости (без пересечения линии фазового перехода) двух жидкокристаллических модификаций, то они имеют одну и ту же симметрию и поэтому их можно обозначать одним и тем же символом. Неясно, справедлив ли критерий смешиваемости, если форма и размеры молекул этих двух компонентов различны, но эмпирически Закман и Демус установили, что фаза с данным символом никогда не смешивается непрерывно с фазой, имеющей иной символ. Этот метод классификации прост и его использовали для идентификации ряда новых фаз. Однако, откровенно говоря, почти во всех модификациях точная природа молекулярного порядка на микроскопическом уровне еще не полностью понята; исключение, возможно, составляют классические смектики, описанные Фриделем. Систематические рентгеноструктурные исследования в настоящее время постоянно ведутся в ряде лабораторий [1—4], но анализ экспериментальных данных пока еще не находится на той стадии развития, которая могла бы дать точную информацию о структурах.

Номенклатура, введенная Закманом и Демусом, соответствует порядку обнаружения различных фаз и никак не связана с молекулярной упаковкой.

Смектик А. Молекулы перпендикулярны плоскости каждого слоя, а центры их расположены нерегулярно. Это — наименее упорядоченная из всех смектических мезофаз.

Примеры: Этил-*n*-этоксибензал-*n*-аминобензоат (70—80,4 °C) [5],

диэтилазоксibenзоат (114—120°C) [1].

Смектик В. Молекулы нормальны к плоскости слоя, как и в смектике А, но внутри каждого слоя существует гексагональная упаковка.

Примеры: 4,4'-ди-*n*-октадецилоксиазоксибензол (94,8—101,1°C) [6].
4,4'-диэтилэтоксипбензилиденаминоциннамат (81,4—119,3°C) [6].

Закман и Демус считают, что наклонная фаза *B* принадлежит к тому же классу, что и нормальная фаза *B*, и обозначают ее через *B_c* [1]. Однако на основе данных по дифракции рентгеновских лучей де Ври [3] придерживается иной точки зрения, считая ее отдельной фазой и обозначая символом *H*. В фазе *H* степень упорядоченности молекул очень высока, почти как в трехмерной решетке.

Примеры: 4-бутилоксибензал-4-этиланилин (40,5—51,0°C) [7],
терефтал-*бис*-4-*n*-бутиланилин (113,0—144,1°C) [8].

Смектик С. Это — наклонная форма смектика *A*. Молекулы внутри слоя упакованы беспорядочно. Известны три такие модификации:

1. Структура, у которой угол наклона не зависит от температуры [9].

Примеры: 4,4'-ди-*n*-гексадецилоксиазоксибензол (91,1—115,5°C) [10],
n-октилоксибензойная кислота (100,7—107,5°C) [11].

2. Структура, у которой угол наклона зависит от температуры [9, 12]; в этом случае смектик *A* существует при высокой температуре; угол наклона относительно нормали к плоскости слоя уменьшается до нуля в точке перехода *C* — *A* [8, 9].

Пример: Терефтал-*бис*-4-*n*-бутиланилин (114,1—172,5°C) [8].

3. Структура с осью кручения, нормальной к слоям [13].

Примеры: *n*-*n*-терефтал-*бис*-аминоциннамат (149—180°C) [14],
бис-(*n*-6-метилоктилоксибензилиден)-2-хлор-1,4-фенилендиамин (29—94,4°C) [13].

Смектик D. По опубликованным данным эта фаза кубическая [15] и, по-видимому, оказывается исключением из правила, по которому все смектические структуры имеют отчетливо выраженную слоистость. По крайней мере в одном соединении [16] (см. второй из примеров, приводимых ниже) эта фаза появляется в интервале между фазами *A* и *C*. Каким образом происходит такая перестройка структуры, пока совершенно непонятно.

Примеры: 4'-*n*-гексадецилокси-3-нитродифенил-4-карбоксовая кислота (171,0—197,2°C) [16],
4'-*n*-октадецилокси-3-нитродифенил-4-карбоксовая кислота (158,9—195,0°C) [16].

Смектик Е. Оказалось, что существуют два типа смектика *Е*: нормальный [1] и наклонный [1, 3, 17]. Рентгеновские дифрактограммы указывают на высокую степень упорядоченности молекул, однако, кроме этого, о структуре известно мало.

Примеры: дипропил-*n*-терфенил-4,4''-карбоксилат (122,0—137,1°C) [16],

2-(4-*n*-децилклоксидифенил)хиноксалин (97,0—120°C) [16].

Смектик F. Эта фаза появляется при температуре ниже температурного интервала существования смектика *С* и по структуре сходна с ним.

Пример: 2-(4-*n*-пентилфенил)-5-(4-*n*-пентилоксифенил) пиримидин (102,7—113,8°C) [18].

Смектик G. При исследованиях дифракции рентгеновских лучей обнаружена высокоупорядоченная структура, подобная смектику *Е*.

Пример: 2-(4-*n*-пентилфенил)-5-(4-*n*-пентилоксифенил) пиримидин (79,0—102,7°C) [18].

Кривые интенсивности, полученные с помощью микроденситометра из рентгеновских дифрактограмм, снятых для некоторых из этих фаз на неориентированных образцах, представлены на рис. 5.1.1 и 5.1.2.

Очевидно, что пока наши знания о структуре смектиков, особенно вновь открытых модификаций, довольно ограничены. Кроме того, существуют некоторые сомнения относительно того, можно ли наиболее высокоупорядоченные из этих фаз (например, *В*, *Е* и *Н*) рассматривать как твердое тело с малой жесткостью. Так, предполагалось [19, 20], что модуль сдвига в смектике *В* должен исчезать, но эксперименты по бриллюэновскому рассеянию [21] показывают, что этого не происходит по крайней мере в исследованной области высоких частот. В работах по рентгеновской дифрактометрии Ливлат и Ламберт [4] показали, что в фазе *В* терефтал-*bis*-4-*n*-бутиланилина (ТББА) отсутствует дальний трансляционный порядок в направлении, перпендикулярном слоям, что свидетельствует об истинно мезоморфной природе этой фазы. В то же время фаза *Е* *n*-фенилбензилиден-*n*-амино-*n*-пентилциннамата на самом деле имеет трехмерную периодичность. Исследование эффекта Мессбауэра [22] показало, что фаза *Н* 4-*n*-гексилоксибензилиден-4'-*n*-пропиланилина обладает меньшей жесткостью, чем твердый кристалл. Однако необходимо провести дальнейшие исследования этой и других высокоупорядоченных фаз, прежде чем можно будет однозначно ответить на некоторые из этих вопросов.

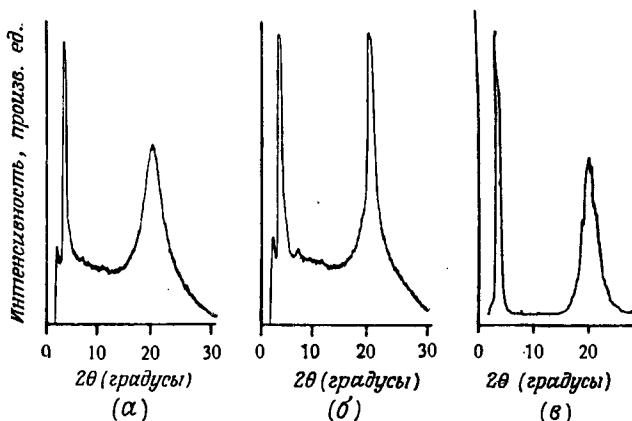


Рис. 5.1.1. Микроденситограммы порошковых рентгенограмм: *a* — смектик А, *б* — смектик В, *в* — смектик С (де Ври [3]).

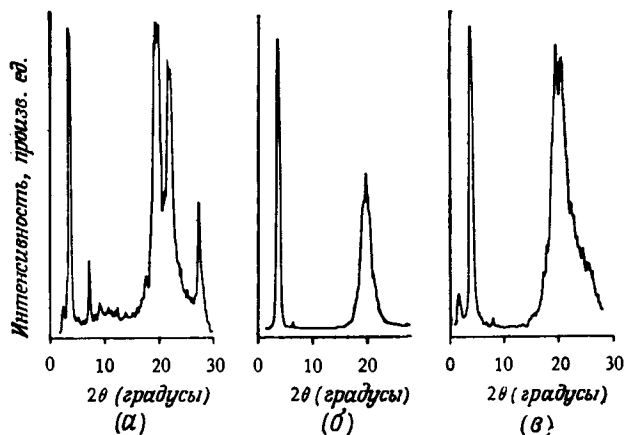


Рис. 5.1.2. Микроденситограммы порошковых рентгенограмм: *a* — смектик Е, *б* — смектик F, *в* — смектик G (де Ври [3]).

5.2. Обобщение теории Майера — Заупе на смектик А: модель Мак-Миллана

Мак-Миллан [23] предложил простое и элегантное описание смектической фазы А, модифицировав теорию Майера — Заупе, введя дополнительный параметр порядка, характеризующий одномерную трансляционную периодичность слоистой структуры. Аналогичный, но несколько более общий подход, основанный на теории плавления Кирквуда — Монро [24], был независимо развит Кобаяши [25], но подход Мак-Миллана проще

для проведения численных расчетов и сравнения с экспериментом.

Анизотропную часть потенциала парного взаимодействия удобно выбрать в виде

$$V_{12}(r_{12}, \cos \theta_{12}) = - (V_0/Nr_0^3\pi^{1/2}) \exp[-(r_{12}/r_0)^2] (3 \cos^2 \theta_{12} - 1)/2, \quad (5.2.1)$$

где экспоненциальный член отражает близкодействующий характер взаимодействия, r_{12} — расстояние между центрами молекул, а r_0 имеет порядок длины жесткой части молекулы.

Если толщина слоя равна a , мы можем написать самосогласованный потенциал для одной частицы, оставив только главный член в разложении в ряд Фурье:

$$V_1(z, \cos \theta) = - V_0 [s + \sigma \alpha \cos (2\pi z/a)] (3 \cos^2 \theta - 1)/2, \quad (5.2.2)$$

где

$$\alpha = 2 \exp[-(\pi r_0/a)^2]. \quad (5.2.3)$$

Эта форма потенциала выбрана так, что энергия минимальна, если молекула находится в смектическом слое, причем ось ее направлена вдоль z . Параметры порядка s и σ будут определены ниже.

Функция распределения для одной частицы имеет вид

$$f_1(z, \cos \theta) = \exp[-V_1(z, \cos \theta)/k_B T], \quad (5.2.4)$$

а по условию самосогласования

$$s = \langle (3 \cos^2 \theta - 1)/2 \rangle, \quad (5.2.5)$$

$$\sigma = \langle \cos (2\pi z/a) (3 \cos^2 \theta - 1)/2 \rangle, \quad (5.2.6)$$

где угловые скобки обозначают статистическое усреднение по распределению f_1 . Параметр s определяет ориентационный порядок точно так же, как в теории Майера — Заупе, тогда как σ — новый параметр порядка, который является мерой амплитуды волны плотности, описывающей слоистую структуру. Последние два уравнения можно решить численно и получить решения следующих типов:

1. $\sigma = s = 0$ (изотропная фаза),
2. $\sigma = 0, s \neq 0$ (нематическая фаза),
3. $\sigma \neq 0, s \neq 0$ (смектическая фаза).

Свободная энергия системы может быть вычислена обычным способом:

$$F = U - TS,$$

где

$$U = -\frac{1}{2} NV_0 (s^2 + \alpha \sigma^2) \quad (5.2.7)$$

и

$$-TS = NV_0(s^2 + \alpha\sigma^2) - Nk_B T \ln \left[a^{-1} \int_0^a dz \int_0^1 d(\cos \theta) f_1(z, \cos \theta) \right]. \quad (5.2.8)$$

Два параметра введены для того, чтобы охарактеризовать вещество: V_0 определяет температуру перехода нематик — изотропная жидкость, α — безразмерная сила взаимодействия, которая может меняться от 0 до 2. Экспериментально найдено, что толщина слоя a имеет порядок длины молекулы. Если пренебречь четно-нечетным эффектом (см. разд. 2.3.4), то энергия, связанная со смектической упорядоченностью, имеет тенденцию возрастать, если растет α (а следовательно, a). α увеличивается, например, с возрастанием длины цепи алкильных хвостов.

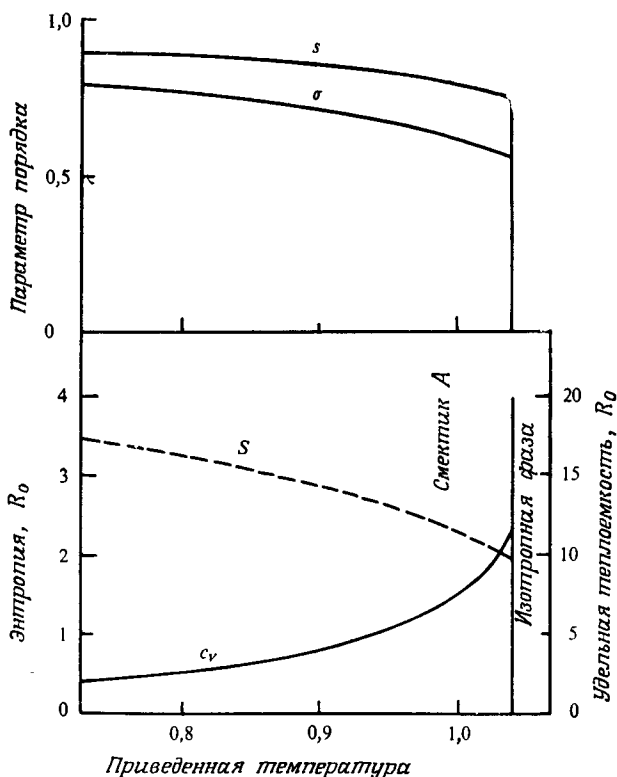


Рис. 5.2.1. Предсказанные моделью при $\alpha = 1,1$ зависимости порядка s и σ , энтропии S и удельной теплоемкости c_v от приведенной температуры $k_B T / 0,2202 V_0$. Виден переход первого рода смектик А — изотропная фаза. Величины S и c_v в единицах R_0 (газовая постоянная) (Мак-Миллан [23]).

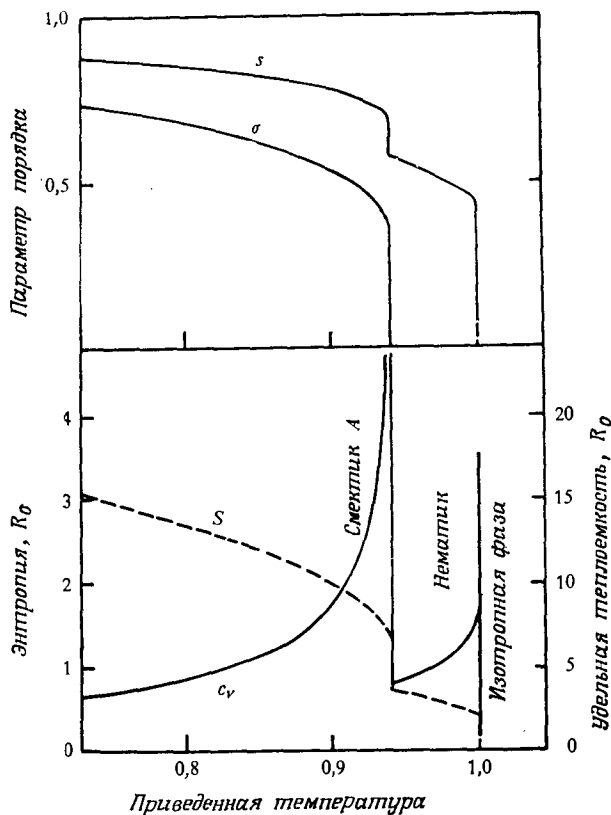


Рис. 5.2.2. Зависимости параметров порядка s и σ , энтропии S и удельной теплоемкости c_v от приведенной температуры при $\alpha = 0,85$. Видны переходы первого рода смектик А — нематик и нематик — изотропная фаза (Мак-Миллан [23]).

Кривые зависимости параметров порядка, энтропии, удельной теплоемкости для трех представительных значений α показаны на рис. 5.2.1—5.2.3. При $\alpha > 0,98$ смектик А превращается прямо в изотропную фазу, тогда как при $\alpha < 0,98$ имеет место переход смектик А — нематик (А — N), за которым при более высокой температуре следует переход нематик — изотропная жидкость. При $\alpha < 0,70$ модель предсказывает переход второго рода А — N.

Теоретическая фазовая диаграмма (зависимость температуры перехода от α или длины алкильной цепи) приведена на рис. 5.2.4. Теория в целом согласуется с экспериментальными термодинамическими данными, хотя теоретическая кривая для

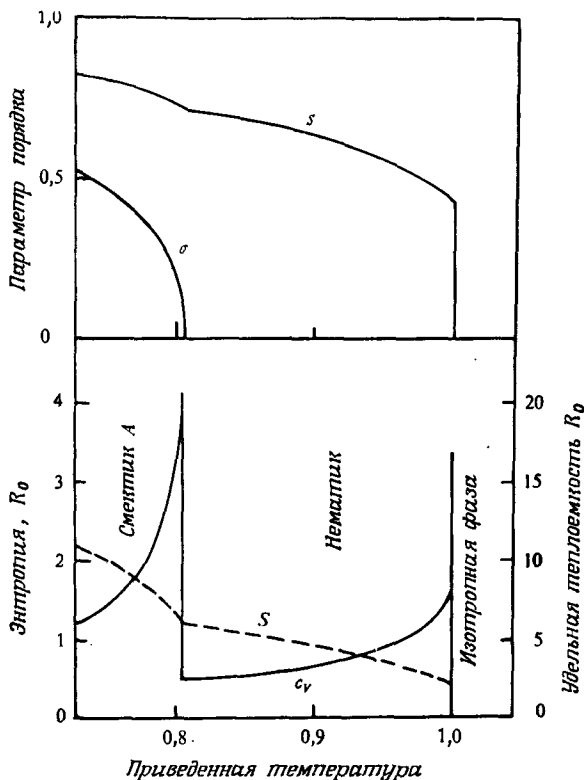


Рис. 5.2.3. Зависимости параметров порядка s и σ , энтропии S и удельной теплоемкости c_v от приведенной температуры при $\alpha = 0.6$. Виден переход второго рода смектик A — нематик и переход первого рода нематик — изотропная фаза (Мак-Миллан [23]).

энтропии перехода $A - N$ в зависимости от T_{AN}/T_{N1} лежит выше экспериментальных значений (рис. 5.2.5). Чтобы улучшить согласие, Мак-Миллан в более поздней работе [26] применил модифицированный потенциал парного взаимодействия:

$$V_{12}(r_{12}, \cos\theta_{12}) = - (V_0 N r_0^3 \pi^{3/2}) \exp[-(r_{12}/r_0)^2] \times \\ \times \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta_{12} - \frac{1}{2} + \delta \right). \quad (5.2.9)$$

Здесь имеются три параметра модельного потенциала, которые выбираются так, чтобы из теории получались соответствующие эксперименту значения T_{AN} , T_{N1} и S_{AN} . Результаты по существу эквивалентны результатам, полученным для более простой мо-

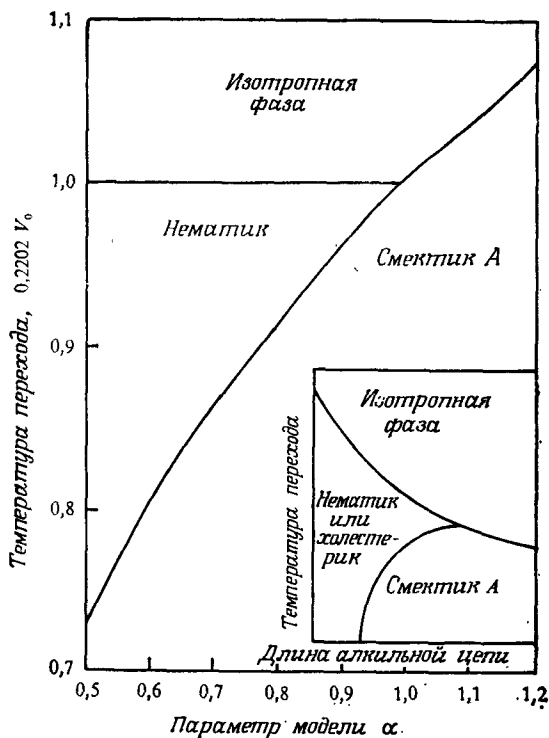


Рис. 5.2.4. Зависимость температуры перехода от параметра модели α . Вставка: типичная фазовая диаграмма для гомологического ряда соединений, зависимость температур переходов от длины алкильных концевых цепей (Мак-Миллан [23]).

дели, однако здесь имеется некоторое количественное улучшение.

Прямым методом изучения трансляционного порядка (или амплитуды волны плотности) является измерение интенсивности брэгговского рассеяния от смектических плоскостей. Экспериментальные результаты Мак-Миллана для холестерилмиристана [26] показаны на рис. 5.2.6 и, как видно, превосходно согласуются с уточненной моделью. Судя по интенсивностям рентгеновских лучей у холестерической (нематической) фазы в предпереходной области заметно проявляются черты смектика. Этот аспект проблемы станет предметом обсуждения следующего раздела.

Ход параметра ориентационного порядка с ростом длины алкильной концевой цепи в смектической и нематической фазах, исследованный с помощью магнитного резонанса и другими

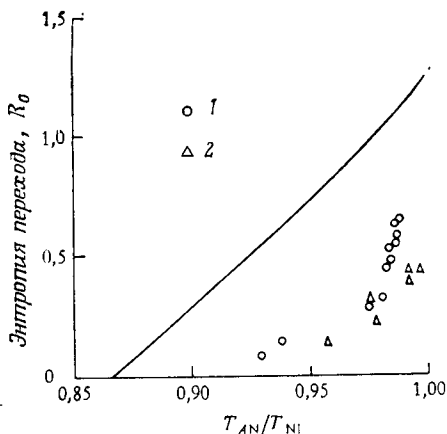


Рис. 5.2.5. Зависимость энтропии перехода смектик А — нематик (или холестерик) от отношения температур перехода T_{AN}/T_{NI} . Сплошная линия — теоретическая кривая, взятая из рис. 5.2.4; 1 — экспериментальные данные Дэвиса и Портера [Mol. Cryst. Liquid Cryst., 10, 1 (1970); 2 — данные Арнольда [Z. Chem. (Leipzig), 239, 283 (1968); там же, 240, 185 (1969)] (Мак-Миллан [23]).

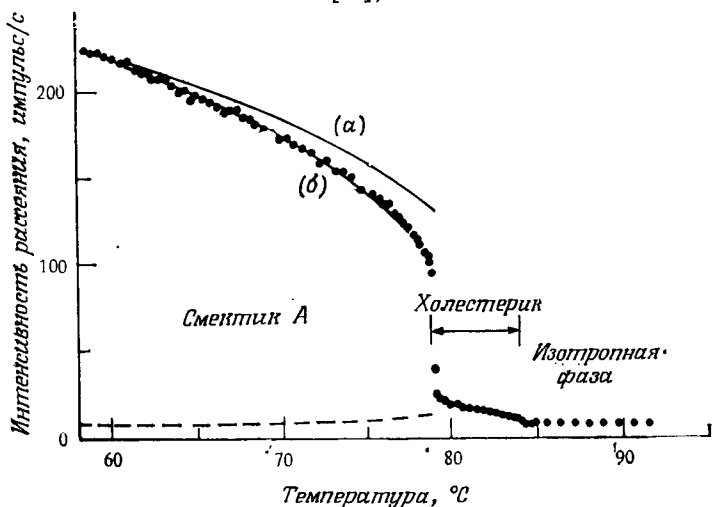


Рис. 5.2.6. Температурная зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, измеряемой под углом Брэгга, для холестерилмиристеата. Штриховая линия — расчетная интенсивность диффузного рассеяния и вклад флуктуаций в рассеяние. Сплошные линии — теоретические кривые интегральной интенсивности, обусловленной брэгговским и диффузным рассеянием и рассеянием на флуктуациях; а — для потенциала упрощенной модели, б — для уточненного потенциала. Теоретическая интенсивность была выбрана равной экспериментальному значению при самой низкой из исследованных температур (Мак-Миллан [26]).

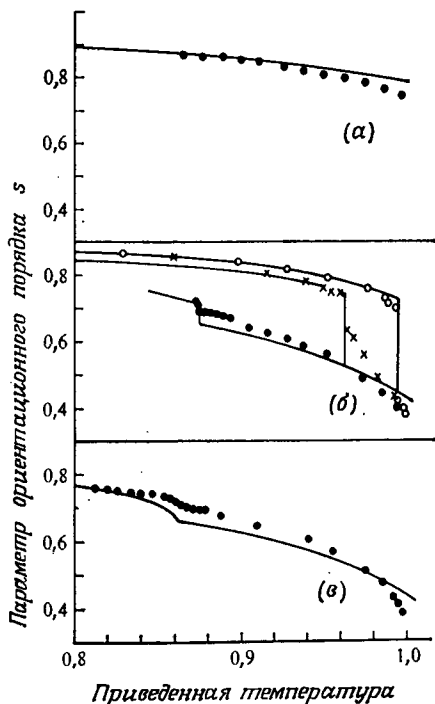


Рис. 5.2.7. Экспериментальные значения параметра ориентационного порядка s , полученные по данным ЯМР для гомологического ряда 4- n -алкоксибензилиден-4'-фенилазоанилина: а) C_{14} , б) C_{10} (O), C_7 (X), C_3 (●); в) C_2 . Сплошными кривыми изображены значения, предсказанные по модели Мак-Миллана (Доан и др. [27]).

методами, также соответствует предсказанному. В частности, в n - n -этоксibenзилиден- n -фенилазоанилине [27] (рис. 5.2.7) и в n -цианобензилиден- n' -октилоксианилине (ЦБООА) [28] (рис. 5.2.8) было обнаружено (в пределах ограничений эксперимента) непрерывное изменение s вблизи T_{AN} , которое ожидалось для перехода второго рода. Но по самым последним калориметрическим данным и по измерениям объема [29] оказалось, что переход $A - N$ в ЦБООА может быть только «квазивторого рода». Недавно была высказана точка зрения [31], что переход $A - N$, если принять во внимание взаимодействие с флуктуациями директора, не может быть истинным переходом второго рода.

5.3. Статические и динамические искажения в смектике А

5.3.1. Конфокальные текстуры

Слоистость структуры смектического жидкого кристалла накладывает определенные ограничения на допустимые в нем типы деформации. Для сжатия слоев требуется значительная

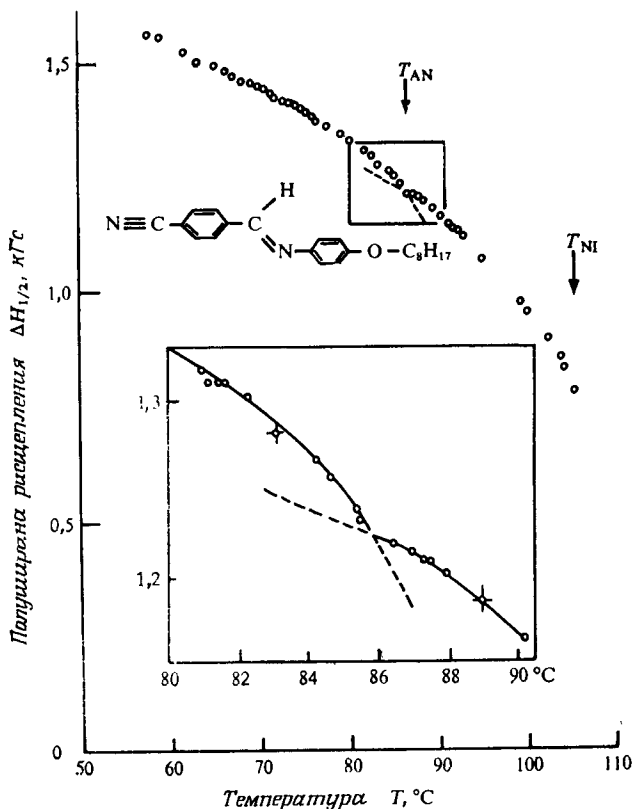


Рис. 5.2.8. Температурная зависимость параметра ориентационного порядка s , полученная по измерению квадрупольного расщепления N^{14} для *p*-цианобензилден-*n*'-октилоксианилина (ЦБООА). На вставке показан разрыв наклона кривой при переходе смектик А — нематик (Кабан и Кларк [28]).

энергия, гораздо большая, чем для искажения типа упругого искривления в нематике, поэтому единственными деформациями, которые легко осуществить, будут те, при которых сохраняется межслоевое расстояние. Рассмотрим структуру смектика А, в которой каждый слой представляет собой двумерную жидкость с директором \mathbf{n} , нормальным к поверхности. Если считать, что слои несжимаемы, то интеграл

$$\frac{1}{a} \int_P^Q \mathbf{n} \cdot d\mathbf{r} \quad (5.3.1)$$

представляет собой число слоев, которые мы пересечем на пути от P к Q , где a — толщина слоя [32]. В образце, не имеющем

дислокаций, это число не должно зависеть от выбранного пути, так что

$$\nabla \times \mathbf{n} = 0,$$

а следовательно,

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} = 0$$

и

$$\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}) = 0. \quad (5.3.2)$$

Иными словами, в смектике отсутствуют как искажения кручения, так и искажения продольного изгиба, и в выражении Озеена — Франка для свободной энергии (3.3.7) остается только член, связанный с поперечным изгибом.

Легко понять, что посредством продольного изгиба или волнообразного изгиба слоев можно реализовать деформацию поперечного изгиба без изменения толщины слоя (рис. 5.3.1).

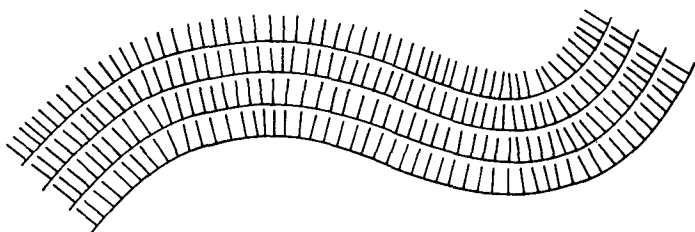


Рис. 5.3.1. Гибкость слоев смектика А: легко достижимы только те деформации, при которых сохраняется межслоевое расстояние.

Кроме того, поскольку слои могут скользить относительно друг друга, структура смектика А легко приспособляется к условиям на поверхности. Например, когда на поверхности стекла существует центр присоединения, молекулы приобретают лучевую или веерообразную упаковку и смектические слои образуют семейство эквидистантных поверхностей, нормальных к направлению молекул. В поляризационном микроскопе такие искажения видны как красивые оптические картины, известные под названием *конфокальные текстуры*. Они достаточно подробно были изучены Фриделем [33], которому принадлежит и объяснение их происхождения.

Свойство конфокальной пары состоит в том, что геометрическим местом вершин круговых конусов с общим эллиптическим сечением является гипербола (рис. 5.3.2). Точно так же геометрическим местом вершин круговых конусов, проходящих через гиперболу, является эллипс. Молекулы лежат вдоль образующих конуса, а смектические слои на всем протяжении перпендикулярны к этим линиям и образуют ряд параллельных

искривленных поверхностей, называемых *циклидами Дюпена* (рис. 5.3.3). Математическое обоснование этого геометрического образа было предложено Гюрстом [34].

Теперь попробуем качественно представить себе, как можно построить весь объем жидкокристаллической пленки из таких искривленных слоев [35]. Пространство между стеклянными пластинками, имеющее форму прямоугольного параллелепипеда, можно разделить на совокупность пирамид и тетраэдров, как показано на рис. 5.3.4. Основанием пирамид могут быть правильные многоугольники с любым числом сторон, но для простоты здесь взяты только четырехугольники. Каждую пирамиду можно далее разделить на конусы, причем конусы большего объема будут в центральной области, а конусы, постепенно уменьшающиеся в объеме, будут заполнять углы (рис. 5.3.5). Поскольку соседние конусы имеют общую образующую, то циклиды одного конуса непрерывно переходят в циклиды соседнего. Что касается тетраэдров, которые кроме

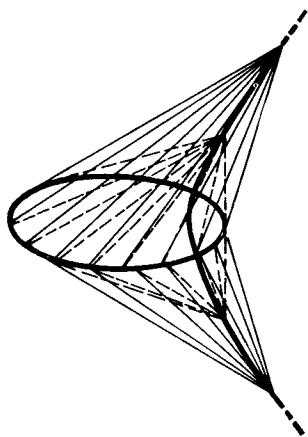


Рис. 5.3.2. Геометрия конфокальной пары (Фридель [33]).

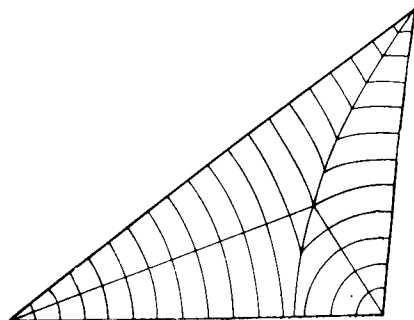


Рис. 5.3.3. Верхняя половина сечения рис. 5.3.2 в плоскости гипербола, показывающая части циклида Дюпена (Брэгг [35]).

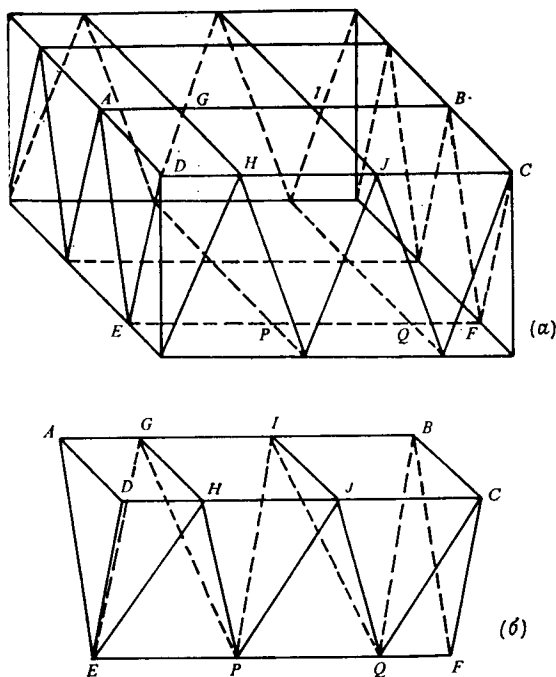


Рис. 5.3.4. *a* — прямоугольный параллелепипед, занимаемый жидкокристаллической пленкой, можно расцезть на клинья двумя способами — соответственно параллельно двум различным ребрам параллелепипеда. *б* — один из клиньев, полученный в результате сечения параллельно AB . Ряд сечений, параллельных AD , разделяет этот клин на пирамиды типа $PGHJI$ и клинья меньшего объема типа $IJPQ$ (Брэгг [35]).

пирамид приходится брать для заполнения пространства, то их верхние и нижние ребра можно считать участниками конфокальной пары, так что циклиды в этом месте пересекают четыре ребра под прямым углом и поэтому соединяются с циклидами в смежных пирамидах. Таким образом все пространство целиком можно заполнить изогнутыми слоями одинаковой толщины, принадлежащими различным семействам, но точно соответствующими друг другу.

Возможность такой «упаковки» подтверждается экспериментально наблюдаемыми оптическими эффектами. Эллипсы и гиперболы действительно могут быть обнаружены с помощью поляризационного микроскопа, найдено также, что они образуют конфокальную пару. Полигональные и веерообразные текстуры (фото 4) — это одна и та же структура, которая выглядит по-разному при различных способах наблюдения: в первом

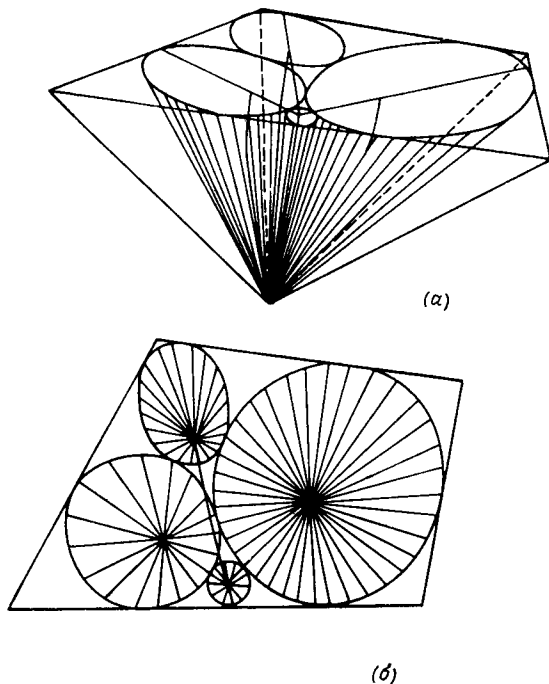


Рис. 5.3.5. *a* — упаковка ряда конусов внутри пирамиды. Гиперболы, принадлежащие эллипсам, встречаются при вершине пирамиды. *b* — основание пирамиды и направления осей, исходящих из фокусов в основании гипербол (Брэгг [35]).

случае линиями на проекции являются гиперболы, во втором как линий выглядят эллипсы.

Замечательное свойство смектического жидкого кристалла — то, что капля без покровного стекла, гомеотропно ориентированная на тщательно очищенной стеклянной пластинке или на свежерасщепленной пластинке слюды, образует террасы (фото 16 [36]). Явление известно под названием «ступенчатая капля» (по-французски — *goutte à gradins*) и было открыто Гранжаном [37]. Рассматривая поверхностную энергию, можно показать, что появление таких ступенек — следствие слоистого характера структуры [38]. При достаточном увеличении заметно, что террасы окаймлены цепью конфокальных узоров, показывающих, что слои гофрированы по краям.

При охлаждении изотропного расплава смектическая фаза часто появляется в форме иглообразных частиц, свидетель-

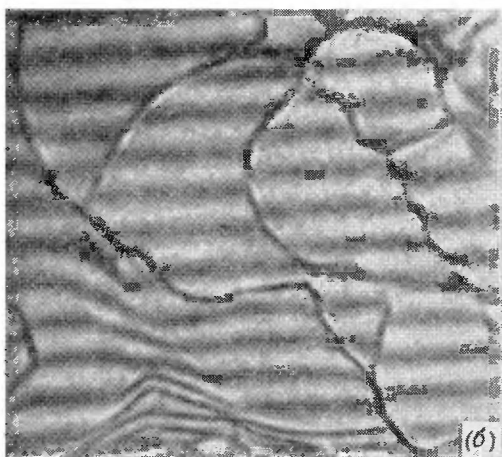
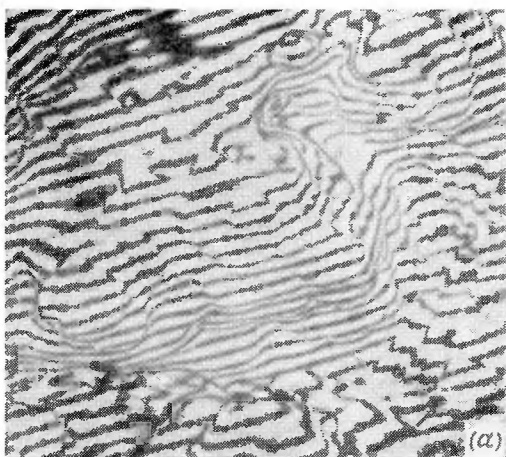


Фото 16. Картины оптической интерференции, на которых видны террасы на поверхности гомеотропно ориентированного жидкого кристалла, образованного олеатом калия в водном растворе метилового спирта. $\lambda = 0,5893$ мкм [36].

ствующих о конфокальном характере структуры. Примеры таких палочек (по-французски — bâtonnets) можно увидеть на фото 5, б.

5.3.2. Континуальная теория смектика A: модель де Жена

Для более полного описания смектика A необходимо принять во внимание сжимаемость слоев, хотя, конечно, следует ожидать, что модуль объемного сжатия будет очень большим, почти сравнимым с модулем объемного сжатия твердого тела. Основные идеи этой модели были высказаны де Женем [32]. Рассмотрим идеализированную структуру, которая не имеет дальнего трансляционного порядка внутри каждого смектического слоя, которая оптически одноосна и не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Для случая малых смещений u слоев нормально к плоскостям свободная энергия в присутствии магнитного поля, направленного вдоль z , принимает вид

$$F = \frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \chi_a H^2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} k_{11} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{1}{2} K' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{1}{2} K'' \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right), \quad (5.3.3)$$

где первый член — упругая энергия сжатия слоев, χ_a — анизотропия диамагнитной восприимчивости. Если $H = 0$, члены, содержащие $(\partial u/\partial x)^2$ и $(\partial u/\partial y)^2$, отсутствуют, поскольку однородное вращение вокруг оси y или x не влияет на свободную энергию. Последние два члена обычно пренебрежимо малы, и их можно отбросить. Кроме того, делается физически приемлемое предположение о том, что искажения кручения и продольного изгиба, выражаемые (5.3.2), запрещены, несмотря на то, что $\nabla \times \mathbf{n}$ не точно обращается в нуль, если слои сжимаемы.

Выражение (5.3.3) аналогично выражению Пайерлса — Ландау [39] для свободной энергии бесконечно протяженного двумерного твердого кристалла. При $H \rightarrow 0$, согласно (5.3.3), среднеквадратичная флуктуация $\langle u^2 \rangle$ расходится по логарифмическому закону. Записав свободную энергию с помощью фурье-компонент смещения u ,

$$u_q = \int u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.3.4)$$

получим

$$F = \frac{1}{2} \sum_q |u_q|^2 [Bq_z^2 + k_{11} (q_{\perp}^2 + \xi^{-2}) q_{\perp}^2], \quad (5.3.5)$$

где $q_{\perp}^2 = q_x^2 + q_y^2$ и $\xi = (k_{11}/\chi_a)^{1/2} H^{-1}$ — магнитная длина когерентности. Применяя теорему о равнораспределении энергии,

имеем

$$\langle |u_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{Bq_z^2 + k_{11}(q_z^2 + \xi^{-2})q_z^2}, \quad (5.3.6)$$

откуда среднеквадратичная флуктуация будет

$$\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle = \frac{k_B T}{4\pi(Bk_{11})^{1/2}} \ln \frac{\xi}{a}, \quad (5.3.7)$$

где a — межслоевое расстояние. При $H \rightarrow 0$ $\langle u^2 \rangle \rightarrow \infty$, а значит, такая структура не может быть устойчивой. Это — принципиальная трудность при описании параметра дальнего порядка в смектике A , и пока, как нам кажется, полностью удовлетворительно решить проблему не удалось. Однако мы не собираемся обсуждать этот фундаментальный вопрос, а рассмотрим лишь применение данной модели к длинноволновым искажениям образцов конечных размеров.

5.3.3. Деформация Хельффриха

Если магнитное поле приложено параллельно смектическим плоскостям в гомеотропно ориентированном образце и $\chi_a > 0$, то в поле выше критического можно ожидать возникновения деформации Хельффриха, как и в случае холестериков (рис. 4.6.3). Считая, что смещение имеет вид

$$u(x, z) = u_0 \sin k_z z \cos k_x x, \quad (5.3.8)$$

где $k_z = \pi/d$, а d — толщина образца, рассчитаем среднюю свободную энергию; получаем

$$F = (k_x^2 u_0^2 / 8) \{ B [(k_z/k_x)^2 + k_x^2 \lambda^2] - \chi_a H^2 \}. \quad (5.3.9)$$

где

$$\lambda = (k_{11}/B)^{1/2} \quad (5.3.10)$$

— характеристическая длина вещества, имеющая порядок толщины слоя. Производя те же действия, что и в разд. 4.6.2, получаем оптимальное значение волнового вектора искажения

$$k_x^2 = k_z / \lambda = \pi / \lambda d. \quad (5.3.11)$$

Иными словами, пространственный период деформации пропорционален среднему геометрическому толщины слоя и толщины образца. Пороговое поле

$$[2\pi k_{11} / (\chi_a \lambda d)]^{1/2} \quad (5.3.12)$$

довольно велико по сравнению с полем для холестериков. Например, если $\lambda = 20 \text{ \AA}$ и $d = 1 \text{ мм}$, то $H_c \sim 50 \text{ кГс}$, и, по-види-

тому, до сих пор экспериментальных исследований этого эффекта не было.

Искажение того же типа гораздо легче получить механическим путем, т. е. увеличивая расстояние между стеклами [40, 41] (рис. 5.3.6). В этом случае мы замечаем, что продольный изгиб слоев изменяет эффективное межслоевое расстояние вдоль оси z , а поэтому вносит в расширение слоя в данном направлении вклад второго порядка малости. Поэтому в выраже-

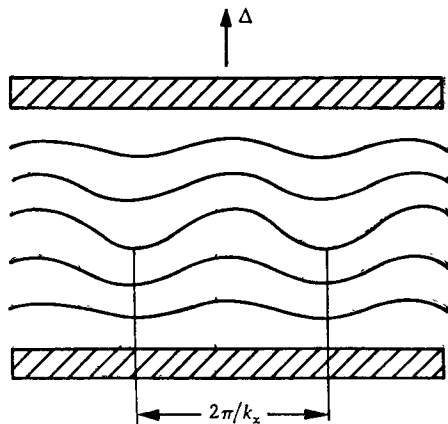


Рис. 5.3.6. Деформация Хельфриха в пленке смектика A , подвергнутой механическому растяжению Δ .

ния для свободной энергии необходимо добавить поправочный член

$$F = \frac{1}{2} B \left[\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right]^2 + \frac{1}{2} k_{11} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2. \quad (5.3.13)$$

Смещение u теперь дается соотношением

$$u = \alpha z + u_0 \sin k_z z \cos k_x x, \quad (5.3.14)$$

где $\alpha = \Delta/d$, а Δ — смещение пластины. Эта задача аналогична случаю наложения магнитного поля, за исключением того, что $\chi_a H^2$ заменено на $B\alpha$. Пороговое значение деформации

$$\alpha_c = 2\pi\lambda/d \quad (5.3.15)$$

и смещение пластин $\Delta = 2\pi\lambda \sim 150 \text{ \AA}$, что легко реализуется на практике. Для проверки этих выводов были проделаны эксперименты на смектической фазе A БЦООА [40, 42]. Увеличение расстояния между пластинами проводилось контролируемым способом с использованием пьезоэлектрической керамики. Когда расширение достигало определенного значения, на дифракционной картине лазерного луча появлялись два мерцающих пятна, что подтверждало появление при деформации выше пороговой пространственно-периодического искажения. В мик-

роскопе также была видна мерцающая периодическая картина. Тем самым подтвердилось соотношение $k_x^2 \sim d^{-1}$, что согласуется с (5.3.11) (рис. 5.3.7). Измерения дают величину $\lambda = (22 \pm 3) \text{ \AA}$ для ЦБООА при 78°C . Допуская, что $k_{11} \sim 10^{-6}$, получаем, что $B = 2 \cdot 10^7$ ед. СГС.

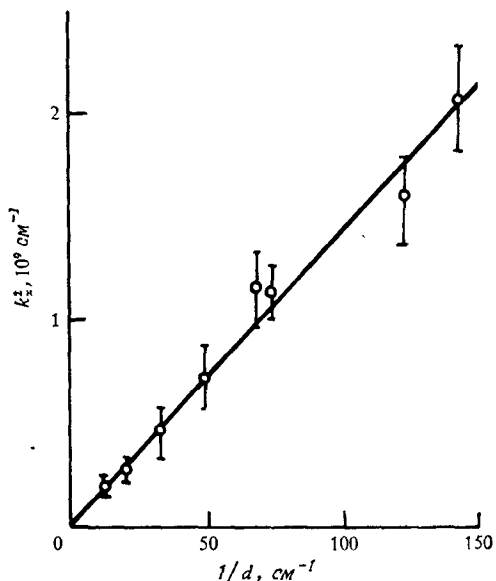


Рис. 5.3.7. Зависимость волнового вектора деформации Хельфриха для смектической фазы А ЦБООА. Из наклона прямой получается значение $\lambda = (22 \pm 0,3) \text{ нм}$ (Дюран [42]).

5.3.4. Флуктуации и рэлеевское рассеяние света

Если образец смектика А гомеотропно ориентирован между двумя стеклянными пластинками, находящимися на расстоянии d друг от друга, граничные условия требуют выполнения соотношения $q_z = m\pi/d$, где m — целое число. Мы ограничимся случаем $m = 1$. Если $H = 0$, из (5.3.6) имеем

$$\langle |u_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{Bq_z^2 + k_{11}q_{\perp}^4}. \quad (5.3.16)$$

Мы знаем, что интенсивность рассеянного света пропорциональна среднеквадратичной флуктуации директора (см. разд. 3.9):

$$\langle |\delta n|^2 \rangle = \langle |u_{q\parallel}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{Bq_z^2 q_{\perp}^{-2} + k_{11}q_{\perp}^2} = \frac{k_B T}{k_{11} [q_{\perp}^2 + (q_c^4/q_{\perp}^2)]}, \quad (5.3.17)$$

где

$$q_c = (q_z/\lambda)^{1/2} = (\pi/\lambda d)^{1/2}.$$

Упругая энергия минимальна при $q_{\perp} = q_c$, где q_c — оптимальное значение волнового вектора. При $q_z = 0$

$$\langle |\delta n|^2 \rangle = \frac{k_B T}{k_{11} q_{\perp}^2} \quad (5.3.18)$$

— большая величина, как в случае нематика, поскольку в нее входит только модуль поперечного изгиба. С другой стороны, когда q_z и q_{\perp} сравнимы друг с другом по величине, то

$$\langle |\delta n|^2 \rangle \sim \frac{k_B T}{B (q_z/q_{\perp})^2} \quad (5.3.19)$$

— величина довольно малая; следовательно, при некоторых геометриях эксперимента, например, если гомеотропно ориентиро-

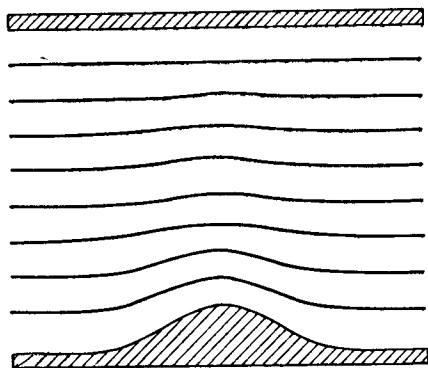


Рис. 5.3.8. Искажение, вызванное неоднородностями на поверхности стекла. Продольный изгиб слоев может релаксировать только за счет сжатия, которое требует значительной энергии. Искажение от поверхности простирается на значительную глубину внутрь образца.

ванный образец расположить против протяженного источника света и рассматривать его под прямым углом, то среда не будет казаться очень мутной.

Таким образом, в *идеальном* образце смектика *A* наиболее важный вклад в рассеяние света вносит волнообразная мода, у которой волновой вектор параллелен слоям ($q_z = 0$). Однако наблюдать это рассеяние трудно, за исключением случаев, когда приняты особые меры предосторожности, поскольку даже малейшие неоднородности на поверхности стеклянных пластин вызывают в слоях статические искажения, которые простираются на значительные расстояния в глубь образца [41, 43] (рис. 5.3.8). Причину большой глубины проникновения поверхностного искажения легко понять. Гофрировка слоя требует очень малых затрат энергии (модуль упругости поперечного

изгиба по порядку величины такой же, как в нематике) и может релаксировать только за счет сжатия, которое требует значительной энергии. Следовательно, гофрировка проявляется на больших расстояниях. Если статическую волнообразную модуляцию такого типа записать в виде

$$u = u_0 \exp(-z/L) \cos qx,$$

где L — длина «затухания», то подстановка его в выражение для свободной энергии дает

$$Lq^2 = (B/k_{11})^{1/2} = 1/\lambda$$

или

$$L = (\lambda q^2)^{-1}$$

(тогда как в нематиках $L \sim q^{-1}$). Эти протяженные статические волнообразные модуляции приводят к интенсивному рассеянию света, которое полностью перекрывает рассеяние, обусловленное тепловыми флуктуациями. Действительно, в первых экспериментах [44, 45] наблюдались только статические эффекты, что было подтверждено временным анализом рассеянного света с использованием лазерного спектрометра на биениях и коррелятора. Однако сравнительно недавно [46] рассеяние, связанное с тепловыми флуктуациями, было зарегистрировано в эксперименте с использованием пластинок из оптического стекла очень высокого качества. Временной анализ показал, что динамическая волнообразная модуляция характеризуется экспоненциально затухающей корреляционной функцией.

Эти моды сильно затухают, причем время релаксации τ имеет порядок 10^{-3} с. Чтобы количественно оценить затухание, рассмотрим гидродинамику смектика А. Наиболее общая формулировка теории принадлежит Мартину, Пароди и Першану [19], но мы представим соответствующие задаче уравнения в упрощенной форме, используя обозначения де Жена.

5.3.5. Скорость затухания волнообразной модуляции

Запишем плотность энергии в более общей форме [32], включающей объемное расширение θ :

$$F = \frac{1}{2} A_0 \theta^2 + \frac{1}{2} B_0 \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + C_0 \theta \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{2} \chi_a H^2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} k_{11} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2. \quad (5.3.20)$$

В случае статических изотермических деформаций F может быть минимизирована относительно θ , что дает

$$\theta = - \frac{C_0}{A_0} \frac{\partial u}{\partial z},$$

так что

$$B = B_0 - \frac{2C_0^2}{A_0}, \quad (5.3.21)$$

а (5.3.20) приводится к более простому виду (5.3.3).

Если v_i — скорость частицы, то уравнение движения имеет вид

$$\rho \dot{v}_i = -p_{,i} + g_i + t'_{ji,i}, \quad (5.3.22)$$

где g_i — сила, действующая на слои, t'_{ji} — вязкий тензор напряжений, который в противоположность случаю нематика считается симметричным и зависящим только от градиентов скорости. В обсуждаемой задаче имеем

$$p = -\frac{\partial F}{\partial \theta} \quad (5.3.23)$$

и

$$g = -\frac{\delta F}{\delta u}. \quad (5.3.24)$$

Сила g , нормальная к слоям, связана с эффектами *просачивания*. Идея о просачивании была высказана Хельфрихом [47] для объяснения очень высоких коэффициентов вязкости холестерических и смектических жидких кристаллов при очень малых градиентах скорости (см. рис. 4.5.1 и 5.3.9). В холестериках просачивание вполне укладывается в рамки теории Эриксона — Лесли [49] (см. разд. 4.5.1), но в случае смектиков приходится привлекать совершенно новый механизм, напоминающий прыжковый механизм дрейфа носителей зарядов для описания электрической проводимости (рис. 5.3.10).

Скорость прироста энтропии определяется равенством (см. разд. 3.1.4)

$$T\dot{S} = t'_{ji}d_{ij} + g(\dot{u} - v_z), \quad (5.3.25)$$

где $d_{ij} = 1/2(v_{i,j} + v_{j,i})$, а $(\dot{u} - v_z)$ описывает просачивание. Рассматривая t'_{ji} и g как потоки, d_{ij} и $\dot{u} - v_z$ как силы, а также разлагая в ряд t'_{ji} , получаем следующие соотношения:

$$t'_{ji} = \mu_1 \delta_{ji} d_{kk} + \mu_2 \delta_{jz} \delta_{iz} d_{zz} + \mu_3 d_{ji} + \mu_4 (\delta_{jz} d_{zi} + \delta_{iz} d_{zi}) + \mu_5 \delta_{jz} \sigma_{iz} d_{kk}, \quad (5.3.26)$$

$$\dot{u} - v_z = \nu_p g, \quad (5.3.27)$$

где μ_1, \dots, μ_5 — пять коэффициентов вязкости, а ν_p — коэффициент просачивания.

Поскольку мы имеем дело с сильно затухающими модами волнообразной модуляции слоев, мы вправе пренебречь объем-

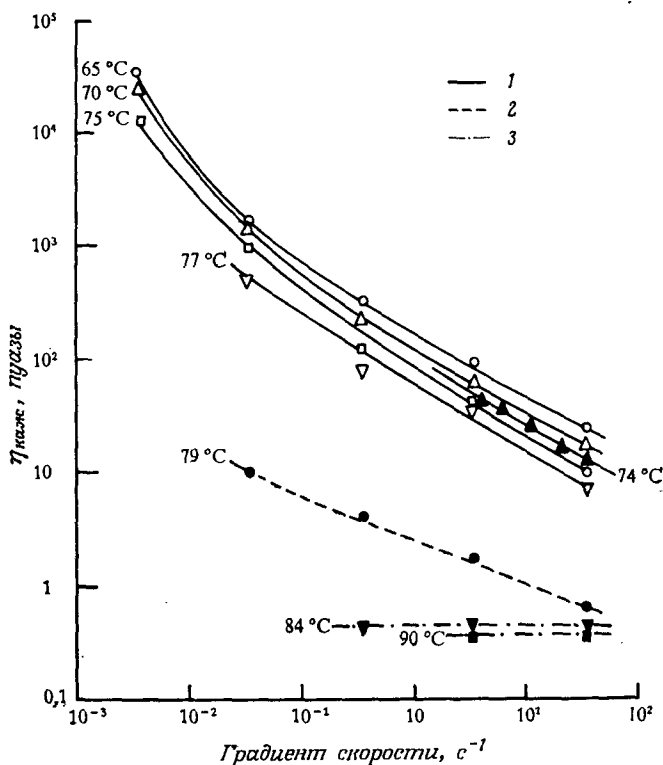


Рис. 5.3.9. Зависимость кажущейся вязкости от градиента скорости для холестерилмиристеата при различных температурах: 1 — смектик А, 2 — холестерик; 3 — изотропная фаза (Сакамото, Портер и Джонсон [48]).

ным расширением, и, вероятно, допустимо изотермическое приближение. Уравнение движения тогда преобразуется к виду

$$\rho \dot{v}_z = -\eta q^2 v_z + g, \quad (5.3.28)$$

где

$$g = -k_{11} q^4 u = (\dot{u} - v_z) / \nu_p, \quad (5.3.29)$$

а

$$\eta = \frac{1}{2} (\mu_3 + \mu_4). \quad (5.3.30)$$

Пренебрегая инерционным членом в (5.3.28) и исключая v_z , получаем

$$\dot{u} + \frac{k_{11} q^2 u}{\eta} + k_{11} \nu_p q^4 u = 0.$$

При малых q последним членом можно пренебречь (за исключением области в непосредственной близости от границы; од-

нако пограничный слой мы рассматривать не будем). Это дает чисто затухающую моду, скорость релаксации которой равна

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{11}q^2}{\eta}. \quad (5.3.31)$$

В более общем виде, учитывая толщину образца d , можно записать

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{11}}{\eta} \left(q_{\perp}^2 + \frac{q_c^4}{q_{\perp}^2} \right), \quad (5.3.32)$$

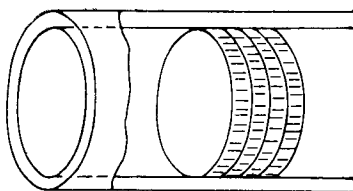


Рис. 5.3.10. Модель «просачивания» в смектических жидких кристаллах. Течение нормально к слоям и подобно дрейфу носителей зарядов при прыжковом механизме проводимости.

где q_c определено, как в соотношении (5.3.17). Скорость релаксации имеет минимум

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{2\pi k_{11}}{\eta \lambda d} = \frac{2k_{11}}{\eta} q_c^2, \quad (5.3.33)$$

где

$$q_{\perp} = q_c = \left(\frac{\pi}{\lambda d} \right)^{1/2}. \quad (5.3.34)$$

Эксперименты с образцами различной толщины подтвердили это предсказание [46] (рис. 5.3.11). При очень малых q_{\perp} флуктуации подавляются граничными эффектами и τ^{-1} резко возрастает. При больших q_{\perp} , τ^{-1} становится линейной функцией q_{\perp}^2 ; по углу наклона этой функции может быть определено k_{11}/η . Как и следовало ожидать, этот коэффициент сравним с таким же коэффициентом для нематика ($2 \cdot 10^{-6}$ ед. СГС). Время релаксации τ_c линейно убывает с уменьшением толщины образца, как и предсказывает соотношение (5.3.33), и зависимость волнового вектора q_c от d меняется также в согласии с теорией. Измерения дают значение λ , которое находится в разумном соответствии с значением, полученным из (5.3.15).

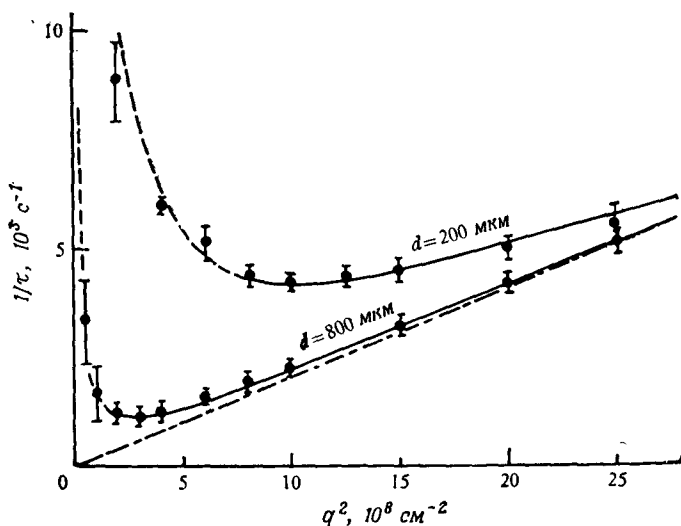


Рис. 5.3.11. Скорость затухания волнообразной моды в смектической фазе А ЦБООА, определяемая спектральным методом лазерного гетеродинамирования для образцов двух разных толщин: 200 и 800 мкм. Сплошные линии — теоретические кривые, рассчитанные по (5.3.32) и (5.3.33) (Риботта, Сален и Дюран [46]).

5.3.6. Распространение ультразвука и бриллюэновское рассеяние света

Для произвольного направления волнового вектора существуют две акустические моды [32]. Пренебрегая эффектами вязкости и просачивания, положим $\gamma = du/dz$ и воспользуемся законом сохранения

$$\operatorname{div} v + \dot{\theta} = 0. \quad (5.3.35)$$

Получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \rho \frac{d^2 u}{dt^2} &= (B_0 + C_0) \frac{d\gamma}{dz} + (A_0 + C_0) \frac{d\theta}{dz}, \\ \rho \frac{dv_x}{dt} &= C_0 \frac{d\gamma}{dx} + A_0 \frac{d\theta}{dx}, \\ \rho \frac{dv_y}{dt} &= C_0 \frac{d\gamma}{dy} + A_0 \frac{d\theta}{dy}; \end{aligned} \quad (5.3.36)$$

здесь γ и θ — независимые переменные. Это приводит к секулярному уравнению

$$\omega \{ [\rho\omega^2 - (B_0 + C_0)q_z^2][\rho\omega^2 - A_0q_{\perp}^2] - (A_0 + C_0)q_z^2(\rho\omega^2 + C_0q_{\perp}^2) \} = 0. \quad (5.3.37)$$

Нас интересуют распространяющиеся моды, и мы не рассматриваем случай $\omega = 0$. Для скоростей $c = \omega/q$ получаем

$$c_1^2 + c_2^2 = \rho^{-1} [A_0 \cos^2 \varphi + (A_0 + B_0 + 2C_0) \sin^2 \varphi], \quad (5.3.38)$$

$$c_1^2 c_2^2 = \rho^{-2} (B_0 A_0 - C_0^2) \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi, \quad (5.3.39)$$

где φ — угол между q и плоскостью слоя.

Опубликован ряд работ по измерениям скорости ультразвука в ориентированных образцах смектика *A* диэтил-4,4'-азоксидбензоата. В первых исследованиях Лорда [50] для двух значений (0 и 90°) определена анизотропия скорости распространения. В более поздних работах Мияно и Кеттерсон [51] исследовали угловую зависимость скорости звука и, согласовав экспериментальные данные с соотношением (5.3.37), по методу наименьших квадратов определили модули упругости A_0 , B_0 и C_0 . По аналогии с теорией упругости твердых тел [52] можем записать

$$C_{11} = A_0,$$

$$C_{11} - C_{13} = -C_0,$$

$$C_{33} - C_{11} - 2C_{13} = B_0.$$

По оценке Мияно и Кеттерсона A_0 гораздо больше B_0 или C_0 (рис. 5.3.12). Это позволяет дать простую физическую интерпретацию двух ветвей, описываемых системой (5.3.38) и (5.3.39): колебания плотности и колебания межслоевого расстояния по существу не связаны. Поэтому одна из ветвей соответствует обычной продольной волне, скорость которой, как видно из (5.3.38), равна

$$c_1 \simeq (A_0/\rho)^{1/2} \quad (5.3.40)$$

и практически не зависит от направления распространения. Другая ветвь соответствует изменениям межслоевого расстояния без заметных изменений плотности; ее можно сравнить с фоновной ветвью в сверхтекучих жидкостях, известной под названием *второй звук* [53]. Скорость этой моды

$$c_2 \simeq (B_0/\rho)^{1/2} \sin \varphi \cos \varphi \quad (5.3.41)$$

сильно зависит от ориентации. Она обращается в нуль при распространении как вдоль слоев, так и перпендикулярно им. Когда волновой вектор параллелен слоям ($q_z = 0$), волна превращается в сильно затухающую волнообразную моду, которую мы уже подробно обсуждали. Если q нормально к слоям, появляется эффект просачивания, и волна также быстро затухает [19]. Если для этой моды пренебречь изменениями плотности,

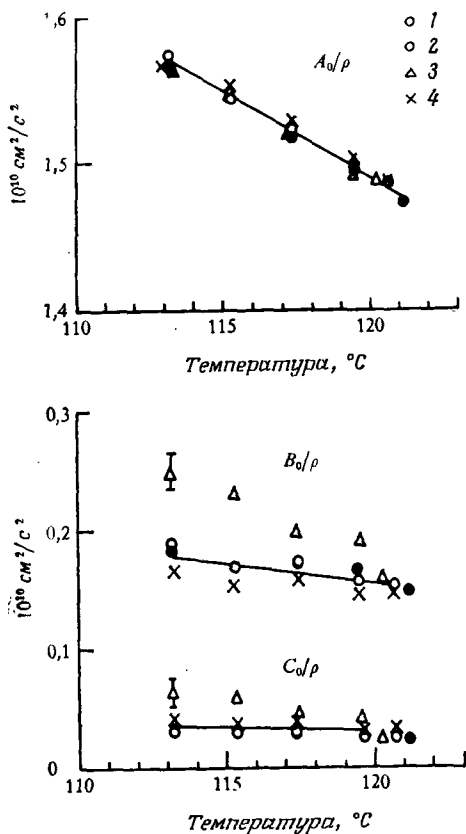


Рис. 5.3.12. Температурная зависимость модулей упругости смектической фазы A диэтил-4,4'-азоксибензоата, определенная по измерению скорости ультразвука; 1—2 МГц, 2—5 МГц, 3—12 МГц, 4—20 МГц (Мияно и Кеттерсон [51]).

то из (5.3.35) видно, что при $q \parallel z$ $v_z = 0$. Следовательно, из (5.3.27) имеем

$$\dot{u} = \nu_p g, \quad (5.3.42)$$

или, воспользовавшись (5.3.24), получим

$$\dot{u} = \nu_p B \frac{d^2 u}{dz^2}. \quad (5.3.43)$$

Поэтому, когда волновой вектор второго звука нормален к слоям, второй звук становится чисто диссипативной модой, со скоростью релаксации

$$\frac{1}{\tau} = \nu_p B q^2. \quad (5.3.44)$$

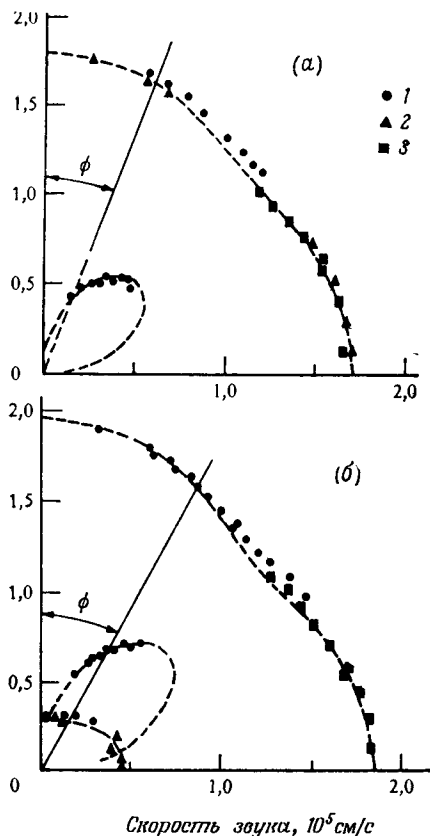


Рис. 5.3.13. Зависимость скорости звука от полярного угла ϕ по данным для бриллюэновского рассеяния в β -метилбутил-*n*[(*n*-метоксибензилиден)амино]циннамате: *a* — смектик *A* ($T = 60,7^\circ\text{C}$), *б* — смектик *B* ($T = 48,1^\circ\text{C}$). Штриховые линии получены теоретически. Присутствие третьей компоненты в *б* означает, что модуль сдвига не исчезает в смектике *B* области этих очень высоких частот. 1 — 3 представляют собой данные измерений при различных углах рассеяния (Лю, Кларк и Першан [21]).

Прямое подтверждение существования этих двух ветвей было найдено Лю, Кларком и Першаном [21] в экспериментах по бриллюэновскому рассеянию на однодоменных образцах β -метилбутил-*n*-[(*n*-метоксибензилиден)амино]циннамата. Это соединение имеет нематическую, а также смектические *A*- и *B*-фазы. Подбирая условия так, чтобы и падающий, и рассеянный свет был поляризован либо как обыкновенный, либо как необыкновенный луч, авторы наблюдали два пика, соответствующие двум модам, угловая зависимость скорости распространения которых прекрасно согласуется с теорией (рис. 5.3.13).

5.4. Переход смектик А — нематик

5.4.1. Предпереходные эффекты в нематической фазе

В разд. 5.2 мы коротко упомянули о данных Мак-Миллана по дифракции рентгеновских лучей [26], которые свидетельствуют о появлении смектоподобного ближнего порядка в нематической (холестерической) фазе вблизи перехода А — N (см. рис. 5.2.6). Этот предпереходный эффект наиболее ярко проявляется в температурной зависимости упругих свойств нематической фазы, как впервые было показано Грулером [54]. Искажения кручения и продольного изгиба, которые в смектической фазе обычно запрещены, по мере роста смектических кластеров все более и более затрудняются, а два соответствующих модуля упругости растут гораздо быстрее, чем следует из простого закона s^2 , обсужденного в разд. 2.3.6. Теперь мы вкратце изложим феноменологическую теорию типа теории Ландау, описывающую эти флуктуации и связанные с ними предпереходные явления. Этот подход к проблеме принадлежит де Жёну [55] и Мак-Миллану [26], которые установили аналогию с подобными явлениями в сверхтекучих жидкостях. Изложим подход де Жёна.

Пока будем считать переход А — N переходом второго рода, который, как мы видели в разд. 5.2, возможен, согласно предсказанию простой микроскопической теории Мак-Миллана. Начнем с волны плотности в смектической фазе:

$$\rho(z) = \rho_0 (1 + 2^{-1/2} |\psi| \cos(q_s z - \varphi)), \quad (5.4.1)$$

где ρ_0 — средняя плотность, $|\psi|$ — амплитуда, $q_s = 2\pi/a$ — волновой вектор волны плотности, a — межслоевое расстояние, а φ — фазовый множитель, который определяет положение слоев. Таким образом, смектический порядок может быть полностью определен комплексным параметром

$$\psi = |\psi| \exp(i\varphi). \quad (5.4.2)$$

Вблизи перехода свободную энергию можно разложить по степеням ψ и его градиентам. При фиксированной ориентации директора

$$F = \alpha |\psi|^2 + \beta |\psi|^4 + \frac{1}{2M_V} \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2M_T} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dy} \right)^2 \right]. \quad (5.4.3)$$

Из соображений симметрии видно, что в разложении должны фигурировать только четные степени ψ . Коэффициент β всегда положителен; при некоторой температуре T^* , которая является точкой фазового перехода второго рода, $\alpha = 0$. Соответственно,

как объяснено в разд. 2.4.1, мы можем положить в приближении среднего поля

$$\alpha = a(T - T^*). \quad (5.4.4)$$

В смектической фазе ($T < T^*$) амплитуду волны плотности можно считать постоянной, так что меняется только φ . Поэтому градиентные слагаемые F принимают вид

$$F_g = \frac{\psi_0^2}{2M_V} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \frac{\psi_0^2}{2M_T} \left[\left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dy} \right)^2 \right]. \quad (5.4.5)$$

При сравнении с (5.3.3) сразу становится очевидным, что φ связано со смещением слоя u : $|\varphi|^2 = q_s^2 |u|^2$ и $B = |\varphi|^2 q_s^2 / M_V$. Величины $\partial\varphi/\partial x$ и $\partial\varphi/\partial y$ представляют наклон слоев по отношению к директору. Если ориентация директора не фиксирована, то нужно рассматривать относительный наклон слоев и директора и поэтому обобщенный вид (5.4.5) будет

$$F = \alpha |\varphi|^2 + \beta |\varphi|^4 + \frac{1}{2M_V} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 + \frac{1}{2M_T} \left| \nabla_T \psi + iq_s \delta n \psi \right|^2, \quad (5.4.6)$$

где ∇_T — оператор градиента в плоскости слоев. Это уравнение напоминает формулу Ландау — Гинзбурга [56] для свободной энергии сверхпроводников; \mathbf{n} соответствует векторному потенциалу \mathbf{A} , $\nabla \times \mathbf{A}$ — локальное магнитное поле.

Эту аналогию можно распространить несколько дальше. Добавив в (5.4.5) члены, содержащие упругую свободную энергию Франка, мы можем определить (как уже показано в разд. 5.3.3) характеристическую длину $\lambda = (k/B)^{1/2}$. Пользуясь условием $\partial F / \partial \psi_0 = 0$ и пренебрегая различием M_T и M_V , получаем

$$\lambda^2 = \frac{2Mk\beta}{q_s^2 |\alpha|}, \quad (5.4.7)$$

где k — соответствующий модуль упругости. Для случаев деформации кручения или продольного изгиба, энергия которых зависит от величины $\nabla \times \mathbf{n}$, λ можно интерпретировать как глубину, на которую искажения проникают в глубь смектического вещества. Таким образом, λ эквивалентно глубине проникновения магнитного поля в сверхпроводники.

Выше T^* мы можем отбросить член, содержащий четвертую степень ψ , а из теоремы о равномерном распределении энергии получим обычным способом

$$\langle |\psi(q)|^2 \rangle = k_B T / \left[\alpha + (1/2M_V) q_z^2 + (1/2M_T) (q_x^2 + q_y^2) \right], \quad (5.4.8)$$

где значения полуширин или соответствующих длин когерентности можно связать с M_V , M_T и α следующим образом:

$$\xi_V^2 = \frac{1}{2M_V\alpha}, \quad (5.4.9)$$

$$\xi_T^2 = \frac{1}{2M_T\alpha}. \quad (5.4.10)$$

Поскольку при $T \rightarrow T^*$, $\alpha \rightarrow 0$, $\langle |\psi(q)|^2 \rangle$, ξ_V и ξ_T расходятся вблизи перехода. Изменение $\langle |\psi(q)|^2 \rangle$ может быть обнаружено по изучению хода интенсивности брэгговского рассеяния (см. рис. 5.2.6).

Критическая расходимость модулей упругости. Переходя к обсуждению критического поведения модулей кручения и продольного изгиба в нематической фазе, заметим, что выражение для свободной энергии Франка должно содержать вклад, обусловленный смектическим ближним порядком:

$$F = \frac{1}{2} k^0 (\nabla n)^2 + F_s(\psi), \quad (5.4.11)$$

где k^0 — обычный нематический модуль упругости в отсутствие порядка смектического типа, а $F_s(\psi)$ после усреднения по всем ψ будет иметь вид

$$F_s \sim \frac{q_s^2}{M} \langle |\psi|^2 \rangle \xi^2 (\nabla n)^2, \quad (5.4.12)$$

где мы заменили dl на $\xi \nabla n$ и пренебрегли различием M_V и M_T . Для области объемом ξ^3 , в которой имеется корреляция, можно показать, пользуясь (5.4.8), что в приближении среднего поля имеет место

$$\langle |\psi|^2 \rangle \sim \frac{k_B T}{\alpha \xi^3}, \quad (5.4.13)$$

Таким образом, из (5.4.11) — (5.4.13) эффективный модуль кручения или продольного изгиба будет $k^0 + \delta k$, где

$$\delta k \sim \frac{k_B T}{a^2} \xi. \quad (5.4.14)$$

Поскольку длина когерентности быстро расходится вблизи перехода $A - N$, модули кручения и продольного изгиба также должны проявлять критическое поведение. В приближении среднего поля

$$\xi \sim (T - T^*)^{-1/2}. \quad (5.4.15)$$

Однако, привлекая аналогию со сверхтекучими жидкостями, де Жен считает, что можно ожидать

$$\xi \sim (T - T^*)^{-1/2}. \quad (5.4.16)$$

Теория остается справедливой, даже если переход $A-N$ имеет характер слабо выраженного перехода первого рода, но теперь T^* представляет собой гипотетическую температуру перехода второго рода, которая несколько ниже, чем T_{AN} . Гальперин, Лубенски и Ма [31] считают, что если принять во внимание флуктуации директора, то переход $A-N$ должен быть по меньшей мере слабо выраженным переходом первого рода и в таком случае, вероятно, следует ожидать только классического критического поведения.

Впервые экспериментально на основе дифракции рентгеновских лучей критический показатель степени определил Мак-Миллан [30]. Данные его измерений, проведенных на n - n -октилбензилиден- n -толуидине, который обнаруживает переход $A-N$ первого рода, согласуются с теорией среднего поля. С другой стороны, для ЦБООА получено $\alpha \sim (T - T^*)^{1,5}$, а также обнаружена существенная анизотропия температурного изменения продольной и поперечной длин когерентности. Вначале считалось, что ЦБООА имеет переход $A-N$ второго рода, но последние данные по измерениям теплоемкости и объема [29] показывают, что переход может быть очень слабо выраженным переходом первого рода.

В ряде исследований [57—61] в нематической фазе вблизи перехода $A-N$ наблюдалось возрастание k_{22} и k_{33} , более сильное, чем по обычному закону s^2 . На рис. 5.4.1 представлены данные Ченга, Мейера и Грулера [57] для ЦБООА; k_{33} быстро расходится, тогда как k_{11} обнаруживает обычное поведение. К сожалению, значения критического показателя степени, опубликованные различными авторами, не согласуются друг с другом даже для одного и того же соединения. Пока еще нет возможности однозначно сделать вывод, справедливо ли приближение среднего поля. Для ЦБООА оказалось, что δk_{33} (определенное методом Фредерикса [57]) и δk_{22} (по исследованиям рэлеевского рассеяния [58]) меняются по закону $(T - T^*)^{-0,66}$. Однако позднее было определено δk_{33} для очищенного образца того же соединения (вновь использовался метод Фредерикса, но экспериментальные данные были обработаны по способу наименьших квадратов [59]). Это привело к зависимости $(T - T^*)^{-1/2}$, т. е. к значению, соответствующему приближению среднего поля. Это согласуется с результатом более поздних измерений δk_{22} и δk_{33} на том же образце (методом Фредерикса, с использованием способа наименьших квадратов [60]). Клади [59] обнаружила, что поведение ЦБООА очень сильно зависит от чистоты соединения, при этом температурная зависимость δk_{33} меняет свой вид от $(T - T^*)^{-1/2}$ для чистого вещества до $(T - T^*)^{-1}$ для неочищенных образцов. В другой работе [61], где для n -бутоксibenзилиден- n' -октил-

анилина (соединения, обладающего слабо выраженным переходом первого рода $A - N$) определялся k_{33} по методу Фредерикса, получен показатель степени, равный $-0,65$. При последующем изучении этого же соединения выяснилось в высшей степени неожиданное свойство: у модуля поперечного изгиба k_{11} обнаружено заметное предпереходное возрастание [62].

Критическая расходимость коэффициентов вязкости. Некоторые коэффициенты вязкости нематиков также обнаруживают

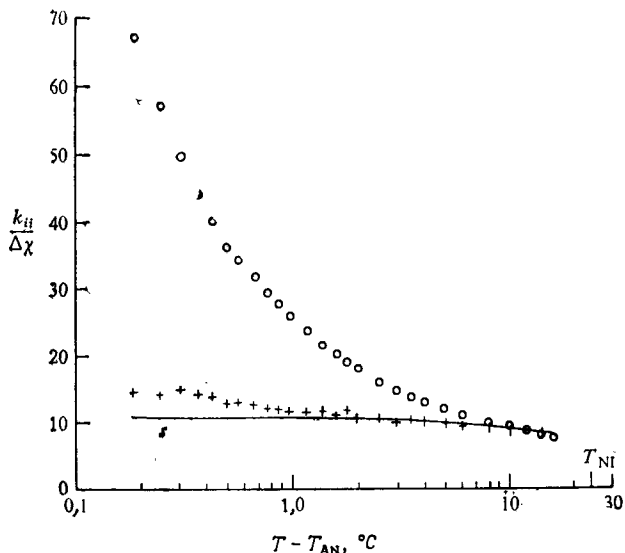


Рис. 5.4.1. Температурная зависимость модулей поперечного и продольного изгибов k_{11} (+) и k_{33} (O) соответственно в нематической фазе ЦБООА перед точкой перехода смектик A — нематик. Данные приведены в виде отношения $k_{ii}/\Delta\chi$, где $\Delta\chi$ — анизотропия диамангнитной восприимчивости нематика. Сплошная линия — значения параметра порядка s , нормализованные так, чтобы они соответствовали $k_{11}/\Delta\chi$ при высоких температурах. Модуль поперечного изгиба k_{11} лишь незначительно отличается от модуля обычного нематика, тогда как модуль продольного изгиба k_{33} обнаруживает критическое возрастание вблизи T_{AN} , обусловленное предпереходными флуктуациями (Ченг, Мейер и Грулер [57]).

критическое поведение. Происхождение этого эффекта может иметь следующее физическое объяснение. Возьмем, например, вязкий момент кручения, связанный с коэффициентом вращательной вязкости λ_1 , определенным по (3.3.14). Формирование смектических кластеров приводит к добавочному моменту кручения, обусловленному потоком жидкости, нормальным к смектическим плоскостям. Этот дополнительный момент кручения возрастает с увеличением размера и времени жизни кластеров,

и в результате растет эффективный коэффициент λ_1 . Чтобы оценить это увеличение [63, 64], рассмотрим магнитное поле, медленно вращающееся с угловой скоростью Ω . В разд. 3.6.2 мы видели, что директор следует за полем с постоянной фазовой задержкой, причем момент кручения равен $-\lambda_1\Omega$. Далее, слоистая структура смектоподобных областей вносит дополнительный вклад Γ_s в момент кручения. Если угол между нормалью к слою и директором равен θ , то

$$\theta = \Omega\tau_\psi,$$

где τ_ψ — время релаксации $|\psi|$. Момент кручения Γ_s может быть получен из (5.4.12) при $\theta = \xi\nabla n$:

$$\Gamma_s = \frac{\partial F_s}{\partial \theta} = \frac{q_s^2}{M} \langle |\psi|^2 \rangle \tau_\psi \Omega.$$

Используя величину $\langle |\psi|^2 \rangle$ из (5.4.13), получим избыточное значение вязкости:

$$\delta\lambda_1 \sim \tau_\psi/\xi.$$

Температурная зависимость $\delta\lambda_1$ зависит как от τ_ψ , так и от ξ . Подробно теорию разработали Мак-Миллан [63], применивший приближение среднего поля, и Брошар [64], воспользовавшийся теорией динамического подобия. Критические показатели в законе расходимости вязкости, предсказанные этими двумя теориями, различны

$$\delta\lambda_1 \sim (T - T^*)^{-0,50} \text{ (среднее поле),} \quad (5.4.17)$$

$$\delta\lambda_1 \sim (T - T^*)^{-0,33} \text{ (динамическое подобие).} \quad (5.4.18)$$

Другое различие этих двух подходов состоит в характере времени релаксации *директора* τ . Например, известно, что для деформации кручения (разд. 3.8.1)

$$\tau^{-1} = k_{22}q^2/\lambda_1.$$

Очевидно, что в приближении среднего поля τ не зависит от температуры, так как вблизи T^* как k_{22} , так и λ_1 расходятся по одинаковому закону. С другой стороны, пользуясь аналогией с гелием, имеем

$$\tau^{-1} \sim (T - T^*)^{-0,33}.$$

Экспериментальная ситуация крайне запутана, как и в случае определения модулей упругости. Наблюдалось аномальное возрастание λ_1 [62, 65—69], но показатель степени не определен. Принципиальная сложность эксперимента состоит в том, что нормальная нематическая вязкость (в отсутствие корреляций) сама по себе сильно зависит от температуры, а аномаль-

ная часть вносит только относительно малый вклад. Хуанг и др. [67] определили λ_1 для ЦБООА из динамики деформации Фредерикса и привели для показателя степени значение $0,37 \pm 0,05$. Пользуясь тем же методом, д'Юмье и Леже [62] обнаружили, что в бутилоксипбензилиденноктиланилине расходимость слишком мала, чтобы можно было указать какое-то конкретное значение показателя степени; однако вблизи перехода они обнаружили возрастание скорости релаксации τ^{-1} , свидетельствующее о том, что справедливы выводы теории динамического подобия. Уайз, Ола и Доан [68] приводят доказательство того, что расходимость λ_1 для 4-н-бутилоксипбензилиден-4'-гептиланилина, полученная на основе данных импульсного ЯМР, имеет критический показатель, равный $0,4 \pm 0,1$. Сален, Смит и Дюран [69], Чу и Мак-Миллан [69] обнаружили, что скорость релаксации моды чистого кручения в ЦБООА, определенная спектральным методом лазерного оптического гетеродинамирования, соответствует классической теории среднего поля.

Таким образом, вопрос о точной форме критической расходимости упругих и вязких постоянных в окрестности перехода $A - N$ остается открытым.

5.4.2. Предпереходные эффекты в холестерической фазе

В случае, если холестерик находится вблизи перехода в смектик A , мы можем, опуская слагаемое, соответствующее «фону», записать

$$F = \frac{1}{2} k_{22}^0 q^2 - k_{22}^0 q_0 q + F_s(\psi), \quad (5.4.19)$$

где q_0 — равновесное значение кручения на единицу длины в отсутствие смектоподобного ближнего порядка, а q — действительное его значение. Следовательно,

$$F = \frac{1}{2} (k_{22}^0 + \delta k_{22}) q^2 - k_{22}^0 q_0 q. \quad (5.4.20)$$

Минимизация по q дает величину

$$q = \frac{q_0 k_{22}^0}{k_{22}^0 + \delta k_{22}}, \quad (5.4.21)$$

быстро убывающую с понижением температуры и приближением к точке перехода смектик A — холестерик, иными словами, при понижении температуры шаг спирали $P = 2\pi/q$ возрастает. На рис. 5.4.2 представлена температурная зависимость шага спирали холестерилнаноата [70], соединения, у которого смектическая фаза A появляется ниже 74°C . Как мы уже ви-

дели в разд. 4.8.1, высокая температурная чувствительность шага спирали в этой области имеет применение в термографии.

Пиндак, Хуанг и Хо [71] подробно исследовали критическую расходимость шага спирали в холестерилнонаноате. Они приняли во внимание собственное изменение шага спирали с температурой, изучив смеси холестерилнонаноата и холестерилхлорида (у которых температура перехода смектик — холестерик была достаточно низка, так что можно было пренебречь

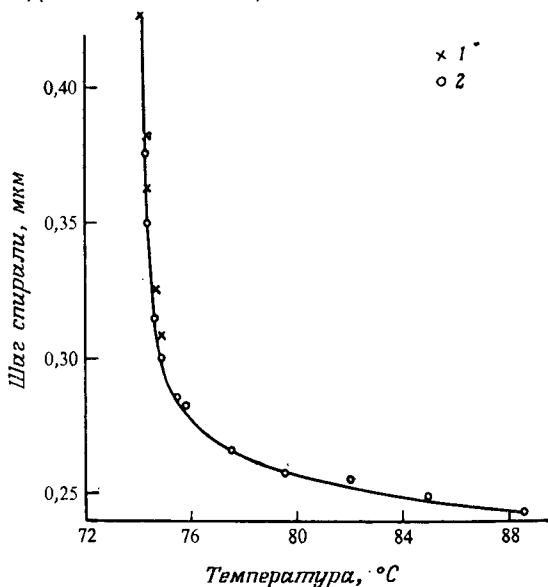


Рис. 5.4.2. Зависимость шага спирали от температуры для холестерилнонаноата в области перед переходом смектик А — холестерик (74 °C): 1 — значения, полученные при исследовании стенок Гранжана — Кано, 2 — по длине волны в максимуме отражения (Кассубек и Мейер [70]).

предпереходными эффектами). После экстраполяции полученной зависимости к нулевой концентрации хлорида их эксперименты дали

$$\delta k_{22} \sim (T - T^*)^{-0,67}.$$

5.4.3. Влияние давления: трикритическая точка

Сравнительно недавно [72, 73] было показано, что характер перехода А — N можно изменить: под влиянием давления переход первого рода становится переходом второго рода. Это явление, как известно, имеет место в смесях He³ — He⁴ и называется *трикритическим поведением* [74].

Впервые этот эффект в жидкокристаллических системах наблюдали на холестерилолеилкарбонате Кемес, Вестон и Дэниэлс [72]. Измеряя оптическое пропускание в зависимости от температуры и давления, они сделали заключение о том, что переход смектик А — холестерик в этом соединении становится переходом второго рода (или почти таким) при 2,66 кбар и 60,3°C. Позже этот результат был подтвержден Шашидаром

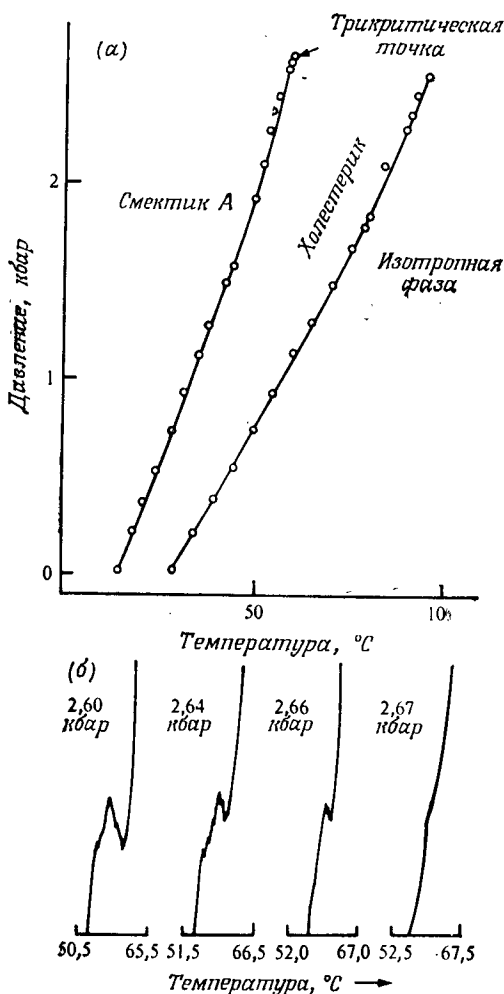


Рис. 5.4.3. а — экспериментальная фазовая диаграмма холестерилолеилкарбоната. б — ряд кривых дифференциального термического анализа для перехода смектик А — холестерик при различных давлениях в окрестностях трикритической точки [73].

и Чандрасекаром [73], которые применяли более чувствительный метод регистрации фазовых переходов, а именно дифференциальный термический анализ. Фазовая диаграмма показана на рис. 5.4.3. Что это наблюдение означает на молекулярном уровне, мы пока еще не вполне понимаем.

5.5. Смектик С

5.5.1. Оптические свойства

Обратимся теперь к смектику С, который является наклонной формой смектика А. Молекулы в слоях расположены нерегулярно, но имеют определенный наклон по отношению к нормали слоя. На первый взгляд кажется, что структура одноосна,

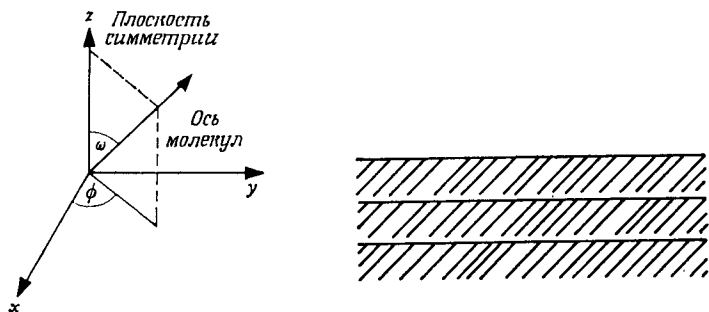


Рис. 5.5.1. Структура смектика С.

с осью симметрии вдоль направления преимущественной ориентации молекул, однако фактически этого нет по следующей причине [8]. Угол наклона ω зависит от толщины слоя, тогда как азимутальный угол ϕ не зависит от нее (рис. 5.5.1). Поэтому для каждой данной температуры амплитуда ω -колебаний директора мала по сравнению с амплитудой ϕ -колебаний, а в результате этого одноосная симметрия относительно среднего направления ориентации молекул исчезает. Существует плоскость симметрии, как показано на рис. 5.5.1. Поэтому, а также из-за возможных эффектов анизотропии поляризационного поля, смектик С оптически двуосен. Обычно угол между оптическими осями $2V$ довольно мал, порядка 10° , и практически не зависит от температуры.

Если вслед за фазой С при более высокой температуре появляется фаза А, то угол наклона в точке перехода С—А при T_{CA} [8, 9] постепенно уменьшается до нуля. На рис. 5.5.2 представлено температурное изменение угла наклона в смектической фазе С ТББА, полученное из оптических наблюдений. Если

фаза A не следует за фазой C , то угол наклона не зависит от температуры и обычно составляет около 45° [9].

Как впервые отметил Заупе [75, 76], смектик C имеет интересное сходство с нематическим жидким кристаллом. Зададим единичный вектор \mathbf{n} для описания преимущественной ориентации проекции осей молекул на базальную плоскость (xy), тогда ясно, что \mathbf{n} можно сравнить с директором в однородно упорядоченном образце нематика. Например, флуктуации ориента-

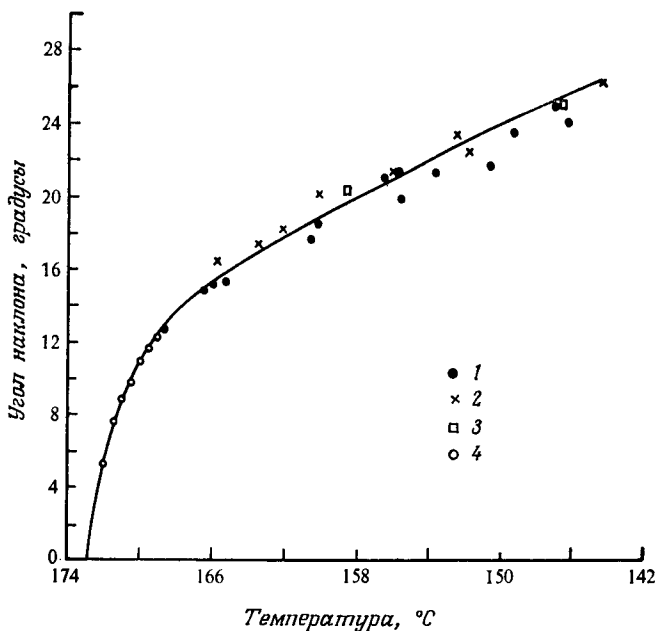


Рис. 5.5.2. Температурный ход угла наклона в смектической фазе C терефтал-бис-4-н-бутиланилина (ТББА), зарегистрированный оптическими методами по измерению фазовой задержки при 450 нм (1), 525 нм (2), 625 нм (3) и по интерференционной картине (4) (Тейлор, Арора и Фергасон [8]).

ции \mathbf{n} могут быть велики, и смектик C окажется совершенно мутным. Так же как и в случае нематика, смектик C дает ширен-текстуры [1], отличие лишь в том, что поскольку \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ соответствуют наклонам в противоположные стороны, они уже не эквивалентны, и возможны дисклинации только с целыми значениями s (см. разд. 3.5.1). Встречаются также инверсные стенки первого и второго рода [1]. Было также сделано предположение [77], что в смектике C в принципе можно наблюдать переход Фредерикса, но никакой экспериментальной проверки предположения пока еще не проведено.

Еще одна черта сходства с нематиком состоит в том, что смектик *C* легко закручивается при добавлении оптически активных молекул [75]. Были открыты также и чистые вещества, дающие закрученную смектическую фазу *C* [13]. Соответствующая структура показана на рис. 5.5.3. По оптическим свойствам она напоминает холестерик, хотя есть некоторые очевидные различия. В холестерике локальные диэлектрические свойства могут быть представлены эллипсоидом вращения, у которого $\epsilon_a \neq \epsilon_b = \epsilon_c$, а главная ось *Oc* параллельна оси спирали *z*. В закрученном смектике *C* локальные диэлектрические свойства характеризуются трехосным эллипсоидом, у которого $\epsilon_a \neq \epsilon_b \neq \epsilon_c$, причем ось *Oa* составляет угол ω с осью *Oz*. Пока речь идет о распространении света вдоль оси закручивания, закрученный смектик *C* по оптическим свойствам идентичен холестерику, но при наклонном падении света можно ожидать появления отличия. Публикаций о подробных экспериментальных исследованиях пока еще нет.

5.5.2. Континуальная теория смектика *C*

При построении континуальной теории смектика *C* следует принимать во внимание, во-первых, флуктуации ориентации директора относительно нормали к слою (оси *z*) и, во-вторых, как и в смектике *A*, искажение самих слоев. Выражения, учитывающие флуктуации ориентации директора, были даны Заупе [75, 76], а полная теория, включающая эффект искажения слоев и взаимную связь этих двух эффектов, была развита группой Орсе [80]. Выберем декартову систему координат, так чтобы проекция среднего направления молекул на базальную плоскость (*xy*) была ориентирована вдоль *x*. Если смещение слоя вдоль *z* обозначить через *u*, то

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \Omega_x,$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\Omega_y,$$

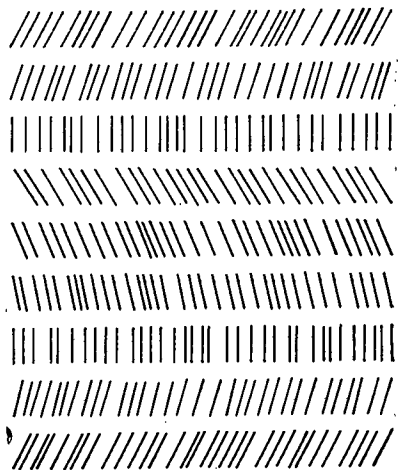


Рис. 5.5.3. Структура закрученного смектика.

где Ω_x и Ω_y соответственно представляют собой вращение вокруг осей x и y . Следовательно,

$$\frac{\partial \Omega_x}{\partial x} + \frac{\partial \Omega_y}{\partial y} = 0. \quad (5.5.1)$$

Используя (5.5.1) и считая слои несжимаемыми, можем записать свободную энергию упругой деформации в виде

$$F = \frac{1}{2} \left[A \left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial x} \right)^2 + A_{12} \left(\frac{\partial \Omega_y}{\partial x} \right)^2 + A_{21} \left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial y} \right)^2 \right] + \\ + \frac{1}{2} \left[B_1 \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial x} \right)^2 + B_2 \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial y} \right)^2 + B_3 \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial z} \right)^2 + \right. \\ \left. + 2 B_{13} \frac{\partial \Omega_z}{\partial x} \frac{\partial \Omega_z}{\partial z} \right] + C_1 \frac{\partial \Omega_x}{\partial x} \frac{\partial \Omega_z}{\partial x} + C_2 \frac{\partial \Omega_x}{\partial y} \frac{\partial \Omega_z}{\partial y}. \quad (5.5.2)$$

Здесь слагаемые с коэффициентом A описывают искажения искривления смектических плоскостей, слагаемые с B — искажения поля директора при невозмущенных смектических плоскостях, а члены, содержащие C , — взаимодействия искажений этих двух типов. Все коэффициенты приблизительно того же порядка величины, что и модули упругости нематика. Чтобы учесть сжатие слоев, в выражение (5.5.2) можно также добавить член вида $1/2 B (\partial u / \partial z)^2$, однако здесь мы им пренебрегаем.

Флуктуации директора, очевидно, связаны с флуктуациями Ω . Из (5.5.2) и теоремы о равномерном распределении энергии для произвольного волнового вектора q получаем

$$\langle |\Omega_z(q)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{B_1 q_x^2 + B_2 q_y^2 + B_3 q_z^2 + 2B_{13} q_x q_z}. \quad (5.5.3)$$

Результаты исследования рассеяния света на однодомных образцах смектика C были опубликованы Галерном и др. [81]. Эти данные подтвердили, что интенсивность рассеяния, обусловленная флуктуациями директора в вертикальной плоскости (в плоскости рассеяния), для конфигурации k_e , k'_e (где e — индекс необыкновенного луча) чрезвычайно мала. В то же время она весьма велика, когда флуктуации нормальны к плоскости рассеяния (конфигурации k_e , k'_o или k_o , k'_e). Для конфигурации k_e , k'_o мы можем записать

$$(B_1 \cos^2 \theta + B_2 \sin^2 \theta + 2B_{13} \sin \theta \cos \theta) q^2 I = B(\theta) q^2 I = \text{const}, \quad (5.5.4)$$

где $\theta = \arctg(q_z/q_x)$, а I — интенсивность. Таким образом, зависимость $q_x I^{1/2}$ от $q_z I^{1/2}$ описывается эллипсом. Это было подтверждено в эксперименте (рис. 5.5.4). Время затухания этих мод также имеет аналогичную угловую зависимость. Анализируя эти данные, Галерн и др. показали, что коэффициенты вяз-

кости на порядок выше, чем в случае типичного нематика. Вязкость смектика C была обсуждена Мартином, Пароди и Першаном [19].

Как и в смектике A , мода волнообразной модуляции ($q_z = 0$) должна внести важный вклад в рассеяние, но, чтобы наблюдать этот эффект, по причинам, изложенным в разд. 5.3.4, необходимы очень совершенные образцы.

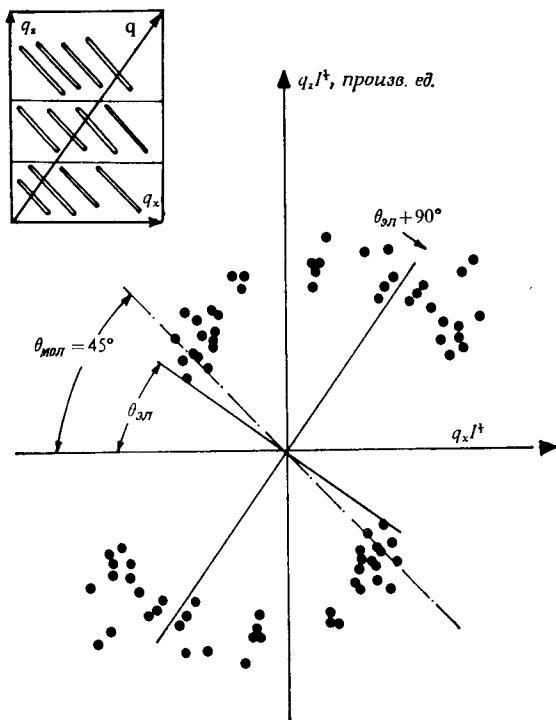


Рис. 5.5.4. Зависимость $q_x^{1/2}$ от $q_z^{1/2}$ по данным для рассеяния света в смектической фазе C ди(4-*n*-децилклоксбензал)-2-хлор-1-4-фенилендиаминa. Расположение волнового вектора \mathbf{q} относительно слоев показано на вставке в левом верхнем углу. Как и ожидалось из теории, экспериментальные точки расположены вдоль эллипса. Однако малая ось эллипса не точно совпадает с осью молекулы, которая, как предполагается, образует 45° с нормалью к слою (Галерн и др. [81]).

5.5.3. Переход смектик C — смектик A

Мы уже отметили, что если вслед за фазой C при более высокой температуре появляется фаза A , то угол наклона постепенно уменьшается до нуля. Кроме того, поскольку флуктуации ϕ могут быть велики, полный параметр порядка имеет две

компоненты и может быть записан как

$$\psi = \omega \exp(i\varphi). \quad (5.5.5)$$

Это вновь допускает аналогию со сверхтекучими жидкостями [56]. В упорядоченной фазе ($T < T_{CA}$), согласно де Жёну [55], имеем

$$\omega = |\psi| \sim (\Delta T)^{\beta}, \quad (5.5.6)$$

где $\Delta T = T_{CA} - T$, T_{CA} — температура перехода второго рода и $\beta \approx 0,35$. В приближении среднего поля $\beta = 0,5$. Для ТББА имеются две оценки величины β . Уайз, Смит и Доан [9], использовавшие в ЯМР метод затухания свободной индукции, опубликовали величину $\beta = 0,4 \pm 0,04$, что поддерживает гипотезу об аналогии с гелием. С другой стороны, по расщеплению спектра ЯМР молекулы-метки CH_2Cl_2 в ТББА Люз и Мейбоом [82] определили, что $\beta = 0,5 \pm 0,1$, что ближе к классической теории. Выше T_{CA} можно ожидать аномальное рассеяние света из-за появления кластеров смектика C ; также возможны и аномальные магнитные эффекты.

Риботта, Мейер и Дюран [83] наблюдали, что сжатие смектика A по нормали к слоям вызывает его переход в смектик C , если напряжение превышает пороговое значение. Этот эффект особенно легко наблюдается в непосредственной близости от T_{CA} . Если s — величина деформации по нормали к слоям, то плотность энергии можно представить как

$$F = \frac{1}{2} B (s^2 + 2\alpha s \omega^2) + \frac{1}{2} a \omega^2 + \frac{1}{4} b \omega^4, \quad (5.5.7)$$

где $\omega \sim |\psi|$ — параметр порядка, а B — модуль сжатия. Здесь мы считаем, что толщина слоя, уменьшенная за счет наклона молекул, равна $l(1 - \alpha \omega^2)$, где l — нормальная толщина слоя, а α — постоянная, которая зависит от отношения молекулярных осей. Для случая перехода $C - A$ второго рода $b > 0$, для высокотемпературной фазы $a > 0$ и $\omega = 0$. Очевидно, что для достаточно большого сжатия (т. е. больших отрицательных s) угол наклона молекул будет конечным и равным

$$\omega = [-(a + 2\alpha s B)/b]^{1/2}, \quad (5.5.8)$$

если s превышает пороговое значение

$$s_{\text{порог}} = -a/2\alpha B. \quad (5.5.9)$$

Поскольку $a \sim (\Delta T)^\gamma$, этим методом можно определить критический показатель степени γ .

5.5.4. Влияние давления на термическую устойчивость смектика С

Закончим обсуждение свойств смектика С кратким упоминанием об одном из самых последних исследований влияния давления [73]. При атмосферном давлении 4-4'-гептилоксиазоксибензол имеет две мезофазы: смектик С и нематик. С повышением давления температурный интервал существования

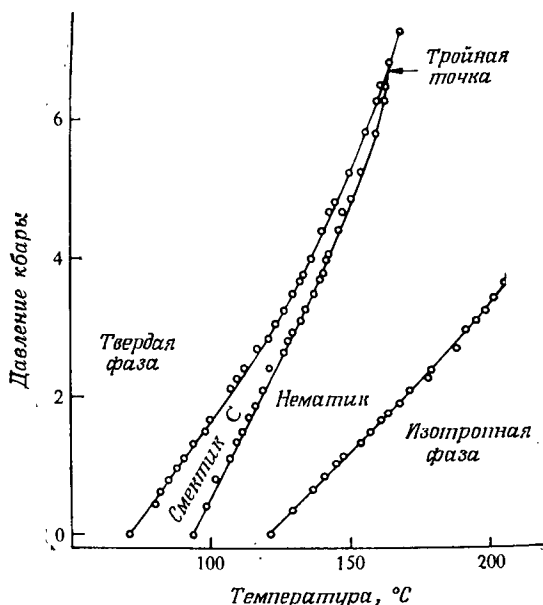


Рис. 5.5.5. Экспериментальная фазовая диаграмма 4,4'-бис(гептилокси)азоксибензола [73].

смектика С уменьшается и выше критического давления исчезает полностью (рис. 5.5.5) — явление, обратное мезоморфизму, вызванному давлением, которое обсуждалось в разд. 2.1.3. Этому подавлению смектической фазы С само собой напрашивается простое объяснение, основанное на структурных соображениях: с давлением угол наклона все время возрастает до тех пор, пока смектическая слоистость не исчезает и не останется только нематическая упорядоченность. Вопрос может быть решен в результате прямого определения зависимости толщины слоев от давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sackmann H., Demus D.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **21**, 239 (1973).
Обсуждение принципов, положенных в основу расчетов фазовых диаграмм смесей жидких кристаллов см. *Domon M., Billard J.*, в книге: *Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I*, p. 131.
2. *Вайнштейн В. К., Чистяков И. Г.*, в книге: *Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I*, p. 79.
3. *De Vries A.*, в книге: *Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I*, p. 93.
4. *Levelut A., Lambert M.*, *Compt. rend.*, B **272**, 1018 (1971).
Doucet J. et al., *Journ. de Physique*, **36**, C 1-13 (1975).
5. *De Vries A.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **20**, 119 (1973).
6. *Demus D., Rurainki R.*, *Zs. Phys. Chem. (Leipzig)*, **253**, 53 (1973).
7. *De Vries A., Fishel D. L.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **16**, 311 (1972).
8. *Taylor T. R. et al.*, *Phys. Rev., Letters*, **25**, 722 (1970).
9. *Wise R. A., Smith D. H., Doane J. W.*, *Phys. Rev.*, A **7**, 1366 (1973).
10. *Demus D. et al.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **23**, 207 (1973).
11. *Demus D., Sackmann H.*, *Zs. Phys. Chem. (Leipzig)*, **222**, 127 (1963).
12. *Luckhurst G. R., Sundholm F.*, *Mol. Phys.*, **21**, 349 (1971).
13. *Helfrich W., Oh C. S.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **14**, 289 (1971).
14. *Urbach W. Z., Billard J.*, *Compt. rend.*, B **274**, 1287 (1972).
15. *Demus D. et al.*, *Zs. Naturforsch.*, **23a**, 84 (1968).
16. *Diele S. et al.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **17**, 163 (1972).
17. *Coates D. et al.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **22**, 99 (1973).
18. *Demus D., Diele S., Klapperstuck M., Link V., Zschke H.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **15**, 161 (1971).
19. *Martin P. C., Parodi O., Pershan P. S.*, *Phys. Rev.*, A **6**, 2401 (1972).
20. *De Gennes P. G., Sarma G.*, *Phys. Letters*, **38A**, 219 (1972).
21. *Liao Y., Clark N. A., Pershan P. S.*, *Phys. Rev. Letters*, **30**, 639 (1973).
22. *Detjen R. E. et al.*, *Phys. Letters*, **42A**, 522 (1973).
23. *McMillan W. L.*, *Phys. Rev.*, A **4**, 1238 (1971).
24. *Kirkwood J. G., Monroe E.*, *Journ. Chem. Phys.*, **9**, 514 (1941).
25. *Kobayashi K.*, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **13**, 137 (1971).
26. *McMillan W. L.*, *Phys. Rev.*, A **6**, 936 (1972).
27. *Doane J. W., Parker R. S., Cviki B., Johnson J. L., Fishel D. L.*, *Phys. Rev. Letters*, **28**, 1694 (1972).
28. *Cabane B., Clark W. G.*, *Sol. State Commun.*, **13**, 129 (1973).
29. *Djurek D., Baturić-Rubčić I., Franulović K.*, в книге: *International Liquid Crystals Conference, Stockholm, 1974.*
Hardouin F. et al., *Journ. de Physique*, **36**, C 1-127 (1975).
Torza S., Cladis P. E., *Phys. Rev. Letters*, **32**, 1406 (1974).
30. *McMillan W. L.*, *Phys. Rev.*, A **7**, 1419 (1973).
31. *Halperin B. I., Lubensky T. C., Ma S. K.* *Phys. Rev. Letters*, **32**, 292 (1974).
Halperin B. I., Lubensky T. C. (в печати).
32. *De Gennes P. G.*, *Journ. de Physique*, **30**, C 4-65 (1969).
33. *Friedel G.*, *Ann. Physique*, **18**, 273 (1922).
34. *Geurst J. A.*, *Phys. Letters*, **34A**, 283 (1971).
35. *Bragg W. H.*, *Nature*, **133**, 445 (1934).
См. также: *Hartshorne N. H., Stuart A.*, *Crystals and the Polarizing Microscope*, 2nd edition, Edwards Arnold, London, 1950.
36. *Chandrasekhar S., Madhusudana N. V.*, *Acta Cryst.*, A **26**, 153 (1970).
37. *Grandjean F.*, *Compt. rend.*, **166**, 165 (1917).
38. *Chandrasekhar S.*, *Mol. Cryst.*, **2**, 71 (1966).

39. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
40. Delaye M., Ribotta R., Durand G., Phys. Letters, 44A, 139 (1973).
41. Clark N. A., Beyer R. B., App. Phys. Letters, 22, 493 (1973).
42. Durand G., в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 23.
43. Durand G., 275B, 629 (1972).
44. Ribotta R., Durand G., Litster J. D., Sol. State Commun., 12, 27 (1973).
45. Clark N. A., Pershan P. S., Phys. Rev. Letters, 30, 3 (1973).
46. Ribotta R., Salin D., Durand G., Phys. Rev. Letters, 32, 6 (1974).
47. Helfrich W., Phys. Rev. Letters, 23, 372 (1969).
48. Sakamoto K. et al., Mol Cryst. Liquid Cryst., 8, 443 (1969).
49. Kini U. D., Ranganath G. S., Chandrasekhar S., Pramana 5, 101 (1975).
50. Lord A. E., Phys. Rev. Letters, 29, 1366 (1972).
51. Miyano K., Kefferston J. B., Phys. Rev. Letters, 31, 1047 (1973).
52. См. например, Nye J. F., Physical Properties of Crystals, Oxford, 1957. [Имеется перевод: Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. — М.: Мир, 1967.]
53. См., например, Brochard F., de Gennes P. G., Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 1.
54. Gruler H., Zs. Naturforsch., 28a, 474 (1973).
55. De Gennes P. G., Sol. State Commun., 10, 753 (1972); Mol. Cryst. Liquid Cryst., 21, 49 (1973).
56. См., например, Lynton E. A., Superconductivity, 2nd edition, Methuen, 1964.
57. Cheung L., Meyer R. B., Gruler H., Phys. Rev. Letters, 31, 349 (1973).
58. Delaye M., Ribotta R., Durand G., Phys. Rev. Letters, 31, 443 (1973).
59. Cladis P. E., Phys. Rev. Letters, 31, 1200 (1973).
60. Madhusudana N. V., Karat P. P., Chandrasekhar S., Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I, p. 225.
61. Leger L., Phys. Letters, 44A, 535 (1974).
62. D'Humieres D., Leger L., Journ. de Physique, 36, C 1-113 (1975).
63. McMillan W. L., Phys. Rev., A 9, 1720 (1974).
64. Brochard F., Journ. de Physique, 34, 411 (1973).
65. Jahnig F., Brochard F., Journ. de Physique, 35, 301 (1974).
См. также: Jahnig F., в книге: Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, Bangalore, December 1973, Pramana supplement I.
66. Meiboom S. (неопубликованные данные).
67. Hardouin F. et al., Sol. State Commun., 14, 453 (1974).
68. Huang C. C. et al., Phys. Rev. Letters, 33, 400 (1974).
69. Wise R. A., Olah A., Doane J. W., Journ. de Physique, 36, C 1-117 (1975).
70. Salin D. et al., Journ. de Physique Letters, 35, L-165 (1974).
71. Chu K., McMillan W. Z., Phys. Rev., A 11, 1059 (1975).
72. Kassubek P., Meier G., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 305 (1969).
73. Pindak R. S., Huang C. C., Ho J. T., Sol. State Commun., 14, 821 (1974).
74. Keyes P. H. et al., Phys. Rev. Letters, 31, 628 (1973).
75. Shashidhar R., Chandrasekhar S., Journ. de Physique, 36, C 1-49 (1975).
76. Griffiths R. B., Phys. Rev. Letters, 24, 715 (1970).
77. Saupe A., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 59 (1969).
78. Nehring J., Saupe A., Journ. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 68, 1 (1972).
79. Rapini A., Journ. de Physique, 33, 237 (1972).
80. Berreman D. W., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 22, 175 (1973).
81. Nityananda R., Pramana, 2, 35 (1974).
82. Orsay Liquid Crystals Group, Sol. State Commun., 9, 653 (1971).
83. Galerne Y. et al., Phys. Rev. Letters, 29, 562 (1972).
84. Luz Z., Meiboom S., Journ. Chem. Phys., 59, 275 (1973).
85. Ribotta R., Meyer R. B., Durand G., Journ. de Physique (в печати).

Оглавление

| | |
|--|-----|
| Предисловие редакторов перевода | 5 |
| Предисловие | 7 |
| Глава 1. Введение | 9 |
| 1.1. Структура и классификация мезофаз | 9 |
| 1.1.1. Термотропные жидкие кристаллы | 9 |
| 1.1.2. Лиотропные жидкие кристаллы | 16 |
| 1.2. Полиморфизм в термотропных жидких кристаллах | 18 |
| Литература | 21 |
| Глава 2. Статистические теории нематического порядка | 23 |
| 2.1. Плавление молекулярных кристаллов: модель Попла — Караша | 23 |
| 2.1.1. Порядок — беспорядок в пространственном расположении и ориентации | 23 |
| 2.1.2. Пластические и жидкие кристаллы | 28 |
| 2.1.3. Мезоморфизм, вызванный давлением | 38 |
| 2.2. Фазовый переход в жидкости из жестких стержней | 41 |
| 2.3. Теория Майера — Заупе и ее приложения | 51 |
| 2.3.1. Определение дальнего ориентационного порядка | 51 |
| 2.3.2. Приближение среднего поля | 54 |
| 2.3.3. Оценка параметра порядка | 56 |
| 2.3.4. Четно-нечетный эффект: расчеты Марцелли | 61 |
| 2.3.5. Теория анизотропии диэлектрической проницаемости | 66 |
| 2.3.6. Связь упругости и ориентационного порядка | 71 |
| 2.4. Эффекты ближнего порядка в изотропной фазе | 74 |
| 2.4.1. Модель Ландау — де Жена | 74 |
| 2.4.2. Магнитное и электрическое двулучепреломление | 76 |
| 2.4.3. Рассеяние света | 80 |
| 2.4.4. Двулучепреломление в потоке | 82 |
| 2.4.5. Сравнение с теорией Майера — Заупе | 84 |
| 2.5. Корреляции ближних соседей: метод Бете | 85 |
| 2.5.1. Приближение Кригера — Джеймса | 85 |
| 2.5.2. Другие приближения | 92 |
| 2.5.3. Антисегнетоэлектрический ближний порядок | 94 |
| 2.6. Свободная поверхность нематических жидких кристаллов | 101 |
| Литература | 107 |
| Глава 3. Континуальная теория нематического состояния | 112 |
| 3.1. Теория Эриксона — Лесли | 112 |
| 3.1.1. Законы сохранения и неравенство для энтропии | 112 |
| 3.1.2. Материальные уравнения | 115 |
| 3.1.3. Коэффициенты вязкости | 118 |
| 3.1.4. Соотношение Пароди | 120 |
| 3.2. Упругость искривления: уравнения Озеена — Цохера — Франка | 121 |
| 3.3. Сводка уравнений континуальной теории | 125 |
| 3.4. Искривления, вызываемые магнитным полем: статическая теория | 126 |
| 3.4.1. Эффект Фредерикаса | 126 |
| 3.4.2. Ячейка с закрученным нематиком | 134 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.5. | Дисклинация | 137 |
| 3.5.1. | Шлирен-текстуры | 137 |
| 3.5.2. | Инверсные стенки | 142 |
| 3.5.3. | Взаимодействие дисклинаций | 147 |
| 3.5.4. | Структура ядра | 148 |
| 3.6. | Свойства течений | 149 |
| 3.6.1. | Эксперимент Месовича | 149 |
| 3.6.2. | Эксперимент Цветкова | 150 |
| 3.6.3. | Пуазейлево течение | 152 |
| 3.6.4. | Сдвиговое течение | 156 |
| 3.7. | Отражение сдвиговых волн | 162 |
| 3.8. | Динамика перехода Фредерикса | 164 |
| 3.8.1. | Деформация кручения | 164 |
| 3.8.2. | Переход гомеотропной текстуры в планарную: влияние об- ратных потоков | 165 |
| 3.9. | Рассеяние света | 169 |
| 3.9.1. | Флуктуации ориентации | 169 |
| 3.9.2. | Интенсивность и угловое распределение рассеяния | 172 |
| 3.9.3. | Собственные моды и частотный спектр рассеянного света | 174 |
| 3.10. | Электрогидродинамика | 179 |
| 3.10.1. | Состояние экспериментальных работ | 179 |
| 3.10.2. | Теория Хельфрнха | 185 |
| 3.10.3. | Возбуждение постоянным током | 189 |
| 3.10.4. | Возбуждение прямоугольными импульсами | 190 |
| 3.10.5. | Синусоидальное возбуждение | 195 |
| 3.11. | Флексоэлектричество | 197 |
| | Литература | 200 |
| Глава 4. | Холестерические жидкие кристаллы | 203 |
| 4.1. | Оптические свойства | 203 |
| 4.1.1. | Распространение излучения вдоль оптической оси для длин волн, значительно меньших шага спирали | 203 |
| 4.1.2. | Распространение излучения вдоль оптической оси для длин волн, соизмеримых с шагом спирали: аналогия с динами- ческой теорией Дарвина для дифракции рентгеновских лу- чей | 218 |
| 4.1.3. | Точное решение волнового уравнения для случая распро- странения излучения вдоль оптической оси: модель Могена — Озеена — де Ври | 234 |
| 4.1.4. | Эквивалентность континуальной и динамической теорий | 238 |
| 4.1.5. | Наклонное падение | 241 |
| 4.1.6. | Распространение излучения нормально к оптической оси | 244 |
| 4.2. | Дисклинация | 245 |
| 4.2.1. | Стенки Гранжана — Кано | 245 |
| 4.2.2. | λ -, τ - и χ -дисклинация | 249 |
| 4.3. | Теория Лесли термомеханического взаимодействия | 253 |
| 4.4. | Эффект вращения Лемана | 256 |
| 4.5. | Свойства течения | 259 |
| 4.5.1. | Течение вдоль оси спиралей | 259 |
| 4.5.2. | Течение нормально к оси спиралей | 265 |
| 4.6. | Искажение структуры внешними полями | 268 |
| 4.6.1. | Магнитное поле, нормальное к оси спиралей: переход холе- стик — нематик | 268 |
| 4.6.2. | Магнитное поле, направленное вдоль оси спиралей: картина деформации в виде квадратной решетки | 271 |
| 4.6.3. | Электрическое поле, направленное вдоль оси спиралей | 277 |
| 4.6.4. | Режим накопления (или эффект памяти) | 280 |

| | |
|---|-----|
| 4.7. Аномальное оптическое вращение в изотропной фазе | 281 |
| 4.8. Некоторые факторы, влияющие на шаг спирали | 284 |
| 4.8.1. Температурная зависимость шага спирали: приложение к термографии | 284 |
| 4.8.2. Зависимость шага спирали от давления | 286 |
| 4.8.3. Смеси: зависимость шага спирали от состава | 286 |
| 4.8.4. Молекулярные модели | 289 |
| Литература | 290 |
| | |
| Глава 5. Сметкитические жидкие кристаллы | 294 |
| 5.1. Классификация сметкитических фаз | 294 |
| 5.2. Обобщение теории Майера — Заупе на сметкитик <i>A</i> : модель Мак-Миллана | 297 |
| 5.3. Статические и динамические искажения в сметкитике <i>A</i> | 304 |
| 5.3.1. Конфокальные текстуры | 304 |
| 5.3.2. Континуальная теория сметкитика <i>A</i> : модель де Жена | 311 |
| 5.3.3. Деформация Хельфрнха | 312 |
| 5.3.4. Флуктуации и рэлеевское рассеяние света | 314 |
| 5.3.5. Скорость затухания волнообразной модуляции | 316 |
| 5.3.6. Распространение ультразвука и бриллюэновское рассеяние света | 320 |
| 5.4. Переход сметкитик <i>A</i> — нематик | 324 |
| 5.4.1. Предпереходные эффекты в нематической фазе | 324 |
| 5.4.2. Предпереходные эффекты в холестерической фазе | 330 |
| 5.4.3. Влияние давления: трикритическая точка | 331 |
| 5.5. Сметкитик <i>C</i> | 333 |
| 5.5.1. Оптические свойства | 333 |
| 5.5.2. Континуальная теория сметкитика <i>C</i> | 335 |
| 5.5.3. Переход сметкитик <i>C</i> — сметкитик <i>A</i> | 337 |
| 5.5.4. Влияние давления на термическую устойчивость сметкитика <i>C</i> | 339 |
| Литература | 340 |

С. Чандрасекар

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Научн. редактор Л. Третьякова. Мл. научн. ред. Л. Малейнова
Художник Е. Якубович. Художественный редактор Е. Безрученко
Технический редактор Н. Манохина. Корректор С. Денникова

ИБ № 1967

Сдано в набор 22.01.80. Подписано к печати 13.10.80. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 1. Гарнитура латинская. Печать высокая. Объем 10,75 бум. л. Усл. печ. л. 21,50. Уч.-изд. л. 19,51. Изд. № 2/0408. Тираж 5400 экз. Зак 517. Цена 2 р. 20 к.

Издательство «Мнр» 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.