

УДК 54.057, 54-386, 544.016.2, 535.012.21

М. Е. Карякин¹, А. П. Ковшик², А. С. Крупин¹, Л. А. Добрун², А. А. Князев¹, Ю. Г. Галяметдинов^{1,3}

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ДИСПРОЗИЯ (III) И НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, д. 68, 420015 Казань, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., д. 7/9, 199034 Санкт-Петербург, Россия

³Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра РАН,
Сибирский тракт, д.10/7, 420029 Казань, Россия,
E-mail: karyakin-maksim@list.ru

Введение в молекулу жидкого кристалла иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение мезофаз с высокой анизотропией магнитной восприимчивости и люминесцентными свойствами ионов лантаноидов. Однако использование лантанидомезогенов при создании новых композитных материалов для опто- и микроэлектроники ограничивается их высокой вязкостью и наличием жидкокристаллических (ЖК) свойств в области высоких температур. В связи с этим практически важной задачей является получение лантаноидсодержащих систем, проявляющих нематический мезоморфизм в широком интервале температур. Поэтому в настоящей работе была продемонстрирована возможность создания гомогенных нематических смесей на основе синтезированного параметрического комплекса диспрозия (III) с 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридином и жидкого кристалла 1-(4-фторфенил)-3-(4-(4-пропил-циклогексил)фенил)пропан-1,3-диона, с широким интервалом мезофазы и низкой температурой кристаллизации. По данным поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии построены диаграммы состояния исследованных смесей. Изучены их термодинамические и оптические характеристики (главные значения показателей преломления, оптическая анизотропия, степень ориентационного порядка).

Ключевые слова: жидкые кристаллы, комплексы лантаноидов, гомогенные смеси, анизотропия, нематик.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.2.45

М. Е. Karyakin¹, А. П. Kovshik², А. С. Krupin¹, Л. А. Dobrun², А. А. Knyazev¹, Yu. G. Galyametdinov^{1,3}

THERMODYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF MIXTURES BASED ON MESOGENIC DYSPROSIUM (III) COMPLEX AND NEMATIC LIQUID CRYSTAL

¹Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia

²Saint Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya Emb., Saint Petersburg, 199034, Russia

³Kazan E. K. Zavoisky Physical Technical Institute, 10/7 Sibirsky Tract, Kazan, 420029, Russia

E-mail: karyakin-maksim@list.ru

Introduction of a lanthanide ion into a liquid crystal molecule makes it possible to combine the orientational behavior of mesophases with a high anisotropy of the magnetic susceptibility and luminescent properties of lanthanide ions. However, the use of lanthanidomesogens in the creation of new composite materials for opto- and microelectronics is limited by their high viscosity and the presence of liquid crystalline properties at high temperatures.

In this regard, a practically important task is to obtain lanthanide-containing liquid crystal systems exhibiting nematic mesomorphism in a wide temperature range. Therefore, in this work, we have demonstrated the possibility of creating homogeneous nematic mixtures based on the synthesized paramagnetic liquid crystal 5,5'-diheptadecyl-2,2'-bipyridine dysprosium (III) complex with liquid crystal 1-(4-fluorophenyl)-3-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)propane-1,3-dione. The latest possesses wide mesophase range and low crystallization temperature. The phase diagrams of the studied mixtures were constructed using the data of polarizing optical microscopy and differential scanning calorimetry. Their thermodynamic and optical characteristics (main values of refractive indices, optical anisotropy, degree of orientational order) have been studied.

Key words: liquid crystal, lanthanide complexes, homogeneous mixture, anisotropy, nematic.

Введение

В результате синтеза парамагнитных мезогенных комплексов лантаноидов (лантанидомезогенов) были получены соединения, обладающие высокоэффективной люминесценцией и аномально большой для жидких кристаллов (ЖК) анизотропией магнитной восприимчивости [1–4]. Однако использование лантанидомезогенов при создании новых композитных материалов для опто- и микроэлектроники ограничивается их высокой вязкостью и тем, что интервал существования нематической фазы находится в области высоких температур. Известно, что в дисплейной технике и в других сферах применения ЖК используются бинарные и многокомпонентные смеси жидких кристаллов, позволяющие получить соединения с оптимальными характеристиками [5]. Поэтому целью работы было вы-

яснение возможности создания нематических лантаноидсодержащих ЖК-систем с широким интервалом мезофазы, низкой температурой кристаллизации и изучение их термодинамических и оптических характеристик (главные значения показателей преломления, оптическая анизотропия, степень ориентационного порядка).

Эксперимент

В качестве компонентов смесей были использованы комплекс *трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-ди heptadecyl-2,2'-бипиридин]диспрозия* (**Dy(CPD₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇**) и органический ЖК *1-(4-фторфенил)-3-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дион* (**CPD_{3-Ph-F}**), проявляющий нематический мезоморфизм (рис. 1) [6].

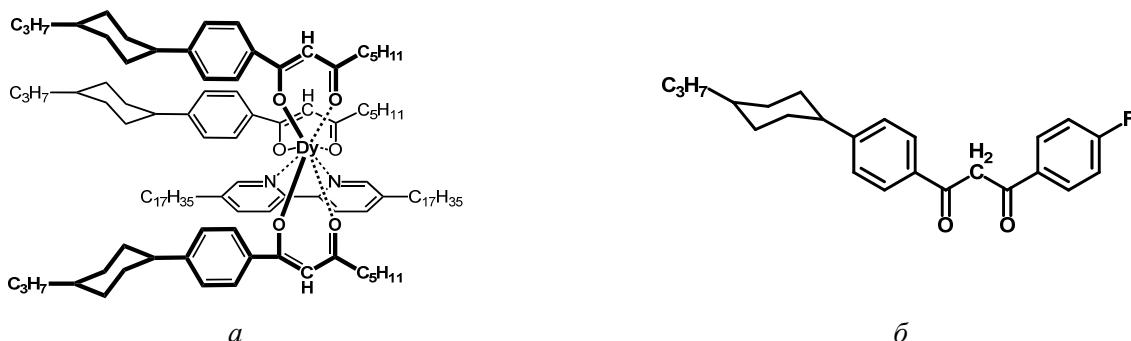


Рис. 1. Структурные формулы:
а – *трис[1-(4-транс-(4-пропилциклогексил)фенил)-октан-1,3-дионо]-[5,5'-ди heptadecyl-2,2'-бипиридин]диспрозия* (**Dy(CPD₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇**), б – *1-(4-фторфенил)-3-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дион* (**CPD_{3-Ph-F}**)

Fig. 1. Structural formulas:

а – *tris[1-(4-trans-(4-propylcyclohexyl)phenyl)-octane-1,3-diono]-[5,5'-di heptadecyl-2,2'-bipyridine]dysprosium* (**Dy(CPD₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇**), б – *1-(4-fluorophenyl)-3-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)propane-1,3-dione* (**CPD_{3-Ph-F}**)

Получение *tris[1-(4-(4-пропициклогексил)-фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина]диспразия Dy(CPD₃₋₅)₃Bru₁₇₋₁₇* проводили по методике, разработанной ранее в нашей группе [7, 8]. К горячему спиртовому раствору, содержащему 0,3 ммоль β -дикетона (*1-(4-(4-пропициклогексил)фенил)октан-1,3-дион*), 0,1 ммоль 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина и 0,3 ммоль KOH, по каплям добавляли спиртовой раствор, содержащий 0,1 ммоль DyCl₃×6H₂O. Выпавший светло-желтый осадок фильтровали, промывали горячим спиртом и сушили под вакуумом. Выход: 67 %, Т.пл.: 143 °C. Формула: C₁₁₃H₁₇₅N₂O₆Dy. Найдено (%): C 74,11; H 9,98; N 1,53; Dy 8,56. Вычислено (%): C 74,57; H 9,69; N 1,54; Dy 8,93.

CHN элементный микроанализ проводили с помощью *CE Instruments EA-1110*. Рентгенофлюоресцентный микроанализ проводили с помощью микро-РФ спектрометра *Bruker M4 Tornado*. Приготовление ЖК-смесей осуществлялось путем растворения исходных компонентов в гексане с последующим испарением растворителя и сушкой под вакуумом 20 мбар при 50 °C.

Температуры фазовых переходов определяли на поляризационном оптическом микроскопе *Olympus-BX51* с нагревательной системой *Linkam* и на дифференциальном сканирующем калориметре *DSC 1 Star system* фирмы *Metter Toledo* в режиме нагревания и охлаждения со скоростью сканирования 10 °C/мин.

Измерения главных значений показателей преломления n_e , n_o , n_{is} и оптической анизотропии $\Delta n = n_e - n_o$ исследованных соединений проводились методом призмы [9–11]. Клинообразный слой жидкого кристалла помещался между двумя плоскими параллельными полированными стеклами измерительной ячейки. Для создания ЖК-моноокристалла с оптической осью, направленной параллельно ребру клина на поверхности стекол, наносились полиамидные покрытия и натирались хлопковой тканью вдоль преломляющего ребра клина.

Источником поляризованного излучения являлся гелий-неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм. С помощью полуволновой пластинки вектор плоскости поляризации луча устанавливался под углом 45° к оптической оси ЖК-моноокристалла. После полуволновой пластинки луч лазера направлялся по нормали к одному из стекол ячейки, входил в слой ЖК, разделялся на обычный и не-

обыкновенный лучи, которые выходили через второе стекло. Показатели преломления рассчитывались по формуле

$$n_{e,o,is} = \sin\varphi_{e,o,is} / \sin\gamma. \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

Температуры фазовых переходов полученных соединений, определенные методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), представлены в табл. 1.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов CPD_{3-Ph-F} и Dy(CPD₃₋₅)₃Bru₁₇₋₁₇

Table 1. Phase transition temperatures of CPD_{3-Ph-F} and Dy(CPD₃₋₅)₃Bru₁₇₋₁₇

ЖК	Фазовый переход	T, °C	ΔT, °C
Dy(CPD ₃₋₅) ₃ Bru ₁₇₋₁₇	Cr→SmA	70	73,5
	SmA→N	96	
	N→I	143,5	
CPD _{3-Ph-F}	Cr→N	94	15
	N→I	109	

Выбор соединений был основан на том, что Dy(CPD₃₋₅)₃Bru₁₇₋₁₇ обладает широким интервалом мезофазы и относительно низкой температурой кристаллизации, а строение жидкого кристалла (CPD_{3-Ph-F}) подобно строению β -дикетона (CPD₃₋₅), используемому в качестве лиганда при синтезе комплекса Dy(CPD₃₋₅)₃Bru₁₇₋₁₇. Последнее обстоятельство имеет важное значение, так как в ЖК-системах для компонентов, сходных по строению и свойствам, в основном характерен эвтектический тип взаимодействия [12]. В результате было приготовлено восемь смесей с различным содержанием компонентов. Температуры фазовых переходов определены методом оптической поляризационной микроскопии. Диаграмма состояния системы Dy(CPD₃₋₅)₃Bru₁₇₋₁₇ – CPD_{3-Ph-F} представлена на рис. 2.

Для полученных систем наблюдаются существенное снижение температур фазовых переходов Cr → Cr + N и расширение температурного интервала существования нематической фазы.

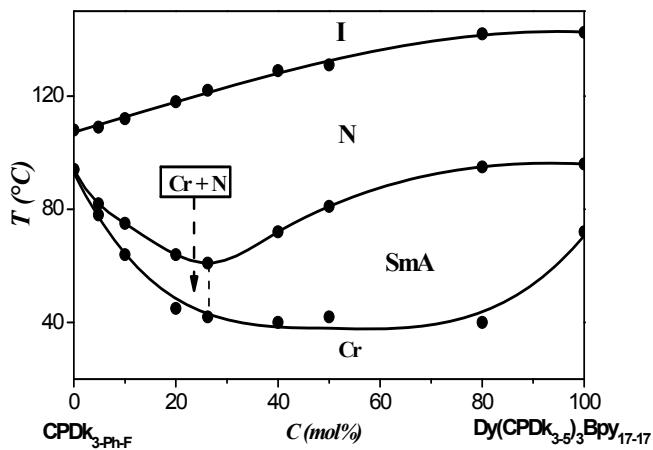


Рис. 2. Диаграмма состояния системы ЖК CPDk_{3-Ph-F} – комплекс Dy(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇

Fig. 2. Phase diagram of the system: CPDk_{3-Ph-F} liquid crystal – Dy(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ complex

Как следует из диаграммы, наиболее широкий диапазон существования нематической фазы (~62 °C) соответствует смеси, содержащей 26,25 мол. % Dy(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ и 73,75 мол. % CPDk_{3-Ph-F}. При этом температура фазового перехода (Cr + N) → N снизилась на 30 °C по сравнению с исходными компонентами. Сосуществование нематической фазы одновременно с кристаллами обу-

словлено постепенным плавлением смеси, что подтверждается литературными данными для аналогичных систем [13, 14]. При содержании комплекса Dy(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ более 26,25 мол. % в смеси наблюдается появление смектической А-мезофазы (SmA). При этом границу между областью N + Cr и SmA точно определить не удалось. Микрофотографии наблюдаемых текстур представлены на рис. 3.

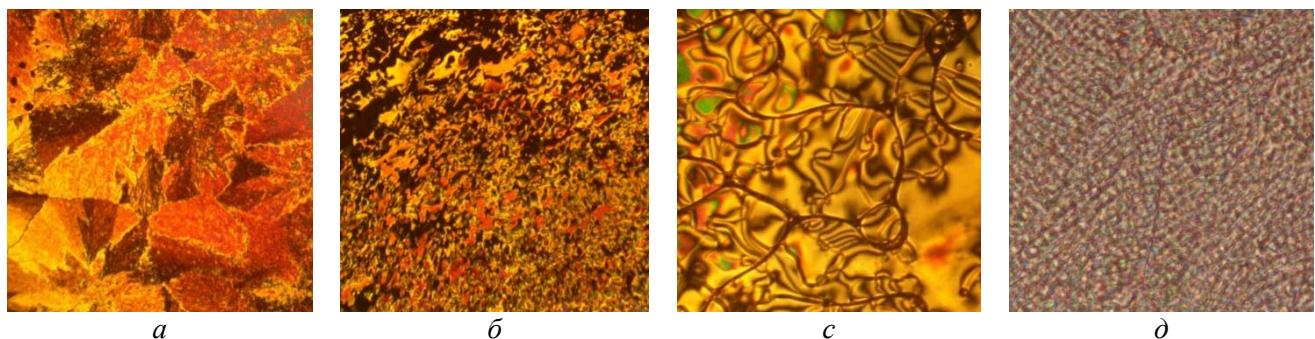


Рис. 3. Микрофотографии текстур смеси ЖК, содержащей 80 мол. % CPDk_{3-Ph-F} и 20 мол. % комплекса Dy(III):
а – Cr (при 25 °C), б – Cr + N (при 60 °C), в – N (при 80 °C), г – SmA (при 60 °C) смеси 20 мол. % CPDk_{3-Ph-F} и 80 мол. % комплекса Dy(III)

Fig. 3. Microphotographs of textures of the LC mixture containing 80 % of CPDk_{3-Ph-F} and 20 % of the Dy(III) complex:
a – Cr (at 25 °C), b – Cr + N (at 60 °C), c – N phase (at 80 °C),
d – SmA phase (at 60 °C) of the mixture containing 80 % of the Dy(III) complex and 20 % of CPDk_{3-Ph-F}

Для изучения и сопоставления оптических свойств компонентов и их смеси использовалась система, содержащая 10 мол. % Dy(CPDk₃₋₅)₃Br₁₇₋₁₇ и 90 мол. % CPDk_{3-Ph-F}. Были определены главные значения показателей преломления в мезофазе n_e , n_o и в изотропно жидком состоянии n_{is} (рис. 5–7). Главные значения показателей преломления n_e были измерены только для CPDk_{3-Ph-F}, так как не удалось создать однородно ориентированные моно-кристаллы комплекса Dy(CPDk₃₋₅)₃Br₁₇₋₁₇ и смеси. Поэтому n_e были рассчитаны с использованием соотношения

$$n_{is}^2 = \langle n^2 \rangle = (n_e^2 + 2n_0^2)/3. \quad (2)$$

В формуле (2) $\langle n^2 \rangle$ является экстраполяцией температурной зависимости квадрата показателя преломления n_{is}^2 в область температур существования ЖК-фазы. Обоснованность применения соотношения (2) подтверждается многочисленными экспериментальными данными для широкого круга нематических жидких кристаллов [15, 16], в которых температурная зависимость $\langle n^2 \rangle$ в мезофазе с достаточной степенью точности является продолжением температурной зависимости показателя преломления n_{is}^2 . Зависимости показателей преломления CPDk_{3-Ph-F}, Dy(CPDk₃₋₅)₃Br₁₇₋₁₇ и их смеси от температуры показаны на рис. 4.

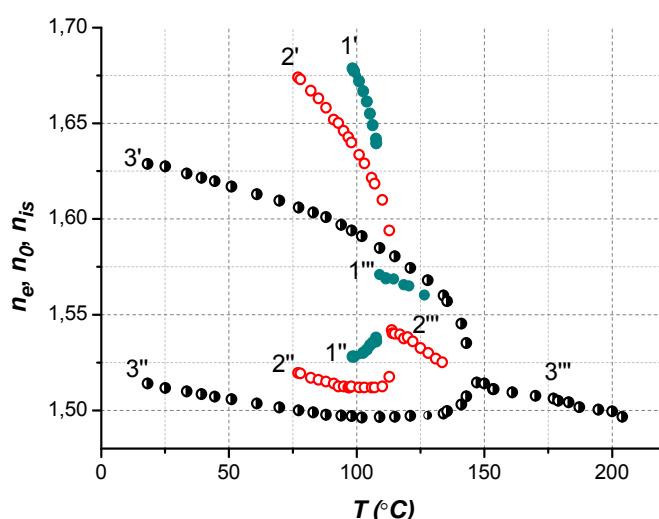


Рис. 4. Зависимости показателей преломления от температуры ЖК CPDk_{3-Ph-F}: n_e (1'), n_o (1''), n_{is} (1'''); комплекса Dy(CPDk₃₋₅)Br₁₇₋₁₇: n_e (3'), n_o (3''), n_{is} (3'''); смеси, содержащей 10 мол. % Dy(CPDk₃₋₅)Br₁₇₋₁₇ и 90 мол. % CPDk_{3-Ph-F}: n_e (2'), n_o (2''), n_{is} (2''')

Fig. 4. Refractive indices versus temperature for: the liquid crystal CPDk_{3-Ph-F}: n_e (1'), n_o (1''), n_{is} (1'''); complex Dy(CPDk₃₋₅)Br₁₇₋₁₇: n_e (3'), n_o (3''), n_{is} (3'''); and the mixture containing 10 % of Dy(CPDk₃₋₅)Br₁₇₋₁₇ and 90 % of CPDk_{3-Ph-F}: n_e (2'), n_o (2''), n_{is} (2'''')

Представленные на рис. 4 экспериментальные результаты позволили оценить аддитивность оптических характеристик исследованных соединений. На рисунке 5, *a*, *б* при относительной температуре $\Delta T = T_o - T = -10$ (T_o – температура фазового перехода из мезофазы в изотропную жидкость) приведены главные показатели преломления n_e , n_o , n_{is} и оптические анизотропии Δn жидкого кристалла CPDk_{3-Ph-F}, комплекса Dy(CPDk₃₋₅)Br₁₇₋₁₇ и смеси, содержащей 10 мол. % Dy(CPDk₃₋₅)Br₁₇₋₁₇ как функции концентрации комплекса.

Рисунок 5 демонстрирует неаддитивность главных показателей преломления n_e , n_o , n_{is} и оптической анизотропии Δn в ряду CPDk_{3-Ph-F}, смесь (90 % CPDk_{3-Ph-F} и 10 % Dy(CPDk₃₋₅)Br₁₇₋₁₇). Отличие n_e , n_o , n_{is} и Δn от теоретически рассчитанной линейной зависимости, предложенной для ряда известных ЖК-смесей [17], вероятно, связано с уменьшением свободного объема компонентов смеси по сравнению со свободными объемом отдельных соединений [18].

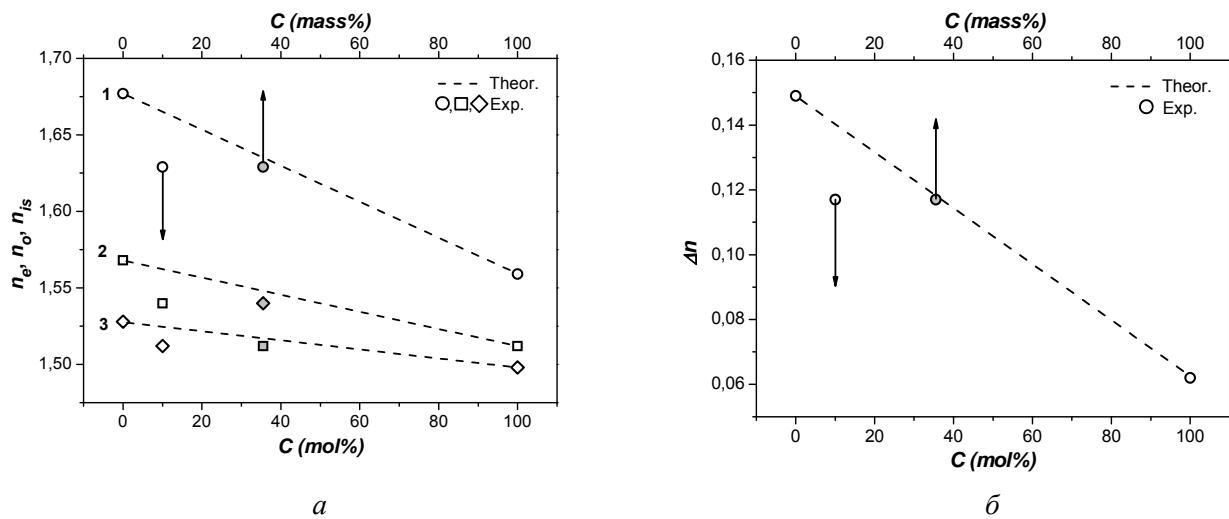


Рис. 5. Показатели преломления n_e (1), n_o (3) и n_{is} (2) CPDk_{3-Ph-F}, Dy(CPDk₃₋₅)Bpy₁₇₋₁₇ и смеси, состоящей из 10 мол. % Dy(CPDk₃₋₅)Bpy₁₇₋₁₇ и 90 мол. % CPDk_{3-Ph-F}, соответственно (а); зависимость оптической анизотропии от молярной и массовой концентрации комплекса Dy(CPDk₃₋₅)Bpy₁₇₋₁₇ в смеси (б)

Fig. 5. Refractive indices n_e (1), n_o (3) and n_{is} (2) of CPDk_{3-Ph-F}, Dy(CPDk₃₋₅)Bpy₁₇₋₁₇ complex and mixture consisting of 10 % Dy(CPDk₃₋₅)Bpy₁₇₋₁₇ and 90% CPDk_{3-Ph-F}, respectively (a); dependence of optical anisotropy on the molar and mass concentration of the Dy(CPDk₃₋₅)Bpy₁₇₋₁₇ complex in the mixture (b)

Также нелинейные зависимости аналогичных оптических параметров для смесей нематических и смектических органических ЖК были получены в следующих работах [19–22]. При переводе молярной концентрации смеси (10 %) в массовую (35,5 %) было обнаружено, что оптические характеристики смеси близки к теоретической линейной зависимости (рис. 5). Случайный это результат или он характерен для систем лантанидомезогенов и органических жидкокристаллов, следует проверить путем увеличения количества исследуемых смесей с участием других ионов лантаноидов.

С использованием температурных зависимостей n_e , n_o и n_{is} для исследованных соединений была определена важная характеристика жидкокристаллического состояния – степень ориентационного порядка S . Степень ориентационного порядка ЖК связана с молярными рефракциями R_e , R_o , R_{is} и анизотропией рефракции $\Delta R = R_e - R_o$ следующими соотношениями:

$$R_e = \left(\frac{n_e^2 - 1}{(n^2 + 2)} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (b + \frac{2}{3} \Delta b S), \quad (3)$$

$$R_o = \left(\frac{n_o^2 - 1}{(n^2 + 2)} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (b - \frac{1}{3} \Delta b S), \quad (4)$$

$$\Delta R = R_o - R_e = \left(\frac{n_e^2 - 1}{(n^2 + 2)} - \frac{n_o^2 - 1}{(n^2 + 2)} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \Delta b S, \quad (5)$$

$$R_{is} = \left(\frac{n_{is}^2 - 1}{(n_{is}^2 + 2)} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A b, \quad (6)$$

$$\frac{\Delta R}{R_{is}} = \frac{\Delta b}{b} S. \quad (7)$$

Здесь $b = (b_1 + 2b_2)$ – средняя поляризуемость молекулы, b_1 и b_2 – поляризуемости вдоль длинной и поперечной оси молекулы соответственно, $\Delta b = b_1 - b_2$, M – молекулярная масса, ρ – плотность, N_A – число Авогадро, $\langle n^2 \rangle$ – среднее значение квадрата показателя преломления в ЖК-фазе. Знаменателем в формулах 3, 4, 5 является параметр $\langle n^2 \rangle + 2$ в соответствии с часто использующейся моделью Вукса, полагающего, что внутреннее поле изотропно в анизотропных средах [23].

Для определения S могут использоваться показатели преломления n_e , n_o , $\langle n^2 \rangle$, плотность ρ , формула (5) и экстраполяция линейной зависимости $\lg(\Delta R)$ от $\lg(T_o - T)$ или от $\lg(1 - T/T_o)$ к температуре 0 °К [24, 25]. Таким образом, определяются величины анизотропии рефракции ΔR_o при температуре $T = 0$ °К. В предположении, что при $T = 0$ °К степень ориентационного порядка ЖК равна единице, зависимость S от температуры определяется с использованием отношения $\Delta R(T)/\Delta R_o = S(T)$.

В настоящей работе в связи с невозможностью использовать соотношение (5) из-за отсутствия сведений о плотности исследованных соединений вычислялись отношения анизотропии рефракции к рефракции в изотропной фазе $\Delta R/R_{is} = (n_e^2 - n_0^2)/(\langle n^2 \rangle - 1)$ в интервале температур существования жидкокристаллического состояния. Для исследованных веществ были проведены экстраполяции зависимости $\lg(\Delta R/R_{is})$ от $\lg(T_o - T)$ к температуре 0 °К (рис. 6). В точках пересечения проходящих через экспериментальные точки прямых линий и нормалей к оси $\lg(T_o - T)$, проведенных из точек $\lg(T_o - 0)$, определялись величины логарифма отношения анизотропии рефракции к рефракции в изотропной фазе при температуре 0 °К – $\lg(\Delta R/R_{is})_o$.

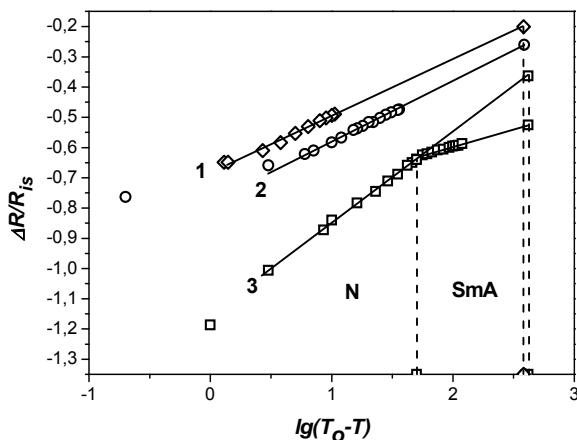


Рис. 6. Зависимости $\lg(\Delta R/R_{is})$ от относительной температуры $\lg(T_o - T)$ для $\text{CPDk}_{3-\text{Ph-F}}$ (1), $\text{Dy}(\text{CPDk}_{3-5})\text{Bry}_{17-17}$ (3) и их смеси (2)

Fig. 6. Dependences of $\lg(\Delta R/R_{is})$ on the relative temperature $\lg(T_o - T)$ for $\text{CPDk}_{3-\text{Ph-F}}$ (1), $\text{Dy}(\text{CPDk}_{3-5})\text{Bry}_{17-17}$ (3) and their mixture (2)

Поскольку температуры перехода из ЖК в изотропную фазу T_o для $\text{CPDk}_{3-\text{Ph-F}}$ и смеси близки, нормали для них в масштабах обсуждаемого рисунка сливаются в одну линию. Температурные зависимости степени ориентационного порядка S в нематической фазе определялись из соотношения $(\Delta R/R_{is})/(\Delta R/R_{is})_o = S$, так как $\Delta b/b = (\Delta R/R_{is})_o$ (формула 7). Следует отметить, что для комплекса

$\text{Dy}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Bry}_{17-17}$ в районе фазового перехода из нематической фазы в смектическую фазу на зависимости $\lg(\Delta R/R_{is})$ от $\lg(T_o - T)$ наблюдается изменение наклона и появляется еще прямая, проходящая через экспериментальные точки, относящиеся к смектической фазе. Если предположить законность определения в смектической фазе отношения $(\Delta R/R_{is})_o$ путем экстраполяции зависимости $\lg(\Delta R/R_{is})$ от $\lg(T_o - T)$ к температуре 0 °К, то можно получить величину и температурную зависимость S в этом типе мезофазы. На рисунке 7 для исследованных соединений представлены зависимости степени ориентационного порядка S от относительной температуры $T_o - T$.

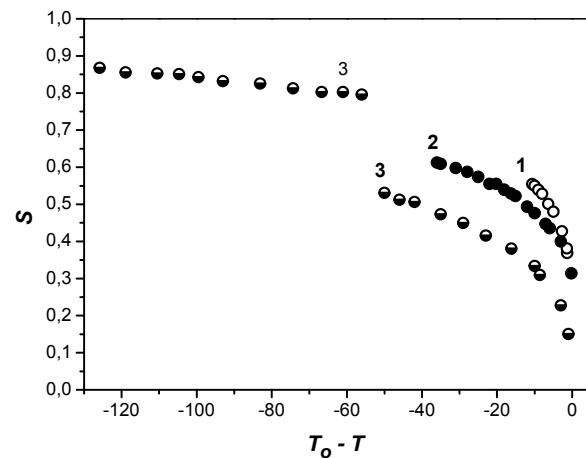


Рис. 7. Температурные зависимости степени ориентационного порядка S $\text{CPDk}_{3-\text{Ph-F}}$ (1), комплекса $\text{Dy}(\text{III})$ (3) и их смеси (2)

Fig. 7. Temperature dependence of the orientational order degree of $\text{CPDk}_{3-\text{Ph-F}}$ (1), $\text{Dy}(\text{III})$ complex (3) and their mixture (2)

Из рисунка 7 следует, что наибольшим значением S в нематической фазе обладает органический ЖК $\text{CPDk}_{3-\text{Ph-F}}$. Для оценки аддитивности S на рис. 8 приведены величины S при относительной температуре $\Delta T = T_o - T = -10$ для ЖК $\text{CPDk}_{3-\text{Ph-F}}$, комплекса $\text{Dy}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Bry}_{17-17}$ и смеси, содержащей 10 мол. % $\text{Dy}(\text{CPDk}_{3-5})\text{Bry}_{17-17}$. На рисунке 8 также приведено значение S при массовой концентрации (35,5 %).

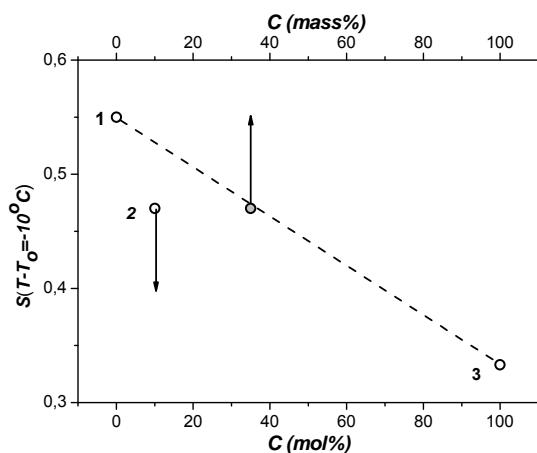


Рис. 8. Зависимость степени ориентационного порядка S при относительной температуре ($T_o - T = -10$) CPDk_{3-Ph-F} (1), комплекса Dy(CPDk₃₋₅)₃Bry₁₇₋₁₇ (3) и их смеси (2) от молярной и массовой концентрации комплекса Dy(III) в смеси

Fig. 8. Dependence of the orientational order degree S at a relative temperature ($T_o - T = -10$) of CPDk_{3-Ph-F} (1), Dy(CPDk₃₋₅)₃Bry₁₇₋₁₇ complex (3) and their mixture (2) on the molar and mass concentration of the Dy(III) complex in the mixture

Из рисунка 8 следует, что степень ориентационного порядка S для смеси, приведенной в молярной концентрации, также не является аддитивной величиной, как и главные значения показателей преломления и оптической анизотропии, что согласуется с результатами, опубликованными ранее, для различных классов ЖК-смесей. В то же время величина S , приведенная в массовой концентрации, находится на теоретической линейной концентрационной зависимости, подобно оптическим характеристикам n_e , n_o , n_{is} и Δn .

Выводы

Таким образом, в работе показана возможность получения гомогенной нематической смеси на основе синтезированного парамагнитного жидкокристаллического комплекса Dy(CPDk₃₋₅)₃Bry₁₇₋₁₇ и органического жидкого кристалла CPDk_{3-Ph-F}. Установлено, что при одинаковой относительной температуре $\Delta T = T_o - T = -10$ главные показатели преломления n_e , n_o , n_{is} , оптическая анизотропия Δn и степень ориентационного порядка S , приведенные в молярной концентрации, не являются аддитивными величинами, что, вероятно, связано с уменьшением свободного объема компонентов

смеси по сравнению со свободным объемом отдельных соединений. Величины n_e , n_o , n_{is} , Δn и S , приведенные в массовой концентрации, находятся на теоретической линейной концентрационной зависимости. Дальнейшие исследования смесей лантанидомезогенов и органических жидкких кристаллов должны быть направлены на расширение круга компонентов и расширение вариации концентраций смесей изучаемых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10091).

Список литературы / References

1. Galyametdinov Yu.G., Athanassopoulou M.A., Grieser K., Kharitonova O., Soto Bustamante E.A., Tinchurina L., Ovchinnikov I., Haase W. Synthesis and magnetic investigations on Rare-earth-containing liquid crystals with large magnetic anisotropy. *Chem. Mater.*, 1996, **8** (4), 922–926. DOI: 10.1021/cm9505270.
2. Binnemans K., Galyametdinov Yu.G., Deun R.V., Bruce D.W., Collinson S.R., Polishchuk A.P., Bikchantaev I., Haase W., Prosvirin A.V., Tinchurina L., Litvinov I., Gubайдуллин А.Т., Рахматуллин А., Уттерховен К., Мирвельт Л.В. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** (18), 4335–4344. DOI: 10.1021/ja993351q.
3. Galyametdinov Yu.G., Haase W., Goderis B., Moors D., Driesen K., Deun R.V., Binnemans K. Magnetic alignment study of Rare-earth-containing liquid crystals. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111** (50), 13881–13885. DOI: 10.1021/jp0771724.
4. Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Görller-Walrand C., Binnemans K. Polarized luminescence from aligned samples of nematicogenic lanthanide complexes. *Adv. Mater.*, 2008, **20** (2), 252–257. DOI: 10.1002/adma.200701714.
5. Smith C.A. A review of liquid crystal display technologies, electronic interconnection and failure analysis. *Circuit World*, 2008, **34** (1), 35–41. DOI: 10.1108/03056120810848789.
6. Калякин М. Е., Ковшик А. П., Добрун Л. А., Полушкин С. Г., Князев А. А., Гаяметдинов Ю. Г. Жидкокристаллические смеси на основе мезогенного комплекса гадолиния и нематических жидкких кристаллов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2019. Т. 19, № 4. С. 67–76. [Karyakin M.E., Kovshik A.P., Dobrun L.A., Polushin S.G., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Liquid crystalline mixtures consisting of mesogenic gadolinium complex and nematic liquid crystals. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (1), 67–76. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.67].

7. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Y.G. A facile approach for the creation of heteroionic lanthanidomesogens-containing uniform films with enhanced luminescence efficiency. *Dyes Pigm.*, 2021, **187**, 109050.
DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.109050.
8. Knyazev A.A., Krupin A.S., Heinrich B., Donnio D., Galyametdinov Yu.G. Controlled polarized luminescence of smectic lanthanide complexes. *Dyes Pigm.*, 2018, **148**, 492–500.
DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.08.018.
9. Chatelain P., Germain M. Indices des melanges de para-azixyanisole et de para-azoxyphenetole dans l'état nematic. *C. R. Acad. Paris*, 1964, **259** (7), 127.
10. Madusudana N.V., Shashidhar R., Chandrasekhar S. Orientational order in anisaldazine in the nematic phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1971, **13** (1), 61–67.
DOI: 10.1080/15421407108083537.
11. Ковшик А. П., Дените Ю. И., Рюмцев Е. И., Цветков В. Н. Оптическая анизотропия жидкокристаллических 4-цианфениловых эфиров 4'-н-алкилксибензойных и 4'-н-алкилбензойных кислот // *Кристаллография*. 1975. Т. 20, № 4. С. 861–864. [Kovshik A.P., Denite Yu.I., Ryumtsev E.I., Tsvetkov V.N. Optical anisotropy of liquid crystalline 4-cyanophenyl esters of 4'-n-alkyloxybenzoic and 4'-n-alkylbenzoic acids. *Crystallography Reports*, 1975, **20** (4), 861–864. (in Russ.)].
12. Молочко В. А., Пестов С. М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М. : ИПЦ МИТХТ, 2003. 242 с. [Molochko V.A., Pestov S.M. Phase transition and thermodynamics of liquid crystal systems. Moscow, IPC MITHT, 2003. 242 p. (in Russ.)].
13. Knyazev A.A., Dhabarov V.I., Molostova E.Yu., Lapaev D.V., Lobkov V.S., Galyametdinov Yu.G. Luminescence of nematic lanthanide containing mixtures. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2011, **85** (7), 1270–1273.
DOI: 10.1134/S0036024411070132.
14. Knyazev A.A., Krupin A.S., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Polarized luminescence of aligned lanthanide containing nematic mixtures. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (2), 31–39.
DOI: 10.18083/LCAppL.2019.2.31.
15. Zakerhamidi M.S., Ebrahimi Z., Tajalli H., Ghanadzadeh A., Moghadam M., Ranjkesh A. Refractive indices and order parameters of some tolane-based nematic liquid crystals. *J. Mol. Liq.*, 2010, **157** (2–3), 119–124.
DOI: 10.1016/j.molliq.2010.08.
16. Ranjkesh A., Kiani S., Strzeżysz O., Zakerhamidi M.S., Yoon T.H. Optical anisotropy, order parameter and its critical behavior in temperature-dependent refractive indices of nematic liquid crystals. *J. Mol. Liq.*, 2018, **268**, 536–544. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2018.07.089.
17. Chandrasekhar S., Madhusudana N. Orientational order in p-azoxyanisole, pazoxyphenetole and their mixtures in the nematic phase. *J. Phys. Coll.*, 1969, **30** (C4), 24–27. **DOI:** ff10.1051/jphyscol:1969406ff.
18. Pozhidaev E., Torgova S., Barbashov V., Kesaev V., Laviano F., Strigazzi A. Development of ferroelectric liquid crystals with low birefringence. *Liq. Cryst.*, 2019, **46** (6), 941–951.
DOI: 10.1080/02678292.2018.1542749.
19. Postolache M., Ivan L.M., Puica-Melniciuc N., Marićic G.G., Dimitriu D.G., Dorohoi D.O. Birefringence of binary liquid crystalline mixtures of MBBA and PPMAECOBA in TCM, interferometric assessment. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2020, **698** (1), 78–86.
DOI: 10.1080/15421406.2020.1731089.
20. Jaishi B.R., Mandal P.K., Dąbrowski R. Studies on binary mixtures of 4-pentyloxy-4'-cyanobiphenyl with three 4, 4'-di(alkoxy)azoxybenzenes. *Opto-Electron. Rev.*, 2010, **18** (2), 111–120.
DOI: 10.2478/s11772-010-0011-1.
21. Roushdy M. Optical behavior and related properties of the binary mixture 5CB/8CB liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2006, **457** (1), 151–160.
DOI: 10.1080/15421400600598800.
22. Das M.K., Paul R. Optical birefringence, density and order parameter of an ester-biphenyl mixture exhibiting an injected smectic phase. *Ph. Transit.*, 1994, **46** (3), 185–197. **DOI:** 10.1080/01411599408200323.
23. Vuks M.F. Determination of the optical anisotropy of aromatic molecules from the double refraction of crystals. *Opt. Spectrosc.*, 1966, **20**, 361.
24. Sen M.S., Brahma P., Roy S.K., Mukherjee D.K., Roy S.B. Birefringence and order parameter of some alkyl and alkoxycyanobiphenyl liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, **100** (3–4), 327–340.
DOI: 10.1080/00268948308075361.
25. Haller I., Huggins H.A., Freiser M.J. On the measurement of indices of refraction of nematic liquids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1972, **16** (1–2), 53–59.
DOI: 10.1080/15421407208083579.

Поступила 30.03.2021 г.

Received 30.03.2021

Принята 26.04.2021 г.

Accepted 26.04.2021