

ԳԵՐԿԱՐՃ ՄՂՄԱՆ ՉԻՐՊՈՎ ՍՏԻՊՈՂԱԿԱՆ ԿՈՄԲԻՆԱՑԻՈՆ ՑՐՈՒՄԸ
ԴԻՍՊԵՐՍԻՈՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ր. Վ. ԿՐԻՅԱՆՈՎՍԿԻ

Աշխատանքում տրված են կոհերենտության տիրույթի Z_k և կրիտիկական ինտենսիվության I_{kp} սահմանումները, որոնք պայմանավորված են մղման դաշտի շիրպով և փոխազդող ալիքների խմբային ուղացումներով: Ցույց է տրված, որ $Z > Z_k$ փոխազդեցության երկարության ղեկավարում տեղի է ունենում ստորսի իմպուլսի սեղմում և գործնականում վերանում է նրա ուժեղացումը: Մղման I_{kp} -ից մեծ արժեքների ղեկավարում ստիպողական կոմբինացիոն ցլըման էֆեկտիվությունը կտրուկ աճում է, իսկ ստորսի իմպուլսի տեղումնում է մղման տեղումնային կարգի:

SRS OF A CHIRPED PUMP IN A DISPERSIVE MEDIUM

B. V. KRYZHANOVSKY

The coherent amplification length z_k and the critical intensity I_{kp} caused by pump chirp and by group—delay effect are defined and determined. It is shown that at the distance $z > z_k$ the compression of Stokes pulse occurs and its gain is saturated. With the increase in pump intensity above I_{kp} , the SRS efficiency sharply increases and the Stokes pulse duration becomes of the order of pump duration.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 24, вып. 2, 93—98 (1989)

УДК 548.0:532.783

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ
И ШАГА ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЙ СПИРАЛИ С УЧЕТОМ
КОРРЕЛЯЦИИ МОЛЕКУЛ. I. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ

Д. А. БАДАЛЯН

Ереванский государственный университет

А. Г. КАРАМЯН

Ереванский политехнический институт

(Поступила в редакцию 30 июня 1988 г.)

Построена микроскопическая теория упругих постоянных (модулей Франка) и шага холестерической спирали с учетом эффектов ближнего порядка. Рассмотрен потенциал взаимодействия аксиально-симметричных киральных молекул общего вида, который представляется в виде разложения по вращательным инвариантам. В континуальном пределе, с учетом 1-ой корреляционной поправки к приближению самосогласованного поля в методе термодинамической теории возмущений, получены явные формулы для упругих постоянных и шага спирали, справедливые при произвольной форме короткодействующего потенциала молекул.

Феноменологическая теория упругости нематических и холестерических жидких кристаллов (НЖК и ХЖК) в настоящее время считается

вполне завершенной см., напр., [1]). Существует и ряд микроскопических теорий упругих свойств НЖК [2—6] и ХЖК [7—11]. Все эти теории основаны на приближении самосогласованного поля (ПСП). Между тем известно, что ПСП не объясняет ряд явлений, наблюдаемых в ЖК-состоянии. Последнее обстоятельство связано с пренебрежением корреляцией между ориентациями, а также положениями центров инерции молекул (эффектами ближнего порядка).

Следует отметить, что в работах [5, 12] получены формулы, которые в общем виде устанавливают связь между модулями Франка НЖК и прямой корреляционной функцией Орнштейна-Цернике. Однако конкретное применение этих формул пока не вывело микроскопическую теорию за рамки ПСП [5].

В настоящей статье предпринята попытка учесть влияние корреляции молекул на модули Франка и шаг спирали холестерика методами термодинамической теории возмущений. Соответствующая теория является распространением подхода, развитого ранее для описания ориентационного порядка в НЖК [13].

Для описания ЖК-состояния используем модель решеточного газа: центры инерции молекул располагаются по узлам некоторой пространственной решетки со сколь угодно малым размером периода: часть узлов остается вакантной. Молекулы в узлах решетки могут принимать произвольные ориентации, характеризующиеся единичными векторами $\mathbf{a}_p = (\sin \theta_p \cos \varphi_p, \sin \theta_p \sin \varphi_p, \cos \varphi_p)$, где p — номер узла, θ_p, φ_p — сферические углы вектора $\mathbf{a}_p$. Парные энергии взаимодействия молекул, находящихся в узлах p, q и имеющих ориентации $\mathbf{a}_p, \mathbf{a}_q$ соответственно, определяются величинами $V_{\mathbf{a}_p \mathbf{a}_q}(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)$ $\mathbf{r}_p$ — радиус-вектор положения центра инерции молекулы). Принимается, что $V_{\mathbf{a}_p \mathbf{a}_q} = V_{-\mathbf{a}_p \mathbf{a}_q}$ (ориентации $\mathbf{a}$ и $-\mathbf{a}$ эквивалентны).

Конфигурационная свободная энергия для описанной модели ЖК получена в общем виде в [13] вплоть до членов четвертого порядка разложения согласно термодинамической теории возмущений. Соответствующее выражение является функционалом величин $f_{\mathbf{a}_p}(\mathbf{r}_p)$ — одночастичной функции распределения молекул, связанной с вероятностью нахождения молекулы в узле p в малом телесном угле $d\mathbf{a}_p$ вокруг $\mathbf{a}_p$. В идеальном кристалле нематика молекулы в среднем ориентированы вдоль директора $\mathbf{n}$. Функции f не зависят от пространственных координат и обладают аксиальной симметрией относительно $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$, так что $f_{\mathbf{a}_p}(\mathbf{r}_p) = f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$. В ориентационно-неоднородном ЖК направления директора в различных точках отличаются друг от друга. Но и в этом случае можно считать (отвлекаясь от слабой двуосности ХЖК), что функция распределения в каждом узле p обладает полной симметрией вращения относительно локального директора $\mathbf{n}_p$: $f_{\mathbf{a}_p}(\mathbf{r}_p) = f(\mathbf{a}_p \cdot \mathbf{n}_p)$. Таким образом, свободная энергия неоднородного ЖК с учетом, например, первой корреляционной поправки будет иметь вид:

$$F = F_{\text{псп}} - (4T)^{-1} \sum_{p \neq q} \int d\mathbf{a}_p d\mathbf{a}_q d\mathbf{b}_p d\mathbf{b}_q V_{\mathbf{a}_p \mathbf{a}_q}(p, q) V_{\mathbf{b}_p \mathbf{b}_q}(p, q) \times \\ \times f(\mathbf{a}_p \cdot \mathbf{n}_p) f(\mathbf{a}_q \cdot \mathbf{n}_q) \cdot (\Delta(\mathbf{a}_p - \mathbf{b}_p) - f(\mathbf{b}_p \cdot \mathbf{n}_p)) \cdot (\Delta(\mathbf{a}_q - \mathbf{b}_q) - f(\mathbf{b}_q \cdot \mathbf{n}_q)), \quad (1)$$

где

$$F_{\text{всп}} = T \sum_p \int da_p f(a_p \mathbf{n}_p) \ln f(a_p \mathbf{n}_p) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} da_p da_q V_{a_p a_q}(p, q) f(a_p \mathbf{n}_p) f(a_q \mathbf{n}_q) \quad (2)$$

— свободная энергия ЖК в ПСП; последнее слагаемое в (1) описывает эффекты ближнего порядка $V(p, q) \equiv V(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)$; T — температура в энергетических единицах; $da = \sin \theta d\theta d\varphi$; $\Delta(a - b)$ — дельта-функция. Имеет место дополнительное условие

$$\int da_p f(a_p \mathbf{n}_p) = C \quad (\text{для всех } p = 1, 2, \dots, N), \quad (3)$$

где C — концентрация молекул, N — полное число узлов решетки.

Представим парную энергию взаимодействия молекул ХЖК в виде инвариантного разложения

$$-V_{a_p a_q}(p, q) = \sum_{l_1, l_2, j} U_{l_1 l_2 j}(p, q) S_{l_1 l_2 j}(\omega_p, \omega_q, \omega_{pq}), \quad (4)$$

где $U_{l_1 l_2 j}$ — функции, зависящие только от расстояния между центрами инерции молекул, $S_{l_1 l_2 j}$ — вращательные инварианты [14]:

$$S_{l_1 l_2 j} = i^{l_1 - l_2 - j} \sum_{m_1, m_2, m} \begin{pmatrix} l_1 l_2 j \\ m_1 m_2 m \end{pmatrix} D_{m,0}^{l_1*}(\omega_p) D_{m,0}^{l_2*}(\omega_q) D_{m,0}^{l_2}(\omega_{pq}), \quad (5)$$

где D_{mk}^l — обобщенная сферическая функция¹⁾, выражение в круглых скобках — «3j» — символ; $\omega_p = (\theta_p, \varphi_p)$; $\omega_{pq} = (\theta_{pq}, \varphi_{pq})$, $\theta_{pq}, \varphi_{pq}$ — сферические углы вектора $\mathbf{r}_{pq} = \mathbf{r}_q - \mathbf{r}_p$; $l_1, l_2 = 0, 2, 4, \dots$; суммирование по j производится по целым числам, удовлетворяющим условию треугольника: $|l_1 - l_2| \leq j \leq l_1 + l_2$.

Далее мы будем пренебрегать корреляцией между ориентациями и положениями центров инерции молекул. Это предположение приводит к приближенному равенству

$$f(a_p \mathbf{n}_p) \approx C f^0(a_p \mathbf{n}_p), \quad (6)$$

где $f^0(a_p \mathbf{n}_p)$ — плотность вероятности ориентации $\mathbf{a}_p$ при условии, что узел занят молекулой. Функции f^0 можно разложить в ряд по полиномам Лежандра

$$f^{(0)}(a_p \mathbf{n}_p) = (4\pi)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (4l+1) \eta_{2l} P_{2l}(a_p \mathbf{n}_p), \quad (7)$$

где η_{2l} — параметры ориентационного дальнего порядка. Подставляя (4)–(7) в (1) и воспользовавшись условием (3) получим

$$F = CT \sum_p \int da_p f^0(a_p \mathbf{n}_p) \ln f^0(a_p \mathbf{n}_p) - \\ - \frac{1}{2} C^2 \sum_L W_L(p, q) S_L(\Omega_p, \Omega_q, \omega_{pq}) \eta_{l_1} \cdot \eta_{l_2}, \quad (8)$$

¹ Здесь и в дальнейшем, в определении специальных функций и символов квантовой теории углового момента, мы следуем [15].

где индекс L , для краткости, заменяет тройку индексов (l_1, l_2, j) ; $\Omega_p = (\theta_p, \Phi_p)$; θ_p, Φ_p — сферические углы вектора $\mathbf{p}$;

$$W_L(p, q) = U_L(p, q) + (2T)^{-1} \cdot d_L \cdot \sum i^e \cdot U_L(p, q) U_L(p, q) \times$$

$$\times \sigma_{l'_1 l'_1} \cdot \sigma_{l'_2 l'_2} \begin{pmatrix} l'_1 & l'_1 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & l'_2 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & j'' & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & l'_1 & l_1 \\ l'_2 & l'_2 & l_2 \\ j' & j'' & j \end{pmatrix} \quad (9)$$

где

$$d_L = i^{l_1 - l_2 - j} \cdot (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2j + 1); \quad \varepsilon = l'_1 - l'_2 - j' + l''_1 - l''_2 - j'';$$

$$\sigma_{l'_s l'_s} = 1 - C \eta_{l'_s} \cdot \eta_{l''_s} \cdot \eta_{l_s}^{-1}, \quad s = 1, 2;$$

выражение в фигурных скобках — « $9j$ » — символ. Суммирование по $l'_1, l'_2, l''_1, l''_2 = 0, 2, 4, \dots$ и j', j'' в (9) производится таким образом, чтобы тройки аргументов « nj » — символов $(l'_1, l'_1, l_1), (l'_2, l'_2, l_2), (j', j'', j), (L'), (L''), (L)$ удовлетворяли условиям треугольника.

Выражение (8) справедливо для ориентационных неоднородностей произвольного пространственного масштаба, в том числе и для тех, которые соизмеримы с межмолекулярными расстояниями. Принимая, что в ХЖК эти неоднородности меняются медленно, а их линейные размеры много больше, чем радиус действия потенциала межмолекулярного взаимодействия, можно в (8) перейти к континуальному приближению. Сравнение получающегося при этом выражения с формулой для макроскопической энергии упругих искажений ХЖК (см. [1]) дает возможность вычислить модули Франка и шаг спирали из микроскопических величин. С этой целью рассмотрим в (8) энергию взаимодействия, зависящую от узлов p и q . Из-за короткодействующего характера межмолекулярных сил эти точки должны быть близкими. Соответственно сферические углы Ω_p и Ω_q ориентаций директора лишь незначительно могут отличаться друг от друга. Выберем, как обычно, локальную декартовую систему координат x, y, z с центром в узле p и направим ось z вдоль $\mathbf{p}_p$. Направление $\mathbf{p}_q$ выберем в плоскости xz (это не ограничивает общности рассмотрения). Разложим S_L в ряд по малому углу $\delta\theta_{pq} = \theta_q - \theta_p$ ($\Phi_p = \Phi_q = 0$), а $\theta_q \equiv \theta(r_q)$ — по степеням $r_{q\mu}$ ($\mu = x, y, z$) и удержим в конечной формуле только члены первой и второй степени по $r_{q\mu}$. Подставляя полученное выражение в (9), заменим суммирование по q равнозначным интегрированием с радиальной функцией распределения узлов „решетки“ ЖК

$$\rho(R) = (4\pi R^2)^{-1} \cdot \sum_k v_k \Delta(R - R_k),$$

где R_k — радиус k -ой координационной сферы (k — номер сферы), v — число узлов на сфере. Пренебрегая членами, которые дают вклад лишь в поверхностную энергию, получим общие равенства:

$$\sum_q W_L(|\mathbf{r}_q|) S_L(\Omega_p, \Omega_q, \omega_{pq}) = W_L^{(0)} \alpha_{l_1} \cdot \delta_{l_1 l_2} \cdot \delta_{j0} + \\ + W_L^{(1)} \cdot \beta^L \cdot n_p \operatorname{rot} n_p + W_L^{(2)} \cdot (\gamma_1^L (\operatorname{div} n_p)^2 + \gamma_2^L (n_p \operatorname{rot} n_p)^2 + \gamma_3^L [n_p \operatorname{rot} n_p]^2), \quad (10)$$

где

$$W_L^{(s)} = \sum_k v_k W_L(R_k) \cdot R_k^s, \quad \alpha_l = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}, \quad \delta_{lj} - \text{символ Кронекера},$$

$$\beta^L = \sqrt{\frac{\lambda_1}{3}} \cdot \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \delta_{l_1 l_2} \cdot \delta_{j_1}, \quad (11)$$

$$-10^L = \lambda_2 (i^{l_1-l_2} \cdot g_{i_1 l_2}^{l_1 l_2} \cdot \delta_{j_2} + 5 \alpha_{l_1} \cdot \delta_{l_1 l_2} \cdot \delta_{j_0}). \quad (12)$$

В (11), (12) введены обозначения

$$g_1^{l_1 l_2} = J_0 + \tau J_1 + \chi J_2; \quad g_2^{l_1 l_2} = J_0 - \chi J_2; \quad g_3^{l_1 l_2} = -2J_0 - \tau J_1, \\ \tau = \frac{2}{\sqrt{\lambda_2}}, \quad \chi = \sqrt{\frac{3\lambda_2 - 1}{2\lambda_2}}; \quad 6\lambda_s = l_s(l_s + 1); \quad J_s = \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & 2 \\ 0 & s & -s \end{pmatrix}.$$

Численные значения отличных от нуля коэффициентов β^L , γ_i^L , при $l_1, l_2 = 0, 2, 4$, следующие:

$$\sqrt{30} \beta^{221} = 1; \quad 9 \cdot \beta^{441} = \sqrt{5}; \quad 2 \cdot \sqrt{5} \gamma_i^{220} = -1; \quad 9 \cdot \gamma_i^{440} = -5, \quad (i=1, 2, 3),$$

$$-10 \cdot \gamma_1^{222} = 5 \cdot \gamma_2^{222} = -10 \cdot \gamma_3^{222} = 4 \cdot \gamma_1^{242} = 12 \cdot \gamma_2^{242} = -3 \cdot \gamma_3^{242} = 2/\sqrt{70},$$

$$-\gamma_1^{442}/13 = \gamma_2^{442}/47 = -\gamma_3^{442}/34 = 1/18 \cdot \sqrt{385}; \quad \gamma_i^{l_1 l_2 j} = \gamma_i^{l_2 l_1 j}.$$

Используя (10) и пренебрегая в (8) зависимостью энтропийной энергии от искажений поля директора, получим свободную энергию упруго-деформированного ХЖК

$$F = F_n + F_{\text{деф}}, \quad (13)$$

где

$$\frac{F_n}{N} = CT \int d\mathbf{a}_p f^0(\mathbf{a}_p, \mathbf{n}_p) \ln f^0(\mathbf{a}_p, \mathbf{n}_p) - \frac{1}{2} C^2 \cdot \sum_{l_1} \alpha_{l_1} W_{l_1 l_2 0}^{(0)} \cdot \eta_{l_1}^2 \quad (14)$$

— свободная энергия (на один узел) недеформированного кристалла:

$$f^0(\mathbf{a}_p, \mathbf{n}_p) = A \exp \left[CT^{-1} \sum_{l_1} \alpha_{l_1} \left(W_{l_1 l_2 0}^{(0)} \cdot \eta_{l_1} + \frac{1}{2} \eta_{l_1}^2 \cdot \frac{\partial W_{l_1 l_2 0}^{(0)}}{\partial \eta_{l_1}} \right) P_{l_1}(\mathbf{a}_p, \mathbf{n}_p) \right], \quad (15)$$

где A — константа нормировки (определяется из (3), (6)),

$$\eta_{l_1} = \int d\mathbf{a}_p f^0(\mathbf{a}_p, \mathbf{n}_p) P_{l_1}(\mathbf{a}_p, \mathbf{n}_p), \quad l_1 = 0, 2, 4, \dots \quad (16)$$

$F_{\text{упр}}$ — упругая энергия ХЖК с модулями Франка

$$K_i = -\rho_0 C^2 \sum_L W_L^{(2)} \cdot \gamma_i^L \cdot \eta_{l_1} \cdot \eta_{l_2}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (17)$$

и псевдоскалярным коэффициентом

$$Q = 2 \left(-\frac{K \cdot 2\pi}{H} \right) = -\rho_0 C^2 \sum W_L^{(1)} \cdot \beta^L \cdot \eta_{l_1} \cdot \eta_{l_2}, \quad (18)$$

где H — шаг спирали, $\rho_0 = N/V$, V — объем кристалла.

В частном случае, когда молекулы не являются киральными, все коэффициенты $U_L(R)$ с нечетным индексом j , будучи псевдоскалярами, об-

рашаются в нуль, $Q = 0$, $H = \infty$ и формулы (17) определяют упругие постоянные НЖК.

Таким образом, равенства (14)—(18) в общей форме решают поставленную задачу вычисления упругих свойств НЖК и ХЖК с учетом эффектов ближнего порядка. Приложение полученных здесь формул к конкретным системам будет рассмотрено в следующей публикации.

Авторы выражают благодарность А. Р. Мкртчяну за внимание к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов, Изд. Мир, М., 1977.
2. Nehring J., Saupe A. J. Chem. Phys., 56, 5527 (1972).
3. Priest. R. G. Phys. Rev., A7, 720 (1973).
4. Straley J. P. Phys. Rev., A8, 2181 (1973).
5. Poniswierski A., Steckl J. Mol. Phys., 38, 1931 (1979).
6. Gelbart W. M., Ben-Shaul A. J. Chem. Phys., 77, 916 (1982).
7. Goossens W. J. A. Phys. Lett., 31A, 413 (1970).
8. Van der Meer B. W., Vertogen G., Dekker A. J., Ypma J. G. J. J. Chem. Phys., 65, 3935 (1976).
9. Lin-Lin Y. R. et al. Phys. Rev., A14, 445 (1976); A15, 2550 (1977).
10. Лусецкий Л. Н., Тищенко В. Г. В кн.: Холестерические жидкие кристаллы. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1976, стр. 14.
11. Van der Meer B. W., Vertogen G. In: The Molecular Physics of Liquid Crystals L., N, Y., San Francisco Academic Press, 1979, p. 149.
12. Lipkin M. D., Rice S. A., Mohanty U. J. Chem. Phys., 82, 472 (1985).
13. Бадалян Д. А., Хачатурян А. Г. Кристаллография, 22, 677 (1977); J. Phys. Chem. Solids, 39, 711 (1978).
14. Stone A. J. Mol. Phys., 36, 241 (1978).
15. Варшавский Д. А., Москалев Л. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента, Изд. Наука, Л., 1975.

ԱՌԱՋԳԱԿԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԽՈՒՆՍԵՆՐԻՆԱՅԻՆ ՊԱՐՈՒՅՐԻ ՔԱՅԼԻ
ՎԻՃԱԿԱԳՐԱԿԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՒԿՎՈՒՆԵՐԻ ԿՈՌԵԼՅԱՑԻԱՅԻ
ՀԱՇՎԱՌՄԱՍԻ I. ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲԱՆԱԶՆՎԵՐ.

Դ. Ա. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Լ. Գ. ԿԱՐԱՄՅԱՆ

Կառուցված է վիճակագրական տեսություն, որը հաշվի է առնում մոլեկուլների կոռելյացիան նեմատիկ և խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղներում: Այն իրենից ներկայացնում է թերմոդինամիկական խոտորումների տեսության մի տարբերակ: Դիտարկված է տարածական պերտուրբացիաների նկատմամբ ինվարիանտ միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալը: Ստացված են բյուրեղի ազատ էներգիան, խոլեստերինային պարուրի քալը, ինչպես նաև առաձգական հաստատունները:

STATISTICAL THEORY OF ELASTIC CONSTANTS AND CHOLESTERIC PITCH WITH DUE REGARD FOR CORRELATION OF MOLECULES 1. BASIC FORMULAS

D. A. BADALYAN, L. G. KARAMYAN

A statistical theory taking into account short-range effects in a cholesteric liquid crystal is proposed. This approach is a variant of the theory of thermodynamical perturbations. The potential of intermolecular interaction that is invariant under the rotation group was considered. The Helmholtz free energy, the cholesteric pitch as well as the Frank elastic constants were obtained.