

## Особенности аппроксимации диэлектрических спектров жидких кристаллов группы алкилцианобифенилов

© Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: belyaev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2002 г.)

В релаксационной области измерены частотные зависимости параллельной и перпендикулярной диэлектрической проницаемости ориентированных нематических жидких кристаллов группы алкилцианобифенилов ( $n$ -СВ  $n = 5-8$ ) в метровом и дециметровом диапазонах длин волн. Установлено, что дисперсия параллельной проницаемости хорошо аппроксимируется суммой двух дебаевских процессов, отличающихся временами релаксации. Частотная зависимость перпендикулярной проницаемости описывается дисперсионным уравнением с непрерывным распределением времен релаксации в определенном интервале. Показано, что в высокочастотной области ( $f > 200$  МГц), там где на диэлектрических спектрах наблюдается ряд небольших дисперсионных особенностей, полная дисперсия диэлектрических проницаемостей достаточно хорошо описывается суммой релаксационных и резонансных процессов.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (грант № 00-03-32206).

Наблюдаемая зависимость диэлектрической проницаемости жидких кристаллов (ЖК) от частоты  $f$ , как правило, анализируется на основе ориентационных (дипольных) механизмов диэлектрической поляризации „жестких“ анизотропных молекул [1–3]. При этом дисперсия параллельной (продольной)  $\epsilon_{\parallel}(f)$  и перпендикулярной (поперечной)  $\epsilon_{\perp}(f)$  компонент диэлектрической проницаемости ориентированного ЖК связывается с поворотами молекул вокруг их коротких и длинных осей. Хорошо известно, что для жидких кристаллов с большой положительной анизотропией, например, из серии алкилцианобифенилов ( $n$ -СВ), „низкочастотный“ ( $f = 0.1-10$  МГц) участок дисперсии  $\epsilon_{\parallel}(f)$  достаточно точно аппроксимируется простым уравнением Дебая с одним временем релаксации [4–6]. В то же время дисперсионные зависимости  $\epsilon_{\perp}(f)$  имеют явно выраженные отклонения от дебаевской аппроксимации как в „низкочастотной“, так и в сверхвысокочастотной (СВЧ) области. Для более корректной аппроксимации  $\epsilon_{\perp}(f)$  обычно предлагается использовать соотношения Коула–Дэвидсона или Гаврильяка–Негами [7,8]. Однако оценка точности таких аппроксимаций осложняется недостаточностью экспериментальных данных. Как правило, диэлектрическая проницаемость в СВЧ диапазоне измерялась лишь на нескольких фиксированных частотах, причем с использованием различных конструкций измерительных ячеек, сильно отличающихся погрешностью. В подавляющем же большинстве работ дисперсии диэлектрических проницаемостей измерялись всего лишь до частот  $f \sim 10-15$  МГц.

Недавно в работе [9] для жидких кристаллов серии  $n$ -СВ проведены подробные измерения диэлектрических спектров в дециметровом диапазоне длин волн. Установлено, что с ростом частоты у всех исследованных ЖК на фоне медленно спадающей ориентационной части

дисперсии действительной компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\parallel}(f)$  и  $\epsilon'_{\perp}(f)$  существует еще несколько небольших по интенсивности, но хорошо различимых узкополосных дисперсионных областей резонансного характера, которые обнаружены ранее на кристалле 5СВ [10]. Резонансы наблюдаются в диапазоне частот  $200 < f < 1000$  МГц. При этом, как показано в [11], действительную часть диэлектрических спектров  $\epsilon'(f)$  можно аппроксимировать суммой двух процессов, описываемых уравнением Дебая для дипольной релаксации и уравнениями для диэлектрических резонансов. Однако при такой простой аппроксимации обнаруживается не только заметное несоответствие теории и эксперимента на отдельных участках спектра, но и наблюдается существенное различие между вычисленными в [11] и определенными в работах [4–8] временами продольной ( $\tau_{\parallel}$ ) и поперечной ( $\tau_{\perp}$ ) релаксации.

Настоящая работа посвящена измерению диэлектрических спектров жидких кристаллов из серии алкилцианобифенилов ( $n$ -СВ  $n = 5-8$ ) в широком диапазоне частот 1–1000 МГц и исследованию возможности более корректной численной аппроксимации спектров. Поскольку в диапазоне частот 1–10 МГц дисперсионные зависимости  $\epsilon(f)$  для названных жидких кристаллов хорошо известны, „низкочастотные“ данные для диэлектрических спектров были взяты из работ [4–6]. Эти данные дополнялись контрольными измерениями, проведенными нами резонансным методом на нескольких частотах с помощью стандартного измерителя добротности Tesla BM560 и измерительной ячейки, изготовленной в виде плоского конденсатора.

Как известно, для резонансных методов измерения диэлектрических характеристик материалов участок дециметрового диапазона длин волн 100–1000 МГц является весьма трудным. Однако специально разработанные

для исследования жидких кристаллов датчики на основе микрополосковых резонаторов позволяют решить эту проблему. Благодаря конструкции датчиков и используемой методике резонансных измерений [11] удается достичь абсолютной точности определения диэлектрических характеристик ЖК в названном диапазоне частот не хуже  $\delta\epsilon' \sim 0.05$  и  $\delta\epsilon'' \sim 0.1$ .

Продольные и поперечные компоненты диэлектрической проницаемости образцов жидких кристаллов измерялись в нематической фазе при наложении ориентирующего магнитного поля величиной  $H = 2.5$  кОе. Температура  $t$ , поддерживаемая в термостате при измерении высокочастотных диэлектрических спектров с точностью не хуже  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , выбиралась для каждого образца такой, для которой имелись в литературе наиболее полные данные по дисперсионным зависимостям в „низкочастотной“ области. Как правило, эти температуры попадают в диапазон  $(t_{ni} - 5^\circ) < t < (t_{ni} - 3^\circ)$ , где  $t_{ni}$  — температура перехода из нематического в изотропное состояние.

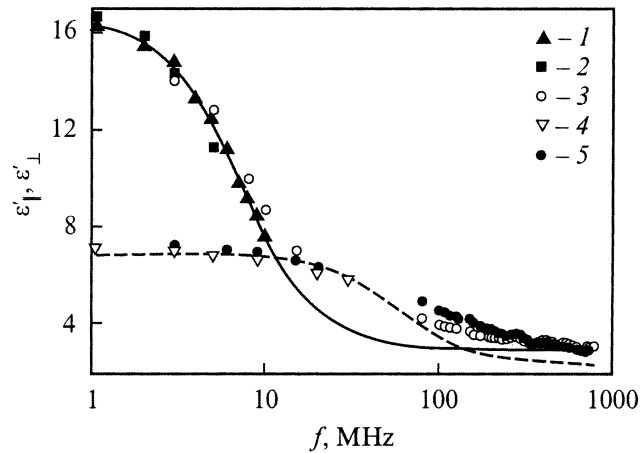
В качестве примера на рис. 1 приведены дисперсионные зависимости действительных компонент диэлектрических проницаемостей  $\epsilon'_\parallel(f)$  и  $\epsilon'_\perp(f)$  для жидкого кристалла 5СВ, измеренные в диапазоне частот 1–1000 МГц при температуре образца  $t = 35^\circ\text{C}$ . В „низкочастотной“ области спектра 1–10 МГц данные приведены из работ [4,5]. Сплошная линия соответствует дебаевской аппроксимации компоненты  $\epsilon'_\parallel(f)$ , а штриховая —  $\epsilon'_\perp(f)$  с временами релаксации соответственно  $\tau_\parallel = 28$  и  $\tau_\perp = 3$  нс. Эти аппроксимации отвечают наилучшему совпадению теории Дебая и эксперимента в диапазоне частот 1–10 МГц, однако их нельзя считать удовлетворительными во всем диапазоне измерений. Так, для зависимости  $\epsilon'_\parallel(f)$  наблюдается существенное отклонение от экспериментальных точек в интервале частот  $15 < f < 500$  МГц, а для зависимости  $\epsilon'_\perp(f)$  — при  $f > 80$  МГц.

Нами для более точной аппроксимации продольной компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_\parallel(f)$  используется описание дисперсии с помощью суммы двух релаксационных дебаевских процессов [12]

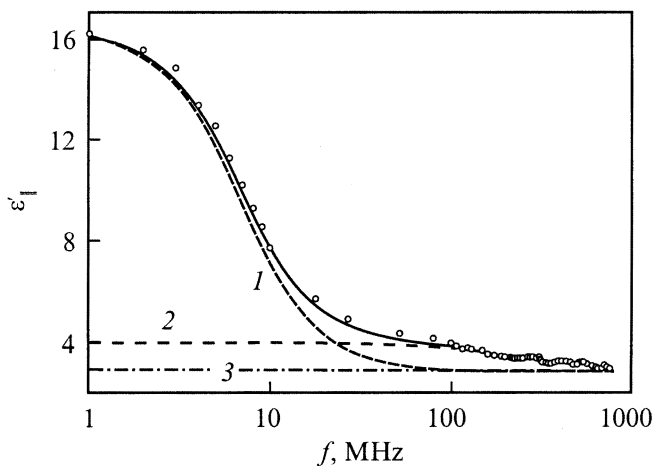
$$\epsilon'_\parallel(f) - n_e^2 = \frac{(\epsilon'_{\parallel 0} - n_e^2)g_1}{1 + (2\pi f)^2\tau_{\parallel 1}^2} + \frac{(\epsilon'_{\parallel 0} - n_e^2)g_2}{1 + (2\pi f)^2\tau_{\parallel 2}^2}, \quad (1)$$

где  $n_e$  — показатель оптического преломления для необыкновенного луча,  $\epsilon'_{\parallel 0}$  — значение статической диэлектрической проницаемости,  $g_1$  и  $g_2$  — весовые множители двух процессов, сумма которых  $g_1 + g_2 = 1$ ,  $\tau_{\parallel 1}$  и  $\tau_{\parallel 2}$  — соответствующие времена релаксации. Основанием для выбранной аппроксимации является работа [13], где показано, что для жидких кристаллов 7СВ и 7ОСВ возможно существование двух максимумов поглощения на частотной зависимости мнимой компоненты  $\epsilon''_\parallel(f)$ .

Аппроксимация по формуле (1) результатов измерения  $\epsilon'_\parallel(f)$  для кристаллов 5СВ показана сплошной линией на рис. 2. Кривая построена при сле-



**Рис. 1.** Дисперсии параллельной и перпендикулярной диэлектрических проницаемостей жидкого кристалла 5СВ и их аппроксимация по формулам Дебая. 1, 2, 4 — по данным из [4,5,7], 3, 5 — по данным настоящей работы.



**Рис. 2.** Дисперсия параллельной диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 5СВ и ее аппроксимация (сплошная линия) суммой двух дебаевских процессов, отличающихся временами релаксации. 1 и 2 — аппроксимации по формулам Дебая с одним, наибольшим и наименьшим временами релаксации соответственно. 3 — уровень  $n_e^2$ .

дующих параметрах ЖК:  $\epsilon'_{\parallel 0} = 16.4$ ,  $\tau_{\parallel 1} = 24 \cdot 10^{-9}$  нс,  $\tau_{\parallel 2} = 7.0 \cdot 10^{-10}$  нс,  $n_e = 1.72$ ,  $g_1 = 0.92$  и  $g_2 = 0.08$ . Видно, что предлагаемая аппроксимация, отражающая сумму двух релаксационных процессов, дает почти полное совпадение расчетной дисперсии параллельной диэлектрической проницаемости с экспериментальными данными во всем исследованном диапазоне частот. Штриховая линия 1 на рис. 2 соответствует дисперсионной зависимости при  $g_1 = 1$  и  $g_2 = 0$  и она достаточно хорошо согласуется с экспериментом лишь в „низкочастотной“ области дисперсии. Штриховая линия 2 соответствует дисперсионной зависимости при  $g_1 = 0$

**Таблица 1.** Параметры дебаевской аппроксимации продольной диэлектрической проницаемости жидких кристаллов *n*-CB

<i>n</i>	$\epsilon'_{\parallel 0}$	$g_1$	$g_2$	$\tau_{\parallel 1} \cdot 10^9, \text{ s}$	$\tau_{\parallel 2} \cdot 10^{10}, \text{ s}$	$\beta, \text{ deg}$	$n_e$
5	16.4	0.92	0.08	24	7.0	5.0	1.72
6	16.1	0.95	0.05	38	7.6	3.0	1.68
7	15.2	0.94	0.06	25	8.0	3.7	1.74
8	13.8	0.94	0.06	30	3.9	3.7	1.65

**Таблица 2.** Параметры аппроксимации поперечной диэлектрической проницаемости жидких кристаллов *n*-CB

<i>n</i>	$\epsilon'_{\perp 0}$	$\tau_{\perp 1} \cdot 10^8, \text{ s}$	$\tau_{\perp 2} \cdot 10^{12}, \text{ s}$	$\tau_{\perp} \cdot 10^9, \text{ s}$	$n_0$
5	6.8	9	60	2.3	1.55
6	6.5	2	98	4.2	1.54
7	6.2	1.2	3	3.4	1.52
8	6.2	1.2	0.15	3.8	1.53

и  $g_2 = 0.08$ ; эта зависимость, напротив, достаточно хорошо согласуется с экспериментом только в „высокочастотной“ области дисперсии. И наконец, штрихпунктирная линия 3 отвечает значению  $n_e^2$ . Такое же хорошее согласие теории и эксперимента  $\epsilon'_{\parallel}(f)$ , показанное на кристалле 5CB, наблюдается на частотных зависимостях параллельной диэлектрической проницаемости у всех исследованных кристаллов серии алкилцианобифенилов, параметры аппроксимации для которых приведены в табл. 1.

В соответствии со сложившимися представлениями о механизмах диэлектрической поляризации жидких кристаллов существование двух релаксационных процессов объясняется, в частности, непараллельностью направлений дипольного момента молекулы  $\mu$  и ее длинной оси. При этом возникает некоторая добавка в продольную диэлектрическую проницаемость от поперечной и наоборот. Эта добавка обусловлена перпендикулярной компонентой дипольного момента молекул, которая в свою очередь определяется его отклонением от направления длинной оси. В результате расчетные формулы для статических значений  $\epsilon'_{\parallel 0}$  и  $\epsilon'_{\perp 0}$  содержат не только величину дипольного момента молекулы  $\mu$ , но и угла  $\beta$  между направлением дипольного момента и длинной осью молекулы [1–3]. Оценить величину этого угла можно из условия, что его тангенсом является отношение  $g_2/g_1$ . Значения вычисленных таким образом углов  $\beta$  приведены также в табл. 1, и они для исследованных образцов жидких кристаллов не превышают  $5^\circ$ .

Интересно отметить, что для жидких кристаллов 6CB и 7CB в работах [14,15] определены значения углов  $\beta = 0$ . Такое несоответствие углов  $\beta$  с результатами, приведенными в табл. 1, на наш взгляд, является следствием того, что диапазон измерений диэлектрической проницаемости в цитируемых работах ограничен частотой 10 MHz, а аппроксимация измеренных значе-

ний  $\epsilon'_{\parallel}(f)$  осуществлялась дебаевской зависимостью с одним временем релаксации. В узком диапазоне частот, как известно, такая аппроксимация достаточно хорошо описывает эксперимент.

Исследования показали, что аппроксимация поперечной компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\perp}(f)$  двумя дебаевскими процессами, отличающимися временами релаксации, не дает достаточно хорошего совпадения с измерениями. Наиболее точное согласие расчета и эксперимента для всех образцов удается получить, используя уравнение с непрерывным распределением времен релаксации [12]

$$\epsilon'_{\perp}(f) - n_0^2 = (\epsilon'_{\perp 0} - n_0^2) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + (2\pi f \tau)^2} d\tau, \quad (2)$$

где  $n_0$  — показатель оптического преломления для обыкновенного луча, а  $G(\tau)$  — функция распределения времен релаксации. Такая аппроксимация обоснована тем, что наблюдаемое в высокочастотной области (рис. 1) значительное отклонение рассчитанного спектра  $\epsilon'_{\perp}(f)$  от измеренных точек, вероятно, связано с мелкомасштабными движениями подвижных молекулярных фрагментов, например алкильных групп. Внутримолекулярные движения могут заметно влиять на диэлектрическую проницаемость, начиная с основной ориентационной области дисперсии и вплоть до частот инфракрасного диапазона. Поскольку внутримолекулярные движения весьма разнообразны, времена диэлектрической релаксации удобно представлять в виде их непрерывного распределения в определенном временном интервале. В связи с этим для аппроксимации  $\epsilon'_{\perp}(f)$  использована асимметричная функция распределения времени релаксации, которая задавалась в виде [12]

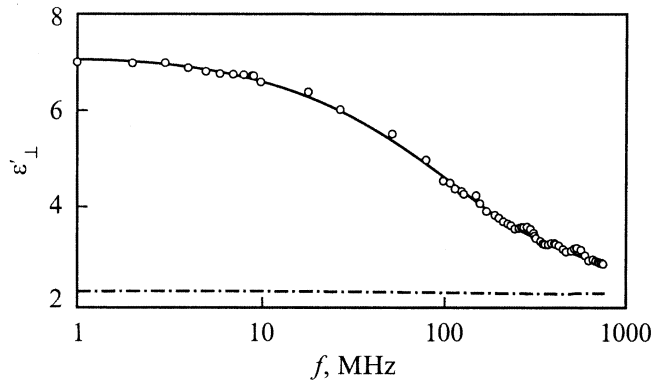
$$G(\tau) = \frac{1}{A} \left( \frac{1}{\tau^{1-p}} \right) \quad \text{при} \quad \tau_{\perp 2} \leq \tau \leq \tau_{\perp 1},$$

$$G(\tau) = 0 \quad \text{при} \quad \tau_{\perp 2} > \tau > \tau_{\perp 1}, \quad (3)$$

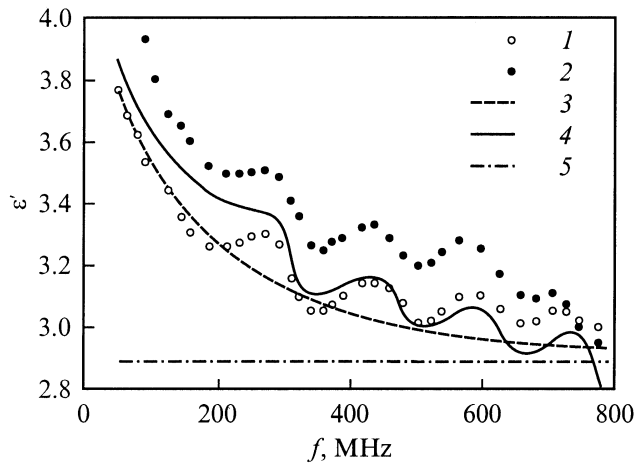
где  $p$  — отличное от нуля число меньше единицы;  $A$  — весовой фактор, определяемый из формулы

$$A = \frac{\tau_{\perp 1}^p - \tau_{\perp 2}^p}{p}. \quad (4)$$

В результате численная аппроксимация дисперсионных зависимостей, проведенная таким образом для всех образцов *n*-CB, хорошо согласуется с измеренными спектрами  $\epsilon'_{\perp}(f)$  во всем исследованном частотном диапазоне. В качестве примера, иллюстрирующего достаточно высокую точность предложенной аппроксимации, на рис. 3 сплошной линией представлен расчет, а точками — результаты измерений действительной части поперечной диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 7CB. Статические  $\epsilon'_{\perp 0}$  и оптические  $n_0$  значения диэлектрической проницаемости, а также найденные граничные времена релаксации  $\tau_{\perp 1}$  и  $\tau_{\perp 2}$  для всех



**Рис. 3.** Дисперсия перпендикулярной диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 7СВ и ее аппроксимация (сплошная линия) дебаевской релаксацией с непрерывным распределением времени релаксации. Штрих-пунктирная линия — уровень  $n_0^2$ .



**Рис. 4.** Частотные зависимости параллельной (1) и перпендикулярной (2) диэлектрических проницаемостей жидкого кристалла 7СВ. 3 — аппроксимация  $\epsilon_{\parallel}$  по формулам Дебая, 4 — аппроксимация суммой дебаевских и резонансных процессов, 5 — уровень  $n_e^2$ .

исследованных ЖК приведены в табл. 2. Здесь же даны значения времен релаксации, полученные при аппроксимации диэлектрических спектров уравнением Дебая с одним временем релаксации  $\tau_{\perp}$ , как это показано для образца 5СВ на рис. 1. Эти времена соответствуют вращению молекул вокруг длинной оси и по величине они близки к данным, полученным в [7,8]. Видно, что эти времена попадают в интервал между  $\tau_{\perp 1}$  и  $\tau_{\perp 2}$ . Из таблицы также видно, что при увеличении числа алкильных групп в молекуле ЖК  $\tau_{\perp 1}$  уменьшается приблизительно на порядок, а  $\tau_{\perp 2}$  уменьшается более чем на два порядка. Это свидетельствует об увеличении подвижности алкильных групп с ростом  $n$  и их значительном вкладе в перпендикулярную высокочастотную компоненту диэлектрической проницаемости.

По-видимому, алкильные „хвосты“ являются ответственными и за резонансные дисперсионные области, наблюдаемые на всех ЖК серии  $n$ -СВ на частотах выше  $f > 200$  МГц [9,10]. Эти области небольшие по интенсивности, но они достаточно хорошо регистрируются на высокочастотном участке диэлектрических спектров для обеих диэлектрических проницаемостей  $\epsilon'_{\parallel}(f)$  и  $\epsilon'_{\perp}(f)$  (рис. 1–3). Высокочастотный участок дисперсии продольной (светлые кружки) и поперечной (темные кружки) диэлектрической проницаемости образца 7СВ приведен в увеличенном масштабе на рис. 4. Штриховой линией показана численная аппроксимация  $\epsilon'_{\parallel}(f)$ , проведенная по описанной выше методике, а штрихпунктирной — уровень  $n_e^2$ , к которому приближаются значения  $\epsilon'_{\parallel}$  при  $f \rightarrow \infty$ . Природа этих резонансов пока до конца не выяснена, но предполагается, что они связаны с возбуждением совместных колебаний остова молекулы и одного или нескольких ближайших к остову метиленовых секторов алкильного „хвоста“, частоты которых попадают в дециметровый диапазон длин волн.

Измеренные точки в области диэлектрических резонансов, как видно из рис. 4, заметно отклоняются от дебаевского релаксационного спектра для обеих диэлектрических проницаемостей  $\epsilon'_{\parallel}(f)$  и  $\epsilon'_{\perp}(f)$ . Поэтому в СВЧ области для более точного описания диэлектрических спектров жидких кристаллов группы алкилцианобифенилов необходимо использовать не только уравнения, описывающие релаксационные процессы, но и уравнения, описывающие резонансы. Частотную зависимость действительной компоненты  $\epsilon'(\omega)$  на участке, содержащем  $m$  резонансов, можно выразить формулой [16]

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} = \sum_{i=1}^m \Delta \epsilon'_i \left[ \frac{\omega_{0i}^2 (\omega_{0i}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + r_i^2 \omega^2} \right], \quad (5)$$

где  $\omega_{0i} = 2\pi f_{0i}$  — частота  $i$ -го резонанса,  $\Delta \epsilon'_i$  — его амплитуда, а  $r_i$  — его частота релаксации. На частотных зависимостях  $\epsilon'_{\parallel}$  и  $\epsilon'_{\perp}$ , представленных на рис. 4 в интервале до 800 МГц, хорошо видны только первые четыре наиболее интенсивные резонансные области. Поэтому для аппроксимации измеренных значений  $\epsilon'_{\parallel}(f)$ , показанной на рисунке сплошной линией, использовалась сумма дебаевской релаксации (1) и резонансов (5) с  $m = 4$ . При этом были определены все параметры резонансов. Собственные частоты:  $f_{01} = 310$ ,  $f_{02} = 475$ ,  $f_{03} = 630$  и  $f_{04} = 780$  МГц; амплитуды резонансов:  $\Delta \epsilon'_1 = 1.77$ ,  $\Delta \epsilon'_2 = 1.33$ ,  $\Delta \epsilon'_3 = 1.51$ ,  $\Delta \epsilon'_4 = 1.97$ , а также частоты релаксаций:  $r_1 = 400$ ,  $r_2 = 550$ ,  $r_3 = 700$  и  $r_4 = 600$  МГц. Отметим, что сумма дебаевской релаксации (2) и резонансов (5) для перпендикулярной диэлектрической проницаемости также приводит к более точному совпадению теории и эксперимента.

Таким образом, основным результатом данной работы является обнаружение характерных особенностей диэлектрической дисперсии в жидких кристаллах серии алкилцианобифенилов и способов их аппроксимации. Установлено, что частотная зависимость продольной

компоненты  $\varepsilon'_{\parallel}(f)$  хорошо описывается суммой двух дебаевских процессов, различающихся временами релаксации. Для перпендикулярной компоненты диэлектрической проницаемости характерно непрерывное распределение времен релаксаций в определенном интервале, которое описывается асимметричной функцией. Показано, что диэлектрические спектры в области высоких частот являются суммой релаксационных и резонансных процессов. Приведены основные параметры аппроксимаций для всех исследованных образцов жидких кристаллов серии *n*-СВ.

## Список литературы

- [1] Л.М. Блинов. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. Наука, М. (1978). 384 с.
- [2] D.A. Dunmur, M.R. Manterfield, W.H. Miller, J.K. Dunleavy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **45**, 127 (1978).
- [3] G. Meier, A. Saupe. *Molec. Crystals* **1**, 515 (1966).
- [4] P.G. Gummins, D.A. Dunmur, D.A. Laidler. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **30**, 109 (1975).
- [5] B.R. Ratna, R. Shashidar. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 185 (1977).
- [6] D. Lippens, J.P. Parneix, A. Chapoton. *J. de Physique* **38**, 1465 (1977).
- [7] J.M. Wacrenier, C. Druon, D. Lippens. *Molec. Phys.* **43**, 1, 97 (1981).
- [8] C. Druon, J.M. Wacrenier. *J. de Physique* **38**, 47 (1977).
- [9] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *ФТТ* **42**, 5, 956 (2000).
- [10] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 4, 251 (1997).
- [11] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *ЖТФ* **72**, 4, 99 (2002).
- [12] А.А. Потапов, М.С. Мишек. *Диэлектрическая поляризация*. Изд-во Иркут. ун-та (1986). 264 с.
- [13] A. Buka, P.G. Owen, A.H. Price. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **51**, 273 (1979).
- [14] Е.И. Рюмцев, С.Г. Полушин, А.П. Ковшик, Т.А. Ротинян, В.Н. Цветков. *ДАН СССР. Физ.-мат. и техн. науки* **244**, 6, 1344 (1979).
- [15] В.Н. Цветков, Е.И. Рюмцев, С.Г. Полушин, А.П. Ковшик, ДАН СССР. *Физ.-мат. и техн. науки* **254**, 3, 619 (1980).
- [16] S. Urban, B. Gestblom, A. Würflinger. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **331**, 113 (1999).