

УДК 532.783:535.5

С. Г. Полушин<sup>1</sup>, Л. А. Добрун<sup>1</sup>, А. П. Ковшик<sup>1</sup>, В. Б. Рогожин<sup>1</sup>, Г. Е. Полушина<sup>1</sup>, Е. И. Рюмцев<sup>1</sup>,  
А. А. Князев<sup>2</sup>, Ю. Г. Галяметдинов<sup>2</sup>

**ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АДДУКТА ТРИС(β-ДИКЕТОНАТА) С ИТТЕРБИЕМ**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская набережная, д.7/9, 199034 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: s.polushin@spbu.ru  
<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. Карла Маркса, д. 68, 420015 Казань, Россия

*Молекулярная структура и физические свойства комплексов редкоземельных металлов отличаются от структуры и свойств известных каламитных жидких кристаллов. В связи с этим большой интерес представляет поведение металломезогенных комплексов в области вблизи фазового перехода мезофаза – изотропная фаза. Поэтому в настоящей работе были изучены предпереходные свойства недавно полученного металломезогена – аддукта трис(β-дикетоната) с иттербием. Было исследовано электрическое двойное лучепреломление изотропного расплава, а также определены температурные зависимости диэлектрической и оптической анизотропий в мезоморфном состоянии. Свойства выше и ниже температуры фазового перехода нематик – изотропная фаза были сопоставлены с использованием теоретической модели Ландау – Де Жена.*

**Ключевые слова:** показатель преломления, эффект Керра, диэлектрическая анизотропия, металломезоген, изотропная фаза, нематическая фаза, смектическая фаза.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.79

S. G. Polushin<sup>1</sup>, L. A. Dobrun<sup>1</sup>, A. P. Kovshik<sup>1</sup>, V. B. Rogozhin<sup>1</sup>, G. E. Polushina<sup>1</sup>, E. I. Rjumtsev<sup>1</sup>,  
A. A. Knyazev<sup>2</sup>, Yu. G. Galyametdinov<sup>2</sup>

**OPTICAL, ELECTROOPTICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE  
TRIS(β-DIKETONATES) YTTERBIUM ADDUCT**

<sup>1</sup>Saint-Petersburg State University,  
7/9 Universitetskaya nab., Saint-Petersburg, 199034, Russia  
E-mail: s.polushin@spbu.ru

<sup>2</sup>Kazan National Research Technological University,  
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia

*The molecular structure and physical properties of the rare earth metal complexes differ from the structure and properties of known calamitic liquid crystals. In this connection, great interest is the behavior of metallomesogenic complexes in the area near the phase transition mesophase – isotropic phase. Therefore, in the present study we examined the pretransitional properties of the newly obtained metallomesogen – tris(β-diketonate) ytterbium adduct. The electric birefringence of the isotropic melt and the temperature dependences of the dielectric and optic anisotropies in the mesomorphic state were investigated. The properties above and below the transition temperature nematic – isotropic phase were compared with the use of the Landau – de Gennes theoretical model.*

**Key words:** refractive index, Kerr effect, dielectric anisotropy, metallomesogen, isotropic phase, nematic phase, smectic phase.

## Введение

Жидкокристаллические комплексы лантаноидов (лантанидомезогены) имеют существенно более сложную по сравнению с классическими каламитиками, молекулярную структуру, которая обуславливает их своеобразные свойства и фазовое поведение [1–6]. Так, известные металломезогены в подавляющем большинстве обладают смектическими термотропными мезофазами, хотя в последнее время были синтезированы и соединения с нематической фазой [7]. Отличительной особенностью комплексов является сочетание оптической и электрической анизотропии обычных жидких кристаллов с магнитными и электронными свойствами комплексов переходных металлов, что обусловлено наличием атома металла в составе комплекса. Классические каламитные жидкие кристаллы диамагнитны, тогда как жидкокристаллические комплексы лантаноидов обладают парамагнитными свойствами. Анизотропия магнитной восприимчивости металломезогенов оказалась на порядки выше, чем у органических жидких кристаллов [8–10]. Поэтому очевидно, что исследование металломезогенов представляет значительный научный интерес, а потенциальная возможность управления ими не только с применением электрического, но и магнитного поля делает эти соединения перспективными для различного рода применений. Однако исследование макроскопической анизотропии жидкокристаллической фазы металломезогенов сталкивается с определенными трудностями. В частности, они, как правило, имеют только смектическую мезофазу, что препятствует формированию однородно упорядоченных ЖК-слоев, необходимых для исследования анизотропии физических свойств даже в присутствии ориентирующего поля [10]. В таком случае на помощь приходит исследование электрооптических свойств в изотропном расплаве выше температуры просветления  $T_c$  методом эффекта Керра. Он является эффективным средством исследования характеристик фазового перехода, позволяет определить температуру мнимого фазового перехода второго рода  $T^*$ , разность  $T_c - T^*$ , величину постоянной Керра  $K$  и электрооптическую постоянную  $K(T - T^*)$ . Более того, известно, что эффект Керра в изотропной фазе определенным образом связан с такими параметрами мезофазы в этом же веществе, как оптическая и диэлектрическая анизотропии, враща-

тельная вязкость и теплота перехода изотропная фаза – жидкий кристалл [11, 12]. Это дает в руки исследователей метод оценки анизотропных свойств жидкокристаллической фазы, в том числе слабо упорядоченной макроскопически, на основании электрооптических данных об изотропной фазе. Ранее нами уже были выполнены работы по независимому исследованию оптических [13], диэлектрических [14] и электрооптических [15, 16] свойств металломезогенов. Настоящая публикация посвящена комплексному изучению этими методами одного металломезогена и сопоставлению его электрооптических (выше  $T_c$ ) и оптических и диэлектрических (выше и ниже  $T_c$ ) свойств.

Величина индуцированного электрическим полем двойного лучепреломления  $\Delta n_E$  связана с постоянной Керра  $K$  и напряженностью электрического поля  $E$  законом Керра:  $\Delta n_E = KE^2$ . В изотропной фазе постоянная  $K$  сильно зависит от температуры, что объясняется так называемыми предпереходными явлениями вблизи фазового перехода. Нами используется классический феноменологический подход к описанию предпереходного поведения жидкого кристалла, который был развит Де Женом на основе теории фазовых переходов Ландау [17]. В области фазового перехода нематик – изотропный расплав плотность свободной энергии  $F$  раскладывается по степеням ориентационного порядка  $S$ , при этом можно ограничиться квадратичным членом. С учетом действующего внешнего электрического поля напряженностью  $E$  получаем выражение:

$$F(T) = F_0(T) + \frac{1}{2} a(T - T^*) S^2 - \frac{1}{12\pi} \Delta \varepsilon E^2.$$

Здесь  $F_0(T)$  – энергия изотропной фазы,  $T^*$  – температура фазового перехода 2-го рода. Коэффициент  $a$  в разложении связан с теплотой плавления  $L$  следующим образом:  $L = aT_c S_c^2 / 2$ . Параметр порядка  $S_c$  соответствует порядку в точке фазового перехода  $T_c$ . Минимум свободной энергии в присутствии электрического поля соответствует параметру порядка, не равному нулю.

$$S = \frac{1}{12\pi} \frac{\Delta \varepsilon_0}{a(T - T^*)} E^2.$$

При этом электрическое двойное лучепреломление оказывается равным

$$\Delta n_E = \Delta n_0 S = \frac{1}{12\pi} \frac{\Delta \varepsilon_0 \Delta n_0}{a(T - T^*)} E^2.$$

где  $\Delta\varepsilon_0$  и  $\Delta n_0$  – диэлектрическая и оптическая анизотропии полностью упорядоченного нематика,  $S = 1$ . Их можно выразить через соответствующие параметры при температуре  $T_c$  следующим образом  $\Delta\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon_c/S_c$  и  $\Delta n_0 = \Delta n_c/S_c$ , тогда постоянная Керра оказывается связанной с характеристиками мезофазы соотношением

$$K = \frac{1}{24\pi} \frac{\Delta\varepsilon_c \Delta n_c T_c}{(T - T^*)L}. \quad (1)$$

Выражение (1) позволяет сопоставлять электрооптические свойства изотропного расплава с электрическими и оптическими свойствами жидкокристаллической фазы. Например, можно рассчитать электрооптическую постоянную  $K(T - T^*)$  с использованием известных величин, входящих в обсуждаемое выражение, таких как оптическая и диэлектрическая анизотропии, теплота и температура перехода. Это было выполнено в работе [12] для гомологов алкилцианбифенила. Было показано, что расчетные и экспериментально найденные значения электрооптической постоянной близки друг другу.

### Эксперимент

В работе был исследован аддукт трис( $\beta$ -дикетоната) с иттербием, его структура показана на рис. 1, сокращенное обозначение образца –  $\text{Yb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ . Металломезоген полиморфен и обладает смектической А и нематической фазами [7]. Комплекс был получен на кафедре физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета. Синтез металломезогенов с достаточно широкой нематической фазой очень важен для практических задач, так как позволяет получить электро- и магнитоуправляемый ЖК-материал с низкой вязкостью.

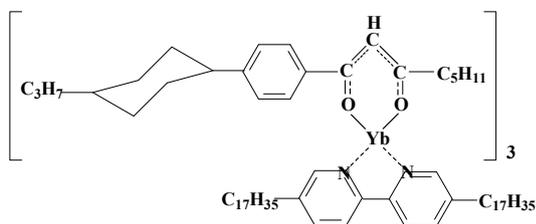


Рис. 1. Структура металломезогенного комплекса

Фазовые превращения наблюдались с помощью поляризационного микроскопа. Оказалось, что у исследованного образца переход

нематик – изотропный расплав растянут более чем на десять градусов, при этом в расплаве присутствуют как жидкокристаллическая фаза, так и изотропно-жидкая. Возможно, это связано с неоднородностью химического состава или структуры вещества. Появление и, соответственно, исчезновение анизотропной составляющей в расплаве происходит при  $T_c = 127^\circ\text{C}$ .

Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) в изотропных расплавах измерялось в прямоугольно-импульсных полях напряженностью до  $5 \cdot 10^3$  В/см. Для исключения влияния электропроводности на электрическое двулучепреломление, а также для исключения паразитного нагрева исследуемого образца применялись короткие электрические импульсы длительностью 500-микросекунд, при этом частота следования была порядка 0,1 Гц. Формирование прямоугольного электрического импульса производилось высоковольтным генератором, состоящим из источника питания, высоковольтного ключа и управляющего импульсного генератора. Времена установления и спада электрического импульса задавались величиной активного сопротивления резистора нагрузки, подключенного параллельно ячейке Керра.

Использовалась открытая разборная ячейка Керра, в которой зазор между электродами фиксировался посредством прокладок из плавленого кварца. Исследуемый образец вводился в расплавленном состоянии в зазор между электродами и удерживались там за счет капиллярных сил. Торцы ячеек Керра, через которые пропускался световой пучок, были закрыты тонкими (покровными) стеклами. Для поддержания необходимой температуры ячейка была размещена в термостатируемой камере с цифровым терморегулятором, датчиком служила термопара, точность термостатирования составляла  $0,1^\circ\text{C}$ .

Оптическая часть электрооптической установки состояла из источника света – полупроводникового лазера *Photacor DL/R* мощностью до 10 мВт, с длиной волны 654 нм, скрещенных поляризатора и анализатора (призмы Франка-Риттера) и фотоприемника – фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79. Для повышения чувствительности, которая достигает  $10^{-5}$  радиан по регистрируемой разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами, использовался модулятор эллиптической поляризации света [18]. Он состоял из плоскопараллельной стеклянной

пластины, в которой магнитоотрицательный излучатель с частотой 72 кГц возбуждал переменное двойное лучепреломление. Сигнал с фотоумножителя поступал на селективный микровольтметр В6-9 для выделения компоненты на частоте модуляции и ее усиления, после чего он обрабатывался на цифровом запоминающем осциллографе GDS-73254. Измерение ЭДЛ выполнялось методом нулевой компенсации с использованием поворотного слюдяного компенсатора, закрепленного в поворотном устройстве с нониусом для отсчета азимутальных углов; угол отсчитывался с точностью до 2 угловых минут. Этот метод основан на измерении разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами в ячейке Керра путем полной компенсации индуцированного полям двулучепреломления поворотным компенсатором. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью программы ORIGIN. Измерительная система вместе с ячейкой Керра предварительно градуировалась по хлорбензолу. Постоянная Керра хлорбензола при температуре 20 °С равна  $78,6 \times 10^{-12} (\text{см}/300\text{В})^2$ .

Для наблюдения фазовых переходов в жидком кристалле использовался поляризационный микроскоп МИН-8 с термостатом. Наблюдение и запись получаемого изображения производились на персональном компьютере с использованием фотонасадки DCM-310.

Показатель преломления  $n_o$  и показатель преломления в изотропно жидком состоянии  $n_{is}$  были измерены методом призмы для длины волны 632 нм [13]. Показатель преломления для необыкновенного луча  $n_e$  не удалось измерить из-за неоднородной ориентации образца в жидкокристаллической фазе. Поэтому  $n_e$  был определен с использованием  $n_o$  и среднего значения  $\langle n \rangle = (n_e + 2n_o)/3$ , которое получено путем экстраполяции температурной зависимости показателя  $n_{is}$  в изотропной фазе в область существования мезофазы. Затем была рассчитана оптическая анизотропия  $\Delta n = n_e - n_o$ .

Для измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в интервале частот электрического поля  $f$  от 350 Гц до 5 МГц использовался измеритель полного импеданса НЮКИ-3532. Измерительной ячейкой служил плоский титановый конденсатор емкостью 12 пФ с расстоянием между электродами 250 мкм. Измерения диэлектрических проницае-

мостей проводились в нематической и изотропной фазах в интервале температур 100–140 °С. Температура образца в термостате поддерживалась с точностью 0,1 °С. Макроскопическая ориентация жидкого кристалла создавалась магнитным полем напряженностью 5000 Эрстед.

### Результаты и их обсуждение

Постоянная Керра  $K$  определялась для каждой температуры из угла наклона зависимости  $\sin 2\Delta\chi$  от  $U^2$ . Здесь  $\Delta\chi = \chi - \chi_0$ ,  $\chi_0$  – азимутальное положение компенсатора в отсутствие электрического поля,  $\chi$  – азимутальное положение компенсатора при включенном поле;  $U = Ed$ , где  $d$  – ширина зазора между электродами ячейки Керра. Из рис. 2 следует, что закон Керра выполнялся, поскольку зависимость  $\sin 2\Delta\chi$  от  $U^2$  прямолинейна и следует в ноль.

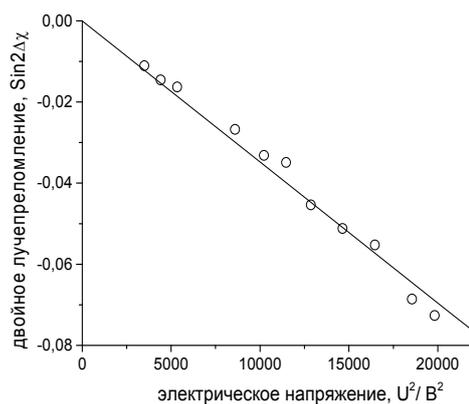


Рис. 2. Зависимости  $\sin 2\Delta\chi$  от  $U^2$  при температуре 138,9 °С

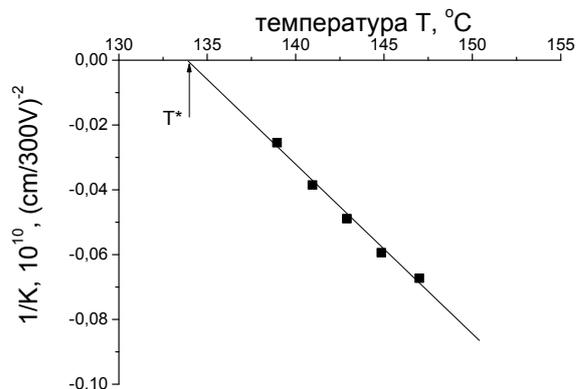


Рис. 3. Температурная зависимость обратной постоянной Керра  $1/K$  в изотропном расплаве комплекса. Экстраполяция зависимости  $1/K$  от температуры позволяет определить температуру  $T^*$

Зависимость обратной постоянной Керра  $1/K$  от температуры  $T$  показана на рис. 3. Знак электрического двойного лучепреломления отрицателен, это свидетельствует о том, что постоянный дипольный момент комплекса составляет с направлением его продольной оси угол более  $55^\circ$ , как и у большинства исследованных нами металлomezоенов [15, 16]. При понижении температуры абсолютные значения постоянной Керра  $K$  возрастают, при этом обратные величины постоянной Керра изменяются линейно, т. е. выполняется известная зависимость  $K \sim 1/(T - T^*)$ . Величина электрооптической постоянной  $K(T - T^*)$ , не зависящей от температуры, равна  $-2,0 \times 10^{-8} \text{ (см/300 В)}^{-2}\text{К}$ . Полученная экспериментальная величина электрооптической постоянной сравнима с величиной эффекта в полярных ацилфениленовых эфирах алкоксибензойных кислот [19], а также с величиной электрооптического эффекта в металлomezоенных комплексах тербия и диспрозия [15,16] и заметно меньше соответствующего значения для алкоксицианбифенилов [12].

Измеренные и рассчитанные значения показателей преломления  $n_e$ ,  $n_o$  и  $n_{is}$  в зависимости от относительной температуры  $\Delta T = T - T_c$  представлены на рис. 4.

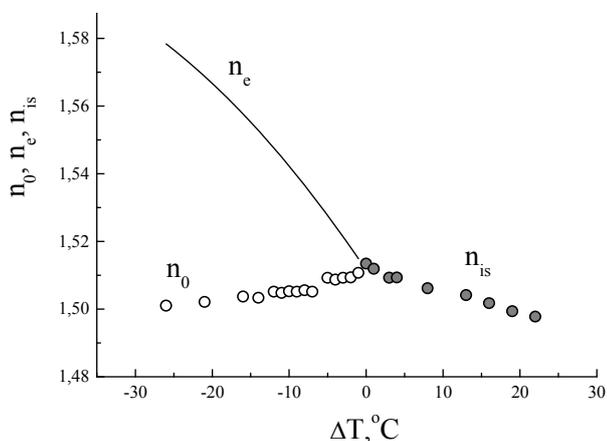


Рис. 4. Зависимость показателей преломления  $\text{Yb(DDk}_{3-5}\text{)}_3\text{Vru}_{17-17}$  от относительной температуры. Значения  $n_e$  рассчитаны с использованием измеренного  $n_o$  и экстраполированной на температуры существования мезофазы зависимости для  $n_{is}$

Из этих данных следует, что величина  $\Delta n$  комплекса  $\text{Yb(DDk}_{3-5}\text{)}_3\text{Vru}_{17-17}$  с повышением температуры в интервале  $\Delta T$  от  $-25^\circ\text{C}$  до  $-5^\circ\text{C}$  падает от 0,08 до 0,02.

Это соответствует общим выводам нашей работы [13], в которой показано, что оптическая анизотропия металлomezоенов крайне мала, она на один–два порядка меньше анизотропии классических жидких кристаллов, что может быть связано с малой анизотропией поляризуемости металлomezоенных комплексов.

Для измерения диэлектрической анизотропии используются однородно упорядоченные магнитным полем слои ЖК. При работе с парамагнитным металлomezоеном потребовалось предварительное определение характера его ориентации в магнитном поле. Рентгеноструктурные исследования лантанидо-мезоенов с положительным знаком анизотропии магнитной восприимчивости показали, что направление директора может на  $5\text{--}10$  градусов отличаться от направления ориентирующего магнитного поля [20]. Поэтому для корректного измерения проницаемости вдоль оптической оси кристалла  $\epsilon_{\parallel}$  и поперек оси  $\epsilon_{\perp}$  была получена зависимость диэлектрической проницаемости от угла  $\varphi$  между направлениями ориентирующего магнитного и измерительного электрического полей, рис. 5. Из рисунка следует, что максимум и минимум диэлектрической проницаемости достигаются при углах  $\varphi_1 = 10^\circ$  и  $\varphi_2 = \varphi_1 + 90^\circ$  соответственно.

В связи с этим при углах  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  между направлениями ориентирующего магнитного и измерительного электрического полей измерялись компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ . При этом было установлено, что  $\epsilon_1 > \epsilon_2$ . Электрооптическим методом определен знак диэлектрической анизотропии  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$ . Следовательно,  $\epsilon_{\perp} \equiv \epsilon_1$ , что возможно при отрицательном знаке анизотропии магнитной восприимчивости  $\Delta\chi_m$  комплекса  $\text{Yb(DDk}_{3-5}\text{)}_3\text{Vru}_{17-17}$ . В этом случае  $\epsilon_{\parallel} = 2\epsilon_2 - \epsilon_1$ , так как при  $\Delta\chi_m < 0$  магнитное поле не создает преимущественной ориентации длинных осей молекул относительно электрического поля [21]. Зависимости компонент диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_{\parallel}$  от частоты электрического поля приведены на рис. 6.

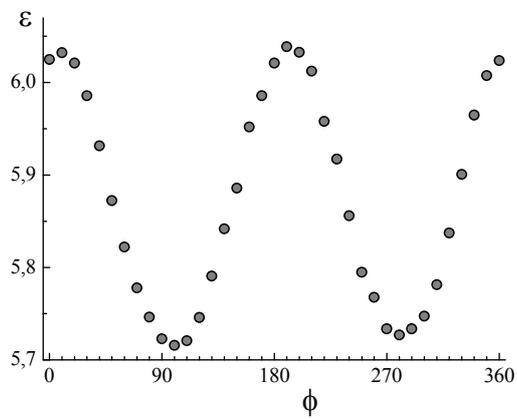


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от угла  $\Phi$  между направлениями ориентирующего магнитного и измерительного электрического полей

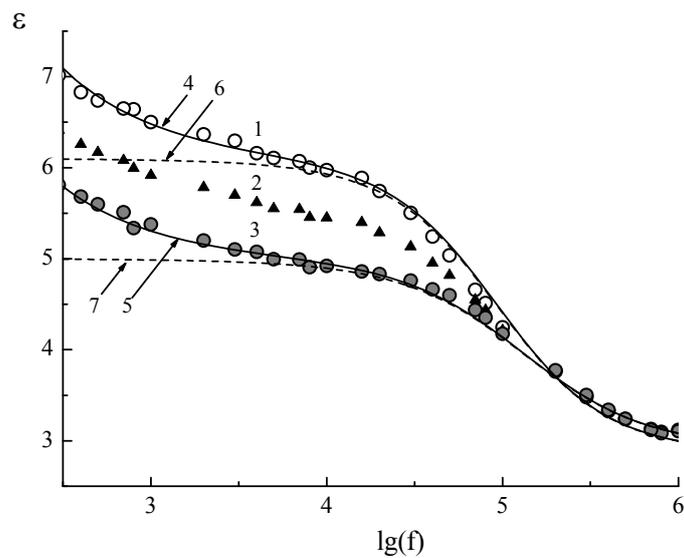


Рис. 6. Зависимость компонент диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля при  $T = 120$  °С. Экспериментальные точки: 1 –  $\epsilon_{\perp}$ , 2 –  $\epsilon_2$ ; расчетные значения 3 –  $\epsilon_{||}$ ; теоретические зависимости, рассчитанные с использованием уравнения Коул-Коула с учетом проводимости: 4 –  $\epsilon_{\perp}$ , 5 –  $\epsilon_{||}$ ; квазистатические значения: 6 –  $\epsilon_{o\perp}$ , 7 –  $\epsilon_{o||}$

Частотные зависимости описываются уравнением Коул-Коула с учетом вклада сквозной проводимости:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i2\pi f\tau)^{1-\alpha}} + \frac{B}{f^N}.$$

Здесь  $\epsilon_0$  – квазистатическое значение диэлектрической проницаемости;  $\epsilon_\infty$  – высокочастотное значение диэлектрической проницаемости;  $\tau$  – среднее время диэлектрической релаксации;  $\alpha$  – параметр характеризующий распределение по временам релаксации;  $B$  и  $N \leq 1$  – численные коэффициенты. Наилучшее совпадение теоретических кривых (сплошные линии 4 и 5) с экспериментальными точками для компонент диэлектрических проницаемости было получено при следующих наборах параметров: для  $\epsilon_\perp$  ( $\epsilon_0 = 6,1$ ,  $\epsilon_\infty = 2,85$ ,  $\alpha = 0,15$ ,  $\tau = 1,7 \cdot 10^{-6}$ с,  $B = 100$ ,  $N = 0,8$ ), для  $\epsilon_\parallel$  ( $\epsilon_0 = 5,0$ ,  $\epsilon_\infty = 2,9$ ,  $\alpha = 0,2$ ,  $\tau = 1,2 \cdot 10^{-6}$ с,  $B = 80$ ,  $N = 0,8$ ). Квазистатические значения  $\epsilon_{o\parallel}$  и  $\epsilon_{o\perp}$  представлены на рис. 6. Перечисленные выше параметры определены также для других температур в нематической фазе. На основании полученных данных определена диэлектрическая анизотропия. Диэлектрическая анизотропия оказалась отрицательной, так же как и знак эффекта Керра. Совпадение не случайно, поскольку знак определяется одним и тем же фактором – большим углом наклона постоянного диполя к продольной оси комплекса. Зависимость анизотропии  $|\Delta\epsilon|$  от  $\Delta T$  комплекса приведена на рис. 7. Из рис. следует, что  $|\Delta\epsilon|$  в интервале  $\Delta T$  от  $-5^\circ\text{C}$  до  $-25^\circ\text{C}$  изменяется от  $-0,41$  до  $-1,90$ .

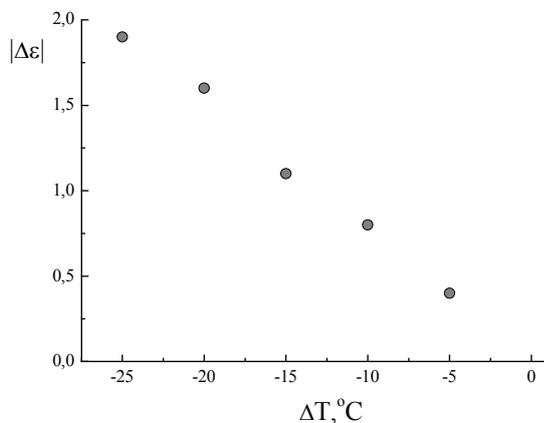


Рис. 7. Зависимость модуля диэлектрической анизотропии комплекса  $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$  от относительной температуры

С целью сопоставления диэлектрической и оптической анизотропии нематической фазы металломезогена с его электрооптической постоянной в изотропной фазе, нами был выполнен расчет величины произведения оптической  $\Delta n_C$  и диэлектрической  $\Delta\epsilon_C$  анизотропий вблизи температуры фазового перехода  $T_c$  с помощью выражения (1). Для расчетов были использованы следующие значения входящих в него величин:  $L = 8,0 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>,  $T_c = 127^\circ\text{C}$ ,  $K(T - T^*) = -2,0 \times 10^{-8}$  (см/300 В)<sup>2</sup>К. Расчет дает значение произведения  $\Delta n_C \Delta\epsilon_C = -0,030$ .

Теперь можно сопоставить найденное значение с произведением  $\Delta n_{Cl} \Delta\epsilon_{Cl}$ , определенным из экспериментально найденных анизотропий. Значение оптической анизотропии (рис. 4) в непосредственной близости к переходу  $\Delta n_{Cl} = 0,004$ , значение диэлектрической анизотропии (рис. 7), экстраполированное на  $\Delta T = 0$  равно  $\Delta\epsilon_{Cl} = -0,06$ , следовательно их произведение  $\Delta n_{Cl} \Delta\epsilon_{Cl} = -0,00024$ . Видно, что различие между двумя результатами, найденными различным способом, очень велико и достигает двух порядков.

Возможной причиной столь заметной разницы может являться заниженная величина анизотропий  $\Delta n_{Cl}$  и  $\Delta\epsilon_{Cl}$  вблизи перехода из-за растянутости фазового перехода и сосуществования анизотропной и изотропной фаз. Чтобы обойти эту проблему, можно определить анизотропию мезофазы вблизи перехода иным способом, используя данные, полученные при низкой температуре максимально далеко от фазового перехода в изотропное состояние, то есть там, где нет условий для сосуществования изотропной и жидкокристаллической фаз.

Используем известную температурную зависимость величины  $\Delta n$  и  $\Delta\epsilon$ , которая фактически определяется температурным изменением параметра порядка  $S$ . Действительно, оптическая анизотропия пропорциональна величине параметра порядка:  $\Delta n \sim \rho^{1/2} S$ . Подобным образом ведет себя, согласно теории Майера-Мейера [22], и диэлектрическая анизотропия.

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi\rho}{M} N_A h F \left[ (\alpha_1 - \alpha_2) - \frac{F\mu^2}{2kT} (1 - 3\cos^2 \gamma) \right] S.$$

Выражение для  $\Delta\epsilon$  содержит целый ряд параметров: анизотропию деформационной поляризуемости  $\alpha_1 - \alpha_2$ , дипольный момент  $\mu$ , угол  $\gamma$  между направлением диполя и продольной осью мезогенной молекулы, плотность  $\rho$ , молекулярную

массу  $M$ , множители внутреннего поля  $F$  и  $h$ . Тем не менее на изменение диэлектрической анизотропии с температурой основное влияние оказывает параметр порядка  $S$ . Тогда, полагая, что в области низких температур параметра порядка  $S = 0,7$ , а в области, непосредственно близкой к  $T_C$ ,  $S = 0,4$  получаем, что анизотропия с температурой уменьшится в 1,75 раза. Используя из графиков рис. 4 и рис. 7 низкотемпературные значения  $\Delta n = 0,08$  и  $\Delta \epsilon = -1,90$ , получаем вблизи перехода следующее:  $\Delta n_{C2} = 0,046$ ,  $\Delta \epsilon_{C2} = -1,08$ , отсюда произведение  $\Delta n_{C2} \Delta \epsilon_{C2}$ , полученное с использованием низкотемпературных данных, равно  $-0,05$ , что с учетом сделанных допущений достаточно близко к определенной из изотропной фазы величине  $-0,03$ . Это дает основание говорить о применимости модели Ландау – Де Жена для описания электрооптических свойств исследованных металломезогенных комплексов, как и для ранее исследованных классических каламитных жидких кристаллов.

### Выводы

Таким образом, нами установлено, что величина электрооптической постоянной  $K(T-T^*)$  комплекса соответствует постоянным, характерным для полярных каламитных жидких кристаллов. Отрицательные знаки как постоянной Керра изотропного расплава, так и диэлектрической анизотропии мезофазы указывают на то, что молекулярный дипольный момент комплекса направлен к продольной оси комплекса под углом более  $55^\circ$ . Оптическая анизотропия комплекса в десятки раз меньше анизотропии, характерной для каламитиков. Количественное сопоставление диэлектрических, оптических и электрооптических свойств комплекса выше и ниже температуры фазового перехода нематик – изотропная фаза приводит к удовлетворительному результату, что указывает на применимость модели фазовых переходов Ландау – Де Жена к изученному металломезогенному комплексу.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Санкт-Петербургского государственного университета 11.38.267.2014. Синтез мезогена осуществлен при поддержке гранта РФФИ 14-13-00758.

### Список литературы / References

- Serrano J.L. Metallomesogenes: Synthesis, Properties and Applications. N.Y., 1996, 498 p.
- Binnemans K., Görrler-Walrand C. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants. *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2303–2345.
- Binnemans K., Galyametdinov Y.G., Van Deun R., Bruce D.W., Collinson S.R., Polishchuk A.P., Bikchantaev I., Haase W., Prosvirin A.V., Tinchurina L., Litvinov I., Gubajdullin A., Rakhmatullin A., Uytterhoeven K., Van Meervelt L. Rare-Earth – containing liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(18), 4335–4344.
- Galyametdinov Yu.G., Haase W., Malykhina L., Prosvirin A., Bikchantaev I., Rakhmatullin A., Binnemans K. Synthesis, mesomorphism and unusual magnetic behaviour of lanthanide complexes with perfluorinated counterions. *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**(1), 99–105.
- Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhaharov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Görrler-Walrand C., Binnemans K. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes. *Advanced Materials*, 2008, **20**(2), 252–257.
- Knyazev A.A., Molostova E.Y., Krupin A.S., Heinrich B., Donnio B., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Mesomorphic behaviour and luminescent properties of mesogenic  $\beta$ -diketonate lanthanide adducts with 5,5'-di(heptadecyl)-2,2'-bipyridine. *Liquid Crystals*, 2013, **40**(7), 857–863.
- Dzhaharov V.I., Knyazev A.A., Strelkov M.V., Molostova E.Yu., Schustov V. A., Haase W. and Galyametdinov Yu.G. Tris( $\beta$ -diketonates) lanthanum nematic adducts. *Liquid Crystals*, 2010, **37**(3), 285–291.
- Galyametdinov Yu.G., Haase W., Malykhina L., Prosvirin A., Bikchantaev I., Rakhmatullin A. and Binnemans K. Synthesis, mesomorphism and unusual magnetic behaviour of lanthanide complexes with perfluorinated counterions. *J. Chem. Europ.*, 2001, **7**, 99.
- Binnemans K., Van Deun R., Görrler-Walrand C., Haase W., Bruce D. W., Malykhina L., Galyametdinov Yu.G. Anisotropic molecular magnetic materials based on liquid-crystalline lanthanide complexes. *Mater. Sci. Eng. C*, 2001, **18**, 247–254.
- Galyametdinov Yu.G., Haase W., Goderis B., Moors D., Driesen K., Van Deun R., Binnemans K. Magnetic alignment study of rare-earth-containing liquid crystals. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 13881–13885.
- Coles H.J. Laser and electric field induced birefringence studies on the cyanobiphenyl homologues. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1978, **49**, 67–74.
- Рюмцев Е. И., Полушин С. Г., Тарасенко К. Н., Ковшик А. П. Равновесные и динамические электрооптические свойства нематической и изотропной фаз 4-*n*-алкокси-4'-цианобифенилов // *Журнал физической химии*. 1995. Т. 69, № 5. С. 940–943 [Ryumtsev E.I., Polushin S.G., Tarasenko K.N., Kovshik A.P. Ravnovesnyye i dinamicheskie elektroopticheskie svoystva nematicheskoy i izotropnoy faz 4-

- n*-alkoksi-4'-tsianobifenilov (Equilibrium and dynamic electrooptical properties of nematic and isotropic phases of 4-*n*-alkoxy-4'-cyanobiphenyls). *Russ. J. of Phys. Chem.*, 1995, **69**, 940–943 (in Russian)].
13. Ковшик А. П., Крайнюков Е. С., Ковшик С. А., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г., Рюмцев Е. И. Оптическая анизотропия жидкокристаллических комплексов лантаноидов // *Оптика и спектроскопия*. 2014. Т. 116, № 1. С. 61–67 [Kovshik A.P., Krainyukov E.S., Kovshik S.A., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Rjuntsev E.I. Optical anisotropy of liquid-crystal lanthanide complexes. *Optics and spectroscopy*, 2014, **116**(1), 56–61. DOI: 10.1134/S0030400X1401010X].
  14. Добрун Л. А., Сахацкий А. С., Ковшик А. П., Рюмцев Е. И., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия // *Письма в ЖЭТФ*. 2014. Т. 99, вып. 3–4. С. 150–153 [Dobrun L.A., Sakhatskii A.S., Kovshik A.P., Rjuntsev E.I., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Dielectric properties of an ytterbium based nematic liquid-crystal complex. *JETP Letters*, 2014, **99**(3), 133–135. DOI: 10.1134/S0021364014030072].
  15. Полушин С. Г., Рогожин В. Б., Лезова А. А., Полушина Г. Е., Рюмцев Е. И., Галяметдинов Ю. Г. Предпереходные явления в изотропных расплавах смектических металломезогенов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 2, С. 44–49 [Polushin S.G., Rogozhin V.B., Lezova A.A., Polushina G.E., Rjuntsev E.I., Galyametdinov Yu.G. Predperekhodnye yavleniya v izotropnykh rasplavakh smekticheskikh metallo-mezogenov (Pre-transition phenomena in isotropic melts of smectic metallomesogenes). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z.* = *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, **15**(2), 44–49 (in Russian)].
  16. Полушин С. Г., Рогожин В. Б., Рюмцев Е. И., Галяметдинов Ю. Г. Электрооптические свойства изотропных расплавов мезогенных комплексов редкоземельных металлов // *ДАН*. 2014. Т. 455, № 6. С. 665–667 [Polushin S.G., Rogozhin V.B., Rjuntsev E.I., Galyametdinov Yu.G. Electrooptical properties of mesogenic rare-earth complexes in isotropic melts. *Doklady Physical Chemistry*, 2014, **455**(2), 64–66. DOI: 10.7868/S0869565214 120123].
  17. De Gennes P.G., Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Oxford Univ. Press, 1993, 608 p.
  18. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. Применение модуляции эллиптической поляризации света для измерения электрического двойного лучепреломления в растворах полимеров в импульсных полях // *Высокомолекуляр. соед.* 1983. Т. 25, вып. 6. С. 1327–1331 [Tsvetkov V.N., Kolomiets I.P., Lezov A.V., Stepchenkov A.S. Use of modulation of elliptic light polarization for the study of electric birefringence of polymer solutions in pulse fields. *Polymer Science U.S.S.A.*, 1983, **25**(6), 1541–1546. DOI: 10.1016/0032-3950(83)90095-3].
  19. Полушин С. Г., Рогожин В. Б., Рюмцев Е. И., Лезов А. В. Эффект Керра в окрестности перехода из изотропной в смектическую-А фазу // *Журнал физической химии*. 2006. Т. 80, № 7. С. 1164–1169 [Polushin S.G., Rogozhin V.B., Rjuntsev E.I., Lezov A.V. The Kerr effect in the vicinity of the transition from the isotropic to smectic-A phase. // *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2006, **80**(7), 1016–1020].
  20. Galyametdinov Yu.G., Haase W., Goderis B., Moors D., Driesen K., Van Deun R., Binnemans K. Magnetic alignment study of rare-earth-containing liquid crystals. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 13881–13885.
  21. Добрун Л. А., Сахацкий А. С., Ковшик А. П., Рюмцев Е. И., Коломиец И. П., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г. Диэлектрическая и магнитная анизотропия нематического комплекса иттербия // *ЖЭТФ*. 2015. Т. 147, № 5. С. 1064–1067 [Dobrun L.A., Sakhatskii A.S., Kovshik A.P., Rjuntsev E.I., Kolomiets I.P., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Dielectric and magnetic anisotropy of a nematic ytterbium complex. *JETP*, 2015, **120**(5), 922–924. DOI: 10.1134/S106377611505012X].
  22. Maier W., Meier G. Eine einfache theorie der dielektrischen eigenschaften homogen orientierter kristallinlüssiger phasen des nematischen typs. *Z. Naturforsch.*, 1961, **16a**(3), 262–267.

Поступила в редакцию 7.12.2015 г.  
Received 7 December, 2015